



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Simay İNCE

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT (ScCO_2) VE
ORGANİK ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA Pd(II)
KATALİZLİ HECK EŞLEŞME REAKSİYONU
UYGULAMALARI

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2017

T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT ($ScCO_2$) VE ORGANİK
ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA Pd(II) KATALİZLİ HECK
EŞLEŞME REAKSİYONU UYGULAMALARI



SİMAY İNCE

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE
ARALIK – 2017

TEZ ONAYI

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT (ScCO₂) VE ORGANİK ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA Pd(II) KATALİZLİ HECK EŞLEŞME REAKSİYONU UYGULAMALARI

Simay İNCE tarafından Doç. Dr. Mustafa KELEŞ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

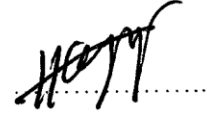
Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ



Üye: Öğr.Gör.Dr. Mustafa Kemal YILMAZ
(II. Danışman) Kimya Anabilim Dalı, MEÜ



Üye: Doç.Dr. Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ



Üye: Doç.Dr. Cahit DEMETGÜL
Kimya Anabilim Dalı, MKÜ



Üye: Doç.Dr. Serhan URUŞ
Kimya Anabilim Dalı, KSÜ



Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

.....

Bu Çalışma TÜBİTAK (KBAG-214Z071) ve OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (OKÜBAP-2016-PT3-003) Tarafından Desteklenmiştir.

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Simay İNCE



ÖZET

SÜPERKRİTİK KARBON DİOKSİT (ScCO₂) VE ORGANİK ÇÖZÜCÜ ORTAMINDA Pd(II) KATALİZLİ HECK EŞLEŞME REAKSİYONU UYGULAMALARI

Simay İNCE

Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

II. danışman: Öğr. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ

Aralık 2017, 231 sayfa

Bu tez kapsamında, azot veya argon atmosferinde fosfor ve azot d6n6r atomları i7eren (PN tipi) iminofosfin (2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil) anilin (L1), (2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil) anilin (L2) ligandları sentezlenerek, bu ligandların Pd(COD)Cl₂ ile reaksiyonları sonucu paladyum(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlerin her aşamasında bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F NMR ve HRMS gibi tekniklerle aydınlatılmıştır. Elde edilen Pd(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri; hem ScCO₂ hem de organik 76z6c6 i7erisinde ger7ekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlarında incelenmiştir. Bu ama7la ilk olarak Pd(II) komplekslerinin ScCO₂ i7erisindeki 76z6n6rl6kleri incelenerek; bromobenzen ve stiren arasındaki model reaksiyon 6zerinde, iki farklı ortam i7in de test reaksiyonları ger7ekleştirilmiştir. Ardından optimum koşullar altında C-Br bağının aktive edildiği (4-bromonitrobenzen) ve deaktive edildiği (4-bromotoluen) aril brom6rler ile stiren arasındaki reaksiyonlarda komplekslerin katalitik etkinlikleri incelenmiş ve sentezlenen kataliz6rlerin olduk7a etkin oldukları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İminofosfin, s6perkritik karbondioksit, Heck eşleşme reaksiyonu, paladyum

ABSTRACT

APPLICATION OF Pd(II) CATALYZED HECK COUPLING REACTION IN
SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE (ScCO₂) AND ORGANIC SOLVENT

Simay İNCE
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Assos. Prof. Dr Mustafa KELEŞ
Co-supervisor: Lecturer Dr. Mustafa Kemal YILMAZ

December 2017, 231 pages

In this thesis, new phosphine type ligands that containing phosphorus and nitrogen donor atoms (2-(bis(3,5-dimethylphenyl)phosphino)benzylidene)-4-(heptadecafluorooctyl)aniline (L1) and (2-(bis(3,5-trifluoromethylphenyl)phosphino)benzylidene)-4-(heptadecafluorooctyl)aniline (L2) have been synthesized. The synthesized ligands and Pd(II) complexes were fully characterized by FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P, ¹⁹F NMR and HRMS techniques. The catalytic activities of the Pd (II) complexes were investigated in Heck coupling reactions which carried out in both ScCO₂ and organic solvent. For this purpose, firstly the solubilities of Pd (II) complexes in ScCO₂ were investigated. After, test reactions which on the model reaction between bromobenzene and styrene, were carried out for two different solvents. Furthermore, these iminophosphine-Pd(II) complexes were successfully applied as catalysts and high catalytic activities were obtained for Heck cross coupling reactions of activated (4-bromonitrobenzene) and deactivated (4-bromotoluene) aryl bromides with styrene.

Key Words: Iminophosphine, supercritical carbon dioxide, Heck coupling reaction, palladium



Çok kıymetli eşime...

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi her konuda benden desteğini esirgemeyen, bilgisi ve tecrübesiyle, akademik hayatıma katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mustafa KELEŞ' e,

Çalışmalarım boyunca değerli fikir ve bilgilerini benden esirgemeyen ikinci tez danışmanım olan Öğr. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ'a,

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteğini benden eksik etmeyen sevgili eşim Uzman Tuncay İNCE'ye,

Tüm yaşamımda beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini, yönlendirmelerini ve ilgilerini eksik etmeyen, bugünlere gelmemdeki en büyük pay sahipleri başta ablam Bahar ÖZDEMİR olmak üzere tüm aileme,

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan TÜBİTAK (KBAG-214Z071) ve OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne (OKÜBAP-2016-PT3-003) teşekkür ederim.

Ayrıca, bilim dünyasının kahramanları olan, merakı, azmi ve inançlarıyla kimya biliminin gelişimini sağlayan; adları bilinenlerin ötesinde, denemekten, araştırmaktan, geliştirmekten bıkmayan bilim insanlarına sonsuz minnettarlığımla...

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu.....	2
1.1.1. Heck Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması.....	3
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	8
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	24
3.1. Malzeme.....	24
3.1.1. Çözücüler.....	24
3.1.2. Sentezler ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.1.3. Kullanılan Genel Laboratuvar Ekipmanları.....	25
3.1.4. Spektroskopik ve Kromatografik Cihazlar.....	25
3.2. Yöntem.....	26
3.2.1. Ligandların Ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi İçin Gerekli Çıkış Maddelerinin Sentezi.....	26
3.2.2. Ligandların ve Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi.....	35
3.3. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO ₂ İçerisinde Çözünürlüklerinin İncelenmesi.....	39
3.4. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO ₂ Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi.....	40
3.5. Paladyum(II) Komplekslerinin Organik Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi.....	46
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51

4.1. Çıkış Maddelerinin Karakterizasyonu	52
4.1.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan Bileşiminin Karakterizasyonu	52
4.1.2. Bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin Bileşiminin Karakterizasyonu	53
4.1.3. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin Bileşiminin Karakterizasyonu	54
4.1.4. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 Bileşiminin Karakterizasyonu.....	57
4.1.5. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin Bileşiminin Karakterizasyonu	60
4.1.6. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin Bileşiminin Karakterizasyonu	61
4.1.7. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 Bileşiminin Karakterizasyonu	65
4.2. Ligandların FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	69
4.3. Pd(II) Komplekslerinin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	70
4.4. Ligandların ¹ H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	71
4.5. Pd(II) Komplekslerinin ¹ H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	74
4.6. Ligandların ¹³ C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	76
4.7. Pd(II) Komplekslerinin ¹³ C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	78
4.8. Ligandların ³¹ P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	80
4.9. Pd(II) Komplekslerinin ³¹ P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	82
4.10. Ligandların ¹⁹ F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	84
4.11. Pd(II) Komplekslerinin ¹⁹ F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	85
4.12. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO ₂ Çözücü Ortamında Gerçekleştirilen Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi	87
4.13. Paladyum(II) Komplekslerinin Organik Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi	92
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	96
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	104
EKLER	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Carroll ve grubunun yapmış oldukları çözünürlük çalışmaları.....	9
Çizelge 2.2. Carroll ve grubunun inceledikleri Pd(II) katalizli Heck, Suzuki ve Sonagashira eşleşme reaksiyonları.....	9
Çizelge 2.3. Scrivanti ve arkadaşlarının yapmış olduğu 4-bromoasetofenon ile stiren ve butil akrilat arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları.....	13
Çizelge 2.4. Scrivanti ve arkadaşlarının yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları.....	14
Çizelge 2.5. Chiririwa ve arkadaşlarının yapmış olduğu stiren ile arilbromür türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları.....	15
Çizelge 2.6. Yılmaz ve Güzel' in yapmış olduğu brombenzen ile stiren arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları.....	17
Çizelge 2.7. Yılmaz ve Güzel' in yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları.....	18
Çizelge 2.8. Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu 4-bromoasetofenon ile metilakrilat arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları	20
Çizelge 2.9. Zhao ve arkadaşlarının aril halojenür ve olefin türevleri ile yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları	21
Çizelge 2.10. Zhao ve arkadaşlarının monofosfin ligandlarının rolünü göstermek amacıyla yapmış oldukları kontrol çalışmaları	22
Çizelge 2.11. Zhao ve arkadaşlarının H[3,5- <i>i</i> -Pr ₂ dp] ve Pd(OAc) ₂ kullanarak gerçekleştirdikleri Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları	23
Çizelge 3.1. ScCO ₂ çözücü ortamında brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi.....	42
Çizelge 3.2. ScCO ₂ çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi.....	43
Çizelge 3.3. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi.....	44

Çizelge 3.4. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi	44
Çizelge 3.5. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 4-bromotoluen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi.....	45
Çizelge 3.6. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 4-bromotoluen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi	45
Çizelge 3.7. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 1-brom-4-nitrobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi.....	46
Çizelge 3.8. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 1-brom-4-nitrobenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi.....	46
Çizelge 3.9. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları.....	48
Çizelge 3.10. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi.....	49
Çizelge 3.11. Organik çözücü ortamında 4-bromotoluen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi.....	50
Çizelge 3.12. Organik çözücü ortamında 1-brom-4-nitrobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi ..	50
Çizelge 4.1. ScCO ₂ çözücü ortamında brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi.....	88
Çizelge 4.2. ScCO ₂ çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi.....	89
Çizelge 4.3. ScCO ₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen aril bromür ve olefin türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonlarına K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi.....	91

Çizelge 4.4. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları.....	93
Çizelge 4.5. Organik çözücü ortamında gerçekleştirilen aril bromür türevleri ile stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonlarına K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi.....	94



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Heck C-C eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi	2
Şekil 1.2. Heck C-C eşleşme reaksiyonunun mekanizması	4
Şekil 1.3. Ön aktivasyon basamağında Pd(0) türlerinin dengesi	5
Şekil 1.4. Jutand tarafından önerilen Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenmesi mekanizması	5
Şekil 1.5. Yükseltgen katılma ve cis-trans izomerizasyonu	6
Şekil 1.6. Alkil göçü sırasında bağlanmaya olefin üzerindeki elektron çekici ve elektron sağlayan grupların etkisi (A: elektron çekici grup (Heck, 1982) B: elektron sağlayan grup (Cabri, 1995)	6
Şekil 1.7. Baz kontrollü eliminasyon mekanizması	7
Şekil 2.1. Carroll ve grubunun sentezlemiş oldukları florlanmış trifenilfosfin ligandları.....	8
Şekil 2.2. Cacchi ve grubunun inceledikleri Heck reaksiyonu.....	10
Şekil 2.3. Shezad ve grubunun inceledikleri Heck eşleşme reaksiyonu.....	11
Şekil 2.4. Fujita ve grubunun incelemiş olduğu florlu ve florsuz fosfin ligandları...11	
Şekil 2.5. Scrivanti ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksi.....	12
Şekil 2.6. Scrivanti ve grubunun seçmiş olduğu Heck model reaksiyonu.....	12
Şekil 2.7. Chiririwa ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksleri.....	14
Şekil 2.8. Yılmaz ve Güzel' in sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) komplekslerinin sentez şeması.....	16
Şekil 2.9. Zhao ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu diazofosfol ligandları	19
Şekil 3.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan sentez reaksiyonu	26
Şekil 3.2. Dietileter/HCl çözeltisi eldesinde kullanılan düzenek	27
Şekil 3.3. Bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin sentez reaksiyonu	28
Şekil 3.4. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin sentez reaksiyonu	29
Şekil 3.5. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 sentez reaksiyonu	30
Şekil 3.6. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin sentez reaksiyonu	32

Şekil 3.7. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin sentez reaksiyonu	33
Şekil 3.8. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 sentez reaksiyonu	34
Şekil 3.9. (2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloro oktil)anilin L1 sentez reaksiyonu	36
Şekil 3.10. (2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadeka florooktil) anilin L2 sentez reaksiyonu	37
Şekil 3.11. Dikloro{(2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-3-hepta dekafloro oktil)anilin}-paladyum(II) K1 sentez reaksiyonu	38
Şekil 3.12. Dikloro{(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4- (heptadekaflorooktil) anilin}-paladyum(II) K2 Sentezi	39
Şekil 4.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	52
Şekil 4.2. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	53
Şekil 4.3. Bis(3,5-dimetil)fenilklorofosfin bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu	54
Şekil 4.4. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	55
Şekil 4.5. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu	56
Şekil 4.6. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetil)fenil)fosfin bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu	56
Şekil 4.7. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin FTIR spektrumu	57
Şekil 4.8. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu	58
Şekil 4.9. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.10. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.11. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.12. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	61

Şekil 4.13. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.14. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil) fosfin bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.15. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil) fosfin bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	64
Şekil 4.16. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil) fosfin bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.17. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	66
Şekil 4.18. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	66
Şekil 4.19. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	67
Şekil 4.20. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.21. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu.....	68
Şekil 4.22. L1 ligandının FTIR spektrumu.....	69
Şekil 4.23. L2 ligandının FTIR spektrumu.....	70
Şekil 4.24. K1 kompleksinin FTIR spektrumu.....	71
Şekil 4.25. K2 kompleksinin FTIR spektrumu.....	71
Şekil 4.26. İminofosfinlerde fosfor üzerindeki yalın çiftin imin karbona bağlı hidrojene etkisi.....	72
Şekil 4.27. L1 ligandının ^1H NMR spektrumu.....	73
Şekil 4.28. L2 ligandının ^1H NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.29. K1 kompleksinin ^1H NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.30. K2 kompleksinin ^1H NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.31. L1 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.....	77
Şekil 4.32. L2 ligandının ^{13}C NMR spektrumu.....	78
Şekil 4.33. K1 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.....	79
Şekil 4.34. K2 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.35. L1 ligandının ^{31}P NMR spektrumu.....	81

Şekil 4.36. L2 ligandının ^{31}P NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.37. K1 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.38. K2 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.39. L1 ligandının ^{19}F NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.40. L2 ligandının ^{19}F NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.41. K1 kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.42. K2 kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu.....	87



SİMGELER VE KISALTMALAR

NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C NMR	Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹ H NMR	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
³¹ P NMR	Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹⁹ F NMR	Flor-19 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
DMSO-d ₆	Dötero-dimetilsülfoksit
CDCl ₃	Dötero-kloroform
J (Hz)	Yarılma sabiti
s	Singlet
d	Dublet
m	Multiplet
δ	Kimyasal kayma
OTf	Triflat grubu
S/C	Substrat/katalizör
TLC	İnce tabaka kromatografisi
GC	Gaz kromatografisi
Et ₃ N	Trietilamin
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
ArBr	Aril bromür
S/C	Substrat/katalizör
R	Alkil Grubu
cm ⁻¹	Dalga sayısı
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir birim
°C	Santigrat derece
mg	Miligram

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstriyel boyuttaki üretimlerin neredeyse tamamı bir katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir ve inorganik kimyacıların en önemli çabalarından birisi; ilaç hammaddelerinin sentezinde, yüksek verimlilik ve seçicilik gösteren katalizörler tasarlanması ve geliştirilmesi yönündedir. Bu katalizörler içerisinde fosfin türevi ligandların paladyum kompleksleri; C-C eşleşme reaksiyonları (Bedford vd., 2004; Reddy, vd. 2000), hidrojenasyon (Lagasse ve Kagan, 2000; Jessop vd., 1995), hidroformilasyon (Ferreira, 2001; Rathke vd., 1991) ve karbonilasyon (Sandip ve Bhalchandra, 2014; Estorach vd., 2008) gibi endüstride çok yaygın olarak karşılaşılan reaksiyonlarda oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlar arasında özellikle Heck eşleşme reaksiyonları ilaç hammaddelerinin (Naproxen, İbuprofen, flurbiprofen, ketoprofen, fenoprofen gibi) sentezi sırasında kullanılan reaksiyonlardandır (Allen vd., 2004).

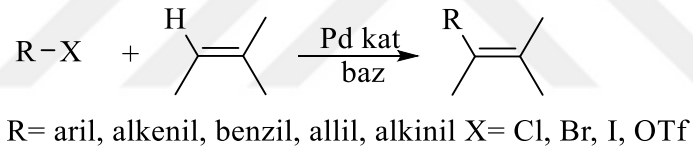
Yüksek katma değere sahip organik moleküllerin eldesi için araştırmacıların üzerinde çalıştıkları en önemli konular; bu tip reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin yüksek ürün dönüşümü verecek şekilde dizayn edilmeleri, yeniden kullanım sayılarının (turnover number) fazla olması yönündedir. Literatürler incelendiğinde; bu tip reaksiyonlarda kullanılan fosfin ligandları ile oluşturulmuş metal komplekslerinin homojen katalizör olarak kullanımıyla ilgili sınırsız sayıda çalışma mevcuttur.

Heck eşleşme reaksiyonu adıyla bilinen Heck-Mizoroki reaksiyonu; paladyum katalizörü ve bir baz (K_2CO_3 , K_3PO_4 , Na_2CO_3 , Et_3N , CS_2CO_3 gibi) varlığında, aril veya vinil halojenürlerin süstitüye alkenlerle olan ve yeni C-C bağlarının oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonudur (Mizoroki vd., 1971; Heck ve Nolley, 1972). Bu reaksiyon günümüzde; hidrokarbonların, yeni polimerlerin, ilaçların, tarım kimyasallarının ve boyaların eldesi gibi alanlarda çok geniş kullanım alanına sahip olmakla birlikte (Beletskaya ve Cheprakov, 2000), endüstriyel anlamda; naproxen isimli ilacın üretiminde ve güneş koruyucularda bulunan oktilmetoksisinnamat bileşiğinin sentezi sırasında da kullanılmaktadır (De Vries, 2001).

Fosfin ligandları arasında imin grubu içeren PN tipindeki iki dişli ligandlar (iminofosfin), yarılabilir karakterlerinden ötürü koordinasyon esnekliğini sağladıklarından ve imin grubunun yapıda bulunmasının ligandın σ -verici özelliğini artırmasından dolayı yüksek katalitik aktivite ve seçicilik göstermektedirler (Slawin, vd., 1996; Bhattacharyya, vd., 1996).

1.1. Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu

Heck C-C eşleşme reaksiyonu, paladyum katalizörü ve baz varlığında, bir alkenin karbon-karbon çift bağındaki vinilik hidrojen ile haloalkan veya haloarenlerin karbon gruplarının kenetlenmesi ile yeni C-C bağlarının oluşumunun gerçekleştiği reaksiyondur (Şekil 1.1). 20. yüzyılın ikinci yarısında gerçekleştirilen bu reaksiyon günümüzde önemini korumaktadır. Bunun sebebi; hidrokarbonların hazırlanması, yeni polimerlerin, ilaç moleküllerinin ve tarım kimyasallarının eldesi gibi oldukça geniş kullanım alanları bulmuş olmasıdır (Beller, 1998; Brase, 2004).



Şekil 1.1. Heck C-C eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

Heck eşleşme reaksiyonunun gerçekleştirilmesi sırasında kullanılan baz, çözücü, ligand ve süstratın türü, reaksiyonun hızını ve ürün oluşumunu önemli derecede etkilemektedir. Kullanılan bazın temel görevinin şuan kabul gören mekanizmaya göre; paladyum(II) komplekslerinin yeniden oluşturulması ve aktif paladyum(0) özellikli ligandlara dönüştürülmesi olduğu görüşü yaygındır (Brown, 1996; Amatore, 2000; Beletskaya, 2000). Heck eşleşme reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan bazlar için Et_3N , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , K_3PO_4 , Cs_2CO_3 ve NaOH sayılabilir (Brase, 1998; Olofsson, 2000). Fakat en iyi yöntem, kullanılacak olan bazın uygulama reaksiyonlarına başlamadan önce test edilerek, etkin olanının belirlenmesidir.

Heck eşleşme reaksiyonunda kullanılan aril veya vinil halojenürlerin reaktivitesi $\text{Cl} \ll \text{Br} < \text{OTf} < \text{I}$ sırası ile değişmektedir ve bu durum aril-halojenür bağlarının

ayrışma enerjileri ile uyumludur. C-C eşleşme reaksiyonlarında, daha ucuz olmaları ve daha kolay elde edilebilmeleri açısından; aril klorürler daha fazla tercih edilirler. Fakat C-Cl bağının ayrışma enerjisi diğer halojenürlere göre daha yüksek olduğundan, reaksiyon mekanizmasında ilk aşamadaki yükseltgen katılmanın gerçekleşmesini zorlaştırır. Bu nedenle, bu alanda gerçekleştirilen çalışmalarla ilgili literatürler incelendiğinde, çoğunlukta aril iyodürler ve aril bromürler ile ilgili çalışmaların sayısı daha fazladır. Ancak son zamanlarda üzerinde durulan konu, daha yüksek sübstrat/katalizör oranında aktiflik gösterebilecek ve aril klorürleri aktif kılabilen yeni katalizörlerin elde edilmesidir (Fitton, 1971).

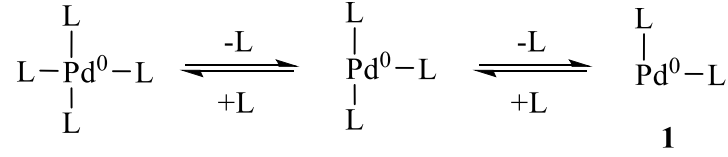
Heck, sebebini net olarak açıklayamamakla birlikte, katalizörün stabilitesini artırmak amacı ile fosfin ligandlarının gerekliliğini vurgulamıştır. Literatürde Heck eşleşme reaksiyonları için kullanımı tercih edilen ligandlara bakıldığında, PPh₃ ve PN donörleri içeren ligandlara büyük oranda rastlanmaktadır. Ancak fosfin ligandları genellikle havaya duyarlı olduğu için kolaylıkla oksitlenebilmektedir ve pahalıdır. Bu nedenle endüstride kullanım alanını artırabilmesi için yüksek sübstrat/katalizör oranlarında yüksek ürün dönüşümü sağlayacak şekilde dizayn edilmeleri gerekmektedir.

Heck eşleşme reaksiyonlarında birçok çözücü kullanımına rastlamak mümkünken, polar aprotik bir çözücü olan dimetilformamid ile gerçekleştirilen reaksiyonlara çokça rastlanmaktadır. Bunun yanında 1,4-dioksan, toluen, asetonitril, dimetilsülfoksit ve tetrahidrofuran gibi çözücülerin kullanımı da oldukça yaygındır.

1.1.1. Heck Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması

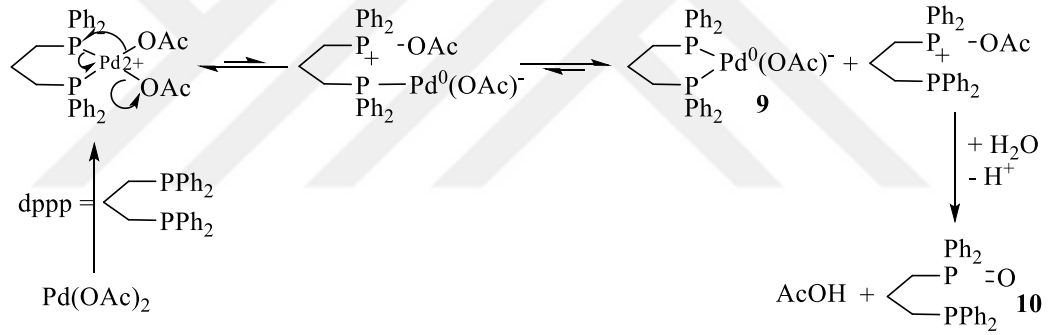
Heck tarafından önerilen ve hala kabul gören Heck reaksiyonu genel mekanizması Şekil 1.2' de verilmiştir. Buna göre katalitik döngü bir Pd(II) tuzunun veya Pd(0) kompleksinin katalitik olarak aktif 14 elektronlu bir Pd(0) kompleksine dönüşümü olarak bilinen ön aktivasyon aşaması ile başlar (ön aktivasyon işlemi Suzuki eşleşme reaksiyonu için bahsedildiği gibidir). Ardından bu kararsız Pd(0) kompleksi aril, vinil veya alkenil halojenürlerin yükseltgen katılması ile Pd²⁺ ya dönüşür. Daha sonra paladyum olefinle birlikte bir π kompleksi oluşturur ve *syn* katılma sonucu

kompleksi ile 4 koordinasyonlu 18 elektronlu Pd(0) kompleksinin dengede olduğu varsayılmaktadır (Fauvarque, 1981, Negishi, 1986) (Şekil 1.3).



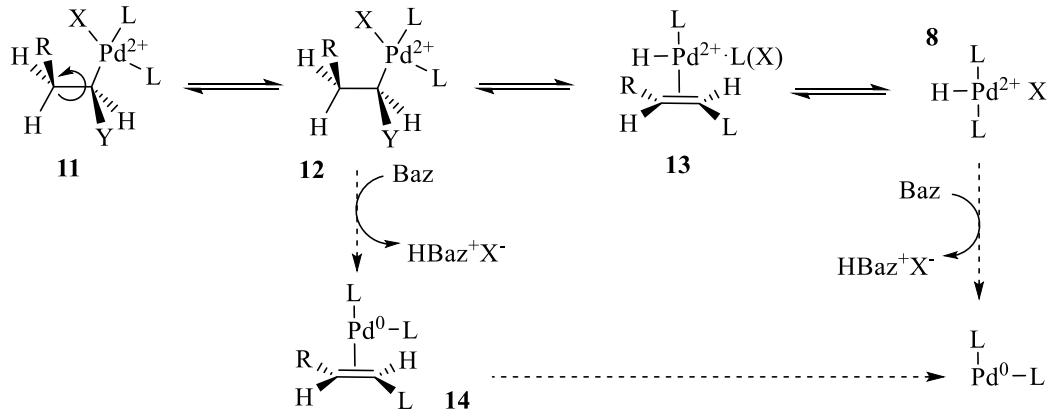
Şekil 1.3. Ön aktivasyon basamağında Pd(0) türlerinin dengesi

Jutand ve arkadaşları bu indirgeme prosesi için Pd(OAc)₂'ın iki dişli bir fosfin ligandı (dppp) ile reaktif anyonik Pd(0) kompleksini 9 ve dppp' nin okside formunu 10 oluşturduğunu belirlemişlerdir. Bu araştırmayı; n-Bu₄NBF₄ içeren DMF çözücü ortamında 2/1 oranında dppp/Pd ve trietilamin kullanarak iyodobenzen ile yapmışlardır. Jutand ve arkadaşlarının bu indirgeme işlemi için önerdikleri mekanizma Şekil 1.4' de verilmiştir (Amotore, 2001).



Şekil 1.4. Jutand tarafından önerilen Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenmesi mekanizması

Yükseltgen katılma; Heck reaksiyonunun hız belirleyen basamağı olduğu için oldukça önemlidir. Bu basamakta; tetrahedral Pd(0) kompleksi R-X bağına yükseltgenerek katılır ve kare düzlem yapıda *cis*-RPd(II)XL₂ 2 kompleksi oluşur. Ardından bu kompleks (L, tek dişli bir ligand ise; eğer iki veya daha çok dişli ise izomerizasyon görülmez) termodinamik olarak daha kararlı *trans* izomerine 3 dönüşür (Stille, 1977, Negishi, 1982, Amatore, 1990) (Şekil 1.5). Güçlü R-X bağlarından dolayı bu basamak Heck reaksiyonu için hız belirleyici basamaktır. Bu nedenledir ki, daha aktif Pd(0) kompleksini oluşturmak amacıyla ortama tek, iki veya daha çok dişli ligandlar ilave edilir ve dolayısıyla bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülmesi sağlanır (Jeffery, 1996).



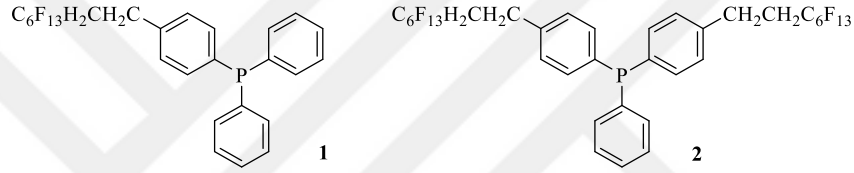
Şekil 1.7. Baz kontrollü eliminasyon mekanizması

Pd⁰ rejenerasyonu; baz varlığında Pd(II) kompleksinden 8 indirgen ayrılma yoluyla HX'in ayrılarak tekrar Pd(0)L₂ 1 aktif türünün oluşması basamağıdır. Bu tür ise bir başka RX bileşiğini aktive ederek katalitik döngünün tekrar başlamasını sağlar.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürler incelendiğinde fosfor ve azot dönorları içeren ligandlar ile oluşturulmuş paladyum komplekslerinin, C-C eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Bu tip ligandlar ile oluşturulmuş metal komplekslerinin uygulamaları ile ilgili olan çalışmalar arasından seçilmiş olanlar kronolojik sıra ile aşağıda verilmiştir.

Carroll ve grubu 1998 yılında trifenilfosfin iskeletine sahip iki farklı ligand (Şekil 2.1) ve bu ligandların paladyum(II) komplekslerini sentezleyerek ScCO_2 içerisinde homojen katalizör olarak kullandıkları Heck, Suzuki ve Sonagashira eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerini araştırmışlardır.



Şekil 2.1. Carroll ve grubunun sentezlemiş oldukları florlanmış trifenilfosfin ligandları

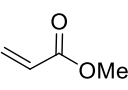
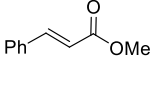

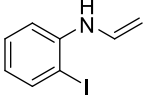
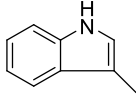
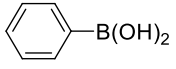
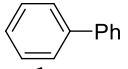
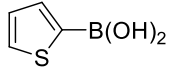
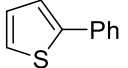
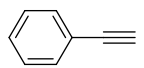
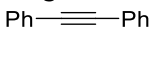
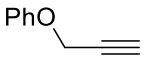
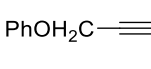
Ancak ilk olarak sentezlemiş oldukları florlanmış fosfin ligandları ve bazı fosfin ligandları (trifenilfosfin, triheksilfosfin ve 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen) ile oluşturulmuş paladyum(II) komplekslerinin ScCO_2 içerisindeki çözünürlüklerini belirlemek amacı ile çalışma yapmışlardır (CO_2 : 2000 psi, T: 100 °C). Çizelge 2.1' de verilen çözünürlük çalışmalarına ilişkin sonuçlara göre de ligandın yapısında bulunan florlu zincir sayısının kompleksin çözünürlüğü üzerinde oldukça etkili olduğunu (Çizelge 2.1, sıra 4 ve 7) ve bu nedenle de Şekil 2.1.' de verilen 2 no' lu ligandla sentezlenmiş kompleksin daha fazla çözündüğünü bildirmişlerdir.

Çizelge 2.1. Carroll ve grubunun yapmış oldukları çözünürlük çalışmaları

	Kompleks	Ligand	Çözünürlük
1	PdL ₂ Cl ₂	PPh ₃	-
2	PdL ₂ Cl ₂	PCy ₃	-
3	PdL ₂ Cl ₂	dppf	-
4	PdL ₂ Cl ₂	1	kısmen çözünür
5	PdL ₂ Cl ₂	2	çözünür
6	PdL ₂ (OAc) ₂	PPh ₃	-
7	PdL ₂ (OAc) ₂	1	çözünür
8	PdL ₂ (OAc) ₂	2	çözünür

Ayrıca eşleşme reaksiyonları sırasında bilinen organik çözücülerin (örneğin; DMF) kullanımının reaksiyon sonrasında elde edilen ürünün saflaştırılmasını zorlaştırdığını, bu saflaştırma işlemi için alkoksitler veya karbonatlar gibi suda çözünür bazların gerektiğini ve sonrasında yine bir organik çözücü yardımıyla ürünün ekstraksiyonunun gerekliliğini, ancak buna karşın çözücü olarak ScCO₂ kullanıldığında ise basit bir basınç değişimi ile bu ayırımın gerçekleştirilebileceğini vurgulamışlardır.

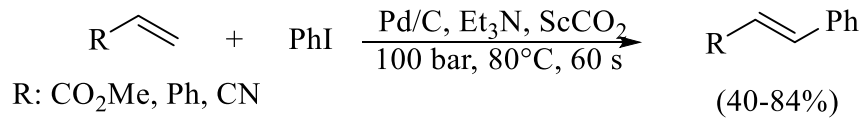
Çizelge 2.2. Carroll ve grubunun inceledikleri Pd(II) katalizli Heck, Suzuki ve Sonagashira eşleşme reaksiyonları

	Substrat 1	Substrat 2	Ürün	Katalizör	T (°C)	Dönüşüm (%)
1	PhI			PdL ₂ (OAc) ₂	100	91
2				PdL ₂ (OAc) ₂	100	37
3	PhI			PdL ₂ Cl ₂	100	52
4	PhI			PdL ₂ Cl ₂	100	49
5	PhI			PdL ₂ Cl ₂	60	62
6	PhI			PdL ₂ Cl ₂	60	18

Carroll ve grubunun çözünürlük çalışmaları ile en yüksek çözünürlüğe sahip olduğu belirlenen 2 no' lu ligandla (Şekil 2.1) oluşturulmuş paladyum(II) kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı çalışmaya ait Heck, Suzuki ve Sonagashira C-C eşleşme

reaksiyonu sonuçları Çizelge 2.2' de verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde; 2000 psi karbondioksit basıncı altında 100°C' de en yüksek dönüşümün (%91) iyodobenzen ile metilakrilat arasında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonunda alındığı görülmektedir. Bu reaksiyon asetonitril içerisinde gerçekleştirildiğinde ise aynı sıcaklıkta ancak %51 dönüşüm alınmıştır (Wang ve Fox, 1994). Ayrıca Suzuki eşleşme reaksiyonunda ise 64 saatlik bir sürede 100°C'de %52 ürün dönüşümü sağlanmıştır. Aynı Suzuki reaksiyonu benzen içerisinde 80°C'de gerçekleştirildiğinde ise 6 saatte ancak %32'lik bir dönüşüm elde edilebilmiştir (Miyaura vd., 1981). Bu nedenle ScCO₂ içerisinde sağlanan bu %91 ve %52'lik ürün dönüşümleri oldukça önem arz etmektedir. Carroll ve grubu elde edilen bu sonuçlara göre; organik çözücülerin kullanıldığı önemli C-C eşleşme reaksiyonlarının bu tip katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlerin çözünürlüklerinin sağlanması şartıyla ScCO₂ gibi çevreyle dost ve ürün ayrımının daha kolay gerçekleştirilebildiği alternatif çözücü ortamında yapılabilirliğini ve yüksek dönüşümler alınabileceğini vurgulamışlardır (Carroll ve Holmes, 1998).

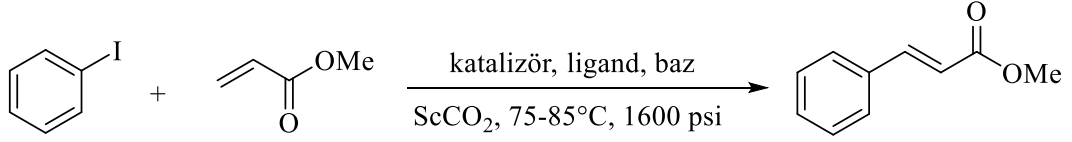
Fosfin ligandlarının kullanıldığı ve süperkritik karbon dioksit içerisinde gerçekleştirilen paladyum katalizli ilk eşleşme reaksiyonu uygulamaları ile ilgili olarak, Cacchi ve grubu; Pd/C destekli yeni bir heterojen katalizör sentezlemişler ve ScCO₂ içerisindeki katalitik etkinliğini iyodobenzen ile metilakrilat, stiren ve akrilonitril arasında gerçekleşen Heck eşleşme reaksiyonunda inceleyerek ılımlı sonuçlar elde ettiklerini belirtmişlerdir (Şekil 2.2) (Cacchi vd., 1999).



Şekil 2.2. Cacchi ve grubunun inceledikleri Heck reaksiyonu

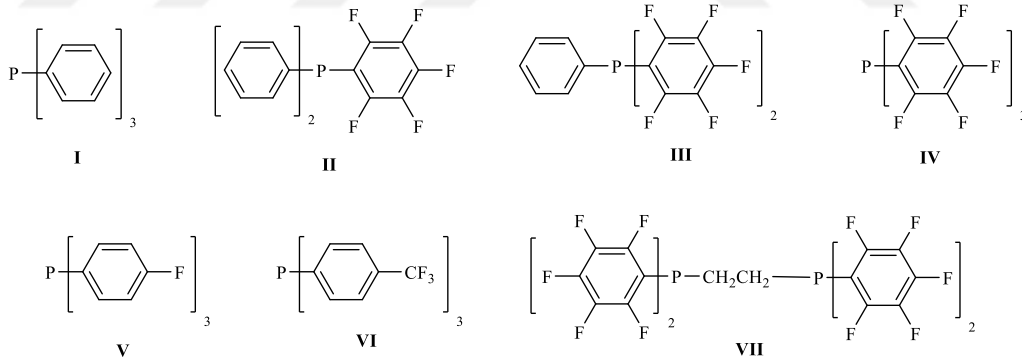
Shezad ve grubu ise; ScCO₂ içerisinde, florlu paladyum bileşikleri (Pd(OCOCF₃)₂ ve Pd(F₆-acac)₂) ve fosfin ligandlarını (PBu₃, PCy₃, P(2-furil)₃, PPh₃) in situ olarak kullandıkları iyodobenzen ve metilakrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonunda katalitik olarak incelemişlerdir. Çalışmanın 1600 psi CO₂ basıncında, 75-85°C sıcaklıkta, disopropiletilamin (DIPEA) bazı varlığında %95' in üzerinde dönüşümle

gerçekleştirildiğini, ancak reaksiyon sonunda; paladyum katalizörünün bozunmasından kaynaklanan siyah renkte kalıntılar (paladyum siyahı) oluştuğunu belirtmişlerdir (Şekil 2.3) (Shezad vd., 1999).



Şekil 2.3. Shezad ve grubunun inceledikleri Heck eşleşme reaksiyonu

Fujita ve grubu; 2002 yılında, florlanmış fosfin bileşiklerini kullanmışlar ve bu ligandları sıkıştırılmış karbondioksit içerisinde 70°C’de iyodobenzen ve stiren arasındaki paladyum katalizli Heck eşleşme reaksiyonunda in situ olarak incelenmişlerdir. Bu çalışmada; reaksiyon karışımının 12 MPa basınçta (1740 psi) tek faz halinde, 8 MPa (1160 psi; kritik koşulların 100 psi üstü) basınçta ise bifazik olduğunu belirterek florlanmış ligandların florsuz türevlerine göre (trifenilfosin) Heck eşleşme reaksiyonlarında marjinal iyileşmeler sağladığını belirtmişlerdir. Fujita ve grubunun Pd(OAc)₂ varlığında (S/C: 200/1) in situ olarak çalıştıkları ligandlar Şekil 2.4’ de verilmektedir.

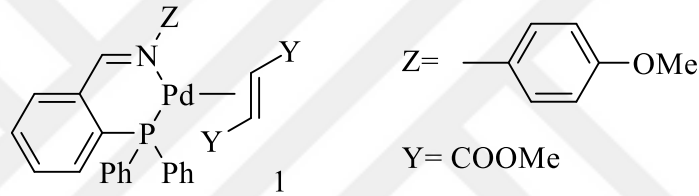


Şekil 2.4. Fujita ve grubunun incelemiş olduğu florlu ve florsuz fosfin ligandları

Stilbenin ana ürün olarak oluştuğu bu Heck C-C eşleşme reaksiyonunda; ürün dönüşümünün ligand çeşidi ve reaksiyon ortamına uygulanan karbondioksitin basıncı ile yakından ilgili olduğunu ve en yüksek ürün dönüşümünü VI no’ lu ligandın 8 MPa karbondioksit basıncında verdiğini belirtmişlerdir. Bu basıncın altındaki değerlerde ise katalitik etkinliğinin azaldığını bildirmişlerdir. III no’ lu ligandın ise en yüksek aktiviteyi 12 MPa karbondioksit basıncında gösterdiğini ve basınçtaki azalmanın (8 MPa) katalizör aktivitesi üzerinde bu ligand için önemli ölçüde etkili

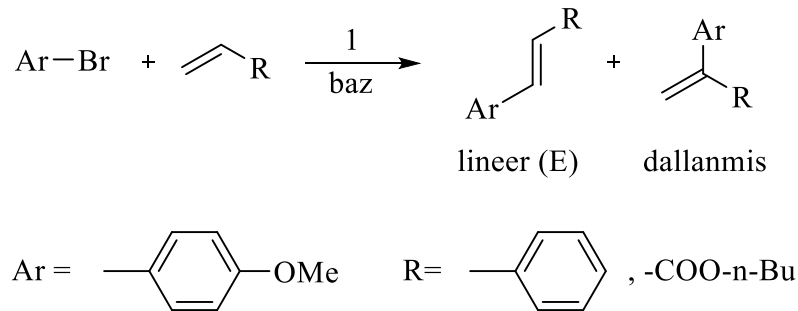
olmadığını bildirmişlerdir. Ayrıca ürün dönüşümü üzerine olan etkinin katalizleme işlemi sırasında kullanılan fosfin ligandının yapısına önemli ölçüde bağlı olduğunu ve aktivitenin bis(pentaflorofenil)fenilfosfin, III>trifenilfosfin I, tris(pentaflorofenil) fosfin IV>difenil(pentaflorofenil)fosfin II, tris(p-florofenil)fosfin V>tris(p-trifloro metilfenil)fosfin VI, 1,2-bis[bis(pentaflorofenil)fosfino]etan VII sırası ile değiştiğini ve aynı katalitik çalışmayı bilinen organik çözücüler içerisinde gerçekleştirdiklerinde ise bu sıralamanın değiştiğini belirtmişlerdir (Fujita vd., 2002).

Scrivanti ve arkadaşları 2005 yılında yapmış oldukları bir çalışmada; sentezledikleri iminofosfin türevi ligand ile oluşturdukları Pd(II) kompleksinin Heck eşleşme reaksiyonundaki katalitik etkinliğini incelemişlerdir. Sentezledikleri PN yapısındaki Pd(II) kompleksinin yapısı Şekil 2.5' de verilmiştir.



Şekil 2.5. Scrivanti ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksi

Heck eşleşme reaksiyonunda sentezledikleri katalizörün aktifliğini belirlemek amacıyla ilk önce, model olarak seçtikleri 4-bromoasetofenon ile stiren ve butil akrilat arasındaki reaksiyonu optimize etmişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Scrivanti ve grubunun seçmiş olduğu Heck model reaksiyonu

Çizelge 2.3. Scrivanti ve arkadaşlarının yapmış olduğu 4-bromoasetofenon ile stiren ve butil akrilat arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları*

No	Çözücü	Alken	Baz	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün (%)	TON
1	NMP	Stiren	NaOAc	1	130	16.1	3200
2	NMP	Stiren	NaOAc	1	140	73.7	14700
3	NMP	Butil akrilat	NaOAc	1	140	63.1	12600
4	NMP	Butil akrilat	K ₂ CO ₃	1	140	50.4	10000
5	NMP	Butil akrilat	Na ₂ CO ₃	1	140	10.3	2000
6	NMP	Butil akrilat	<i>n</i> -Bu ₃ N	1	140	48.7	9700
7	NMP	Stiren	NaOAc	1	140	43.1	8600
8	DMA	Stiren	NaOAc	2	140	98.8	19700
9	DMA	Butil akrilat	NaOAc	1	140	40.2	8000
10	DMA	Butil akrilat	NaOAc	2	140	82.4	16500
11	DMA	Butil akrilat	NaOAc	3	140	99.8	19900
12	<i>o</i> -ksilen	Butil akrilat	NaOAc	1	140	1.8	360

*Reaksiyon koşulları: 4-bromoasetofenon: 5.0 mmol, olefin: 7.0 mmol, katalizör: 2.5×10^{-4} mmol, S/C: 20000, çözücü: 5 mL, baz: 5.5 mmol.

Scrivanti ve arkadaşlarının elde etmiş oldukları test reaksiyonu sonuçlarına göre (Çizelge 2.3); polar çözücüler (dimetilasetamit ve N-metilpirolidon) kullandıklarında hedef ürün verimi için yüksek sıcaklıklar gerektiği çıkarımında bulunmuşlardır. Dahası, 4-bromoasetofenon ile butil akrilat arasındaki model reaksiyonda, sentezlemiş oldukları Pd(II) katalizörünün ürün karışımı yerine, yalnızca lineer ürünü verecek şekilde seçici olduğunu ve bu durumun kullanılan baza göre değişmediğini belirtmişlerdir.

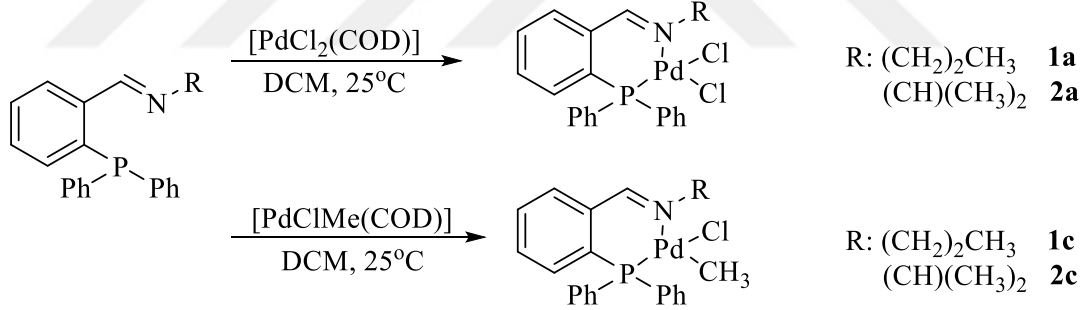
Optimum reaksiyon şartlarını baz NaOAc, çözücü NMP ve sıcaklık 140°C olarak belirlemişlerdir. Daha sonra; sentezledikleri Pd(II) katalizörünün, değişik arilbromür türevleri ile stiren ve/veya butil akrilat arasındaki reaksiyonlarda katalitik aktivitesini incelenmiş ve aril bromür üzerinde elektron çekici gruplar olmadığında ürün dönüşümünün azaldığını belirtmişlerdir. Fakat yine de, brombenzen ile stiren arasındaki tepkimede 3 saat gibi uzun olmayan bir sürede 9700 gibi yüksek bir TON değeri elde etmişlerdir. Arilbromür üzerinde elektron sağlayıcı gruplar (*metil*-, *metoksi*-) varlığında ise beklenildiği gibi daha yüksek dönüşümler elde edildiğini bildirmişlerdir (Çizelge 2.4) (Scrivanti ve ark., 2005).

Çizelge 2.4. Scrivanti ve arkadaşlarının yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	ArBr	Alken	Süre (saat)	Ürün (%)	TON
1	C ₆ H ₅ Br	Stiren	3	97.7	9700
2	C ₆ H ₅ Br	Butil akrilat	5	49.4	4900
3	C ₆ H ₅ Br	Butil akrilat	24	81.6	8200
4	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	Stiren	24	93.9	9400
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	Butil akrilat	24	72.3	7200
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	Stiren	24	75.5	7500
7	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	Butil akrilat	24	84.7	8500
8	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Stiren	24	2.3	230
9	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Butil akrilat	24	1.5	150

*Reaksiyon koşulları: ArBr: 5.0 mmol, olefin: 7.0 mmol, katalizör: 5×10^{-4} , S/C:10000, NMP: 5 mL, NaOAc: 5.5 mmol, T: 140 °C.

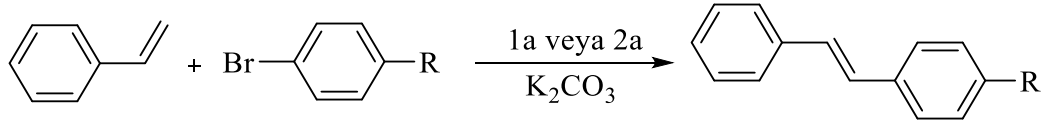
Chiririwa ve arkadaşları 2012 yılında yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.7' de yapıları verilen Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve kompleks bileşiklerin yapılarını da elementel analiz, NMR, IR ve X-Ray analizi ile aydınlatarak, 2a ve 2c kodlu komplekslerin kare düzlem yapıda olduklarını belirlemişlerdir.



Şekil 2.7. Chiririwa ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksleri

Chiririwa ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları başka bir araştırmada bu iminofosfin ligandlarının paladyum(II) komplekslerine ek olarak platin(II) komplekslerini de sentezleyerek, 1a ve 2a komplekslerinin Heck ve Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini araştırmışlardır.

Çizelge 2.5. Chiririwa ve arkadaşlarının yapmış olduğu stiren ile arilbromür türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

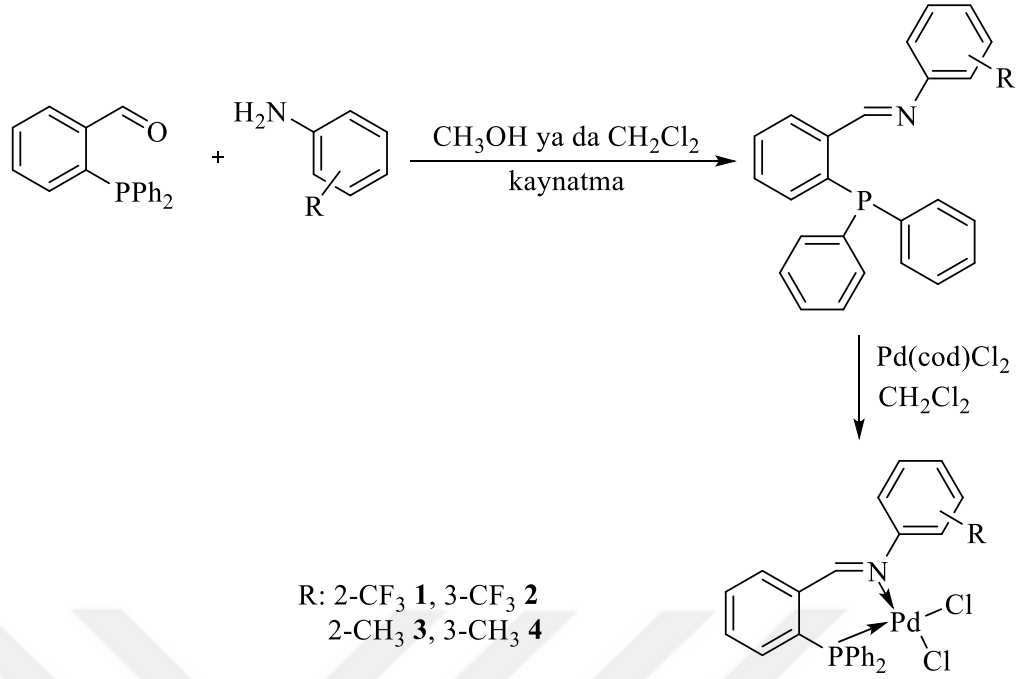


No	R	Katalizör	Ürün	Dönüşüm (%)	Verim (%)
1	4-H	1a		64.2	59.8
		2a		60.2	55.6
2	4-CH ₃	1a		88.3	82.6
		2a		86.4	81.5
3	4-OCH ₃	1a		98.6	93.2
		2a		96.3	91.8
4	4-C(O)H	1a		98.8	95.3
		2a		96.4	91.4

*Reaksiyon koşulları; *p*-R-C₆H₄Br: 1.0 mmol, stiren: 1.5 mmol, K₂CO₃: 2.0 mmol, katalizör: 0.01 mmol, DMF: 3 mL (1a için), 1,4-dioksan: 3 mL (2a için), 80°C, 2 saat.

Bu amaçla 1a ve 2a katalizörleri için ayrı ayrı gerçekleştirmiş oldukları *p*-bromo benzaldehit ile stiren arasındaki test reaksiyonunda 80°C de K₂CO₃ varlığında, 1a ve 2a için en uygun çözücünün sırasıyla DMF ve 1,4-dioksan olduğunu belirlemişlerdir. Bu koşullar altında her iki katalizör için de farklı aril bromürler ile gerçekleştirdikleri Heck eşleşme reaksiyonlarında genel olarak yüksek seçicilik ile oldukça iyi dönüşümler elde etmişlerdir. Ayrıca beklenildiği üzere elektron eksikliği olan aril bromürler ile daha yüksek dönüşüm elde ettiklerini kaydetmişlerdir (Çizelge 2.5) (Chiririwa ve ark., 2012; Chiririwa ve ark., 2013).

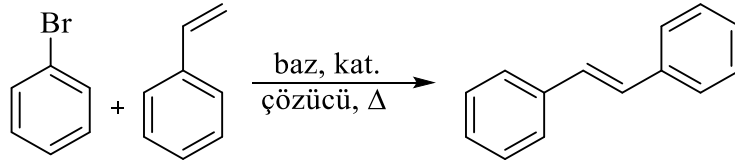
Yılmaz ve Güzel 2014 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, dört farklı iminofosfin Pd(II) kompleksi sentezleyerek, FTIR ve NMR (¹H, ³¹P, ¹⁹F ve ¹³C) gibi spektroskopik yöntemlerle moleküllerin yapılarını karakterize etmişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Yılmaz ve Güzel' in sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) komplekslerinin sentez şeması

Komplekslerin Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini belirlemek amacıyla; ilk olarak, dört katalizör ile de brombenzen ve stiren arasındaki model reaksiyonda optimum reaksiyon koşullarını belirlemişlerdir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Yılmaz ve Güzel' in yapmış olduğu brombenzen ile stiren arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları*

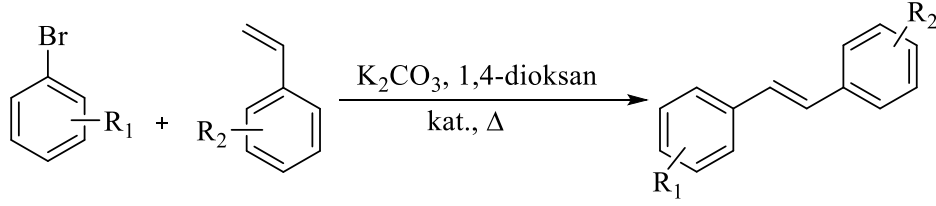


No	Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%) ^b			
				1	2	3	4
1	NEt ₃	Toluen	140	<5	<5	10	6
2	NaOAc	Toluen	80	<5	<5	<5	<5
3	K ₂ CO ₃	Toluen	80	<5	<5	-	-
4	NaOAc	Toluen	120	18	23	14	24
5	K ₂ CO ₃	Toluen	120	5	7	5	<5
6	NaOAc	Toluen	140	18	13	20	33
7	K ₂ CO ₃	Toluen	140	40	39	56	51
8	NEt ₃	DMF	140	<5	<5	<5	<5
9	NaOAc	DMF	140	40	40	38	55
10	K ₂ CO ₃	DMF	140	<5	5	<5	5
11	K ₂ CO ₃	1,4-Dioksan	80	12	17	28	24
12	NaOAc	1,4-Dioksan	100	15	18	42	32
13	K ₂ CO ₃	1,4-Dioksan	100	27	76	34	31
14	NaOAc	1,4-Dioksan	120	17	<5	45	43
15	K ₂ CO ₃	1,4-Dioksan	120	33	-	47	52
16	NEt ₃	1,4-Dioksan	140	10	-	15	10
17	NaOAc	1,4-Dioksan	140	56	-	68	67
18	K ₂ CO ₃	1,4-Dioksan	140	98	-	>99	>99

*Reaksiyon koşulları: Çözücü (3 mL), baz (1.2 mmol), brombenzen (1.2 mmol), stiren (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 6 saat.

^bDönüşümler brombenzene göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 2.7. Yılmaz ve Güzel' in yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları^a



No	R ₁	R ₂	1		3		4	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b
1	3-Cl	2-CH ₃	4	100	2	99	4	99
2	3-COH	2-CH ₃	4	100	4	93	4	99
3	4-COH	2-CH ₃	2	100	2	100	2	99
4	3-COCH ₃	2-CH ₃	4	100	4	90	4	100
5	4-COCH ₃	2-CH ₃	3	95	2	99	4	100
6	4-CH ₃	2-CH ₃	4	100	4	70	4	99
7	3-Cl	2-Cl	3	99	1.5	100	4	100
8	3-COCH ₃	2-Cl	3	100	1.5	92	4	98
9	4-COCH ₃	2-Cl	3	100	1.5	100	4	100
10	4-CH ₃	2-Cl	3	100	1.5	99	4	97
11	3-Cl	2-OCH ₃	2	100	3	99	4	100
12	4-COH	2-OCH ₃	2	100	3	100	4	100
13	3-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	3	88	4	100
14	4-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	3	100	4	100
15	2-COCH ₃	4-Cl	4	11	1.5	<5	4	46
16	2-COCH ₃	4-Br	4	6	3	15	4	38
17	3-COH	4-OCH ₃	2	71	1.5	100	4	100
18	4-COH	4-OCH ₃	2	100	1.5	100	4	100
19	3-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	3	80	4	100
20	4-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	3	100	4	100
21	4-CH ₃	4-OCH ₃	2	100	3	35	4	100

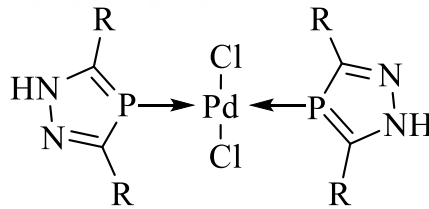
^a Reaksiyon şartları: aril bromür (1.0 mmol), 1,4-dioksan (3 ml), K₂CO₃ (1.2 mmol), olefin (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 140°C.

^b Dönüşümler arilbromüre göre GC ile belirlenmiştir.

En yüksek katalitik etkinliğin; 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde, K₂CO₃ bazı varlığında elde edildiği belirlenmiştir. 1,3 ve 4 nolu katalizörler için tüm uygulama çalışmalarını 140°C de, 2 nolu katalizör için ise 100°C de gerçekleştirmişlerdir. 2 nolu katalizörle gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizörün bozunarak paladyum siyahı paladyum oluşturduğu ve bu nedenle de düşük dönüşümler elde edildiğini belirtmişlerdir (Çizelge 2.7). Ardından C- Br bağının aktive ve deaktive edildiği aril bromürler ile stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonlarında, belirlenen optimum reaksiyon koşulları altında, katalizörlerin etkinliklerini araştırmışlardır. Bu

sonuçlara göre aktive edilmiş arilbromürler (3-bromobenzaldehit, 4-bromo benzaldehit, 3-bromoasetofenon, 4-bromoasetofenon) ile 1 nolu katalizör ile tam dönüşüm elde etmişlerdir (Çizelge 2.7, sıra 2, 3, 8, 9, 12, 13, 14, 19 ve 20). Benzer şekilde, aynı aril bromürler ile 3 ve 4 nolu katalizörler varlığında %80 in üzerinde dönüşümler elde etmişlerdir. 2-bromoasetofenon gibi o-süstitüye aril bromürler beklenildiği gibi daha düşük dönüşüm göstermiştir. Bu sonuçlar, aril bromürlerin sterik engelinin reaksiyon dönüşümünde önemli bir faktör olduğunu doğrulamıştır. Genel olarak Heck eşleşme reaksiyonlarında, deaktive aril bromürler (C-Br bağına elektron sağlayan), aktive aril bromürlere göre katalitik döngüdeki oksidatif katılma basamağını daha zor gerçekleştirirler. Buna rağmen 2-bromoasetofenon un 4 nolu katalizör varlığında, 4-bromostiren ve 4-klorostiren ile reaksiyonunda ılımlı dönüşümler elde etmişlerdir (Çizelge 2.7, sıra 15 ve 16).

Zhao ve arkadaşları 2017 yılında yapmış oldukları çalışmada, Şekil 2.9' da verilen dört yeni tek dişli fosfor koordinasyonlu 3,5-disüstitüye-1H-1,2,4-diazofosfol ligandı ve bunların Pd(II) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin Heck eşleşme reaksiyonundaki aktifliğini araştırmışlardır.

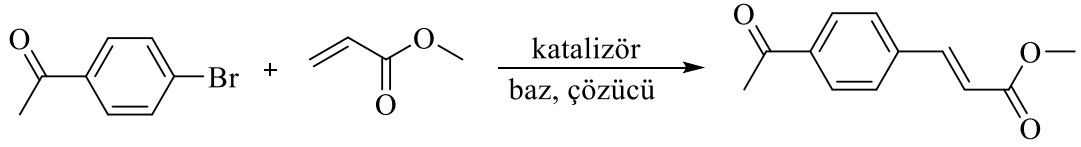


R= H(I), *i*-Pr (II), Ph (III), *t*-Bu (IV)

Şekil 2.9. Zhao ve arkadaşlarının sentezlemiş olduğu diazofosfol ligandları

Bu amaçla öncelikle optimum reaksiyon koşullarını belirlemek için 4-bromoasetofenon ve metilakrilat arasındaki model reaksiyonu; farklı bazlar (K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Na_2CO_3 , Et_3N , KOH) ve farklı çözücülerle (DMF, DMSO, 1,4-dioksan), değişik sıcaklıklar (100, 110 ve $130^\circ C$) ve katalizör oranlarında (%1, 3, 5 ve 10) gerçekleştirmişlerdir (Çizelge 2.8).

Çizelge 2.8. Zhao ve arkadaşlarının yapmış olduğu 4-bromoasetofenon ile metilakrilat arasındaki Heck test reaksiyonu sonuçları^a



No	Katalizör	Baz	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
1	1	K ₂ CO ₃	DMF	110	61
2	2	K ₂ CO ₃	DMF	110	89
3	3	K ₂ CO ₃	DMF	110	35
4	4	K ₂ CO ₃	DMF	110	42
5	2	Cs ₂ CO ₃	DMF	110	56
6	2	Na ₂ CO ₃	DMF	110	37
7	2	KOH	DMF	110	5
8	2	Et ₃ N	DMF	110	86
9	2	K ₂ CO ₃	DMSO	110	42
10	2	K ₂ CO ₃	1,4-dioksan	110	0
11	2	K ₂ CO ₃	DMF	100	83
12	2	K ₂ CO ₃	DMF	130	76
13 ^b	2	K ₂ CO ₃	DMF	110	80
14 ^c	2	K ₂ CO ₃	DMF	110	71
15 ^d	2	K ₂ CO ₃	DMF	110	88

^aReaksiyon koşulları: 4-bromoasetofenon (0.2 mmol), metilakrilat (0.3 mmol), katalizör (5 mol%), baz (0.4 mmol), çözücü (1 mL), 24 saat.

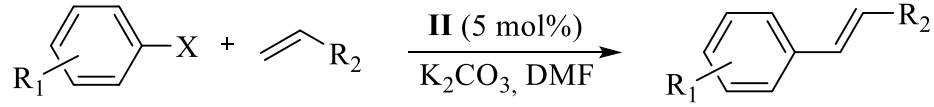
^b3 mol% katalizör.

^c1 mol% katalizör.

^d10 mol% katalizör.

Yapmış oldukları test reaksiyonunda, baz olarak K₂CO₃, çözücü olarak DMF ile en iyi verimi elde etmişlerdir. Ayrıca sentezlemiş oldukları paladyum(II) kompleksleri arasından 2 kodlu kompleksin diğer katalizörler ile kıyaslandığında en iyi katalizör olduğu sonucuna varmışlardır. Daha sonra farklı aril halojenürler ile olefin türevleri arasında gerçekleştirmiş oldukları Heck eşleşme reaksiyonlarında 5 mol% 2 kodlu kompleksi kullanmışlar ve oldukça iyi verimler elde etmişlerdir (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9. Zhao ve arkadaşlarının aril halojenür ve olefin türevleri ile yapmış olduğu Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları^a

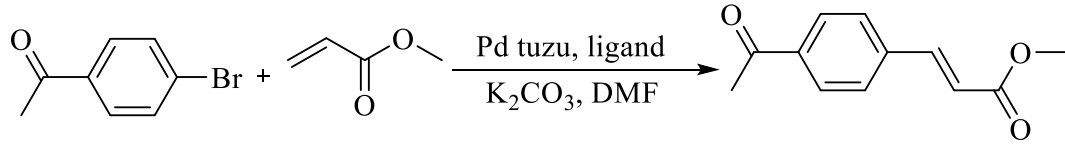


No	R ₁	X	R ₂	Verim (%)
1	4-CHO	Br	COOMe	98
2	4-COCH ₃	Br	COOMe	89
3	H	Br	COOMe	81
4	4-OCH ₃	Br	COOMe	79
5	4-CHO	Br	COOEt	74
6	4-COCH ₃	Br	COOEt	72
7	H	Br	COOEt	71
8	4-OCH ₃	Br	COOEt	71
9	4-COCH ₃	Cl	COOMe	66
10	4-COCH ₃	Cl	COOEt	67
11	4-COCH ₃	Cl	COOBu ^t	77
12	4-COCH ₃	Cl	Ph	63
13	4-CHO	Br	COOBu ^t	87
14	4-COCH ₃	Br	COOBu ^t	80
15	4-CHO	Br	Ph	73
16	4-COCH ₃	Br	Ph	72
17	H	Br	Ph	70

^aReaksiyon koşulları: Aril halojenür (0.2 mmol), olefin (0.3 mmol), K₂CO₃ (0.4 mmol), DMF (1 mL), 110°C, 24 saat.

Sentezlemiş oldukları monofosfin ligandlarının katalizdeki rolünü göstermek için, belirlemiş oldukları optimum reaksiyon koşulları altında farklı paladyum tuzları kullanarak kontrol çalışmaları yapmışlardır. 4-bromoasetofenon ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonunda farklı iminofosfin ligandları ile PdCl₂ ve Pd(OAc)₂ kombinasyonlarını kullanmışlardır (Çizelge 2.10).

Çizelge 2.10. Zhao ve arkadaşlarının monofosfin ligandlarının rolünü göstermek amacıyla yapmış oldukları kontrol çalışmaları^a

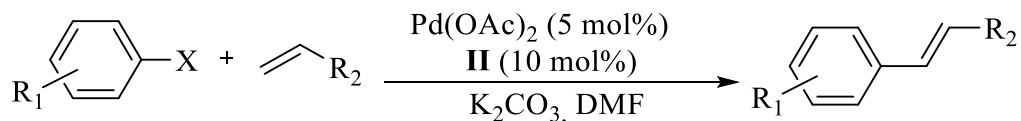


No	Pd tuzu	Ligand	Verim (%)
1	PdCl ₂	R: H	27
2	PdCl ₂	R: <i>i</i> -Pr	80
3	PdCl ₂	R: Ph	48
4	PdCl ₂	R: <i>t</i> -Bu	52
5	PdCl ₂	-	50
6	Pd(OAc) ₂	R: H	40
7	Pd(OAc) ₂	R: <i>i</i> -Pr	86
8	Pd(OAc) ₂	R: Ph	70
9	Pd(OAc) ₂	R: <i>t</i> -Bu	64
10	Pd(OAc) ₂	-	39

^aReaksiyon koşulları: 4-bromoasetofenon (0.2 mmol), metilakrilat (0.3 mmol), K₂CO₃ (0.4 mmol), DMF (1 mL), 110°C, 24 saat.

Yapmış oldukları kontrol denemelerinde ligandlar üzerindeki sübtitüye grupların ürün verimini açık şekilde etkilediği ve H[3,5-*i*-Pr₂dp] (II) ligandının diğer üç liganda göre daha yüksek ürün verimi sağladığı sonucuna varmışlardır. Bu durum üzerine sübtitüentlerin yarattığı sterik engelin ve elektronik etkilerinin etkili olduğu yorumunu yapmışlardır. Dahası, olefin ve aril halojenür türevleri ile gerçekleştirecekleri reaksiyonlar için Pd(OAc)₂ kullandıklarında, PdCl₂ e göre daha yüksek verimler elde etmişlerdir (Çizelge 2.8 sıra 7) . Bu sebeple Heck eşleşme reaksiyonu uygulamalarını H[3,5-*i*-Pr₂dp] (II) ligandını ve Pd(OAc)₂ tuzunu kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Çizelge 2.11).

Çizelge 2.11. Zhao ve arkadaşlarının H[3,5-*i*-Pr₂dp] ve Pd(OAc)₂ kullanarak gerçekleştirdikleri Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları^a



No	R ₁	X	R ₂	Verim (%)
1	4-CHO	Br	COOMe	79
2	4-COCH ₃	Br	COOMe	86
3	H	Br	COOMe	59
4	4-OCH ₃	Br	COOMe	81
5	4-OCH ₃	Br	COOEt	67
6	H	Br	COOBu ^t	70
7	4-CHO	Br	Ph	63
8	4-COCH ₃	Cl	COOMe	86
9	4-CHO	Cl	COOMe	68
10	H	Cl	COOMe	54
11	4-OCH ₃	Cl	COOMe	73

^aReaksiyon koşulları: Aril halojenür (0.2 mmol), olefin (0.3 mmol), Pd(OAc)₂ (5 mol %), H[3,5-*i*-Pr₂dp] (II) (10 mol %), K₂CO₃ (0.4 mmol), DMF (1 mL), 110°C, 24 saat.

Sonuçta aynı şartlar altında in-situ olarak ve sentezlemiş oldukları kompleksler ile yapmış oldukları Heck eşleşme reaksiyonu çalışmalarını karşılaştırmışlardır. Kompleksler ile yaptıkları uygulama reaksiyonlarında aril bromürler için daha yüksek dönüşüm elde etmişlerdir. Ancak aril klorürler ile yaptıkları çalışmalarda in-situ olarak daha yüksek verimlere ulaşmışlardır. Aril klorürler için bu şartlar altında in-situ olarak çalıştıkları alternatif katalitik sistemin daha etkili ve uygun olduğu sonucuna varmışlardır (Zhao ve ark.,2017).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

Sentezler, saflaştırma çalışmaları ve katalizörlerin Heck eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerini belirlemek amacıyla kullanılan kimyasallar ve cihazlar; isimleri, kullanım amaçları ve temin edildikleri firmaları belirtir şekilde aşağıda listelenmiştir.

3.1.1. Çözücüler

Aseton, diklorometan, etanol: Merck'ten temin edilen bu kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ligandların ve metal komplekslerinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Toluen, dimetilformamit, 1,4-dioksan: Aldrich'ten temin edilen bu kimyasallar analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Heck eşleşme reaksiyonları sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Dötero-kloroform, dötero-dimetilsülfoksit: Merck'ten temin edilen bu kimyasallar ligandların ve metal komplekslerinin NMR ölçümleri sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Sentezler ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

Sodyum sülfat (susuz): Merck'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan organik fazların kurutulması amacıyla kullanılmıştır.

Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II): Merck'ten temin edilen bu kimyasal paladyum(II) kompleks bileşiklerinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Bromobenzen, stiren, trietilamin, potasyum karbonat, sodyum karbonat, 4-bromotoluen, 1-bromo-4-nitrobenzen: Aldrich'ten temin edilen bu kimyasallar

analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Heck eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Genel Laboratuvar Ekipmanları

Kontak termometreli ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, IKA marka temin edilmiş olup, sentezler ve uygulama reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Döner buharlaştırıcı, IKA marka temin edilmiş olup, düşük basınçta çözücülerin uzaklaştırılması amacı ile kullanılmıştır.

Cam malzemeler, genel kullanım amaçlı olup sentezler ve uygulama reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo, ISOLAB marka temin edilmiş olup, çözücüler içerisinde çözülmüş halde bulunabilecek gazların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

3.1.4. Spektroskopik ve Kromatografik Cihazlar

Perkin Elmer Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometre FT-IR Spectrometer Frontier ATR, sentezlenen bileşiklerin infrared spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.

GC/MS Agilent 7890A GC Sistem 5975C MSD ve Shimadzu marka 2010 Plus GC sistemi, Heck eşleşme reaksiyonlarında ürün dönüşümlerini belirlemek amacı ile kullanılmıştır.

Bruker Ultrashield Plus Biospin Avance III 400 MHz NaNoBay FT-NMR, sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumlarını almak için kullanılmıştır.

Mettler Toledo MP90, katı olarak elde edilen bileşiklerin erime noktalarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Waters (Milford, MA, USA) Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS), sentezlenen ligand ve komplekslerin hassas kütle spektrumlarını almak için kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Çalışma, 5 ana başlık altında toplanabilir.

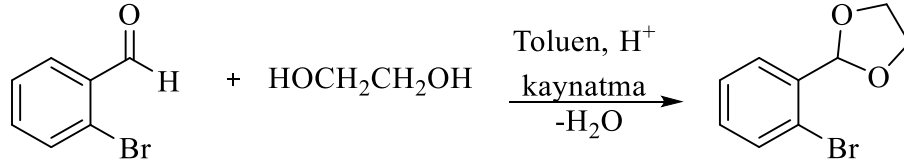
1. Ligandların ve metal komplekslerinin sentezlenmesi için gerekli çıkış maddelerinin sentezi
2. Ligandların ve paladyum(II) komplekslerinin sentezi
3. Paladyum(II) komplekslerin ScCO₂ içerisinde çözünürlüklerinin incelenmesi
4. Komplekslerin ScCO₂ çözücü ortamındaki Heck eşleşme reaksiyonlarında katalitik olarak incelenmesi
5. Komplekslerin organik çözücü ortamındaki Heck eşleşme reaksiyonlarında katalitik olarak incelenmesi

3.2.1. Ligandların Ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi İçin Gerekli Çıkış Maddelerinin Sentezi

3.2.1.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan Sentezi

1 ve 2 kodlu çıkış maddelerinin sentezi için gerekli olan 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan bileşiği Hoots vd. literatürüne göre sentezlenmiştir (Hoots vd. 1982).

2-bromobenzaldehit (25.0 g, 0.131 mol), etilen glikol (12.5 g, 0.201 mol) ve p-toluensülfonik asit monohidrat (0.11 g, 0.58 mmol) 500 mL'lik bir balon içerisine alınarak 150 mL susuz toluende çözüldü. Balon üzerine reaksiyon sırasında açığa çıkan suyu ortamdaki ayırabilmek için Dean Stark tuzağı bağlanarak reaksiyon karışımını geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı ve 24 saatlik sürenin sonunda 2-bromobenzaldehitin tamamen tükendiği gözlenerek reaksiyon sonlandırıldı. Ham ürün oda sıcaklığına soğutularak sırasıyla 50'şer mL NaHCO₃ ve NaCl doygun çözeltileri ile ayrı ayrı yıkandı, organik faz ayrılarak K₂CO₃ ile kurutuldu ve çözücü tamamen uçuruldu.



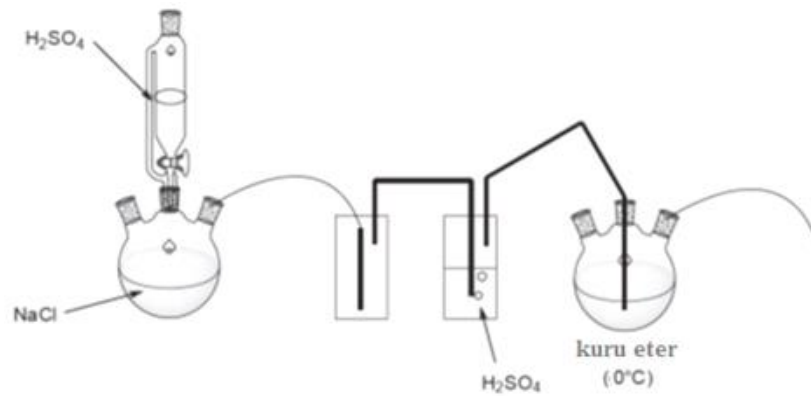
Şekil 3.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan sentez reaksiyonu

Geride kalan sarı yağimsı madde 20 mmHg basınç altında ($\sim 150^{\circ}\text{C}$) destile edildi ve renksiz yağimsı ürün (27.26 g, % 93) elde edildi.

^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.63 (dd, $J=7.7, 1.8$ Hz, Ar-H, 1H), 7.58 (dd, $J=8.0, 1.1$ Hz, Ar-H, 1H), 7.35 (td, $J=7.5, 0.9$ Hz, Ar-H, 1H), 7.25-7.19 (m, Ar-H, 1H), 6.13 (s, Ar-CH, 1H), 4.16-4.01 (m, O-CH₂-CH₂-O, 4H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 136.79 (s, Ar-C), 132.99 (s, Ar-C), 130.65 (s, Ar-C), 127.95 (s, Ar-C), 127.45 (s, Ar), 122.99 (s, Ar-C), 102.65 (s, Ar-CH), 65.48 (s, O-CH₂-CH₂-O).

3.2.1.2. Bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin Sentezi

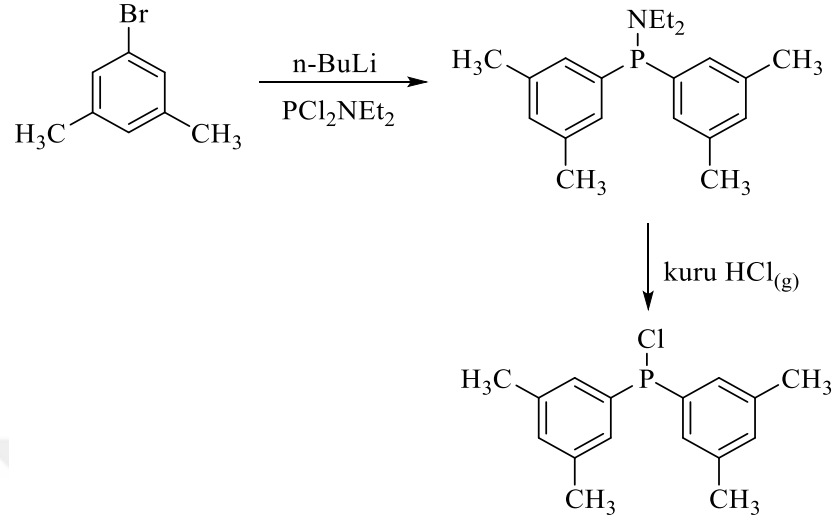
2 kodlu çıkış maddesinin sentezi için gerekli olan bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin bileşiği Müller vd. 2013 ve Schenkel vd. 2004 literatürlerinden faydalanılarak sentezlenmiştir. Bu amaçla ilk olarak bu bileşiğin sentez aşamasında kullanılan kuru HCl gazı elde edilmiştir (Şekil 7).



Şekil 3.2. Dietileter/HCl çözeltisi eldesinde kullanılan düzenek

1000 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisine 3,5-(dimetil)bromobenzen (16.5 mL, 121 mmol) alınarak üzerine 130 mL dietileter ilave edildi ve karışım buz banyosu

üzerinde 0°C'ye soğutuldu. Karışım üzerine bu sıcaklıkta damla damla n-BuLi (75.0 mL, 120 mmol, 1.6 M hekzan içerisinde) ilave edildi ve ilave işlemi bittikten sonra elde edilen açık sarı renkteki çözelti bu sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı.



Şekil 3.3. Bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin sentez reaksiyonu

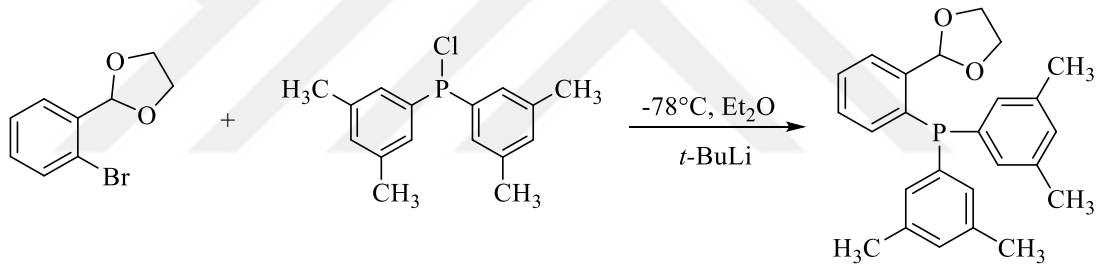
Bu süre sonunda elde edilen açık sarı renkteki süspansiyon üzerine aynı sıcaklıkta dikloro(dietilamino)fosfin (8.4 mL, 58.0 mmol) damla damla ilave edildi. İlave işleminden sonra karışım buz banyosu üzerinde 1 saat daha karıştırıldı (bu süre reaksiyon ortamından alınan numunelerin ³¹P NMR ölçümleri ile belirlendi) ve beyaz renkli katı (LiBr) oluşumu gözlemlendi. Bu süre sonunda aynı sıcaklıkta bir önceki aşamada hazırlanmış olan kuru eter içerisindeki HCl(g) çözeltisi (190.0 mL, 134 mmol, 0.71 M eter içerisinde) karışım üzerine damla damla eklendi. Bu işlemler sonrasında elde edilen açık sarı renkteki süspansiyon (Et₂NHCl'den kaynaklı) celite üzerinden süzülerek çözücü vakum altında uçuruldu ve sarı yağimsı madde elde edildi (15.0 g, %93).

³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 83.97

3.2.1.3. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin Sentezi

2 kodlu çıkış maddesinin sentezi için gerekli olan (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetil)fenil)fosfin bileşiği Ros vd. 2012 literatüründen faydalanılarak sentezlenmiştir.

İki boyunlu bir balon içerisinde alınan 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan (40.0 mmol, 6.0 mL) 200 mL dietileter içerisinde çözülerek karışım -78°C 'ye soğutuldu ve bu sıcaklıkta üzerine *t*-BuLi (47 mL, 80.0 mmol, 1.7 M hekzan içerisinde) kanula yardımı ile damla damla ilave edildi. Karışım bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı ve üzerine bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin (15.0 g, 48.0 mmol) damla damla eklendi. Ekleme işleminden sonra reaksiyon balonu kendi haline bırakılarak oda sıcaklığına ulaşması sağlandı ve 1 gece boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon ortamından alınan numune ile TLC yapıldı (1/10:hekzan/etil asetat) ve 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan'ın tamamen tükendiği gözlemlendi.



Şekil 3.4. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin sentez reaksiyonu

Reaksiyon ham ürünü üzerine 50 mL degaze edilmiş su ilave edildi ve organik faz ayrıldı. Sulu faz iki kez dietileter ile ekstrakte edilerek fazlar birleştirildi, Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Geride kalan sarı yağimsı madde silika jel ile doldurulmuş kolondan 10/1 hekzan/etil asetat karışımı ile yürütüldü. Elde edilen fraksiyonlar birleştirilerek çözücü tamamen uçuruldu ve geride kalan renksiz yağimsı madde pentanda kristallendirildi. Ürün beyaz renkli köpüksü bir madde olarak elde edildi (10.9 g, %70).

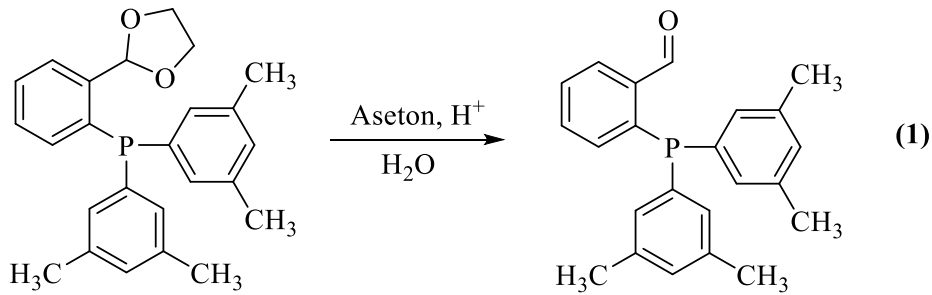
^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.69 (ddd, $J= 7.7, 3.9, 1.1$ Hz, Ar-H, 1H), 7.39 (td, $J= 7.6, 1.0$ Hz, Ar-H, 1H), 7.30-7.23 (m, Ar-H, 1H), 7.03-6.97 (m, Ar-H, 1H), 6.95 (s, Ar-H, 2H), 6.88 (d, $J=8.1$ Hz, Ar-H, 4H), 6.44 (d, $J_{\text{PC}}= 5.0$ Hz, Ar-CH,

1H), 4.14-3.94 (m, O-CH₂-CH₂-O, 4H), 2.25 (s, 12H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 142.01 (d, *J*_{PC}=21.6 Hz), 137.72 (d, *J*_{PC}=7.3 Hz), 136.75 (d, *J*_{PC}=9.9 Hz), 136.46 (d, *J*_{PC}=19.4 Hz), 134.25 (s), 131.46 (d, *J*_{PC}=19.8 Hz), 130.36 (s), 129.12 (d, *J*_{PC}=25.5 Hz), 129.04 (s), 126.24 (d, *J*_{PC}=5.8 Hz), 101.77 (d, *J*_{PC}=24.4 Hz, Ar-CH), 65.39 (s, O-CH₂-CH₂-O), 21.31 (s, CH₃). ³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -16.64 (s).

3.2.1.4. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 Sentezi

L1 kodlu ligandın sentezi için gerekli olan 1 kodlu bu çıkış maddesi Ros vd. 2012 literatüründen faydalanılarak sentezlenmiştir.

(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin (9.0 g, 23.0 mmol) 150 mL aseton içerisinde çözülerek üzerine katalitik miktarda p-toluensülfonikası monohidrat ve H₂O (0.5 mL) ilave edildi. Karışım bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu süre sonunda reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edildi (1/7:etil asetat/hekzan) ve çıkış maddesinin tükendiği gözlenerek reaksiyon sonlandırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan çözücü uçuruldu ve geride kalan sarı yağmsı madde üzerine su ilave edilerek etil asetat ile ekstrakte edildi.



Şekil 3.5. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 sentez reaksiyonu

Organik faz Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uçurulduktan sonra kalan sarı yağmsı madde silikajel ile doldurulmuş kolondan 1/10 etilasetat/hekzan karışımı ile yürütüldü. Elde edilen fraksiyonlar birleştirilerek çözücü uçuruldu ve geride kalan

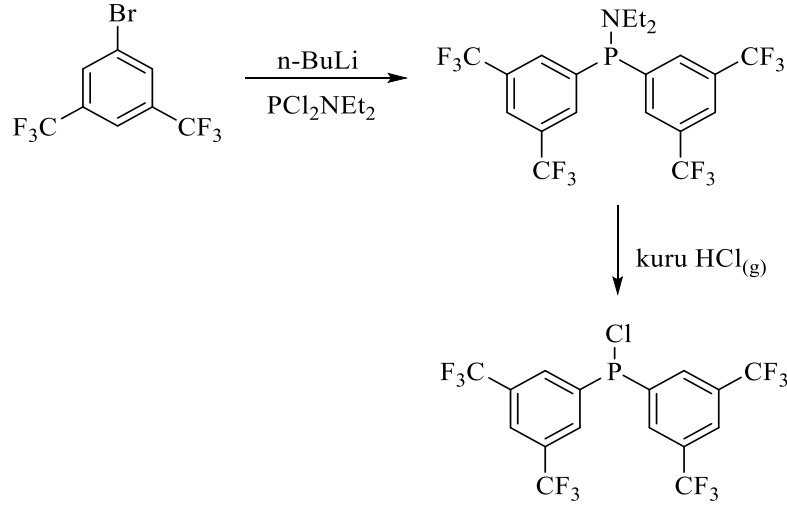
madde metanolde kristallendirilerek ürün sarı renkli katı olarak alındı (^{31}P NMR'a göre %97 saflıkta, 7.2 g, %80). R_f : 0.63 (1/10: etil asetat/hekzan).

FTIR: 1697 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{C=O}}$, aldehit). ^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.55 (d, $J_{\text{PH}} = 5.8\text{ Hz}$, 1H), 8.13-7.73 (m, 1H), 7.50-7.41 (m, 2H), 7.04-6.95 (m, 3H), 6.89 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$, 4H), 2.25 (s, 12H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 191.79 (d, $J_{\text{PC}} = 22.2\text{ Hz}$, CHO), 141.86 (d, $J_{\text{PC}} = 26.2\text{ Hz}$), 138.51 (d, $J_{\text{PC}} = 14.4\text{ Hz}$), 138.13 (d, $J_{\text{PC}} = 7.9\text{ Hz}$), 135.74 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0\text{ Hz}$), 133.93 (s), 133.61 (s), 131.79 (d, $J_{\text{PC}} = 20.6\text{ Hz}$), 130.97 (s), 129.61 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9\text{ Hz}$), 128.68 (s), 21.31 (s, CH_3). ^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -12.79 (s). MS (ESI): m/z 347.2 (MH^+). Erime noktası: 109°C .

3.2.1.5. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin Sentezi

3 kodlu çıkış maddesinin sentezi için gerekli olan bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin bileşiği Müller vd. 2013, Casalnuovo vd. 1994, Narsireddy vd. 2008 ve Schweizer vd. 2007 literatürlerinden faydalanılarak sentezlenmiştir.

250 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisine 3,5-bis(triflorometil)bromobenzen (7.21 mL, 41 mmol) alınarak üzerine 80 mL dietileter ilave edildi ve karışım kuru buz aseton banyosu üzerinde -78°C 'ye soğutuldu. Karışım üzerine bu sıcaklıkta damla damla n-BuLi (25 mL, 40 mmol, 1.6 M hekzan içerisinde) ilave edildi ve ilave işlemi bittikten sonra elde edilen açık pembe renkteki süspansiyon kendi haline bırakılarak sıcaklık 0°C 'ye ulaşana dek karıştırıldı. Ardından sıcaklık -50°C 'ye düşürülerek bu sıcaklıkta karışım üzerine dikloro(dietilamino) fosfin (2.9 mL, 19.5 mmol) tek seferde eklendi. İlave işleminden sonra karışım buz banyosu üzerinde 4 saat daha karıştırıldı (Bu süre reaksiyon ortamından alınan numunelerin ^{31}P NMR ölçümleri ile belirlendi) ve beyaz renkli katı (LiBr) oluşumu gözlemlendi.



Şekil 3.6. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin sentez reaksiyonu

Bu süre sonunda aynı sıcaklıkta daha önceki aşamada hazırlanmış olan kuru eter içerisindeki HCl(g) çözeltisi (55.0 mL, 39 mmol, 0.71 M eter içerisinde) karışım üzerine damla damla eklendi. Bu işlemler sonrasında elde edilen açık sarı renkteki süspansiyon (Et₂NHCl'den kaynaklı) süzülerek HCl(g)'in fazlasının uçurulması amacıyla yarım saat süre degaze edildi ve çözücü vakum altında uçuruldu. Geride kalan sarı yağmsı madde 0.5 mmHg basınç altında 115-120°C'de destile edilerek renksiz yağmsı ürün şeklinde saflaştırıldı ve bir sonraki aşamada elde edilen ürün olduğu gibi kullanıldı (³¹P NMR'a göre %97 salıkta, 8.64 g, %90).

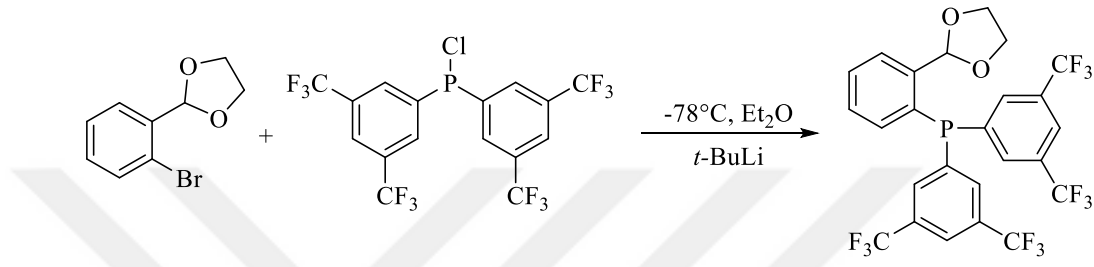
³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 70.71 (s). ¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.93 (d, *J*=7.1 Hz, 4H), 7.86 (s, 2H).

3.2.1.6. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin Sentezi

2 kodlu çıkış maddesinin sentezi için gerekli olan (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiği Ros vd. 2012 literatüründen faydalanılarak sentezlenmiştir.

İki boyunlu bir balon içerisinde alınan 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan (21.2 mmol, 3.28 mL) 150 mL dietileter içerisinde çözülerek karışım -78°C'ye soğutuldu ve bu

sıcaklıkta üzerine *t*-BuLi (25 mL, 42.5 mmol, 1.7 M hekzan içerisinde) kanula yardımı ile damla damla ilave edildi. Karışım bu sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı ve üzerine bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin (12.54 g, 25.5 mmol) damla damla eklendi. Ekleme işleminden sonra reaksiyon balonu kendi haline bırakılarak oda sıcaklığına ulaşması sağlandı ve bu sıcaklıkta 1 gece boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon ortamından alınan numune ile TLC yapıldı (1/10:hekzan/etil asetat) ve 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan'ın tamamen tükendiği gözlemlendi.



Şekil 3.7. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin sentez reaksiyonu

Reaksiyon ham ürünü üzerine 50 mL su ilave edildi ve organik faz ayrıldı. Sulu faz iki kez dietileter ile ekstrakte edilerek fazlar birleştirildi Na₂SO₄ ile kurutuldu ve çözücü uçuruldu. Sarı yağmsı ham ürün silika jel ile doldurulmuş kolondan 10/1 hekzan/etil asetat karışımı ile yürütüldü. Elde edilen fraksiyonlar birleştirilerek çözücü uçuruldu ve geride kalan renksiz yağmsı madde pentanda kristallendirildi. Ürün beyaz renkli katı olarak elde edildi (³¹P NMR'a göre %98 saflıkta, 9.0 g, %70). R_f: 0.463 (1/10: etil asetat/hekzan).

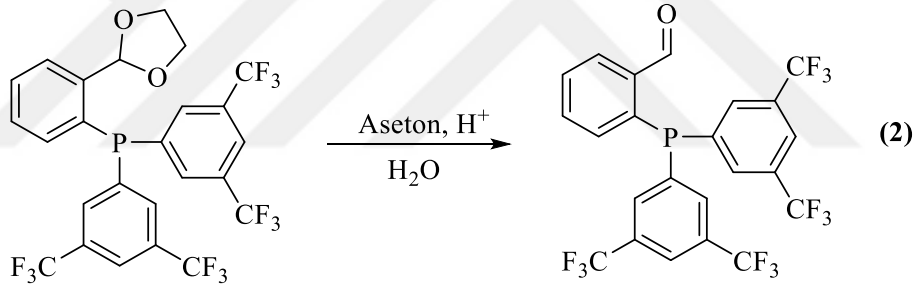
¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.88 (s, Ar-H, 2H), 7.75 (ddd, *J*=7.7, 4.5, 1.1 Hz, Ar-H, 1H), 7.68 (d, *J*=6.4 Hz, Ar-H, 4H), 7.52 (td, *J*=7.6, 1.1 Hz, Ar-H, 1H), 7.38 (td, *J*=7.6, 1.3 Hz, Ar-H, 1H), 6.95 (ddd, *J*=7.6, 4.7, 1.0 Hz, Ar-H, 1H), 6.36 (d, *J*_{PH}=3.9 Hz, Ar-CH, 1H), 4.08-3.95 (m, OCH₂CH₂O, 4H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 143.33 (d, *J*_{PC}=23.9 Hz), 140.12 (d, *J*_{PC}=17.7 Hz), 134.11 (d, *J*_{PC}=2.0 Hz), 133.16 (d, *J*_{PC}=20.4 Hz), 132.19 (d, *J*_{PC}=6.1 Hz), 131.92-131.73 (m), 130.74 (s), 130.15 (s), 127.44 (d, *J*_{PC}=7.2 Hz), 123.02 (q, *J*=273.1 Hz), 123.13-122.89 (m), 102.34 (d, *J*_{PC}=18.3 Hz), 65.24 (s). ³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ

(ppm) -13.30 (s). ^{19}F NMR (376.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -63.08 (s). Erime noktası: 97-98°C.

3.2.1.7. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 Sentezi

L2 kodlu ligandın sentezi için gerekli olan 2 kodlu bu çıkış maddesi Ros vd. 2012 literatüründen faydalanılarak sentezlenmiştir.

(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin (9.0 g, 14.8 mmol) 60 mL aseton içerisinde çözülerek üzerine katalitik miktarda p-toluensülfonik asit monohidrat ve H_2O (0.5 mL) ilave edildi. Karışım bir gece boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı ve bu süre sonunda reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edildi (1/7:etil asetat/hekzan) ve çıkış maddesinin tükendiği gözlenerek reaksiyon sonlandırıldı.



Şekil 3.8. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 sentez reaksiyonu

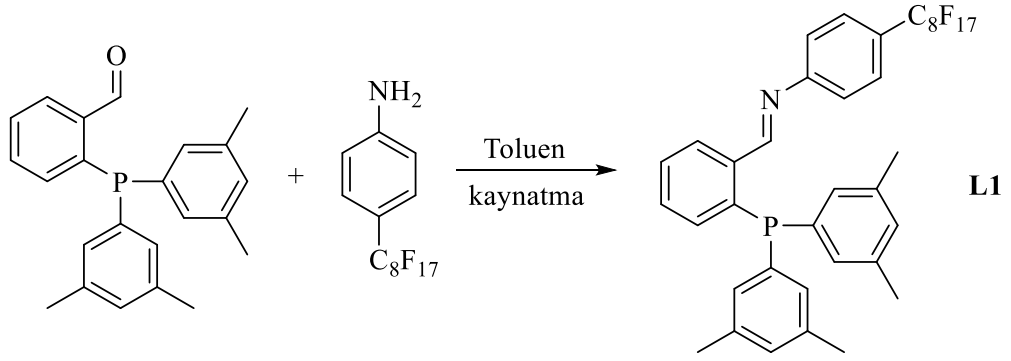
Oda sıcaklığına soğutulan karışımdan çözücü uçuruldu ve geride kalan madde üzerine su ilave edilerek dietil eter ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücü uçurulduktan sonra kalan ham ürün silikajel ile doldurulmuş kolondan 1/7 etilasetat/hekzan karışımı ile yürütüldü. Elde edilen fraksiyonlar birleştirilerek çözücü uçuruldu ve geride kalan sarı yağimsı madde metanolde kristallendirilerek ürün açık sarı renkli katı olarak elde edildi (6.65 g, %80). R_f : 0.41 (1/7: etil asetat/hekzan).

FTIR: 1679 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{C=O}}$, aldehit). ^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.12 (d, $J_{\text{PH}}=3.2$ Hz, 1H), 8.06 (ddd, $J=7.5, 3.8, 1.3$ Hz, 1H), 7.92 (s, 2H), 7.71 (t, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=6.5$ Hz, 4H), 7.64-7.58 (m, 1H), 6.86 (dd, $J=7.6, 4.4$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 191.83 (d, $J_{\text{PC}}=3.8$ Hz), 139.52 (d, $J_{\text{PC}}=17.5$ Hz), 138.42 (d, $J_{\text{PC}}=15.3$ Hz), 136.14 (d, $J_{\text{PC}}=28.9$ Hz), 135.42 (d, $J_{\text{PC}}=4.3$ Hz), 134.37 (s), 133.50 (d, $J_{\text{PC}}=19.0$ Hz), 132.28 (dd, $J_{\text{PC}}=33.5, 6.9$ Hz), 130.29 (s), 123.63-123.41 (m), 123.15 (q, $J_{\text{PC}}=273.1$ Hz). ^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -4.01 (s). ^{19}F NMR (376.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -63.01 (s). Erime noktası: 108-109°C.

3.2.2. Ligandların ve Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1. (2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin L1 Sentezi

100 mL'lik Younge's tüpü içerisinde bulunan 40 mL toluen üzerine 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit (1.000 g, 2.88 mmol) ve 4-(heptadekafloorktil)anilin (1.550 g, 2.88 mmol) oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım bir yağ banyosu üzerinde 130°C'de bir gece karıştırıldı ve bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında uçurularak madde kurutuldu ve sarı yağimsı ürün şeklinde elde edildi (2.290 g %95) (Ürün silika da hidroliz olmaktadır ve kristallendirme ile katı olarak ayırlanamamıştır. ^{31}P -NMR sonuçlarına göre yeterince saf olduğu bilindiğinden dolayı da kompleks oluşumunda doğrudan kullanılmıştır).

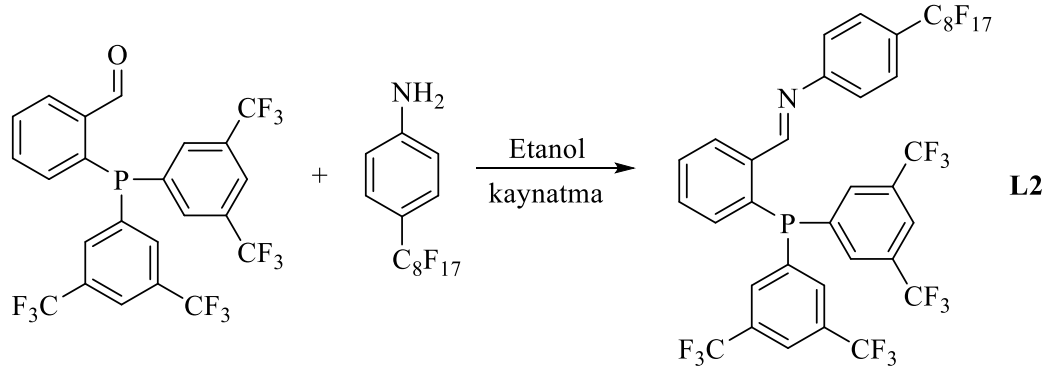


Şekil 3.9. (2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin
L1 sentez reaksiyonu

FTIR: 1602 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$, imin). $^1\text{H NMR}$ (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.97 (d, $J=5.5\text{ Hz}$, 1H), 8.13 (ddd, $J=7.7, 3.8, 1.2\text{ Hz}$, 1H), 7.41 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.37 (t, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.30 (td, $J=7.5, 1.3\text{ Hz}$, 1H), 6.92 (s, 2H), 6.88-6.82 (m, 6H), 6.61 (d, $J=8.6\text{ Hz}$, 1H), 2.18 (s, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 161.03 (d, $J=23.4\text{ Hz}$), 155.32 (s), 139.94 (d, $J=20.6\text{ Hz}$), 138.60 (d, $J=16.4\text{ Hz}$), 138.18 (d, $J=7.6\text{ Hz}$), 135.78 (d, $J=8.7\text{ Hz}$), 133.60 (s), 131.88 (d, $J=20.3\text{ Hz}$), 131.36 (s), 130.89 (s), 128.82 (s), 128.24 (m), 127.81 (m), 125.75 (t, $J=24.5\text{ Hz}$), 121.04 (s), 114.18 (s), 21.27 (s). $^{31}\text{P NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -13.59 (s). $^{19}\text{F NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -80.94 (yarılma net olarak gözlenememiştir, 3F, CF_3), -110.19 (t, $J_{\text{FF}}=14.3\text{ Hz}$, 2F, $\alpha\text{-CF}_2$), -121.30 (m, 2F, $\beta\text{-CF}_2$), -121.92 (m, 6F, $3\times\text{CF}_2$), -122.79 (m, 2F, CF_2), -126.22 (m, 2F, CF_2). MS (ESI): m/z 840.1688 (MH^+).

3.2.2.2. (2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin L2 Sentezi

2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit (0.700 g, 1.24 mmol) 30 mL etanol içerisinde çözülerek üzerine oda sıcaklığında 4-(heptadekaflorooktil)anilin (0.667 g, 1.24 mmol) katı olarak ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında bir gece kaynatılarak reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon ortamından çözücü uçurulmadan -20°C 'ye soğutulan karışımdan açık sarı renkteki ürün katı olarak elde edildi (1.816 g, %92) (ürün silika da hidroliz olmaktadır).



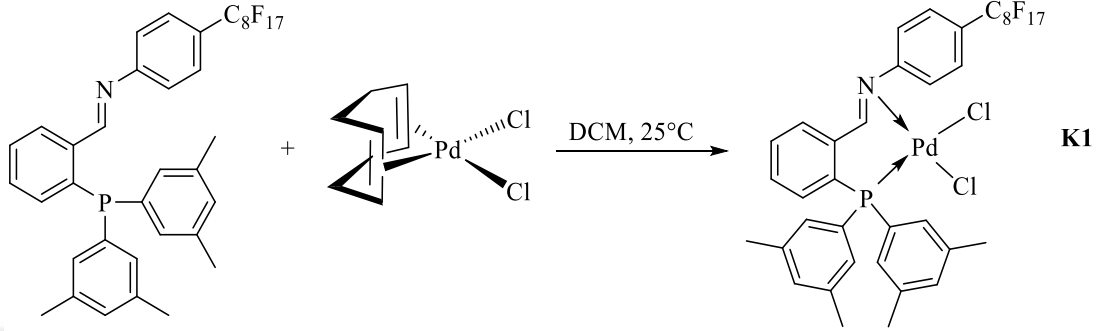
Şekil 3.10. (2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil) anilin L2 sentez reaksiyonu

FTIR: 1627 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{C=N}}$, imin). ^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.57 (d, $J=3.1\text{ Hz}$, 1H), 7.86 (dd, $J=7.6, 4.0\text{ Hz}$, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.62 (d, $J=6.4\text{ Hz}$, 4H), 7.56 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.44-7.37 (m, 2H), 7.36 (d, $J=3.2\text{ Hz}$, 1H), 6.96 (d, $J=7.4\text{ Hz}$, 1H), 6.80 (dd, $J=7.7, 4.3\text{ Hz}$, 1H), 6.74 (s, 1H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 159.22 (d, $J_{\text{PC}}=2.3\text{ Hz}$), 149.74 (s), 141.13 (d, $J_{\text{PC}}=16.6\text{ Hz}$), 138.60 (d, $J_{\text{PC}}=15.2\text{ Hz}$), 134.33 (s), 133.54 (s), 133.33 (d, $J_{\text{PC}}=3.6\text{ Hz}$), 132.28 (d, $J_{\text{PC}}=6.7\text{ Hz}$), 131.94 (d, $J_{\text{PC}}=6.7\text{ Hz}$), 131.70 (s), 130.07 (s), 129.67 (s), 124.78 (t, $J_{\text{FC}}=6.7\text{ Hz}$), 123.30 (s), 123.01 (q, $J_{\text{FC}}=273.1\text{ Hz}$), 123.01 (m), 119.44 (t, $J=6.5\text{ Hz}$). ^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -6.49 (s). ^{19}F NMR (376.5 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -63.11 (s, Ar- CF_3), -80.78 (t, $J_{\text{FF}}=9.9\text{ Hz}$, 3F, CF_3), -110.90 (t, $J_{\text{FF}}=14.0\text{ Hz}$, 2F, $\alpha\text{-CF}_2$), -121.39 (m, 2F, $\beta\text{-CF}_2$), -121.90 (m, 6F, $3\times\text{CF}_2$), -122.73 (m, 2F, CF_2), -126.10 (m, 2F, CF_2). Erime noktası: 87.0°C . MS (ESI): m/z 1056.0557 (MH^+).

3.2.2.3. Dikloro{(2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-3-heptadekaflorooktil)anilin}-paladyum(II) K1 Sentezi

10 mL diklorometan içerisinde çözölen 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin L1 (1.200 g, 1.43 mmol) $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ 'nin (0.411 g, 1.43 mmol) 10 mL diklorometan içerisindeki çözöltisi üzerine yavaşça ilave edildi ve karışım oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldı. Reaksiyon takibi TLC ile ligandın tüketmesi izlenerek yapıldı ve bu süre sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Daha sonra karışımından çözöcü uçuruldu ve vakum altında kurutuldu. Geride kalan madde

CH₂Cl₂/dieterler karışımında kristallendirildi ve elde edilen sarı renkli katılar süzülerek dikloro{(2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin}-paladyum(II) K1 elde edildi (1.364 g, % 94) (Koprowski vd., 2002, Yılmaz vd., 2014).



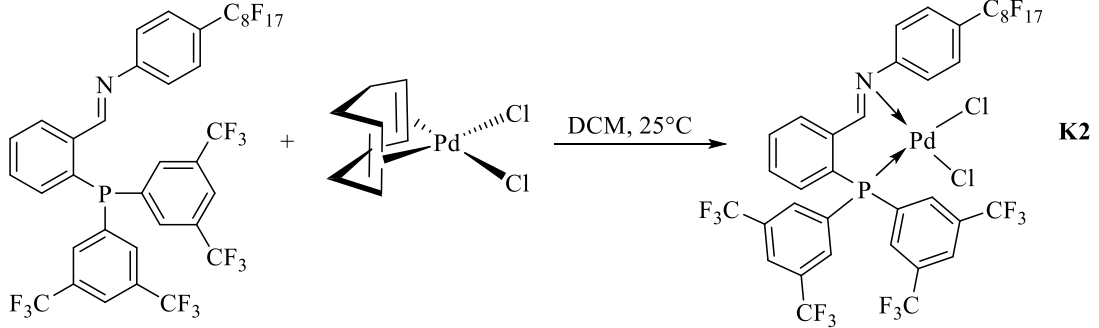
Şekil 3.11. Dikloro{(2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-3-heptadekafloorktil)anilin}-paladyum(II) K1 sentez reaksiyonu

FTIR: 1577 cm⁻¹ (U_{C=N}, imin). ¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8.36 (s, CH=N, 1H), 8.09 (dd, *J*=7.1, 3.9 Hz, 1H), 7.79 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.66 (d, *J*=8.0 Hz, 3H), 7.52 (t, *J*=7.6 Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.17 (d, *J*=13.5 Hz, 4H), 6.31 (s, 1H), 2.34 (s, CH₃, 12H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 166.61 (d, *J*_{PC}=8.0 Hz), 154.40 (s), 138.83 (d, *J*_{PC}=12.8 Hz), 137.57 (d, *J*_{PC}=8.5 Hz), 136.43 (d, *J*_{PC}=14.3 Hz), 134.46 (s), 133.89 (d, *J*_{PC}=3.0 Hz), 133.04 (s), 131.86 (d, *J*_{PC}=11.3 Hz), 127.39 (t, *J*_{FC}=6.2 Hz), 124.91 (s), 124.32 (s), 124.09 (s), 116.87 (s), 21.30 (s). ³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 31.47 (s). ¹⁹F NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 80.72 (t, *J*_{FF}=8.9 Hz, 3F, CF₃), -110.63 (t, *J*_{FF}=12.3 Hz, 2F, α-CF₂), -121.17 (m, 2F, β-CF₂), -121.46 (m, 6F, 2xCF₂), -121.92 (m, 2F, CF₂), -122.65 (m, 2F, CF₂), 126.12 (m, 2F, CF₂). Erime noktası: 193°C (Bozunma). MS (ESI): m/z 1015.0021 (MH⁺).

3.2.2.4. Dikloro{(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil) anilin}-paladyum(II) K2 Sentezi

2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin L2 (0.920 g, 0.86 mmol) ve dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) (0.246 g, 0.86

mmol) ile K1 için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek dikloro{(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin}-paladyum(II) K2 sarı renkli katı şeklinde elde edildi (0.859 g, % 93).



Şekil 3.12. Dikloro{(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil) anilin}-paladyum(II) K2 Sentezi

FTIR: 1618 cm^{-1} ($\text{U}_{\text{C}=\text{N}}$, imin). ^1H NMR (400.2 MHz, aseton- d_6): δ (ppm) 8.90 (s, ArH, 1H), 8.48 (s, ArH, 2H), 8.45 (s, ArH, 4H), 8.40 (dd, $J=6.7, 4.9\text{ Hz}$, ArH, 1H), 8.13-8.06 (m, ArH, 1H), 7.96 (tt, $J=7.6, 1.2\text{ Hz}$, ArH, 1H), 7.82 (dd, $J=10.7, 7.7\text{ Hz}$, ArH, 1H), 7.77-7.72 (m, ArH, 1H), 7.71-7.59 (m, ArH, 3H). ^{13}C NMR (100.6 MHz, aseton- d_6): δ (ppm) 170.49 (d, $J_{\text{PC}}=9.4\text{ Hz}$), 154.10 (s), 140.00 (d, $J_{\text{PC}}=9.3\text{ Hz}$), 138.19 (d, $J_{\text{PC}}=17.9\text{ Hz}$), 136.43 (d, $J_{\text{PC}}=7.6\text{ Hz}$), 136.16 (s), 135.50 (m), 135.32 (d, $J_{\text{PC}}=2.4\text{ Hz}$), 132.86 (qd, $J_{\text{PC}}=34.0, 12.2\text{ Hz}$), 131.38 (s), 130.79 (s), 130.01 (s), 128.98 (s), 127.61-127.31 (m), 126.66 (t, $J_{\text{FC}}=6.6\text{ Hz}$), 123.84 (q, $J_{\text{FC}}=273.0\text{ Hz}$), 123.14 (t, $J_{\text{FC}}=6.7\text{ Hz}$), 119.53 (s), 119.05 (s). ^{31}P NMR (162.0 MHz, aseton- d_6): δ (ppm) 29.41 (s). ^{19}F NMR (376.5 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) -63.04 (s, Ar- CF_3), -81.17 (t, $J_{\text{FF}}=9.7\text{ Hz}$, 3F, CF_3), -110.38 (t, $J_{\text{FF}}=13.8\text{ Hz}$, 2F, $\alpha\text{-CF}_2$), -121.25 (m, 2F, $\beta\text{-CF}_2$), -121.90 (m, 6F, 3x CF_2), -122.75 (m, 2F, CF_2), -126.22 (m, 2F, CF_2). Erime noktası: 147°C . MS (ESI): m/z 1230.8890 (MH^+).

3.3. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO_2 İçerisinde Çözünürlüklerinin İncelenmesi

Karbondioksit $31,3^\circ\text{C}$ kritik sıcaklık ve 1072 psi (72,9 atm) kritik basınç değerine sahip olup bu sıcaklık ve basınç değerlerinden sonra süperkritik hale geçmekte ve

beraberinde sıvılar gibi çözme ve gazlar gibi difüzyon özelliğine sahip olmaktadır. Bu nedenle, çözünürlük testleri ve uygulama reaksiyonları bu sıcaklık ve basınç değerlerinin üzerindeki şartlarda (1100-3000 psi (74.8-204 atm), 80, 100 ve 120°C sıcaklıklarda) kalitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Tipik bir çözünürlük testi için kompleks bileşikten 50 mg örnek alınmış (uygulama reaksiyonları sırasında S/C oranı en fazla 100/1 alındığında dahi tek bir deneme için en fazla 12.5 mg katalizör gereklidir, bu yüzden çözünürlük denemeleri sırasında kullanılacak olan miktarın aşırısı alınmıştır) ve 50 mL'lik safir pencereci reaktör içerisine aktarılmıştır. Ardından şırınga tipi pompa yardımı ile reaktör içerisine 1100 psi (~75 atm) basınçta CO₂ gönderilmiş ve reaktör manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılırken kontrollü bir şekilde ısıtılmıştır. Reaktör iç sıcaklığı 60°C üzerine çıktığında çözünme başladığı gözlenmiş ve sonrasında sıcaklık ve basınç kademeli olarak artırılarak kompleks bileşiğin tamamen çözündüğü koşullar not edilmiştir. K1 ve K2 kompleks bileşikleri için yukarıda anlatıldığı şekli ile çözünürlük testi yapılmış ve her iki kompleksin de 60°C sıcaklıkta ve yaklaşık 1600 psi (108.8 atm) basınçta çözülmeye başladığı ve 80°C sıcaklık 1800 psi (122.5 atm) basınçta tamamen çözündüğü gözlenmiştir.

3.4. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO₂ Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

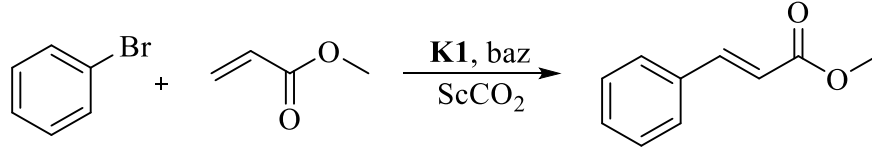
ScCO₂ içerisinde gerçekleştirilen tipik bir Heck eşleşme reaksiyonu için prosedür;

50 mL'lik paslanmaz çelik bir reaktör içerisine; aril halojenür (0.25 mmol), olefin (0.3 mmol), baz (0.3 mmol) ve katalizör (0.00125 mmol) eklenerek reaktör kapatılır. İçerisine bir miktar CO₂ gönderilerek birkaç kez flaş yapılır. Sonra reaktör içerisine tüp basıncı kadar CO₂ gönderilir ve şırınga tipi pompa yardımı ile CO₂ basıncı yaklaşık 900 psi (61.2 atm) olana dek bu işleme devam edilir. Ardından reaktör sıcaklığı istenilen sıcaklığa çıkarılır ve pompa yardımı ile istenilen basınca ayarlanır. Reaksiyon ortamından belirli aralıklar ile numune alınır, alınan numuneler silikajel kolondon geçirilerek analize hazır hale getirilir. Numunelerin kromatografik (GC veya GCMS) analizleri ile hem reaksiyon süreleri hem de komplekslerin katalitik etkinlikleri belirlenir.

Analizler sırasında kullanılan HP 5 MS kolon ile uygulanan GCMS metodu şu şekildedir. Metot: Fırın sıcaklığı: 80°C (2 dk, izotermal), 10°C/dk 200°C (2 dk, izotermal), 20°C/dk ile 300°C (5 dk, izotermal). Enjeksiyon bloğu: 250°C, dedektör sıcaklığı: 300°C. Taşıyıcı gaz: He (1.5 mL/dk). Split oranı 1/10 (Metot adı: Heck). İç standart olarak dodekan kullanılmış ve cihaz çıktıları ekler kısmında sıra numaralarına karşılık gelecek şekilde verilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenmiş olan Pd(II) komplekslerinin çözücü olarak ScCO₂ in kullanıldığı Heck eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerinin belirlenmesi için ilk olarak brombenzen ve metil akrilat arasındaki reaksiyon model olarak seçilmiş ve en uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla da farklı bazların (Et₃N, NaOH, DIPEA, K₂CO₃, ^tBuONa ve Na₂CO₃) reaksiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar; 80 ve 100 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta, 100/1 ve 200/1 S/C oranlarında (K1 kodlu katalizör ile) ve Bu₄NBr iyonik sıvısı (PTC; faz transfer katalizörü) varlığında da tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1' de verilerek, bulgular ve tartışma kısmında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Çizelge 3.1. ScCO₂ çözücü ortamında brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi^a



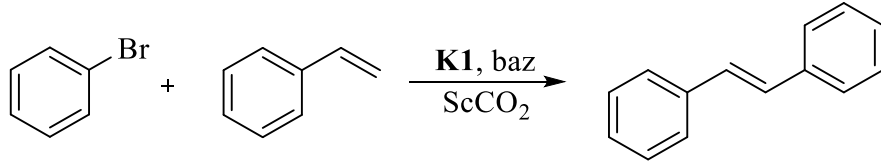
No	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre ^c (saat)	PTC	S/C	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b
1	Et ₃ N	80	18	-	200	-	-
2	DIPEA	80	18	-	200	-	-
3	K ₂ CO ₃	80	18	-	200	-	-
4	Et ₃ N	80	18	+	200	-	-
5	DIPEA	80	18	+	200	4	2
6	K ₂ CO ₃	80	18	+	200	5	-
7	Na ₂ CO ₃	80	4	+	200	-	-
8	Na ₂ CO ₃	80	8	+	100	-	-
9	Na ₂ CO ₃	100	15	+	100	-	-
10	^t BuONa	100	7	+	100	-	-
11	NaOH	100	15	+	100	-	-
12	Et ₃ N	100	4	+	100	9	8
13	DIPEA	100	6	+	100	13	12
14	K ₂ CO ₃	100	15	+	100	-	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (0.3 mmol), katalizör K1, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr, 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir.

^cVerilen süreler dönüşümün artık artmadığı en düşük sürelerdir.

Çizelge 3.1’de sonuçları verilen optimizasyon çalışmalarına ek olarak aynı reaksiyonlar brombenzen ve olefin olarak stirenin kullanıldığı şartlarda tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’ de verilerek, bulgular ve tartışma kısmında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Çizelge 3.2. ScCO₂ çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi^a

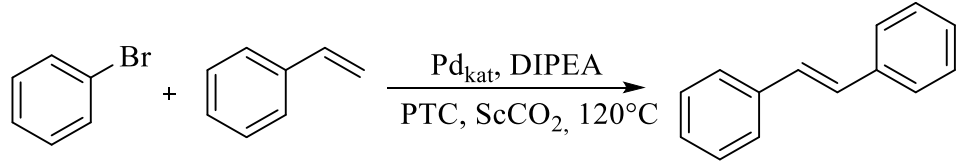


No	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre ^c (saat)	PTC	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b
15	Et ₃ N	80	5	-	-	-
16	DIPEA	80	15	-	-	-
17	K ₂ CO ₃	80	6	-	-	-
18	Et ₃ N	80	15	+	2	-
19	K ₂ CO ₃	80	7	+	-	-
20	DIPEA	80	15	+	-	-
21	Na ₂ CO ₃	80	16	+	-	-
22	^t BuONa	80	7	+	2	-
23	Et ₃ N	100	16	+	4	4
24	DIPEA	100	7	+	27 (50) ^{d,e}	26 (46) ^{d,e}
25	K ₂ CO ₃	100	15	+	5	4
26	Na ₂ CO ₃	100	7	+	-	-
27	^t BuONa	100	14	+	5	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), stiren (0.3 mmol), baz (0.3 mmol), katalizör K1, S/C:100, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr, 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cVerilen süreler dönüşümün artık artmadığı en düşük sürelerdir. ^dSıcaklık 120°C. ^eCO₂ basıncı:2500 psi.

Çizelge 3.1. ve 3.2.'de verilen sonuçlar incelendiğinde; Bu₄NBr iyonik sıvısı varlığında en etkin bazın DIPEA olduğu görülmektedir. Ayrıca en yüksek dönüşümün alındığı sıcaklık 120°C ve CO₂ basıncının ise 2000 psi olduğu belirlenmiştir. ScCO₂ içerisinde gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonları için uygun koşulların belirlenmesinden sonra, bu koşullar altında; tez kapsamında sentezlenen diğer paladyum(II) kompleksinin de katalitik etkinliği brombenzen ve stiren arasındaki gerçekleştirilen reaksiyonda incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 3.3.' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a

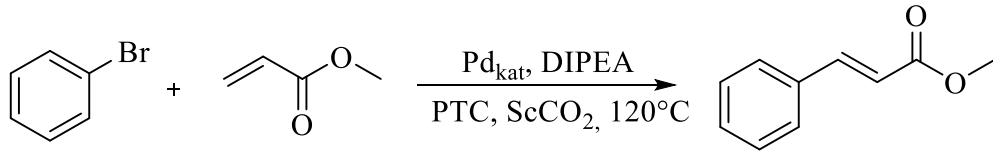


No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^d
24 ^(120°C)	K1	7	50	46	92
28	K2	7	34 ^c	32 ^c	94

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), stiren (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cReaksiyon 24 saat süre ile incelenmiş ve ürün dönüşümlerinin artmadığı gözlenmiştir. ^dSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Bir sonraki aşamada optimum şartlar altında brombenzen ve metil akrilat arasındaki reaksiyona K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 3.4' de verilmiştir.

Çizelge 3.4. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a



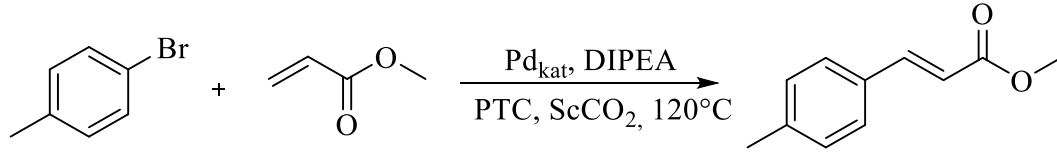
No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^d
29	K1	11	- ^c	- ^c	-
30	K2	14	-	-	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^c100°C' de %12 hedef ürün dönüşümü alınmasına rağmen 120°C' de dönüşüm alınmamıştır ve reaksiyon iki kez tekrarlanmıştır. ^dSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Heck eşleşme reaksiyonu uygulamaları için kompleks bileşiklerin optimum reaksiyon şartları altındaki katalitik etkinlikleri belirlendikten sonra bu kez de; C-Br bağının deaktive ve aktive edildiği sırasıyla 4-bromotoluen ve 1-bromo-4-nitrobenzen substratları ile metil akrilat ve stiren bileşikleri arasındaki reaksiyonda

katalizör etkinlikleri araştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’ de verilmiştir.

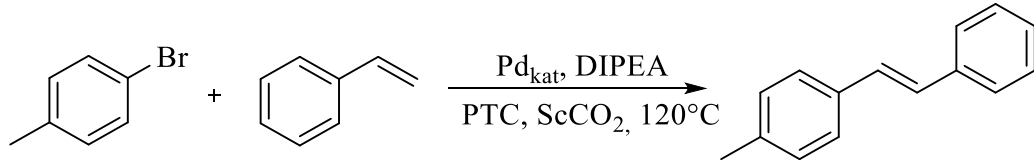
Çizelge 3.5. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 4-bromotoluen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a



No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
31	K1	24	-	-	-
32	K2	24	-	-	-

^aReaksiyon koşulları: 4-bromotoluen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg).
^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

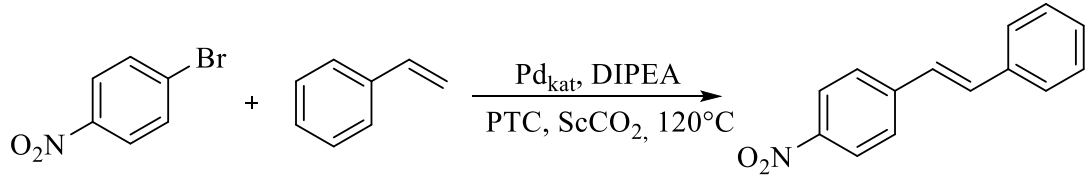
Çizelge 3.6. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 4-bromotoluen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a



No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
33	K1	24	-	-	-
34	K2	24	-	-	-

^aReaksiyon koşulları: 4-bromotoluen (0.25 mmol), stiren (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Çizelge 3.7. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 1-brom-4-nitrobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a



No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
35	K1	4	64	60	94
36	K2	4	53	51	96

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Çizelge 3.8. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen 1-brom-4-nitrobenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörünün etkisi^a



No	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
37	K1	11	29	8	28
38	K2	11	32	26	81

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

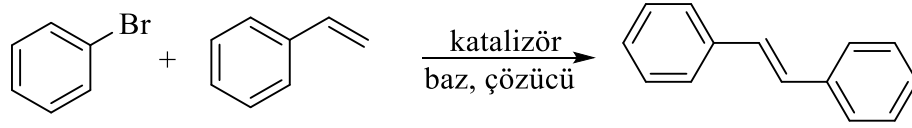
3.5. Paladyum(II) Komplekslerinin Organik Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

Organik çözücü içerisinde gerçekleştirilen tipik bir Heck eşleşme reaksiyonu için prosedür;

Bir tüp içerisine 1.0 mmol arilhalojenür, 1.2 mmol olefin, 1.2 mmol baz, 0.002 mmol katalizör ve 5 mL çözücü eklenerek karışım bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır. Reaksiyon bitiminde karışıma iç standart eklenir ve organik bir özücü (CH_2Cl_2) ile seyreltilir. Alınan numune silika üzerinden geçirilerek analize hazır hale getirilir. Ürün dönüşümleri aril bromüre göre yüzde dönüşüm olacak şekilde gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilerek belirlenir. Analizler sırasında kullanılan GC metodu şu şekildedir; Metod: Fırın sıcaklığı: 80°C (2 dk, izotermal), 10°C/dk 200°C (2 dk, izotermal), 20°C/dk ile 300°C (5 dk, izotermal). Enjeksiyon bloğu: 250°C, dedektör sıcaklığı: 300°C. Taşıyıcı gaz: He (1.5 mL/dk). Split oranı 1/10 (Metot adı: Heck). Restek Rxi-5ms kapiler kolon (%5 difenil/ %95 polisiloksan) kullanılmıştır. İç standart olarak dodekan kullanılmış ve cihaz ıktıları ekler kısmında sıra numaralarına karşılık gelecek şekilde verilmiştir.

Tez kapsamında sentezlenmiş olan Pd(II) komplekslerinin organik çözücü ortamında Heck eşleşme reaksiyonlarındaki etkinliklerinin belirlenmesi için ilk olarak brombenzen ve stiren arasındaki reaksiyon model olarak seçilmiş ve en uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla da farklı bazların (Et_3N , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve DIPEA) ve çözücülerin (1,4-dioksan, DMF ve toluen) reaksiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Organik özücü ortamında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonu test çalışmaları, çözücü olarak ScCO_2 in kullanıldığı reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar dikkate alınarak 120°C de, sübstrat/katalizör oranı 100 olarak (K1 kodlu katalizör ile) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar izelge 3.9' da verilerek, bulgular ve tartışma kısmında ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Çizelge 3.9. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları^a

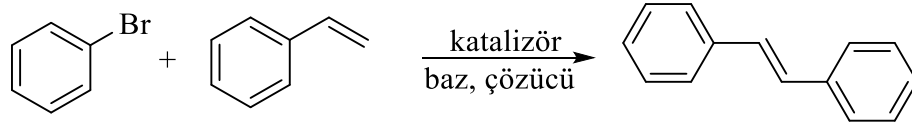


No	Baz	Çözücü	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
39	K ₂ CO ₃	1,4-dioksan	10	5	50
40	K ₂ CO ₃	DMF	9	4	45
41	K ₂ CO ₃	Toluen	-	-	-
42	Na ₂ CO ₃	1,4-dioksan	-	-	-
43	Na ₂ CO ₃	DMF	36	24	67
44	Na ₂ CO ₃	Toluen	-	-	-
45	Et ₃ N	1,4-dioksan	-	-	-
46	Et ₃ N	DMF	13	7	54
47	Et ₃ N	Toluen	-	-	-
48	DIPEA	1,4-dioksan	-	-	-
49	DIPEA	DMF	-	-	-
50	DIPEA	Toluen	-	-	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Çizelge 3.9’ da verilen sonuçlar incelendiğinde; en etkin bazın Na₂CO₃ ve en etkin çözücünün DMF olduğu görülmektedir. Organik çözücü ortamında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesinden sonra, bu koşullar altında; tez kapsamında sentezlenen diğer paladyum(II) kompleksinin de katalitik etkinliği brombenzen ve stiren arasında gerçekleştirilen reaksiyonda incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 3.10’ da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi^a

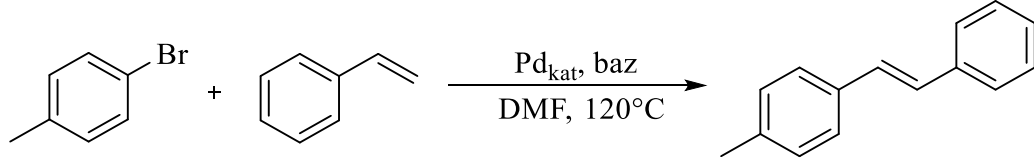


No	Katalizör	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
43	K1	36	24	67
51	K2	41	35	85

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Organik çözücü ortamındaki Heck eşleşme reaksiyonu uygulamaları için kompleks bileşiklerin optimum reaksiyon şartları altındaki katalitik etkinlikleri belirlendikten sonra bu kez de; C-Br bağının deaktive ve aktive edildiği sırasıyla 4-bromotoluen ve 1-bromo-4-nitrobenzen substratları ile stiren arasındaki reaksiyonlarda katalizör etkinlikleri araştırılmıştır. Organik çözücü ortamındaki test reaksiyonundan elde edilen sonuçlar ışığında, en uygun olduğu görülen çözücü (DMF) ile aril bromür türevleri arasındaki uygulama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu reaksiyonlar, organik çözücü ortamı ile ScCO₂ çözücü ortamındaki Heck eşleşme reaksiyonlarının sonuçlarını karşılaştırabilmek amacıyla, baz olarak hem DIPEA hem de Na₂CO₃ kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.11 ve 3.12’ de verilmiştir.

Çizelge 3.11. Organik çözücü ortamında 4-bromotoluen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi^a



No	Katalizör	Baz	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
52	K1	DIPEA	24	4	3	75
53	K1	Na ₂ CO ₃	24	31	29	93
54	K2	DIPEA	24	3	2	67
55	K2	Na ₂ CO ₃	24	28	24	86

^aReaksiyon koşulları: 4-Bromotoluen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Çizelge 3.12. Organik çözücü ortamında 1-brom-4-nitrobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi^a



No	Katalizör	Baz	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
56	K1	DIPEA	24	98	92	94
57	K1	Na ₂ CO ₃	24	91	88	97
58	K2	DIPEA	24	97	93	96
59	K2	Na ₂ CO ₃	24	93	90	97

^aReaksiyon koşulları: 1-Brom-4-nitrobenzen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = 100×Verim (A)/Verim (A+B)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

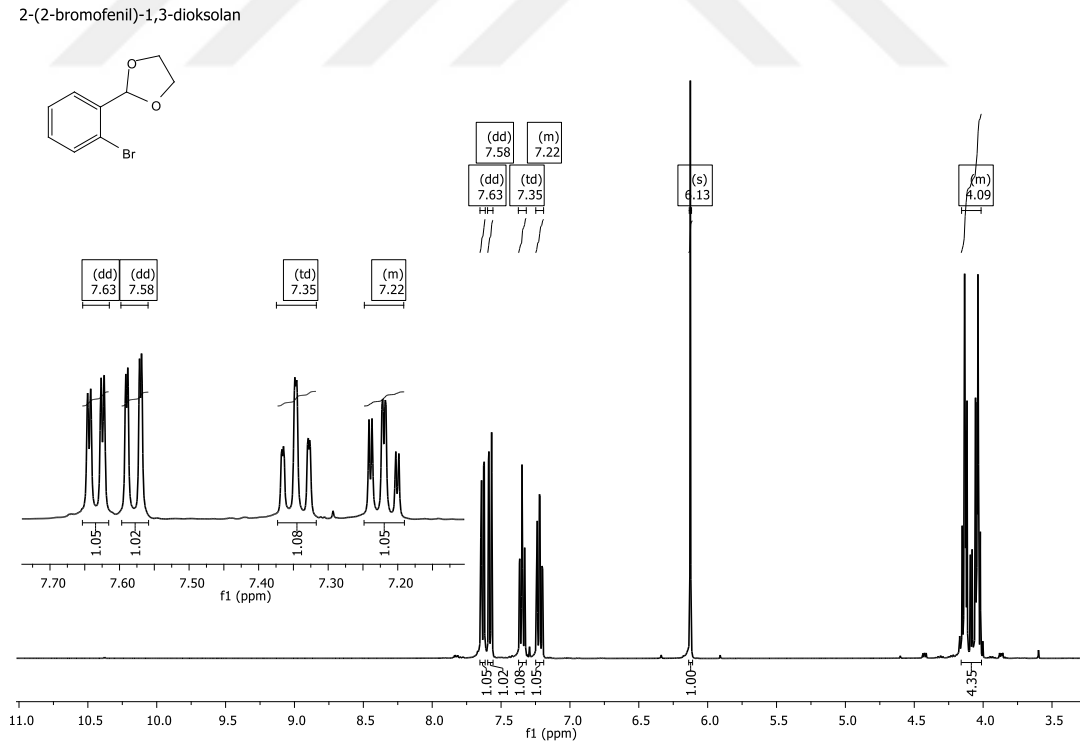
Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen çıkış maddelerinin, ligandların ve kompleks bileşiklerin yapıları FTIR, ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR ve HRMS gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri kapsamında; FTIR ölçümleri incelendiğinde, infrared bölgede; C=N, C=C (aromatik), Ar-H, C=O (aldehit), C-H (aromatik) gibi fonksiyonel grupların absorpladıkları frekans aralıklarına ait pikler yapı tayininde faydalı bilgiler vermiştir. Yine, IR ölçümlerinde; ligandlar ve komplekslerdeki imin (C=N) grubuna ait piklerin absorpsiyon frekanslarındaki kaymalar, ligandların metale koordinasyonu hakkında yararlı bilgiler vermiştir. Bileşiklerin; ¹³C NMR ve ¹H NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar, yarımlama sabitleri ve ¹H NMR spektrumlarındaki pik alanları yapıdaki hidrojenlerin ve karbon atomlarının konumu ve sayıları hakkında önemli bilgiler vermiştir. Ayrıca; ³¹P NMR spektrumunda fosforun kimyasal kayması, oksidasyona uğrayıp uğramadığı, yapıya bağlanıp bağlanmadığı ve ligandın metale koordine olup olmadığı hakkında, ¹⁹F NMR spektrumları ise; ligandların ve Pd(II) kompleks bileşiklerin yapısındaki -CF₃ ve/veya -C₈F₁₇ gruplarının varlığını kanıtlamak amacı ile faydalı bilgiler vermiştir. Bunlara ek olarak HRMS analizleri ile tamamı orijinal yapıdaki ligandların ve metal komplekslerinin hassas kütle tayinleri yapılmıştır.

Karakterizasyon işlemlerinden sonraki uygulama çalışmalarında, ürün dönüşümlerini belirlemek amacı ile gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Buradan alınan veriler ışığında sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş kompleks bileşiklerin, Heck eşleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiş ve aril halojenürler ile ürünler arasındaki pik alanlarının oranından yola çıkarak yapılan hesaplamalarla da ürün dönüşüm yüzdeleri belirlenmiştir. Aşağıda yapı karakterizasyonları ve uygulama reaksiyonlarına ait sonuçlar literatürler ışığında detaylı bir şekilde yorumlanmıştır. Uygulama reaksiyonları sonuçlarına ait tüm spektrumlar ve cihaz çıktıları Ekler kısmında verilmiştir.

4.1. Çıkış Maddelerinin Karakterizasyonu

4.1.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan Bileşiğinin Karakterizasyonu

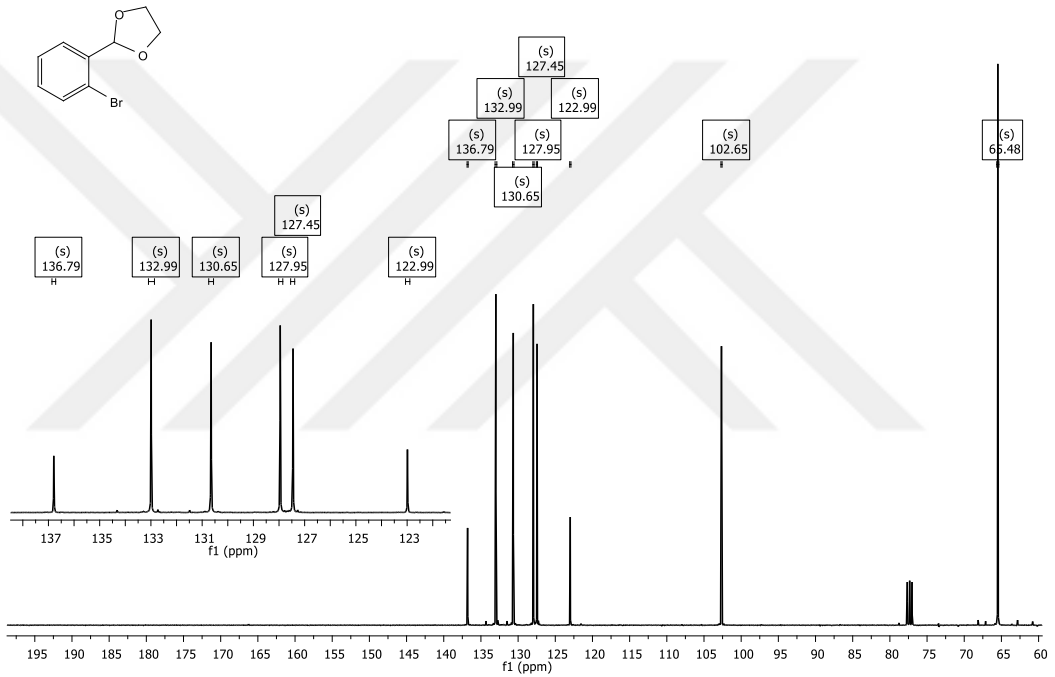
Renksiz ve yağimsı olarak elde edilen bu bileşiğin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 2-bromobenzaldehyt bileşiği için 10.50 ppm civarında aldehit protonuna ait pikin görülmediği ve bununla birlikte aromatik halkaya bağlı olan oksolan grubu üzerindeki CH protonuna ait 6.13 ppm de bir singlet görülmesi yapı üzerinde bulunan aldehit grubunun etilen glikol ile başarılı bir şekilde korunarak oksolan grubunun oluşturulduğunu göstermektedir. Ayrıca yine oksolan grubu üzerinde bulunan CH_2 gruplarındaki 4 hidrojene ait multipler pikin görülmesi de (oksolan grubu üzerindeki CH protonunun alanı 1 kabul edilirse) yapıyı desteklemektedir. Bunlara ek olarak aromatik halka üzerinde bulunan 4 protona ait pikler de 7.63 ve 7.22 ppm aralığında görülmektedir (Şekil 4.1.) (Hoots vd. 1982; Laue, 2001).



Şekil 4.1. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; ^1H spektrumundan da desteklendiği üzere 190.0 ppm civarında aldehit karbonuna ait pikin görülmediği ve buna karşılık 102.65 ppm de oksolan grubu üzerindeki CH karbonuna ait singlet pikin olduğu görülmektedir. Ayrıca oksolan grubu üzerindeki CH_2 karbonlarına ait singlet pikte 65.48 ppm de karşımıza çıkmaktadır. Aromatik halka üzerindeki karbonlara ait pikler ise 122.99 ve 136.79 ppm aralığında görülmektedir. Tüm bu analiz sonuçları dikkate alındığında 2-bromobenzaldehit bileşiğinin asidik ortamda etilen glikol ile başarılı bir şekilde korunduğu görülmektedir (Şekil 4.2.).

2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan

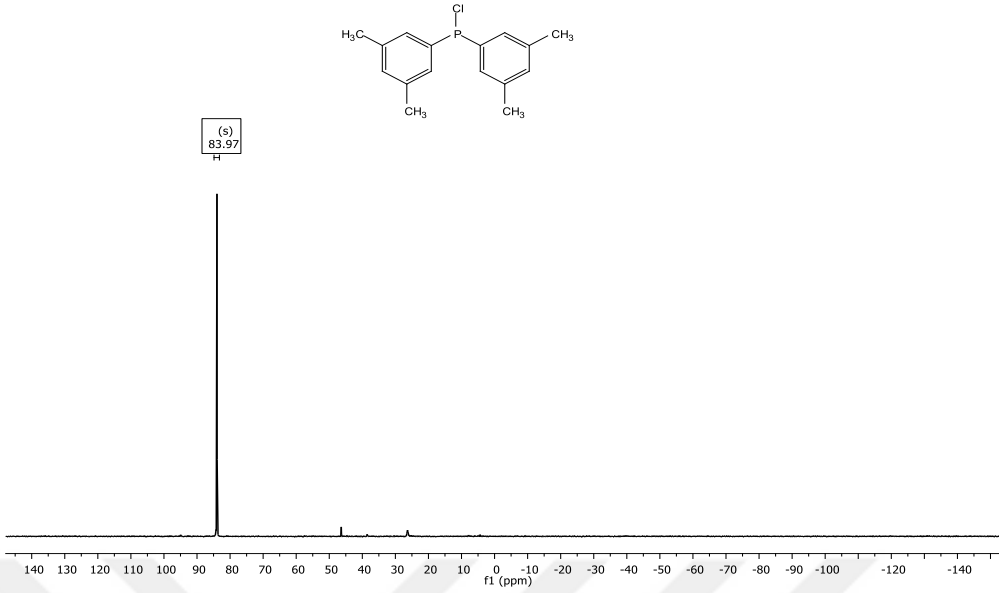


Şekil 4.2. 2-(2-bromofenil)-1,3-dioksolan bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

4.1.2. Bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin Bileşiğinin Karakterizasyonu

Sarı renkte yağmsı olarak elde edilen bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde 83.97 ppm de diarilklorofosfin yapısındaki fosfora ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.3.). ^{31}P NMR ölçümüne göre %90 saflıkta olduğu belirlenen bu bileşik herhangi bir saflaştırma yapılmadan bir sonraki adımda kullanılmıştır.

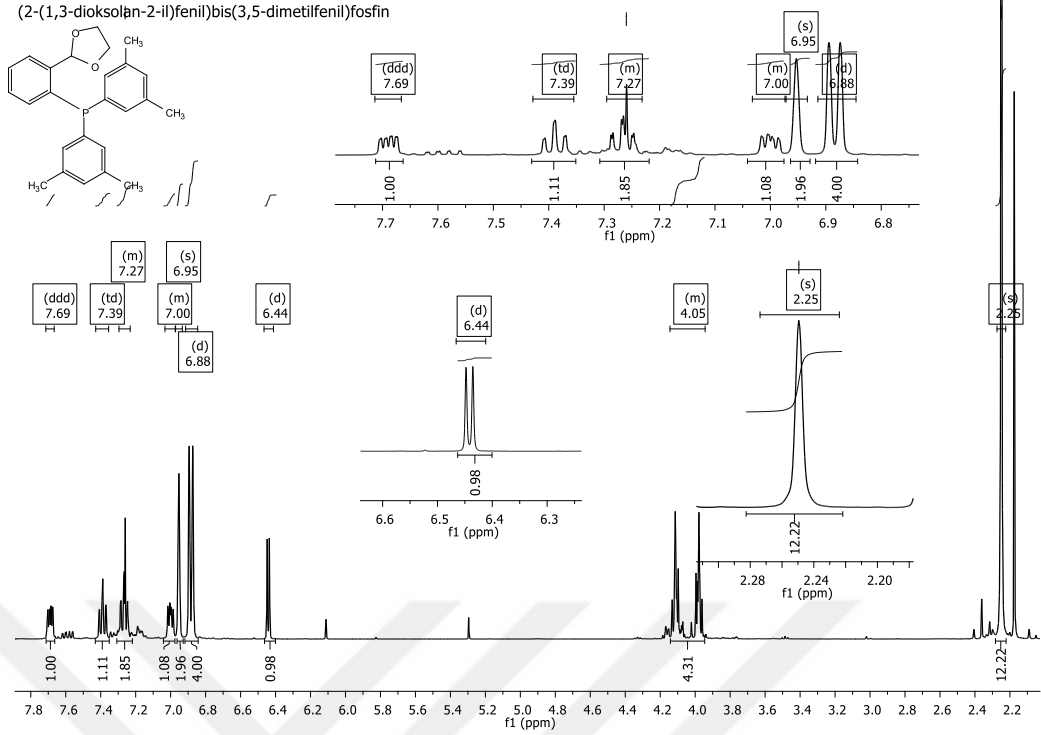
bis((3,5-dimetil)fenil)klorofosfin



Şekil 4.3. Bis(3,5-dimetil)fenil klorofosfin bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu

4.1.3. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin Bileşiğinin Karakterizasyonu

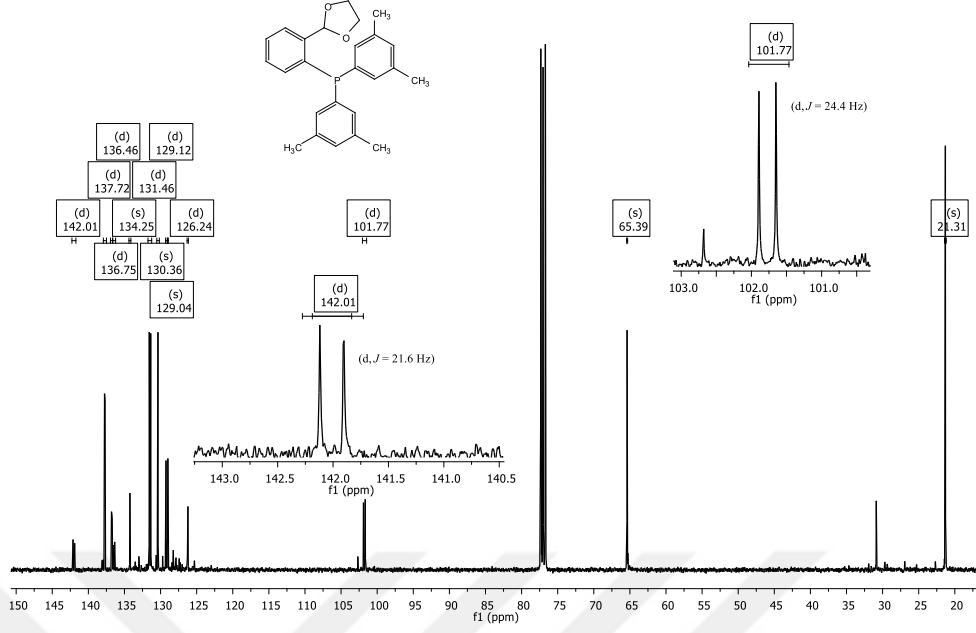
(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin bileşiğinin Şekil 4.4' de verilen ¹H spektrumu incelendiğinde, fenil halkaları üzerindeki 10 protona karşılık gelen pikler 6.88-7.69 ppm aralığında görülmektedir. Bunun yanı sıra fosfor atomunun yapıya bağlandığına kanıt olarak 6.44 ppm' de görülen ve fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin etkisi ile dublete yarılan oksolan grubundaki CH protonu verilebilir (Bu protonun sinyali, yapıya fosfor atomu bağlanmadan önce, 6.13 ppm de singlet olarak görülmektedir). Bu pik alan olarak bir protona karşılık gelmektedir. Ayrıca oksolan yapısındaki O-CH₂-CH₂-O grubundaki 4 adet protona ait multipl pik 4.05 ppm de ve fenil halkaları üzerinde bağlı bulunan metil gruplarındaki 12 protona ait tekli pik te 2.25 ppm' de görülmektedir.



Şekil 4.4. (2-(1,3-dioxolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 4.5’ de verilen ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde fosfor atomunun yapıya bağlandığına dair en önemli pik 142.01 ppm de görülen fosfor atomunun bağlı olduğu *ipso* karbonunu (oksolan grubunun bulunduğu taraftaki) yarması sonucu oluşan ve 21.6 Hz’lik yarımla ile karşımıza çıkan dublettir. Ayrıca 101.77 ppm de görülen (yine aynı etki ile oksolan grubundaki CH karbonunun yarımlanmasına neden olan) 24.4 Hz’lik yarımla sahip dublet pik te bu durumu desteklemektedir. Bunlara ek olarak 137.72-126.24 ppm aralığında dublet ve singlet olarak görülen aromatik karbonlara ait pikler, 65.39 ppm de görülen O-CH₂-CH₂-O grubundaki karbonlara ait singlet pik ve 21.31 ppm de görülen metil gruplarındaki karbonlarına ait singlet pik te yapıyı desteklemektedir.

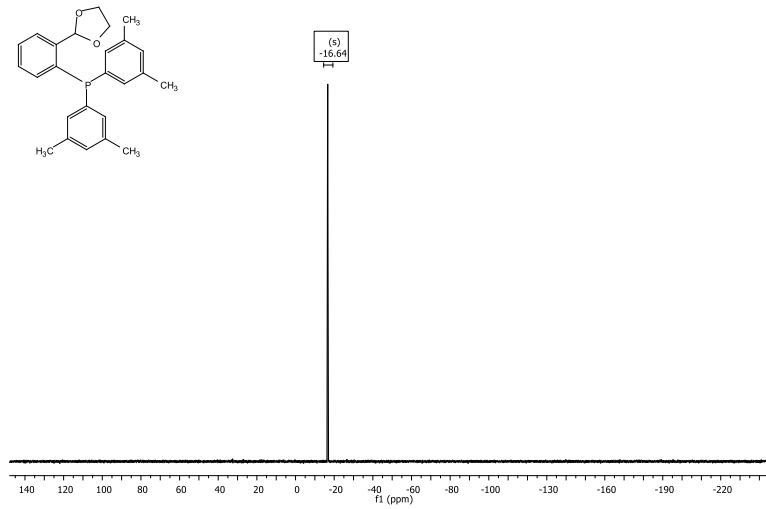
(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin



Şekil 4.5. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde ise bis(3,5-dimetilfenil)klorofosfin bileşiğine ait 83.97 ppm de görülen pikin kaybolarak -16.64 ppm de yeni bir singletin oluşması bileşiğin başarı ile sentezlendiğini ve fosfor atomunun sentezler sırasında okside olmadığını göstermektedir (Şekil 4.6.).

(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil)fosfin

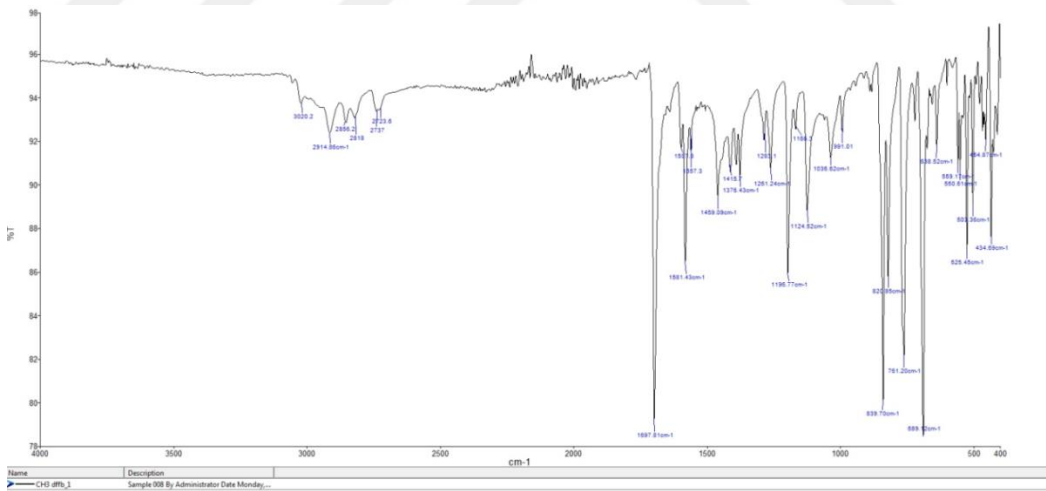


Şekil 4.6. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetil)fenil)fosfin bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

4.1.4. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 Bileşiminin Karakterizasyonu

Bu aşamada oksolan grubunun asidik ortamda aldehit grubuna dönüştürülerek 1 kodlu çıkış maddesinin sentezi söz konusudur. Reaksiyonun gerçekleştiğine kanıt olarak ^{31}P NMR spektrumundaki fosfor sinyaline ait kayma, ^1H NMR spektrumunda oksolan grubu üzerindeki CH protonuna ait sinyalin kaybolarak aldehit protonuna ait yeni bir dubletin oluşması, ^{13}C NMR spektrumunda ise yine oksolan grubundaki CH karbonuna ait pikin kaybolarak aldehit karbonuna ait pikin dublet şeklinde oluşması verilebilir. Ayrıca FTIR ölçümlerine göre de karbonil grubuna ait şiddetli absorpsiyon pikinin oluşması reaksiyonun gerçekleştiğine kanıt olarak verilebilir.

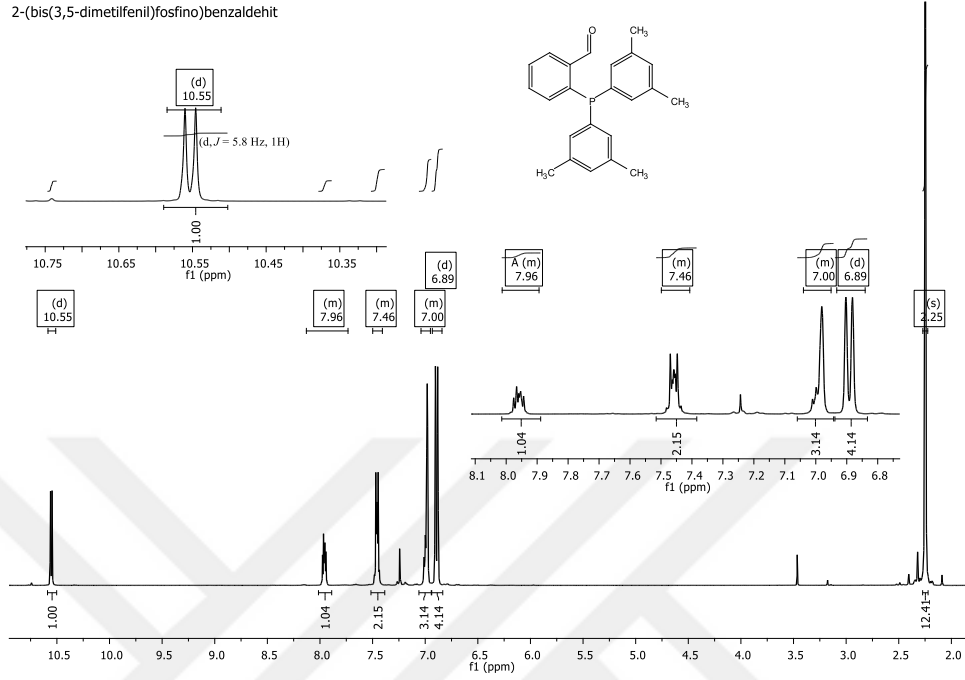
1 kodlu bileşimin FTIR sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.7.); karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimi 1697 cm^{-1} de absorpsiyon piki ile karşımıza çıkmaktadır. Aldehit grubunda bulunan C-H bağına ait gerilme titreşimi ise 2737 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca benzaldehit yapısının *orto* pozisyonuna PPh_2 grubunun bağlanması ile oluşan Ph-P bağına ait şiddetli absorpsiyon piki 1581 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir (Schenkel vd. 2004).



Şekil 4.7. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiminin FTIR spektrumu

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 10.55 ppm de aldehit protonuna ait dublet 5.8 Hz'lik bir yarımla ile karşımıza çıkarken oksolan grubundaki CH protonuna ait 6.44 ppm deki dubletin de kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca 8.13-6.89 ppm aralığında görülen multipler pikler fenil halkaları üzerindeki aromatik 10 protona ait iken 2.25

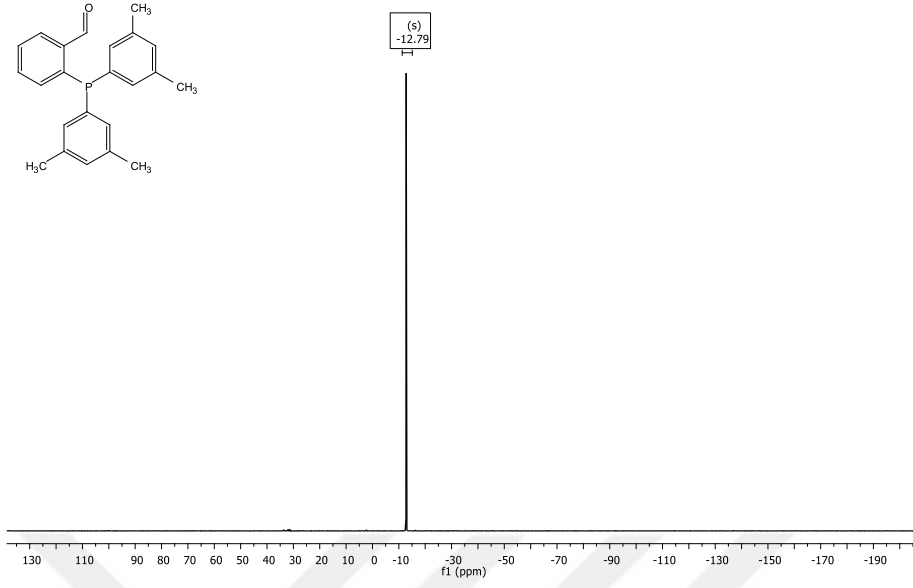
ppm de singlet olarak görülen pik ise fenil halkalarına bağlı bulunan metil grupları üzerindeki 12 hidrojene aittir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

Şekil 4.9 da verilen ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde ise (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-dimetilfenil) fosfin bileşiği için -16.64 ppm de görülen singlet pikin kaybolarak -12.79 ppm de okside olmamış fosfora ait yeni bir singletin oluştuğu görülmektedir. Tüm bu ölçüm sonuçları literatürler ile uyum içerisindedir (Ros vd. 2012).

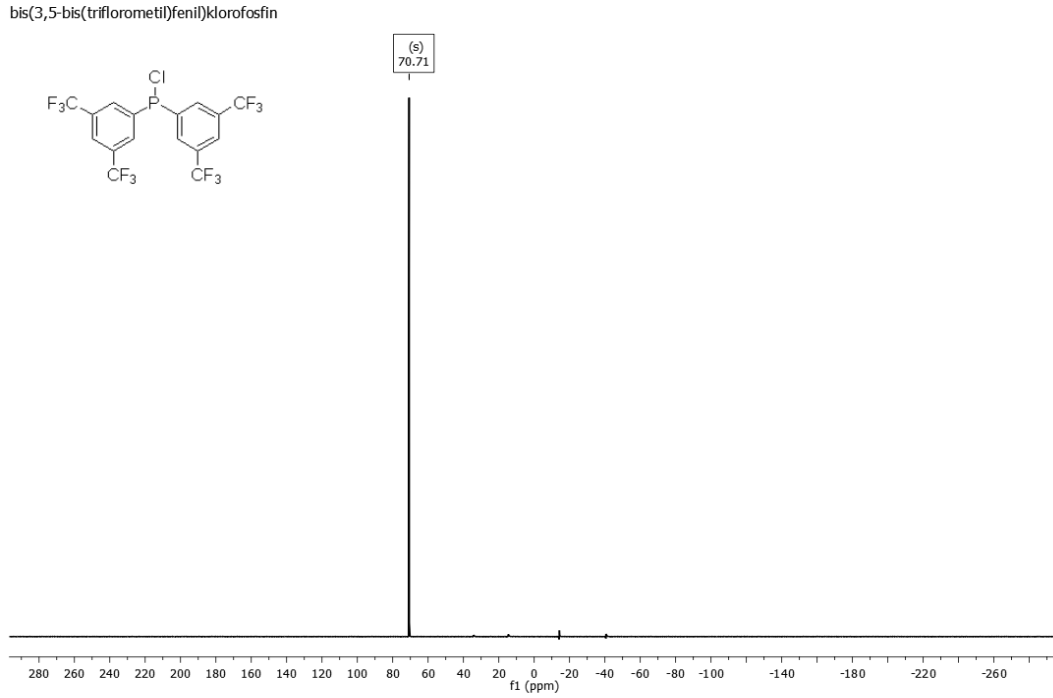
2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit



Şekil 4.9. 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu

¹³C NMR spektrumunda ise yapının oluştuğuna kanıt olarak 191.79 da oluşan ve fosforun karbonu yarmasından kaynaklı dublet ($J_{PC}=22.2$ Hz) olarak görülen pik verilebilir. Ayrıca yine ¹H NMR ölçümünden de desteklendiği üzere ¹³C NMR spektrumunda da 101.77 ppm de görülen oksolan grubu üzerindeki CH karbonuna ait sinyal görülmemektedir. Buna ek olarak 141.86-128.68 ppm aralığında aromatik karbonlara ait dublet ve singlet pikler görülürken fenil halkaları üzerindeki metil gruplarında bulunan karbon atomlarına ait tekli pik te 21.31 ppm de karşımıza çıkmaktadır (Şekil 4.10.).

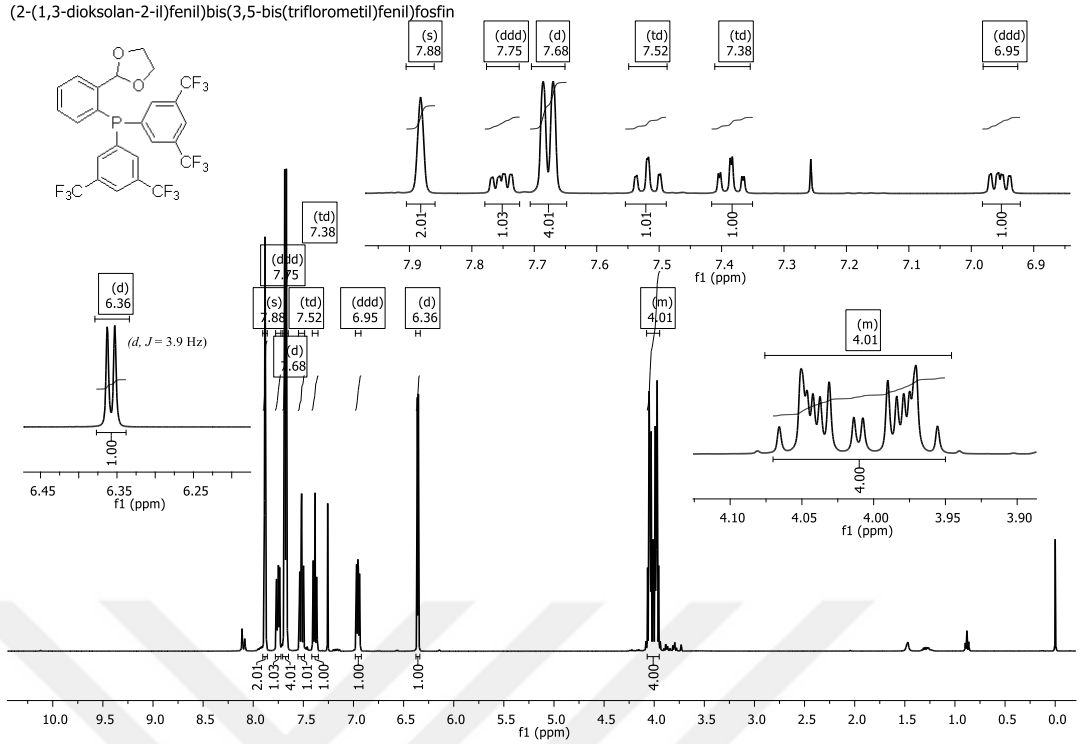
^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde ise 70.71 ppm de okside olmamış fosfora ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.12.).



Şekil 4.12. Bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)klorofosfin bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

4.1.6. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin Bileşiğinin Karakterizasyonu

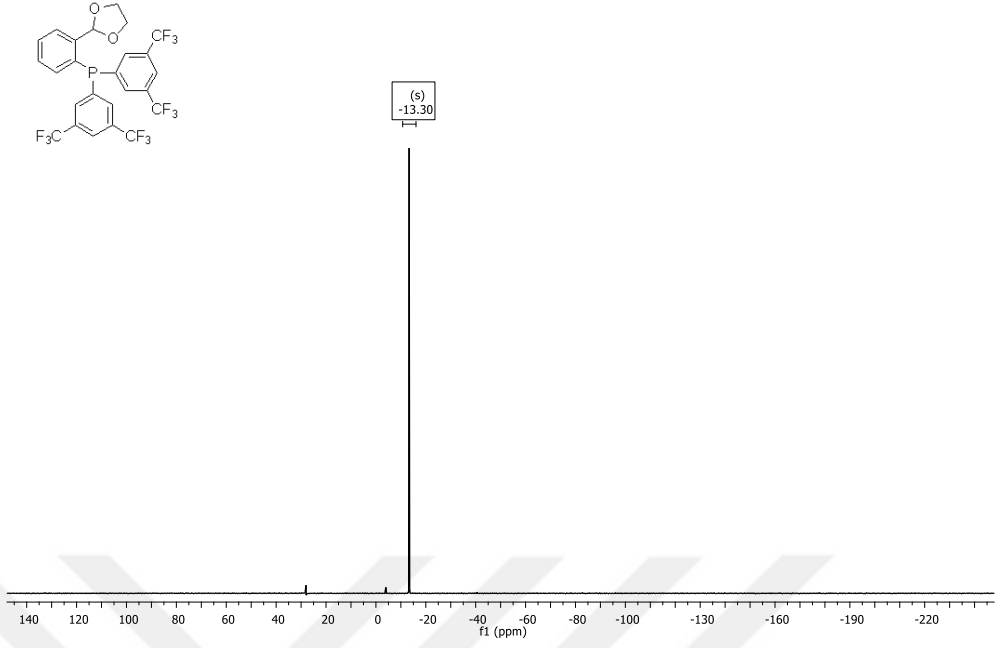
(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiğinin ^1H spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.13), fenil halkaları üzerindeki 10 protona karşılık gelen pikler 6.95-7.88 ppm aralığında görülmektedir. Bunun yanı sıra fosfor atomunun yapıya bağlandığına kanıt olarak 6.36 ppm' de görülen ve fosfor atomu üzerindeki yalnız çiftin etkisi ile dublete yarılan ($J_{\text{PH}}=3.9 \text{ Hz}$) oksolan grubundaki CH protonu verilebilir. Bu pik alan olarak ta 1 protona karşılık gelmektedir. Ayrıca oksolan yapısındaki O-CH₂-CH₂-O grubu üzerinde bulunan 4 protona ait multipl pik 4.01 ppm aralığında görülmektedir.



Şekil 4.13. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

¹³C NMR spektrumu incelendiğinde fosfor atomunun yapıya bağlandığına dair en önemli pik 143.33 ppm de görülen, fosforun bağlı olduğu *ipso* karbonunu (oksolan grubunun bulunduğu taraftaki) yarması sonucu oluşan, 23.9 Hz'lik yarımla ile karşımıza çıkan dublettir. Ayrıca 102.34 ppm de görülen (yine aynı etki ile oksolan grubundaki CH karbonunun yarımlanmasına neden olan) 18.3 Hz'lik yarımla sahip dublet pik te bu durumu desteklemektedir. Bunlara ek olarak 140.12-123.00 ppm aralığında görülen aromatik karbonlara ait pikler, fenil halkaları üzerindeki triflorometil gruplarında bulunan karbon atomlarına ait 130.29 ppm de görülen tekli pik ve 65.24 ppm de görülen O-CH₂-CH₂-O grubundaki karbonlara ait singlet pik te yapıyı desteklemektedir (Şekil 4.14.).

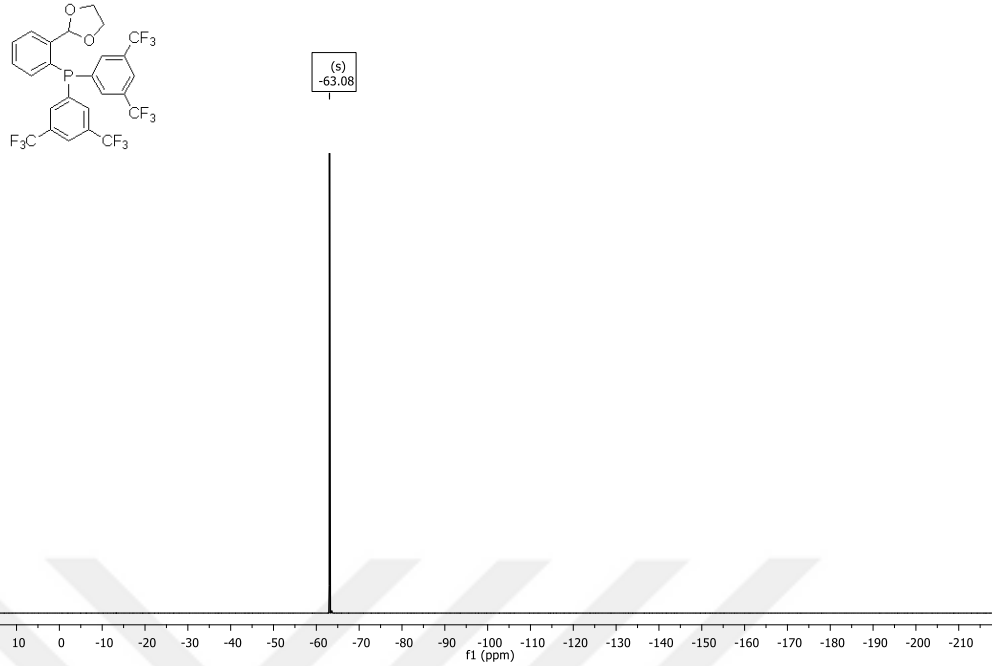
(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin



Şekil 4.15. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

Şekil 4.16' de verilen ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde ise -63.08 ppm de $-\text{CF}_3$ gruplarında bulunan flurlara ait tekli pik görülmektedir (Busacca vd. 2005; Eapen vd. 1980).

(2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin



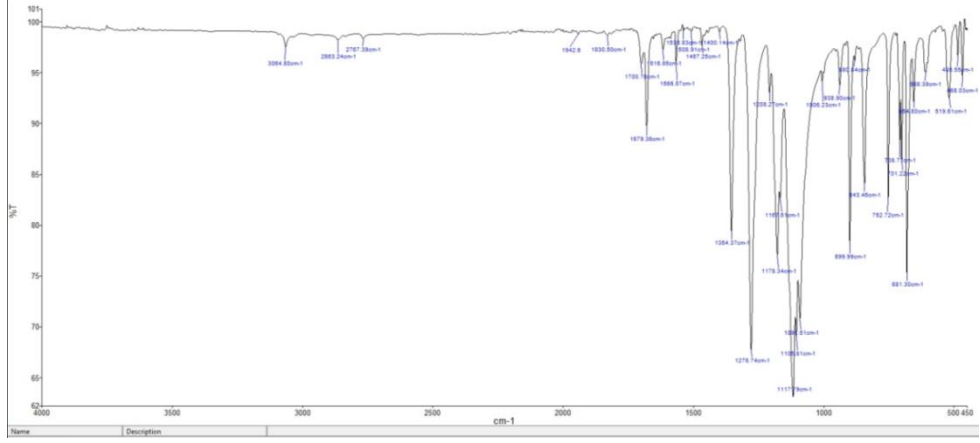
Şekil 4.16. (2-(1,3-dioksolan-2-il)fenil)bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfin bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu

4.1.7. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 Bileşiğinin Karakterizasyonu

Burada da tıpkı 1 kodlu çıkış maddesinin eldesi sırasında olduğu gibi ilk basamakta yapılan korumanın asidik ortamda kaldırılarak aldehit grubuna dönüştürülmesi ile 2 kodlu çıkış maddesinin sentezi söz konusudur. Reaksiyonun gerçekleştiğine kanıt olarak ^{31}P NMR spektrumundaki fosfor sinyaline ait kayma, ^1H NMR spektrumunda oksolan grubu üzerindeki CH protonunun kaybolarak aldehit protonuna ait yeni bir dubletin oluşması, ^{13}C NMR spektrumunda ise yine oksolan grubundaki CH karbonuna ait pikin kaybolarak aldehit karbonuna ait pikin dublet şeklinde oluşması verilebilir. Ayrıca FTIR ölçümlerine göre de karbonil grubuna ait şiddetli absorpsiyon pikinin oluşması reaksiyonun gerçekleştiğine kanıt olarak verilebilir.

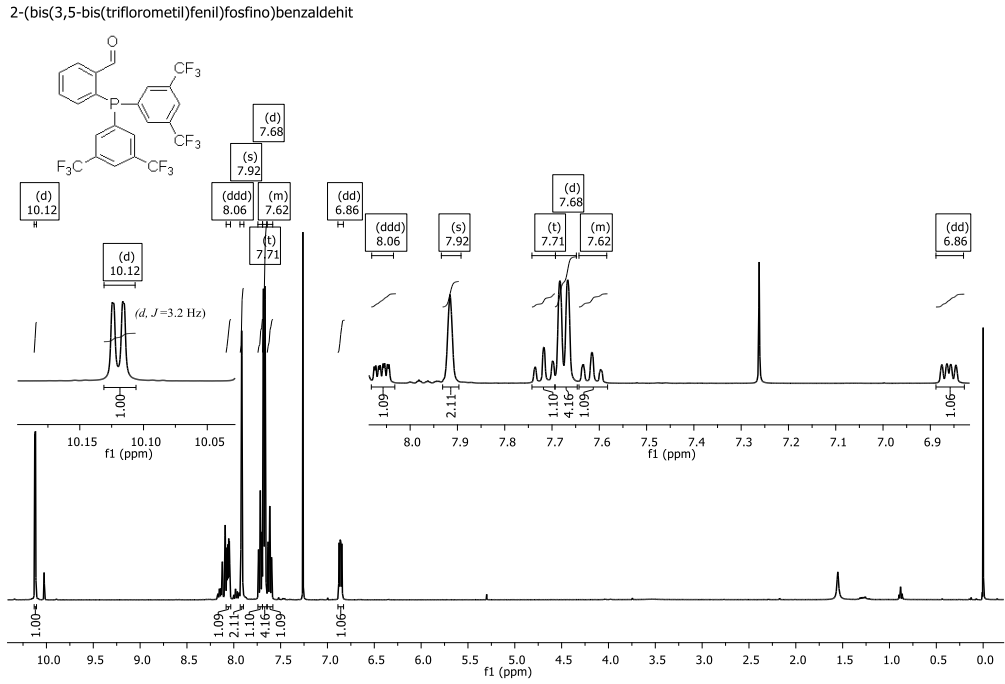
2 kodlu bileşiğin Şekil 4.17' de verilen FTIR sonuçları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimi 1679 cm^{-1} de absorpsiyon piki ile karşımıza çıkmaktadır. Aldehit grubunda bulunan C-H bağına ait gerilme titreşimi ise 2757 cm^{-1} de görülmektedir. Ayrıca benzaldehit yapısının orto pozisyonuna PPh_2 grubunun

bağlanması ile oluşan Ph-P bağına ait şiddetli absorpsiyon piki 1566 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir.



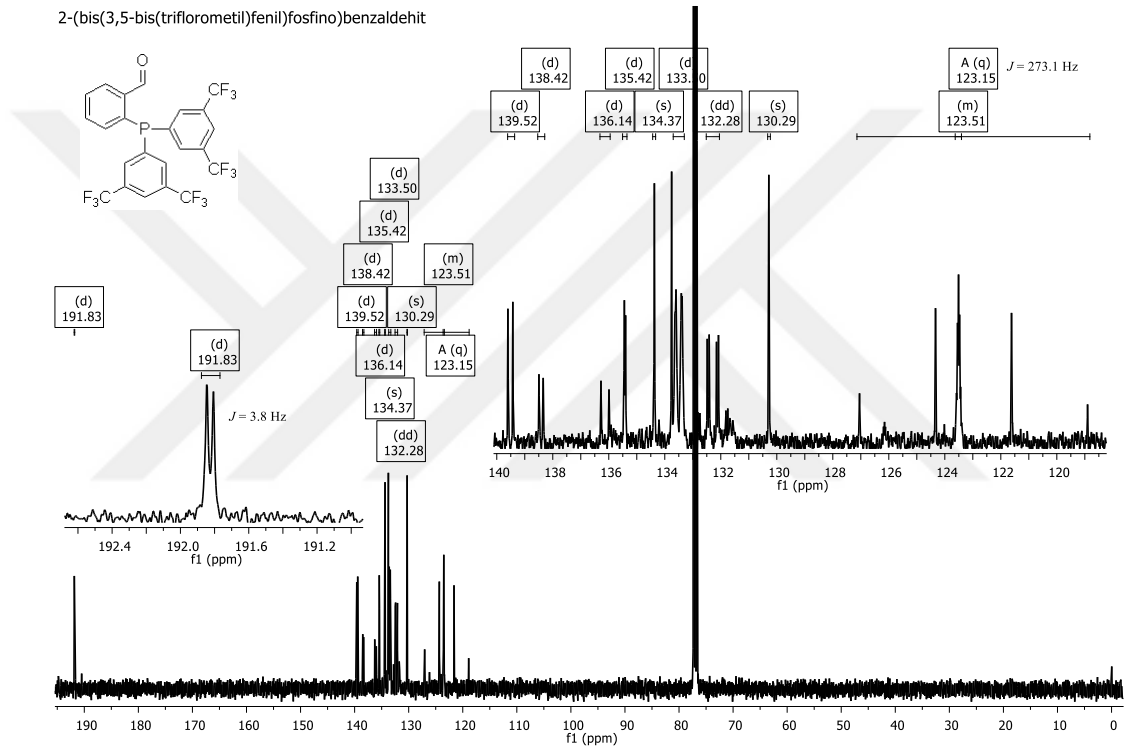
Şekil 4.17. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin FTIR spektrumu

^1H NMR spektrumu incelendiğinde, 10.12 ppm’ de aldehit protonuna ait dublet 3.2 Hz’lik bir yarımla ile karşımıza çıkarken oksolan grubundaki CH protonuna ait 6.36 ppm’ deki dubletin de kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca 8.06-6.86 ppm aralığında görülen pikler de fenil halkaları üzerindeki aromatik 10 protona karşılık gelmektedir (Şekil 4.18.).



Şekil 4.18. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

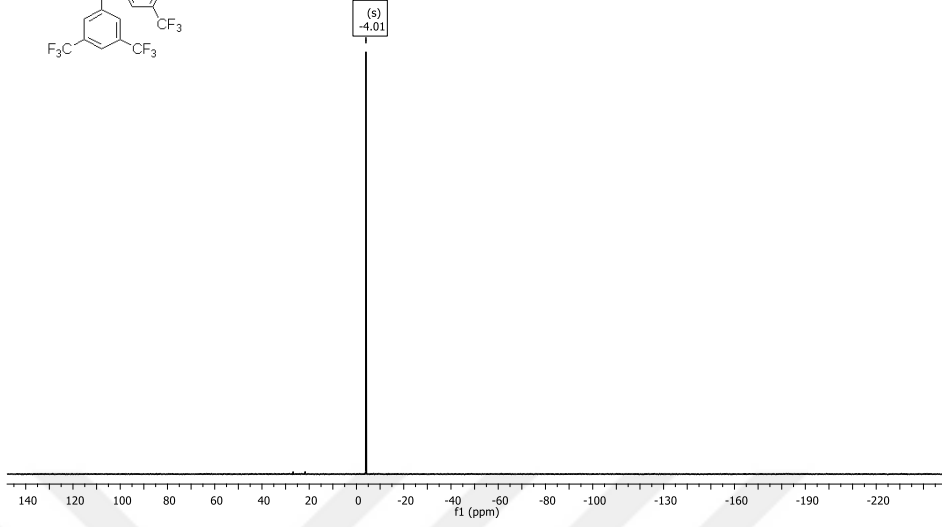
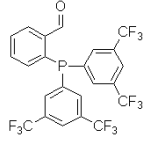
^{13}C NMR spektrumunda ise yapının oluştuğuna kanıt olarak 191.83 ppm de oluşan ve fosforun aldehit karbonunu yarmasından kaynaklı dublet olarak görülen pik ($J_{PH}=3.8\text{ Hz}$) verilebilir. Ayrıca yine ^1H NMR ölçümünden de desteklendiği üzere ^{13}C NMR spektrumunda da 102.34 ppm de görülen oksolan grubu üzerindeki CH karbonuna ait sinyal görülmemektedir. Buna ek olarak 139.52-123.15 ppm aralığında aromatik karbonlara ait pikler görülürken fenil halkaları üzerindeki triflorometil gruplarında bulunan karbon atomlarına ait singlet pik te 130.29 ppm de karşımıza çıkmaktadır (Şekil 4.19.).



Şekil 4.19. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde -4.01 ppm de okside olmamış fosfora ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.20.).

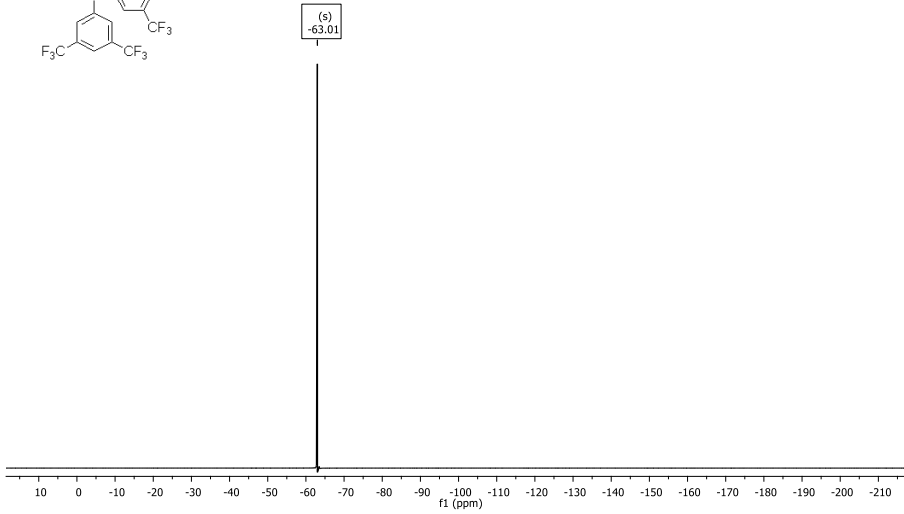
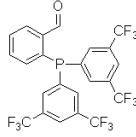
2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit



Şekil 4.20. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu

¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde ise -63.01 ppm de -CF₃ gruplarında bulunan florlara ait singlet pik görülmektedir. Tüm bu ölçüm sonuçları literatürler ile uyum içerisindedir (Busacca vd. 2005; Eapan vd. 1980) (Şekil 4.21.).

2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit

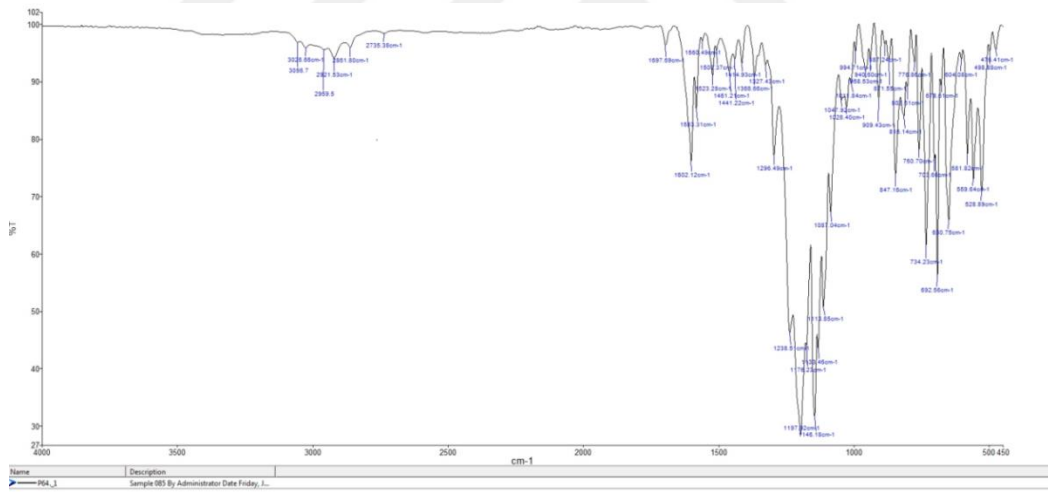


Şekil 4.21. 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin ¹⁹F NMR spektrumu

4.2. Ligandların FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

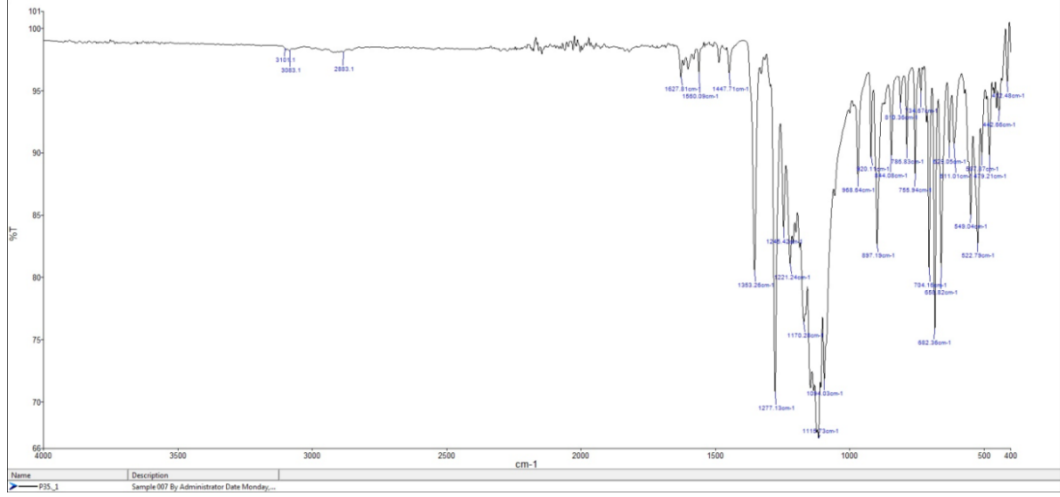
Ligandların sentez reaksiyonlarına bakıldığında, bir aldehit grubu ile bir amin grubunun kondenzasyonu sonucu bir imin bağının oluşumu söz konusudur. Dolayısı ile FTIR spektrumlarında her iki ligand için de, 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit (1) ve 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit (2) bileşiklerinin karbonil grubuna ait absorpsiyon pikinin kaybolması ve azometin (C=N) grubundaki gerilme titreşimine ait yeni absorpsiyon pikinin gözlenmesi gerekmektedir.

L1 ligandının FTIR spektrumu incelendiğinde, 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit (1) için 1697 cm^{-1} görülen karbonil grubuna ait absorpsiyon pikinin kaybolduğu ve C=N bağındaki gerilmeye ait 1602 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir absorpsiyon pikinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.22.).



Şekil 4.22. L1 ligandının FTIR spektrumu

L2 ligandının FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.23.), 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 3 için 1679 cm^{-1} de görülen absorpsiyon pikinin kaybolduğu ve C=N bağındaki gerilmeye ait 1627 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir absorpsiyon pikinin oluştuğu görülmektedir.

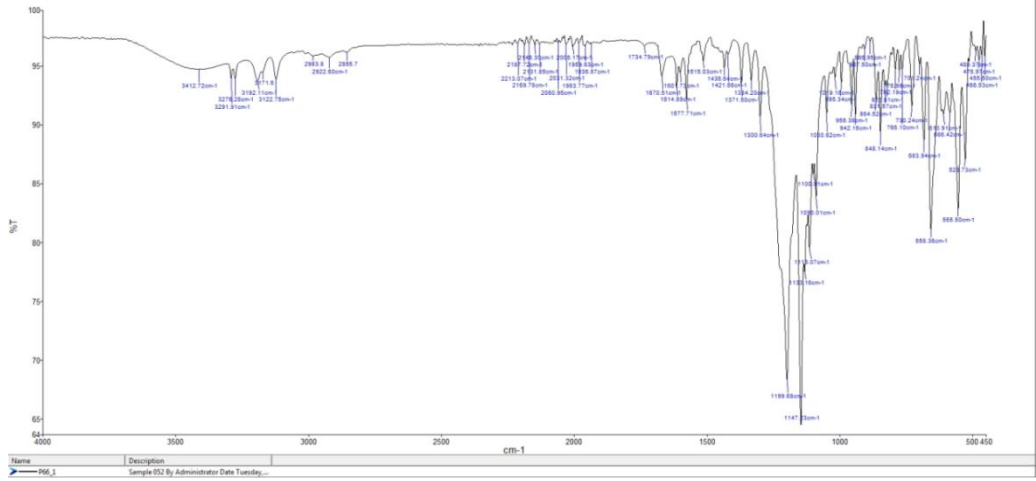


Şekil 4.23. L2 ligandının FTIR spektrumu

4.3. Pd(II) Komplekslerinin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

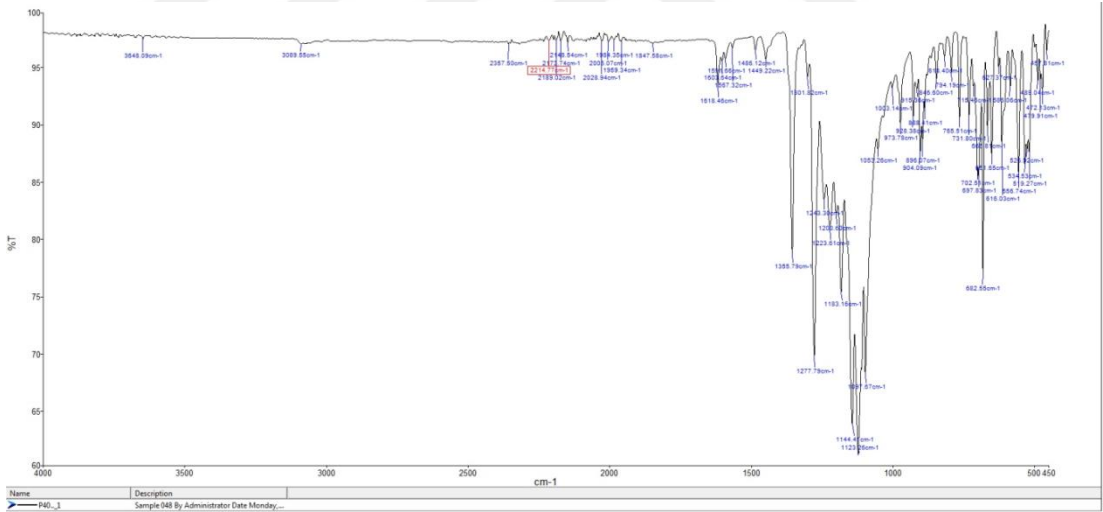
Ligandların metale koordinasyonları sonucu, FTIR ölçümleri ile yapı tayinlerinde kullanılan fonksiyonel grupların absorpsiyon özelliklerinin değişmesiyle metal komplekslerinin oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Sentezlenen iminofosfin ligandlarının Pd(II) merkezine koordinasyonunun P ve N d6n6r atomları 6zerinden olması beklenmektedir. Azometin grubunda bulunan azotun, 6zerindeki ortaklanmamış elektron 6ifti ile paladyuma koordine olarak Pd-N bağı oluşturması, C=N gerilmesi 6zerindeki etkisinin azalmasına neden olarak bu gruba ait absorpsiyon pikinin daha d6ř6k dalga sayısına kaymasına sebep olmaktadır (Mahamo, 2012).

Bu bilgiler işığında K1 kompleksinin FTIR spektrumu incelendiğinde, L1 ligandında bulunan C=N bağındaki gerilmeye ait 1602 cm^{-1} de g6r6len absorpsiyon pikinin 1577 cm^{-1} dalga sayısına kaymış olması ligandın metale azot atomu 6zerinden koordine olduğunu desteklemektedir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24. K1 kompleksinin FTIR spektrumu

K2 kompleksinin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.25.), L2 ligandında bulunan C=N bağındaki gerilmeye ait 1627 cm^{-1} de görülen absorpsiyon pikinin 1618 cm^{-1} dalga sayısına kaymış olması ligandın metale azot atomu üzerinden koordine olduğunu desteklemektedir.

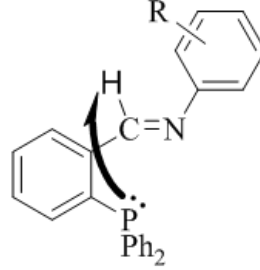


Şekil 4.25. K2 kompleksinin FTIR spektrumu

4.4. Ligandların ^1H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

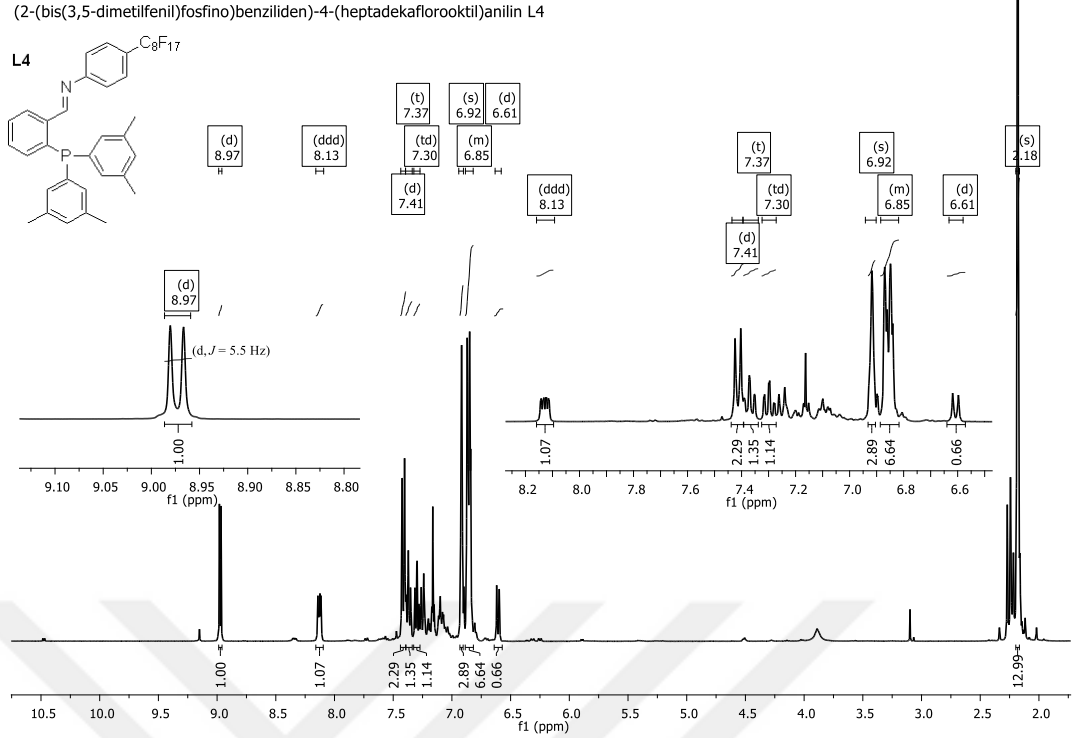
İminofosfin yapısındaki ligandların ^1H NMR spektrumlarında imin hidrojeni, fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin imin karbonu üzerindeki protonla etkileşmesi (Şekil 4.26) sonucu 8.5-9.5 ppm aralığında ve yaklaşık 3.0-6.0 Hz' lik bir yarımla ile

gözlenir. 1 ve 2 kodlu bileşikler ile primer amin arasındaki reaksiyonla bir iminofosfin bileşiği oluştuğunu gösteren en önemli pik bu dublete ait pik ve eşleşme sabitidir (Reddy, 2002; Guiry, 2004; Wehman, 1997).



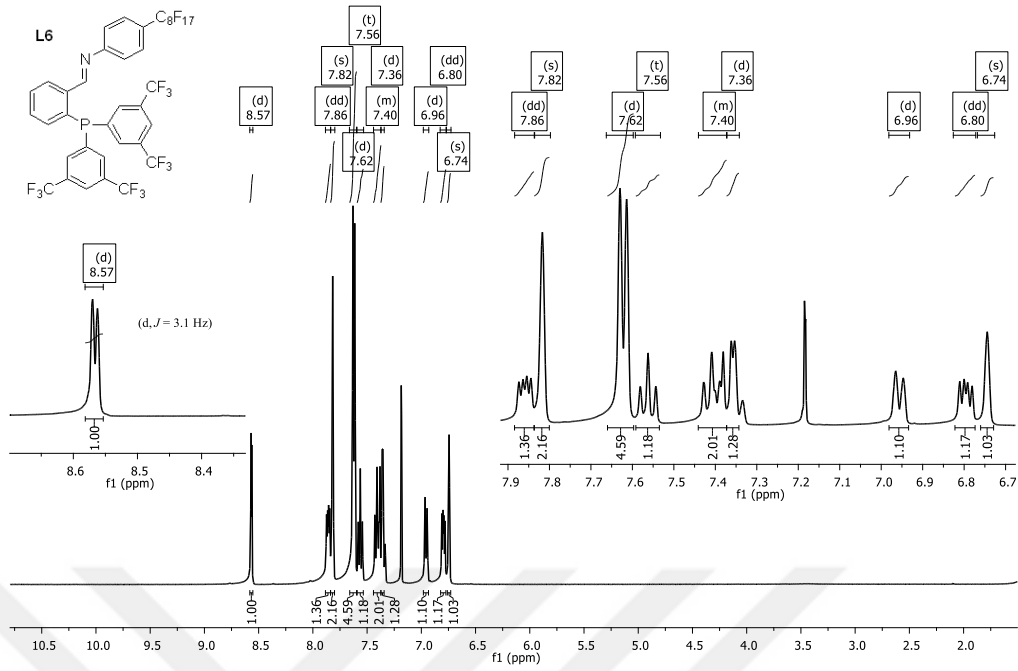
Şekil 4.26. İminofosfinlerde fosfor üzerindeki yalın çiftin imin karbona bağlı hidrojene etkisi

L1 ligandının ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.27), 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino) benzaldehit 1 bileşiğinin aldehit hidrojeninin yarılması ile oluşan 10.55 ppm deki dublet pikin ($J_{PH} = 5.8 \text{ Hz}$) kaybolduğu ve 8.97 ppm de alanı 1 protona eşdeğer kabul edilen 5.5 Hz'lik yarılmaya sahip yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu pik, 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 ve 4-(heptadekaflorooktil)anilin bileşiğinin reaksiyonundan su çıkışı ile birlikte imin bağı oluşumuyla (2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin L1 ligandının sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca 8.13-6.61 ppm aralığındaki pikler fenil halkaları üzerindeki aromatik hidrojenlere ait olup (imin karbonu üzerindeki hidrojene ait dubletin alanı 1.00 olarak kabul edilirse) bu bölgedeki piklerin toplam alanının 14 hidrojene karşılık geldiği görülmektedir. Buna ek olarak fosfora bağlı fenil halkaları üzerinde bulunan metil gruplarındaki 12 hidrojene ait singlet pikte 2.18 ppm de görülmektedir.



L2 ligandının ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.28.), 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil) fosfino)benzaldehit 2 bileşiğinin aldehit hidrojeninden kaynaklanan 10.12 ppm deki dublet pikin ($J_{\text{PH}} = 3.2 \text{ Hz}$) kaybolduğu ve 8.57 ppm de alanı 1 protona eşdeğer kabul edilen 3.1 Hz'lik yarılmaya sahip yeni bir dublet oluştuğu görülmektedir. Bu pik, 2-(bis(3,5-bis(triflorometil)fenil)fosfino)benzaldehit 2 ve 4-(heptadekafloorktil)anilin bileşiğinin reaksiyonundan su çıkışı ile birlikte imin bağı oluşumuyla (2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin L2 ligandının sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca 7.86-6.74 ppm aralığındaki pikler fenil halkaları üzerindeki aromatik hidrojenlere ait olup (imin karbonu üzerindeki hidrojene ait dubletin alanı 1.00 olarak kabul edilirse) bu bölgedeki piklerin toplam alanının 14 hidrojene karşılık geldiği görülmektedir.

(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliiden)-4-(heptadeklorooktil)anilin L6



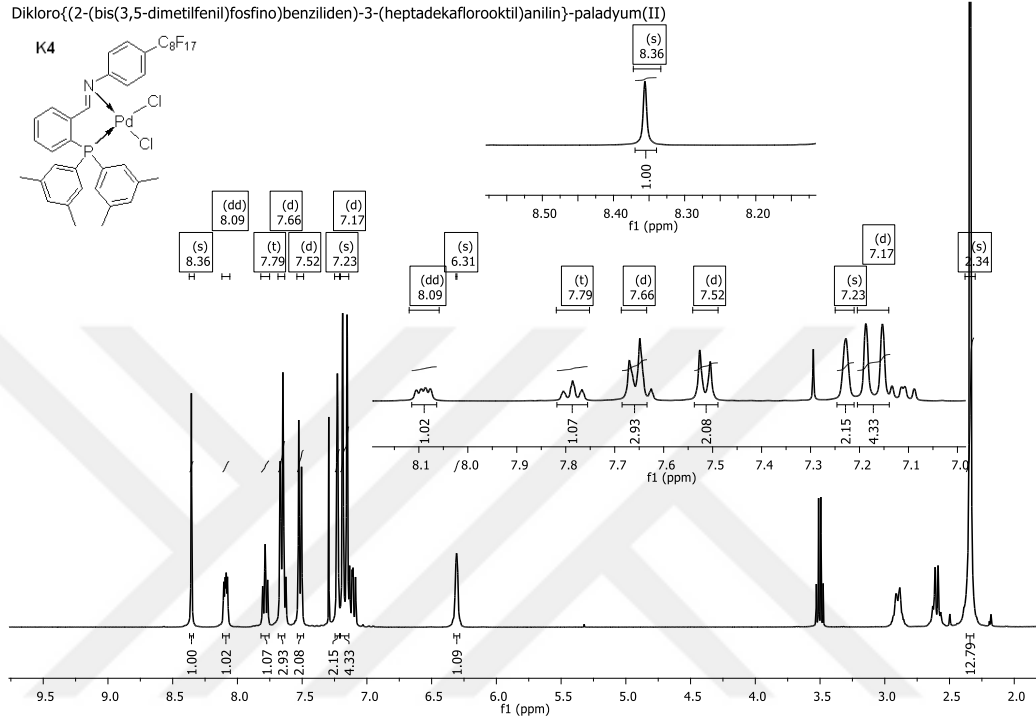
Şekil 4.28. L2 ligandının ¹H NMR spektrumu

4.5. Pd(II) Komplekslerinin ¹H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Tez kapsamında sentezlenen Pd(II) komplekslerinin, ¹H NMR analizlerinde en dikkat çekici durum; ligandın metale koordinasyonu sonrasında *imin* karbonu üzerindeki hidrojen atomunun verdiği sinyaldir. İminofosfinlerde fosfor atomu üzerindeki elektron çifti *imin* hidrojenini dublete yararırken, bu yalın çiftin paladyumun boş d orbitallerine geçmesi ve dolayısıyla Pd-P bağının oluşumuyla hidrojen atomu üzerindeki etkisinin kaybolması sonucu *imin* hidrojeninin verdiği sinyalin singlete dönüşmesi kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda da *imin* karbonuna bağlı protonun sinyali daha yüksek alana kaymaktadır (Reddy, 2002; Guiry, 2004).

K1 kompleksinin ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; L1 ligandının imin karbonu üzerindeki protona ait 8.97 ppm de ($J=5.5$ Hz) görülen dublet sinyalin kaybolarak 8.36 ppm de aynı protona ait yeni bir singlet pikin oluşması L1 ligandının fosfor atomu üzerinden paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak 8.09-6.31 ppm aralığında da, imin hidrojenini için 8.36 ppm de görülen singlet

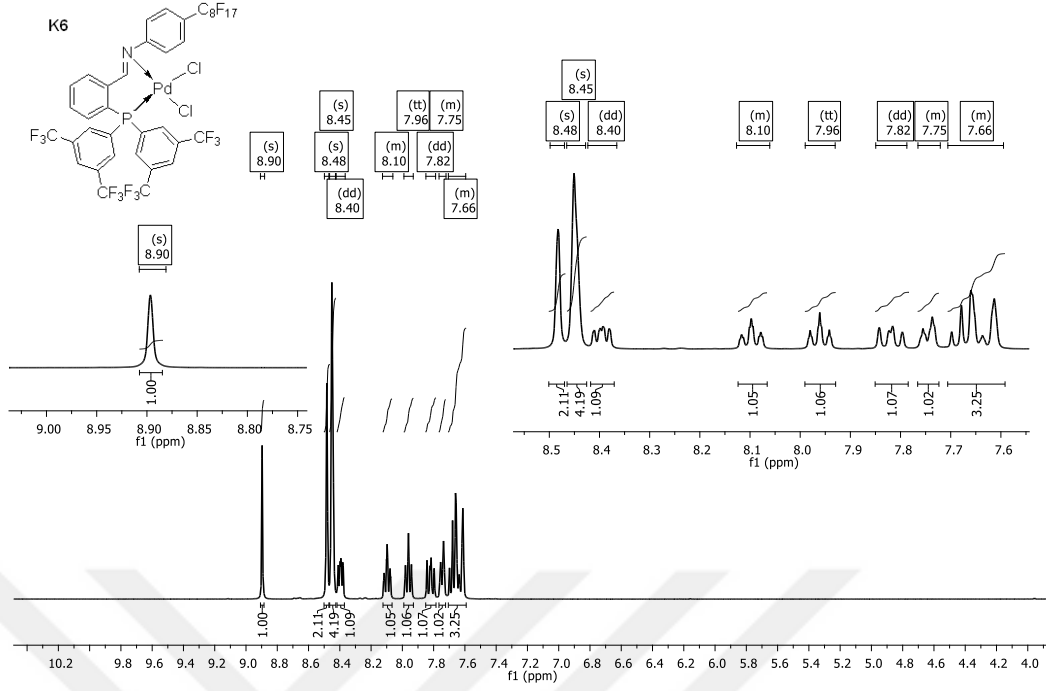
pikin alanı 1.00 olarak kabul edildiğinde, toplam 14 protona karşılık gelen fenil halkaları üzerindeki aromatik protonlar görülmektedir. Ayrıca fosfora bağlı fenil halkaları üzerinde bulunan metil gruplarındaki 12 protona ait singlet pikte 2.34 ppm de görülmektedir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. K1 kompleksinin ^1H NMR spektrumu

K2 kompleksinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; L2 ligandının imin karbonu üzerindeki protona ait 8.57 ppm de görülen dublet sinyalin kaybolması ($J=3.1\text{ Hz}$) 8.90 ppm de aynı protona ait yeni bir singlet pikin oluşması L2 ligandının fosfor atomu üzerinden paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak 8.48-7.59 ppm aralığında da, imin hidrojeni için 8.90 ppm de görülen singlet pikin alanı 1.00 olarak kabul edildiğinde, toplam 14 protona karşılık gelen fenil halkaları üzerindeki aromatik protonlar görülmektedir (Şekil 4.30).

Dikloro{(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorketil)anilin}-paladyum(II)



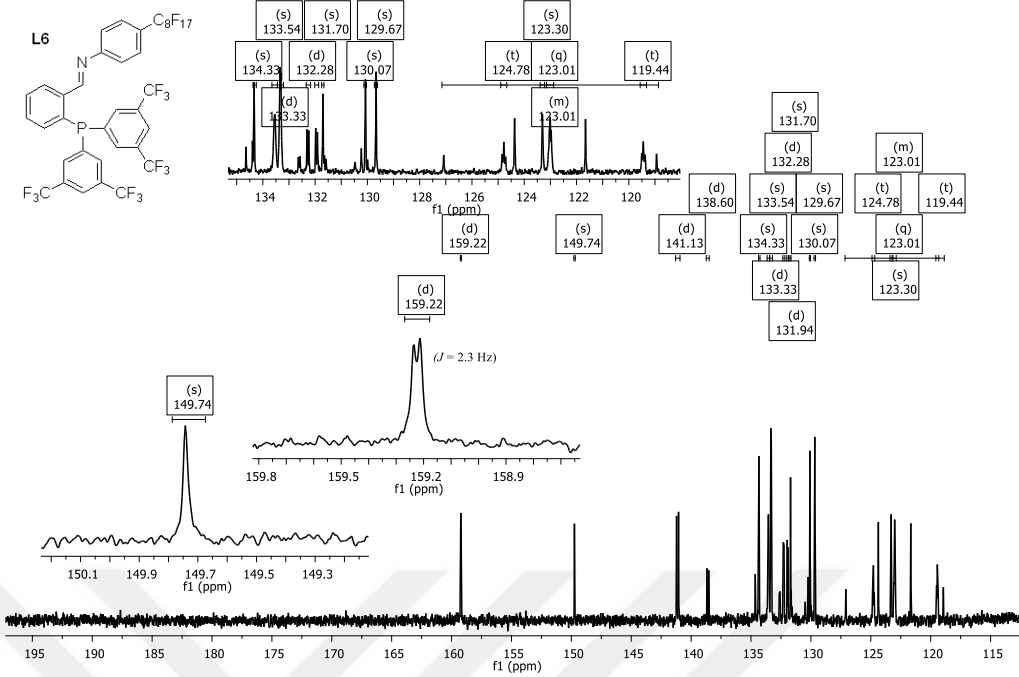
Şekil 4.30. K2 kompleksinin ¹H NMR spektrumu

4.6. Ligandların ¹³C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

İminofosfin bileşiklerinde, fosfor atomu bağlı bulunduğu halka üzerindeki tüm karbon atomları ile etkileşebilmektedir. Ayrıca sentezlenen ligandlarda uzun zincirli perfloro gruplarının bulunması ve flor atomlarının zincirdeki karbon atomları ile etkileşmesi de söz konusudur ve bu durum perfloro grubu içeren iminofosfin bileşiklerinin ¹³C NMR spektrumlarını daha da karmaşık bir hale getirmektedir. Buna rağmen ligandların oluşumu ¹³C NMR spektrumları bakımından incelendiğinde en önemli değişim aldehit karbonuna ait dubletin (191 ppm civarında) kaybolması ve imin karbonuna ait yeni bir dublet pikin (160 ppm civarında) oluşmasıdır.

L1 ligandının ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde, 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiğinin aldehit karbonuna ait 191.79 ppm de görülen dublet pikin kaybolduğu ve azometin grubu üzerindeki karbona ait 161.03 ppm de ($J=23.4$ Hz) yeni bir dublet oluştuğu görülmektedir. Bu durum aldehit ve amin grubunun kondenzasyonu ile L1 kodlu ligandın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermek için tek başına yeterli karakteristik bir durumdur. Bunun

(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin L6



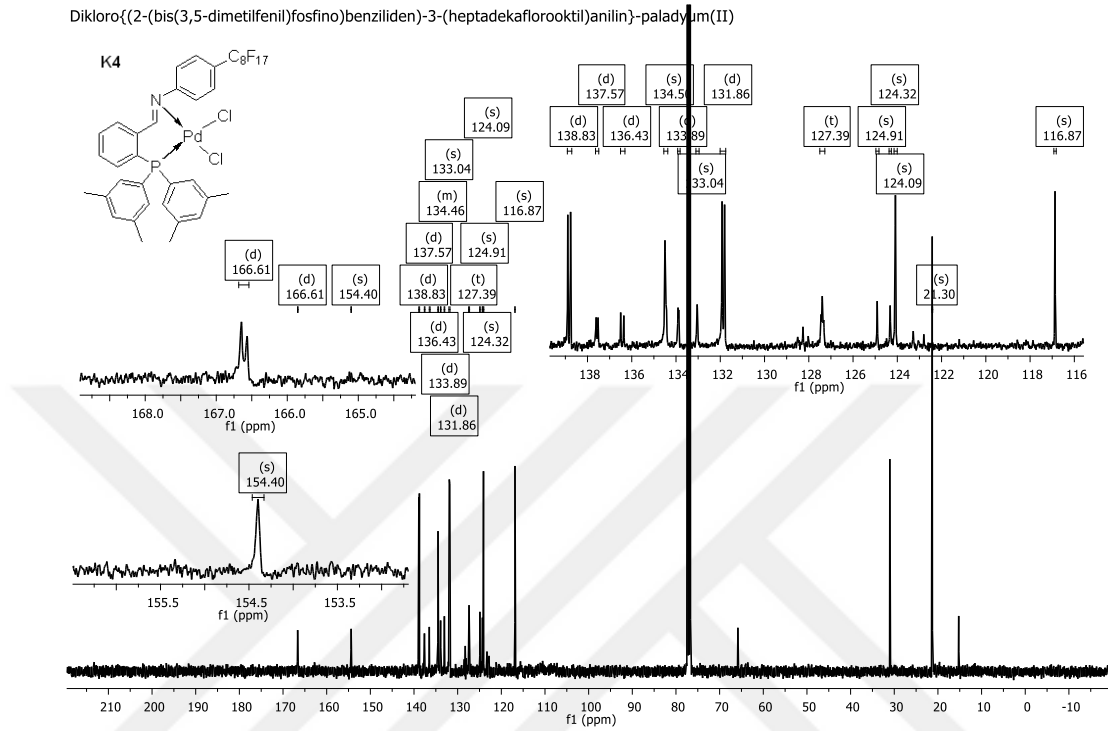
Şekil 4.32. L2 ligandının ¹³C NMR spektrumu

4.7. Pd(II) Komplekslerinin ¹³C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

İminofosfin-Pd(II) komplekslerinde fosfor atomu bağlı bulunduğu halka üzerindeki tüm karbon atomları ile etkileşebilmektedir. Sentezlenen komplekslerin oluşumunu ¹³C NMR spektrumları bakımından incelersek, 160 ppm civarında imin karbonuna ait karbonuna ait karakteristik dublet pikin kaybolması ve daha yüksek ppm' ler de (170 ppm civarında) azot atomu üzerinden Pd merkezine koordine olmuş imin karbonuna ait yeni bir pikin ortaya çıkması gerekmektedir. Bu sonuçla, her iki kompleks bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda karşılaşılmıştır (Mahamo, 2012, 2013; Motswainyana vd., 2014).

K1 kompleksinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.33), L1 ligandında imin karbonu için 161.03 ppm de görülen dublet pikin ($J_{PC}=23.4$ Hz) 166.61 ppm e ($J_{PC}=8.0$ Hz) kayması azot atomunun paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, azotun bağlı olduğu fenil halkasındaki karbona ait singlet pik 154.40 ppm de ve perflorooktil grubunun bağlı olduğu fenil halkası üzerindeki karbona ait singlet pik 133.04 ppm de görülmektedir. Ayrıca fosfora bağlı fenil halkaları üzerinde bulunan metil gruplarındaki karbonlara ait singlet pikte 21.30

ppm de görülmektedir. Şekil 4.33’ de görülen diğer pikler ise aromatik halkadaki ve perfloro grubu üzerindeki karbon atomlarına ait pikleri göstermektedir (Rajendran, 2012, Adams, 2004).

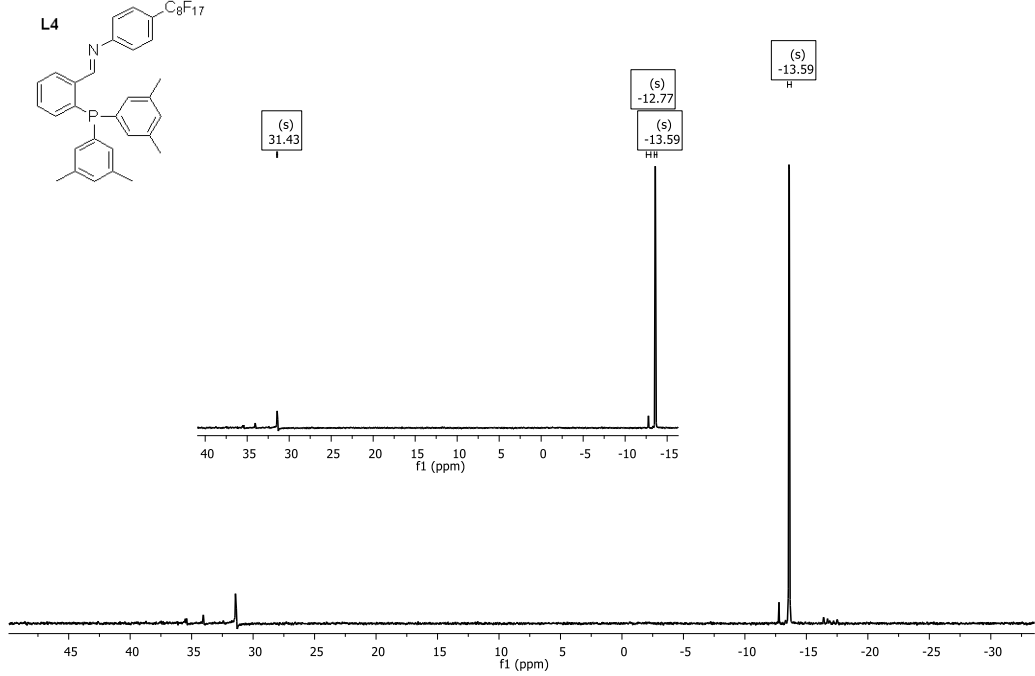


Şekil 4.33. K1 kompleksinin ¹³C NMR spektrumu

K2 kompleksinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.34), L2 ligandında imin karbonu için 159.22 ppm’ de ($J_{PC}=2.3$ Hz) görülen dublet pikin, 170.49 ppm’ e ($J_{PC}=9.4$ Hz) kayması azot atomunun paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, azotun bağlı olduğu fenil halkasındaki karbona ait singlet pik 154.10 ppm de ve perflorooktil grubunun bağlı olduğu fenil halkası üzerindeki karbona ait singlet pik 130.01 ppm’ de görülmektedir. Şekil 4.34’ de görülen diğer pikler ise aromatik halkadaki ve perfloro grubu üzerindeki karbon atomlarına ait pikleri göstermektedir (Rajendran, 2012, Adams, 2004).

dimetilfenil)fosfino)benzaldehit 1 bileşiği için -12.79 ppm de görülen pikin kaybolarak -13.59 ppm de iminofosfin yapısındaki okside olmamış fosfora ait singlet pikin oluşması ligandın başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Bu bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda -12.77 ppm de aldehit kalıntısı ve 31.43 ppm de ise okside olmuş iminofosfin yapısına ait pikler görülmektedir. Bu düşük derişimdeki piklerin alan oranları alındığında L1 ligandının %96 oranında ortamda bulunduğu görülmüş ve ileri bir saflaştırma işlemi yapılmadan kompleks oluşumuna geçilmiştir. Kompleks eldesi gerçekleştirildikten sonra ise bu iki safsızlık uzaklaştırılmıştır.) (Şekil 4.35).

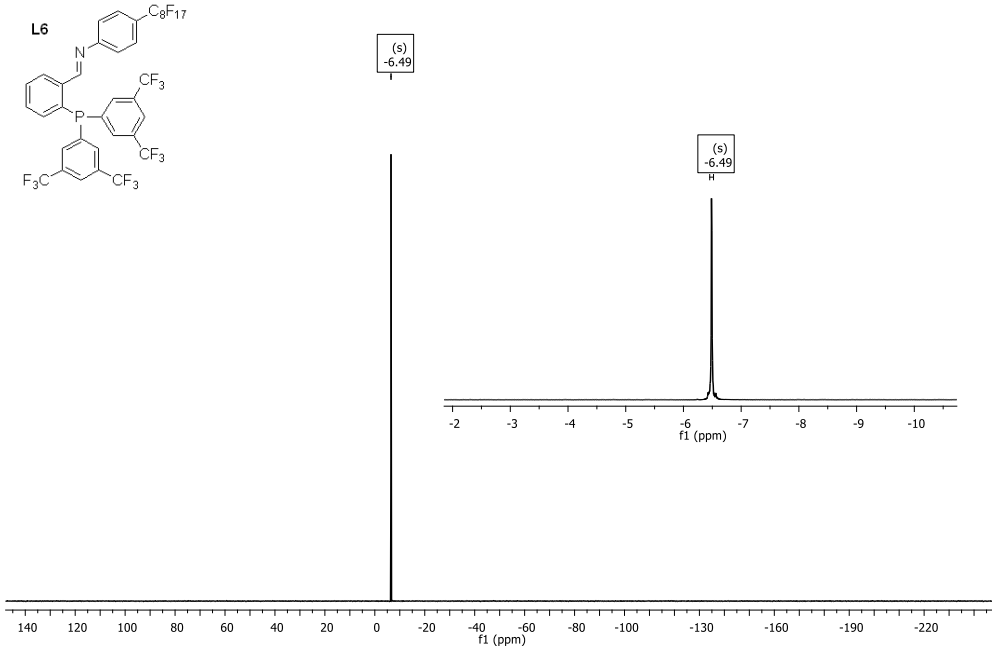
(2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin L4



Şekil 4.35. L1 ligandının ^{31}P NMR spektrumu

L2 ligandının Şekil 4.36' da verilen ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde 2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino) benzaldehit 2 bileşiği için -4.01 ppm de görülen pikin kaybolarak -6.49 ppm de iminofosfin yapısındaki okside olmamış fosfora ait singlet pikin oluşması ligandın başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekafloorktil)anilin L6



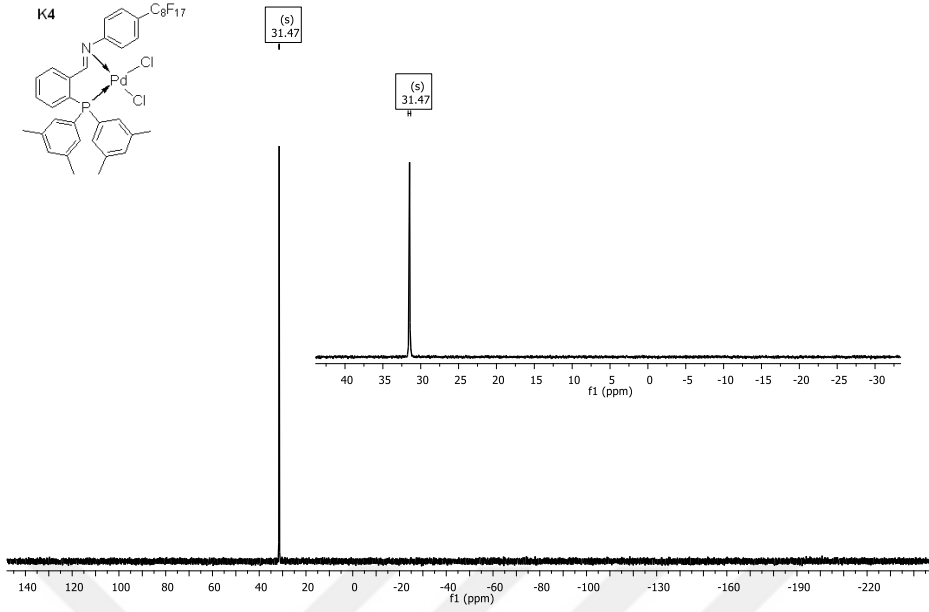
Şekil 4.36. L2 ligandının ^{31}P NMR spektrumu

4.9. Pd(II) Komplekslerinin ^{31}P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

^{31}P NMR ölçümleri bakımından ligandların metal merkezine koordinasyonu incelenecek olursa oldukça belirgin bir değişim olduğu söylenebilir. Ligandların ^{31}P NMR spektrumlarında okside olmamış fosfora ait negatif alanda görülen pikler fosforun üzerindeki elektron çiftini paladyuma sunarak Pd-P bağı oluşturması ile pozitif alana kaymaktadır (20-35 ppm) (Fosfin türevi ligandlarla oluşturulmuş metal kompleksleri genelde açık havada bozunabilmektedirler ve inert gaz atmosferinde saklanırlar. Buna rağmen; yapılan analiz sonuçlarına göre, sentezi gerçekleştirilen Pd(II) komplekslerinin açık havada hatta çözelti ortamında dahi herhangi bir bozunmaya uğramadıkları gözlenmiştir).

K1 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.37), L1 ligandı için -13.59 ppm de görülen singlet pikin kaybolarak 31.47 ppm de yeni bir singletin oluşması, ligandın fosfor atomu üzerinden paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir.

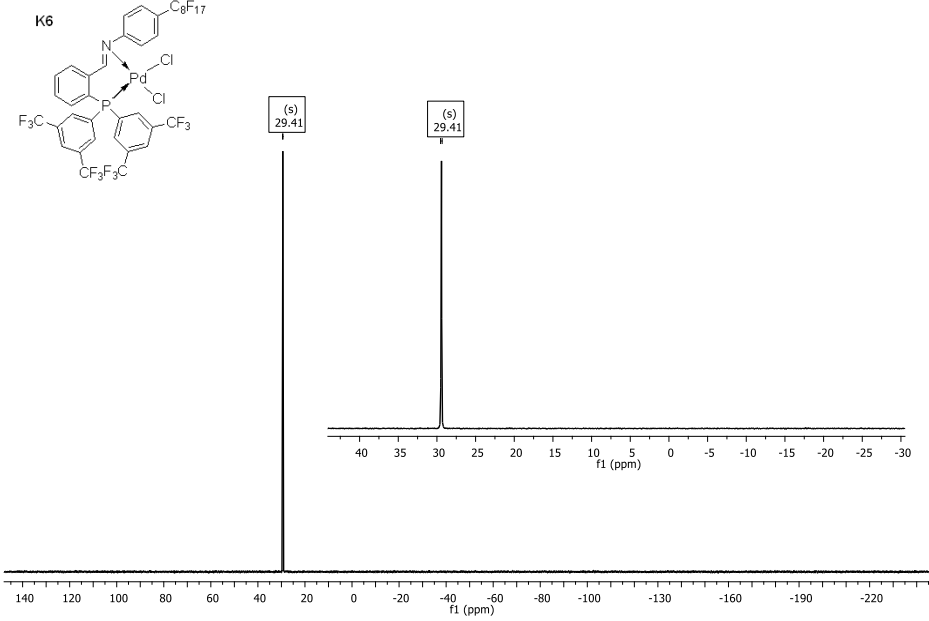
Dikloro((2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-3-(heptadekaflorooktil)anilin)-paladyum(II)



Şekil 4.37. K1 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu

K2 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, L2 ligandı için -6.49 ppm de görülen singlet pikin kaybolarak 29.41 ppm de yeni bir singletin oluşması, ligandın fosfor atomu üzerinden paladyum merkezine koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 4.38).

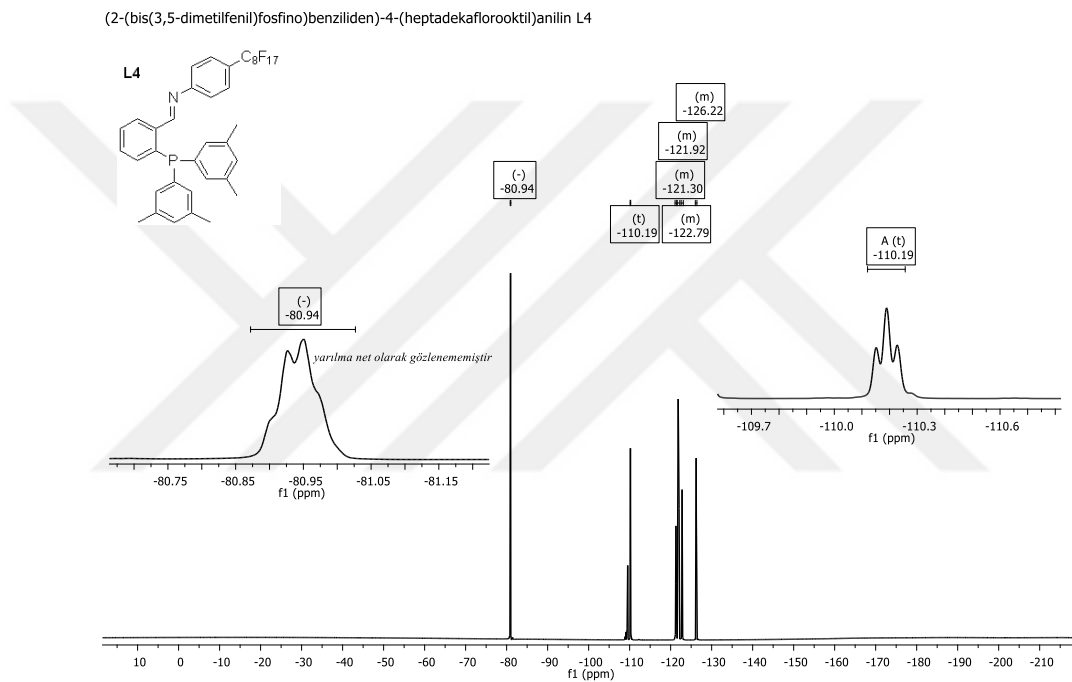
Dikloro((2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadekaflorooktil)anilin)-paladyum(II)



Şekil 4.38. K2 kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu

4.10. Ligandların ^{19}F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

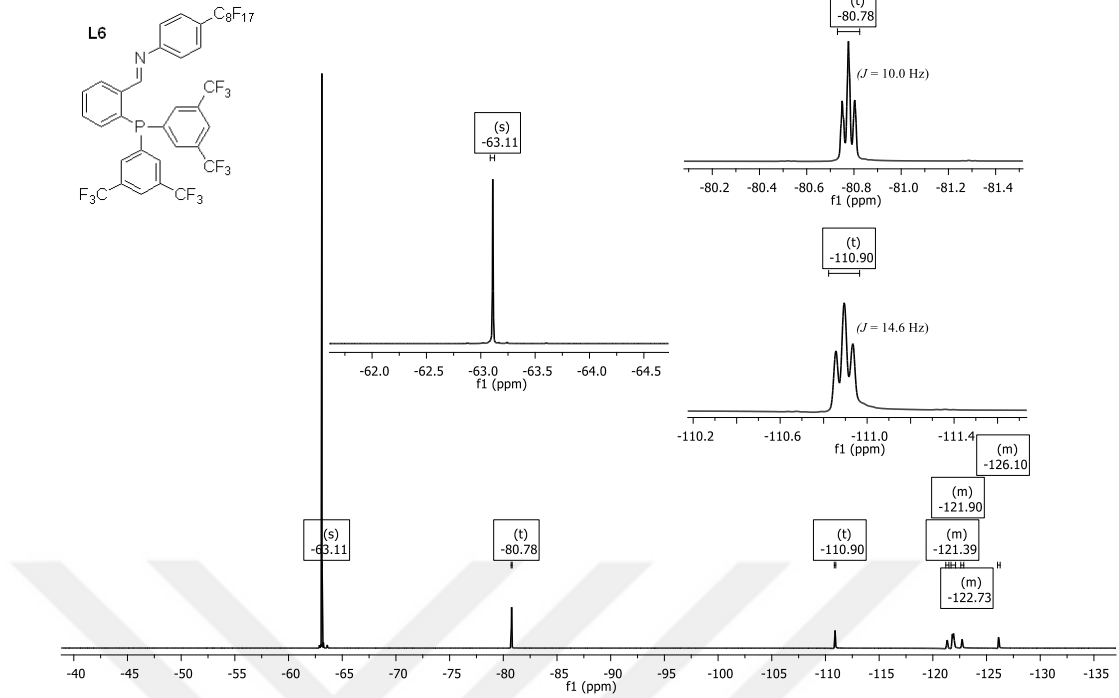
L1 ligandının ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde, perflorooktil zincirinde bulunan $-\text{CF}_3$ grubuna ait pik -80.94 ppm de görülürken (bu yarılmamanın triplet olması beklenmektedir ancak net olarak gözlenememiştir) fenil halkasına doğrudan bağlı bulunan $\alpha\text{-CF}_2$ grubundaki florlara ait triplet ise -110.19 ppm de 14.3 Hz'lik yarımla ile görülmektedir. -121.30 ppm ile -126.22 ppm arasında görülen multipler ise zincir üzerindeki diğer $-\text{CF}_2$ gruplarına ait piklerdir (Şekil 4.39).



Şekil 4.39. L1 ligandının ^{19}F NMR spektrumu

L2 ligandının ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkalarına doğrudan bağlı bulunan $-\text{CF}_3$ gruplarına ait pik -63.11 ppm de singlet olarak, perflorooktil zincirinde bulunan $-\text{CF}_3$ grubuna ait ise -80.78 ppm de 10.0 Hz'lik yarımla ile triplet olarak görülmektedir. Fenil halkasına doğrudan bağlı bulunan $\alpha\text{-CF}_2$ grubundaki florlara ait triplet ise -110.90 ppm de 14.6 Hz'lik yarımla ile görülmektedir. -121.39 ppm ile -126.10 ppm arasında görülen multipler ise zincir üzerindeki diğer $-\text{CF}_2$ gruplarına ait piklerdir (Şekil 4.40).

(2-(bis(3,5-triflorometilfenil)fosfino)benziliden)-4-(heptadeklorooktil)anilin L6

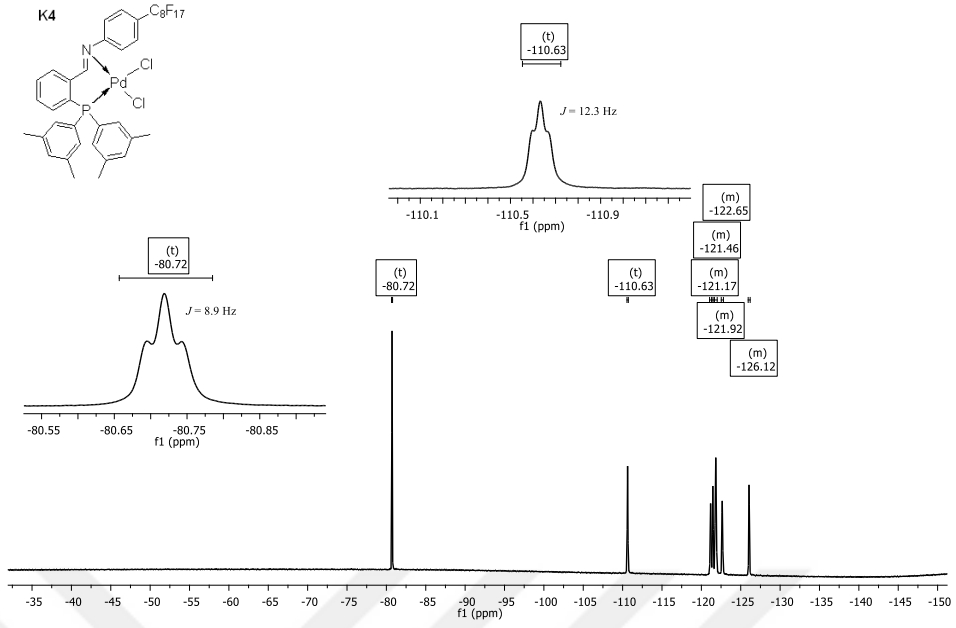


Şekil 4.40. L2 ligandının ^{19}F NMR spektrumu

4.11. Pd(II) Komplekslerinin ^{19}F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

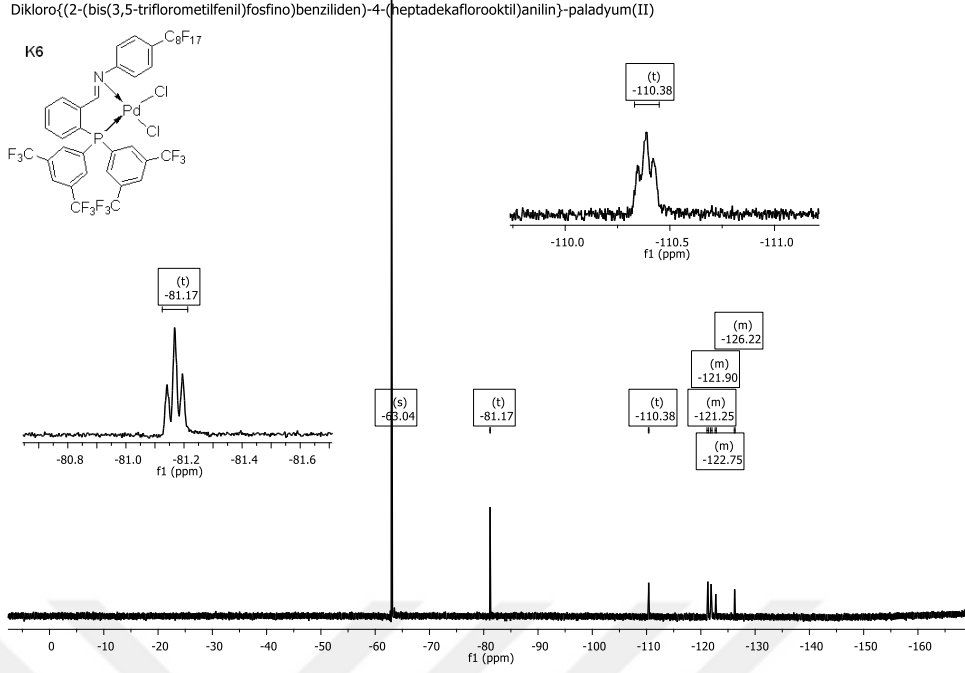
K1 kompleksinin ^{19}F NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.41), perflorooktil zincirinde bulunan $-\text{CF}_3$ grubuna ait triplet -80.72 ppm de 8.9 Hz'lik yarımla ile görülürken fenil halkasına doğrudan bağlı bulunan $\alpha\text{-CF}_2$ grubundaki florlara ait triplet ise -110.63 ppm de 12.3 Hz'lik yarımla ile görülmektedir. -121.17 ppm ile -126.12 ppm arasında görülen multipler ise zincir üzerindeki diğer $-\text{CF}_2$ gruplarına ait piklerdir (Adams, 2004; Francio, 2001; Maillard, 2002).

Dikloro((2-(bis(3,5-dimetilfenil)fosfino)benziliden)-3-(heptadekaflorooktil)anilin)-paladyum(II)



Şekil 4.41. K1 kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu

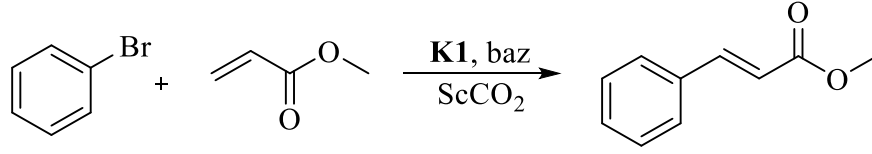
K2 kompleksinin ¹⁹F NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.42), fosfora bağlı fenil halkaları üzerinde bulunan triflorometil gruplarındaki florlara ait singlet pik -63.04 ppm de görülmektedir. Ayrıca perflorooktil zincirinde bulunan -CF₃ grubuna ait triplet -81.17 ppm de 9.7 Hz'lik yarımla ile görülürken fenil halkasına doğrudan bağlı bulunan α-CF₂ grubundaki florlara ait triplet ise -110.38 ppm de 13.8 Hz'lik yarımla ile görülmektedir. -121.25 ppm ile -126.22 ppm arasında görülen multipler ise zincir üzerindeki diğer -CF₂ gruplarına ait piklerdir (Adams, 2004; Francio, 2001; Maillard, 2002).



4.12. Paladyum(II) Komplekslerinin ScCO₂ Çözücü Ortamında Gerçekleştirilen Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Pd(II) komplekslerinin ScCO₂ içerisinde gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlardaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak reaksiyon koşullarının optimize edilmesi gereklidir. Bu amaçla model reaksiyon olarak brombenzen ve metil akrilat arasındaki eşleşme reaksiyonu seçilmiş ve ilk aşamada üç farklı baz (Et₃N, DIPEA, K₂CO₃) kullanılarak 80°C’ de (kompleks çözünürlüğünün sağlandığı minimum sıcaklık) ve 200/1 substrat/katalizör (S/C) oranında çalışılmıştır. Ayrıca aynı reaksiyonlar bazın ScCO₂ içerisindeki çözünürlüğünü sağlamak adına faz transfer katalizörü olarak kullanılan Bu₄NBr iyonik sıvısı ile de tekrarlanmıştır. Sentezlenen 2 farklı kompleks bileşikten K1 kodlu olan kompleks ile model reaksiyon üzerine bazın, sıcaklığın ve faz transfer katalizörü ilavesinin etkisi araştırılmış ve ardından diğer kompleksin katalitik etkinliği de bu şartlar altında incelenmiştir. K1 kodlu kompleks varlığında farklı bazlar ile alınan sonuçlar Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. ScCO₂ çözücü ortamında brombenzen ve metil akrilat arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi^a



No	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre ^c (saat)	PTC	S/C	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b
1	Et ₃ N	80	18	-	200	-	-
2	DIPEA	80	18	-	200	-	-
3	K ₂ CO ₃	80	18	-	200	-	-
4	Et ₃ N	80	18	+	200	-	-
5	DIPEA	80	18	+	200	4	2
6	K ₂ CO ₃	80	18	+	200	5	-
7	Na ₂ CO ₃	80	4	+	200	-	-
8	Na ₂ CO ₃	80	8	+	100	-	-
9	Na ₂ CO ₃	100	15	+	100	-	-
10	^t BuONa	100	7	+	100	-	-
11	NaOH	100	15	+	100	-	-
12	Et ₃ N	100	4	+	100	9	8
13	DIPEA	100	6	+	100	13	12
14	K ₂ CO ₃	100	15	+	100	-	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), metil akrilat (0.3 mmol), baz (0.3 mmol), katalizör K1, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr, 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir.

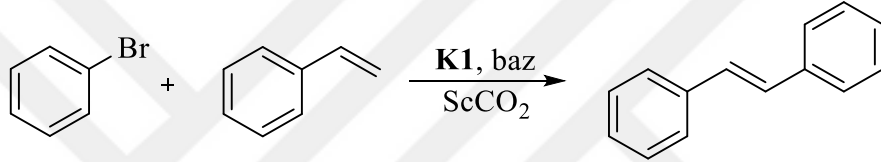
^cVerilen süreler dönüşümün artık artmadığı en düşük sürelerdir.

Alınan sonuçlar incelendiğinde, brombenzen ve metil akrilat arasında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonunda üç bazında (Et₃N, DIPEA ve K₂CO₃) 80°C sıcaklıkta ürün dönüşümü üzerine etkili olmadığı görülmektedir. Ortama faz transfer katalizörü ilavesi ile de DIPEA bazı ancak %4'lük bir dönüşüm %2 hedef ürün oluşumu vermiştir. Bundan sonraki aşamada ise literatürler ışığında seçilen diğer bazların etkisi en düşük sıcaklık olan 80°C'de incelenmiştir.

Ayrıca faz transfer katalizörü ve S/C oranının ürün verimi üzerine olan etkisi de araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde Na₂CO₃ bazı ve PTC varlığında 80 ve 100°C sıcaklıklarda denemeler yapılmış ancak S/C oranı 100/1'e düşürülmesine rağmen 15 saatlik bir sürede bile olumlu bir sonuç alınamamıştır (Sıra 9). Bununla birlikte ^tBuONa, NaOH ve K₂CO₃ bazları da PTC varlığında ve 100/1 S/C oranında dönüşüm

vermemiştir (Sıra 10, 11, 14). Et₃N bazı ile çalışıldığında ise 4 saatte %9 dönüşüm alınmıştır (Sıra 12). DIPEA bazı ise 6 saatte %13 dönüşüm ve neredeyse %100 seçicilikle %12 hedef ürün dönüşümü vermiştir (Sıra 13). Alınan bu sonuçlar tüm bazlar arasından DIPEA bazının ürün dönüşümü ve seçiciliği üzerine daha etkili olduğunu ancak S/C oranının düşürülmesi ve reaksiyon sıcaklığının artırılması gerçeğini ortaya koymaktadır. Bu durumdan emin olmak amacıyla benzer çalışmalar bu kez de olefin olarak metil akrilat yerine stiren seçilerek tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. ScCO₂ çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonuna; baz, faz transfer katalizörü (PTC), sıcaklık ve S/C oranı etkisi^a



No	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre ^c (saat)	PTC	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b
15	Et ₃ N	80	5	-	-	-
16	DIPEA	80	15	-	-	-
17	K ₂ CO ₃	80	6	-	-	-
18	Et ₃ N	80	15	+	2	-
19	K ₂ CO ₃	80	7	+	-	-
20	DIPEA	80	15	+	-	-
21	Na ₂ CO ₃	80	16	+	-	-
22	^t BuONa	80	7	+	2	-
23	Et ₃ N	100	16	+	4	4
24	DIPEA	100	7	+	27 (50) ^{d,e}	26 (46) ^{d,e}
25	K ₂ CO ₃	100	15	+	5	4
26	Na ₂ CO ₃	100	7	+	-	-
27	^t BuONa	100	14	+	5	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (0.25 mmol), stiren (0.3 mmol), baz (0.3 mmol), katalizör K1, S/C:100, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr, 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cVerilen süreler dönüşümün artık artmadığı en düşük sürelerdir. ^dSıcaklık 120°C. ^eCO₂ basıncı:2500 psi.

Brombenzen ve stiren arasında gerçekleştirilen reaksiyonlara ait sonuçlar incelendiğinde, bazların 80°C sıcaklıkta brombenzen bileşiğindeki C-Br bağımlı aktive etmekte yeterli olmadığı görülmektedir. 100°C' de elde edilen sonuçlara baktığımızda ise bir önceki çalışmada olduğu gibi (Çizelge 4.1.) DIPEA bazının 7

saatlik sürede %27 dönüşüm ve %26 ürün dönüşümü ile karşımıza çıktığı görülmektedir (Sıra 24). Reaksiyon verimi üzerine sıcaklık etkisinin kaçınılmaz olduğu görülmekle birlikte bu çalışma bu kez de 120°C sıcaklıkta tekrarlanmış ve ürün dönüşümlerinin arttığı görülmüştür (% 50 dönüşüm ve %46 trans-stilben oluşumu). Ayrıca bu reaksiyon 24 saat süre ile tekrarlanmış ve reaksiyon veriminde bir artış gerçekleşmemiştir. Brombenzen ve stiren arasında gerçekleştirilen bu reaksiyonlar ile de hem S/C oranının 100/1 hem de sıcaklığın 120°C olmasının katalizör etkinliği açısından gerekli olduğu sonucuna varılmıştır. Özetle ScCO₂ içerisinde gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonları için en uygun koşulların S/C oranı için 100/1, baz için DIPEA ve sıcaklık için de 120°C olduğu anlaşılmıştır. Optimize edilen bu şartlar altında ise diğer katalizörün katalitik etkinliği araştırılmış ve sonuç Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde 7 saatlik süre içerisinde katalizör etkinliklerinin literatürler açısından kabul edilebilir değerlerde olduğu görülmektedir. K1 katalizörü ile daha yüksek dönüşüm alınmıştır ancak hedef ürün dönüşümüne bakıldığında seçiciliğinin K2 katalizörün için daha yüksek olduğu görülmektedir (K1 %92, K2 %94 seçicilikle hedef ürün oluşturmuştur). Bir sonraki aşamada K1 ve K2 katalizörlerinin etkinlikleri brombenzen ve olefin olarak metil akrilatın kullanıldığı reaksiyonlarda incelenmiş ancak katalizörlerin herhangi bir etkinliğe sahip olmadıkları görülmüştür (Çizelge 4.3). Bu durumda; metil akrilat bileşiminde, çifte bağın ligand olarak davranıp Pd(II) merkezine koordine olması ve böylece bir π -kompleksi oluşturarak syn katılma gerçekleştirilmesinin sentezlenen katalizörler varlığında mümkün olmadığı sonucu çıkarılabilir.

Çizelge 4.3. ScCO₂ çözücü ortamında gerçekleştirilen aril bromür ve olefin türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonlarına K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi^a

No	ArBr	Olefin	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
24 ^(120°C)	Brombenzen	Stiren	K1	7	50	46	92
28			K2	7	34 ^c	32 ^c	94
29	Brombenzen	Metil	K1	11	- ^c	- ^c	-
30		akrilat	K2	14	-	-	-
31	4-bromo	Metil	K1	24	-	-	-
32	toluen	akrilat	K2	24	-	-	-
33	4-bromo	Stiren	K1	24	-	-	-
34	toluen		K2	24	-	-	-
35	1-brom-4-	Stiren	K1	4	64	60	94
36	nitrobenzen		K2	4	53	51	96
37	1-brom-4-	Metil	K1	11	29	8	28
38	nitrobenzen	akrilat	K2	11	32	26	81

^aReaksiyon koşulları: Aril bromür(0.25 mmol), olefin (0.3 mmol), baz (DIPEA) (0.3 mmol), S/C:100, T: 120 °C, CO₂ (2000 psi), PTC: Faz transfer katalizörü (Bu₄NBr; 50 mg). ^bDönüşümler, aril bromüre göre reaktörden belirli aralıklarla alınan numunelerin GCMS analizleri ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%)= 100×Verim (A)/Verim (A+B)

Benzer durumla 4-bromotoluen ile metil akrilat arasındaki reaksiyonda da karşılaşılmıştır ve bu duruma ek olarak katalizörlerin herhangi bir etkinlik göstermemelerinde kullanılan substratında etkisi büyüktür. Çünkü 4-bromotoluen bileşiğinde halkaya elektron sağlayan metil grubu C-Br bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu artırmakta ve bu bileşiği yükseltgen katılma basamağı için deaktive etmektedir. 4-bromotoluen için anlatılan bu durum stiren ile gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlarında da görülmektedir. Sentezlenen katalizörler 4-bromotoluen substratı kullanıldığında herhangi bir aktivite göstermemişlerdir (Çizelge 4.3). Literatürlerde ScCO₂ içerisinde gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonları incelendiğinde bu durumun beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir.

C-Br bağının aromatik halkaya bağlı bulunan gruplar tarafından Heck eşleşme reaksiyonunun yükseltgen katılma basamağı için aktive veya deaktive edilmesi 1-brom-4-nitrobenzen substratı ile yapılan çalışmalarda açıkça görülmektedir. Bu

bileşikte halka üzerinde bulunan nitro grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı C-Br bağı üzerindeki elektron yoğunluğu azalmakta, dolayısıyla bağı kopması kolaylaşmakta ve böylece 1-brom-4-nitrobenzen bileşiği yükseltgen katılma basamağı için brombenzene göre daha aktif hale gelmektedir. 1-brom-4-nitrobenzen ile gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları, brombenzen ile gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları ile kıyaslandığında katalizörlerin daha düşük sürede (4 saat) çok daha iyi sonuçlar verdiğini göstermektedir. Örneğin K1 katalizörü brombenzen kullanıldığında 7 saatte %50 etkinliğe sahip iken substrat olarak 1-bromo-4-nitrobenzen kullanıldığında ise etkinlik %64'e çıkmaktadır. Bu durum diğer katalizör için de geçerli olmakla birlikte katalizörlerin hedef ürün oluşumu üzerine %96' ya kadar seçicilik gösterdikleri belirlenmiştir. Özetle, kullanılan substratın değiştirilmesi reaksiyon seçiciliği üzerine olan etkiden çok ürün dönüşümü ve reaksiyon süresine olumlu katkıda bulunmaktadır.

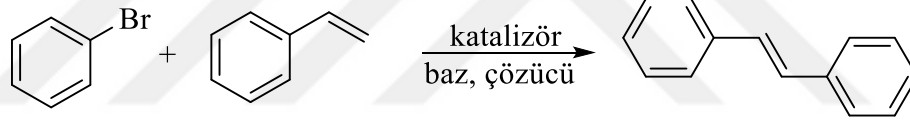
Ayrıca Çizelge 4.3' de 1-bromo-4-nitrobenzen ile bu kez de olefin olarak metil akrilatın kullanıldığı reaksiyonlara K1 ve K2 katalizörlerinin etkisi verilmiştir. Metil akrilat için π -kompleksi oluşturarak syn katılma basamağının gerçekleşmenin stirene göre daha da zor olduğu durumla bu sonuçlarda da karşılaşmıştır.

4.13. Paladyum(II) Komplekslerinin Organik Çözücü Ortamında Heck Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen Pd(II) komplekslerinin Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelenmesi çalışmalarından önce ilk olarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Madde miktarı toplam miktar 1 mmol olacak şekilde farklı miktarlarda brombenzen, model reaksiyon ürünü olan trans-stilben ve eşit miktarlarda (60 μ L) iç standart (dodekan) kullanılarak beş farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin GC analizleri ile elde edilen pik alanları kullanılarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Buradan elde edilen doğru denklemi kullanılarak daha sonraki analizler değerlendirilmiş ve dönüşüm ile ürün yüzdeleri hesaplanmıştır.

Pd(II) komplekslerinin organik çözücü içerisinde gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlardaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla öncelikle optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi gereklidir. Bu nedenle model reaksiyon olarak brombenzen ve stiren arasındaki eşleşme reaksiyonu seçilmiş ve ilk aşamada dört farklı baz (Et_3N , Na_2CO_3 , DIPEA, K_2CO_3) ve üç farklı çözücü (1,4-dioksan, toluen, DMF) kullanılarak 120°C ' de (ScCO_2 ortamında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonları ile uygun bir karşılaştırma yapılabilmesi için) ve 100/1 substrat/katalizör (S/C) oranında çalışılmıştır. Sentezlenen 2 farklı kompleks bileşikten K1 kodlu olan kompleks ile model reaksiyon üzerine bazın ve çözücünün etkisi araştırılmış ve ardından diğer kompleksin katalitik etkinliği de bu şartlar altında incelenmiştir. K1 kodlu kompleks varlığında farklı baz ve çözücüler ile alınan sonuçlar Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Organik çözücü ortamında brombenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları^a



No	Baz	Çözücü	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
39	K_2CO_3	1,4-dioksan	10	5	50
40	K_2CO_3	DMF	9	4	45
41	K_2CO_3	Toluen	-	-	-
42	Na_2CO_3	1,4-dioksan	-	-	-
43	Na_2CO_3	DMF	36	24	67
44	Na_2CO_3	Toluen	-	-	-
45	Et_3N	1,4-dioksan	-	-	-
46	Et_3N	DMF	13	7	54
47	Et_3N	Toluen	-	-	-
48	DIPEA	1,4-dioksan	-	-	-
49	DIPEA	DMF	-	-	-
50	DIPEA	Toluen	-	-	-

^aReaksiyon koşulları: Brombenzen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = $100 \times \text{Verim (A)} / \text{Verim (A+B)}$

Alınan sonuçlar incelendiğinde, organik çözücü içerisinde brombenzen ve stiren arasında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonları için en etkin bazın Na_2CO_3 ve en etkin çözücünün de DMF olduğu görülmektedir (Sıra 43). Optimize edilen bu şartlar altında ise diğer katalizörün katalitik etkinliği araştırılmış ve sonuç Çizelge 4.5' de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Organik çözücü ortamında gerçekleştirilen aril bromür türevleri ile stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonlarına K1, K2 katalizörlerinin ve bazın etkisi^a

No	ArBr	Baz	Katalizör	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^b	Verim (%) ^b	Seçicilik (%) ^c
43	Brombenzen	Na_2CO_3	K1	6	36	24	67
51		Na_2CO_3	K2	6	41	35	85
52		DIPEA	K1	24	4	3	75
53	4-bromo toluen	Na_2CO_3	K1	24	31	29	93
54		DIPEA	K2	24	3	2	67
55		Na_2CO_3	K2	24	28	24	86
56		DIPEA	K1	24	98	92	94
57	1-brom-4-nitrobenzen	Na_2CO_3	K1	24	91	88	97
58		DIPEA	K2	24	97	93	96
59		Na_2CO_3	K2	24	93	90	97

^aReaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), çözücü (5 mL), süre: 6 saat, sıcaklık (120°C), S/C:100. ^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir. ^cSeçicilik (A) (%) = $100 \times \text{Verim (A)} / \text{Verim (A+B)}$

Sonuçlar incelendiğinde 6 saatlik süre içerisinde katalizör etkinliklerinin literatürler açısından kabul edilebilir yükseklikte olduğu görülmektedir. K2 katalizörü ile daha yüksek seçicilik ve daha yüksek dönüşüm alınmıştır (K1 %67, K2 %85 seçicilikle hedef ürün oluşumu sağlamıştır). ScCO_2 ortamında yapılan Heck eşleşme reaksiyonu çalışmalarında olefin olarak metil akrilat kullanıldığında çifte bağın ligand olarak davranıp Pd(II) merkezine koordine olması ve böylece bir π -kompleksi oluşturarak syn katılma gerçekleştirilmesinin sentezlenen katalizörler varlığında mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple organik çözücü ortamında aril bromür türevleri ile metil akrilat arasındaki reaksiyonlar gerçekleştirilmemiştir.

Sonraki aşamada; ScCO₂ ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda en uygun baz olarak bulunan DIPEA ve organik çözücü ortamında en uygun baz olduğu görülen Na₂CO₃ kullanılarak, C-Br bağının sırasıyla deaktive ve aktive edildiği 4-bromotoluen ve 1-brom-4-nitrobenzen ile stiren arasındaki reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5).

4-bromotoluen bileşiği ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda beklenildiği gibi düşük dönüşümler alınmıştır. Bu durumun ScCO₂ ortamında gerçekleştirilen reaksiyonlarda olduğu gibi, halkaya elektron sağlayan metil grubunun C-Br bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak, bu bileşiği yükseltgen katılma basamağı için deaktive etmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Yine aynı çizelgede görüldüğü üzere; 4-bromotoluen ile stiren arasında gerçekleştirilen reaksiyonlarda baz olarak Na₂CO₃ kullanıldığında, DIPEA bazına göre daha etkin olduğu açıktır.

1-brom-4-nitrobenzen ile gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları incelendiğinde; organik çözücü ortamında DIPEA bazı kullanıldığında, ScCO₂ ortamına göre daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir (K1 katalizörü için %98; K2 katalizörü için %97). Na₂CO₃ bazı kullanıldığında ise K1 katalizörü ile %91 ve K2 katalizörü ile de %93 gibi oldukça yüksek dönüşümler kaydedilmiştir. 1-brom-4-nitrobenzen ile stiren arasında DIPEA bazı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlardan, organik çözücü ortamında, ScCO₂ çözücü ortamına göre daha yüksek dönüşüm elde edilmesinin sebebi olarak 1-brom-4-nitrobenzen substratının ScCO₂ çözücü ortamında daha az çözünmesi verilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak tez kapsamında farklı kimyasal çevreye sahip iki ligand ile bu ligandlarla oluşturulmuş ve homojen katalizör olarak kullanılan iki farklı Pd(II) kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kompleks bileşiklerin yapı tayinlerinde literatürler ışığında beklenildiği gibi ligandların fosfor ve azot donörleri üzerinden paladyum merkezine koordine oldukları sonucuna varılmıştır. ScCO₂ içerisinde yapılan çözünürlük çalışmalarında ise yine beklenildiği gibi perfloro oktil gruplarının kompleks bileşiklerin çözünürlükleri üzerine oldukça etkili olduğu görülmüştür. Elde edilen Pd(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri ScCO₂ ve organik çözücü ortamı olmak üzere iki farklı ortamda incelenmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde kompleks bileşiklerin ScCO₂ içerisindeki katalitik etkinliklerinin literatürler açısından oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Buradaki ana hedef organik çözücüler içerisinde gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonlarında oldukça etkin oldukları bilinen iminofosfin yapısındaki ligandların ScCO₂ çözücü ortamına taşınması olmakla birlikte elde edilen sonuçlarda bu amacı desteklemektedir.

Katalizörlerin ScCO₂ ve organik çözücü ortamlarında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri kıyaslandığında ürün dönüşümü üzerine kullanılan bazların ve substratların oldukça etkili olduğu sonucu çıkarılabilir. Diizopropiletilamin bazının sodyum karbonata göre ScCO₂ çözücü ortamında daha etkin olmasının bu bazın ScCO₂ içerisindeki yüksek çözünürlüğüyle doğrudan alakalı olduğu söylenebilir. Benzer şekilde ScCO₂ çözücü ortamında genel olarak daha düşük dönüşümler alınmasının ise kullanılan substratların organik çözücüler içerisinde daha iyi çözünmelerinin bir sonucu olduğu söylenebilir.

Tüm bunlara ek olarak, sonraki dönemde yapılması planlanan çalışmalar için, tamamı orijinal nitelikte olan ve oldukça saf bir şekilde sentezlenen bu fosfor ve azot donörleri içeren ligandların farklı metaller (Rh, Pt veya Ru gibi) ile oluşturulacak kompleks bileşiklerinin farklı katalitik tepkimelerde (hidrojenasyon, hidroformilasyon, transfer hidrojenasyon veya oksidasyon gibi) kullanılabilme potansiyelinde olduğu da söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Adams, D. J., Cole-Hamilton, D. J., Harding, D. A. J., Hope, E. G., Pogorzelec, P., and Stuart, A. M., Towards the synthesis of perfluoroalkylated derivatives of Xantphos, *Tetrahedron*, 60, 4079-4085, 2004.
- Allen, R. H., Chockalingham, K., Focht, G. D., Herndon, R. C., Lin, R. W., Preparation of aryl olefins, EP 1.394.141.A1, 2004.
- Amatore, C., and Pfluger, F., Mechanism of oxidative addition of palladium(0) with aromatic iodides in toluene, monitored at ultramicroelectrodes, *Organometallics*, 9: 2276-2282, 1990.
- Amatore, C. ve Jutand, A., Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions, *Acc. Chem. Res.*, 33, 314-321, 2000.
- Amatore, C., Jutand, A., and Thuilliez, A., Formation of palladium(0) complexes from Pd(OAc)₂ and a bidentate phosphine ligand (dppp) and their reactivity in oxidative addition, *Organometallics*, 20, 3241- 3249, 2001.
- Bedford, R. B., Cazin, C. S. J., Holder, D., The development of palladium catalysts for C-C and C-C heteroatom bond forming reactions of aryl chloride substrates, *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2283-232, 2004.
- Beletskaya, I. P., Cheprakov, A. V., The Heck reaction as a sharpening stone of palladium catalysis, *Chem. Rev.*, 100, 3009-3066, 2000.
- Beller, M., Riermeier, T. H. ve Stark, G., Palladium-catalyzed olefinations of aryl halides (Heck reaction) and related transformations, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1, 208-236, 1998.
- Bhattacharyya, P., Slawin, A. M. Z., Smith, M. B., Woollins, J. D., Palladium(II) and Platinum(II) complexes of the heterodifunctional ligand Ph₂PNHP(O)Ph₂, *Inorg. Chem.*, 35, 3675-3682, 1996.
- Botella, L., and Najera, C., Controlled mono and double Heck reactions in water catalyzed by an oxime-derived palladacycle, *Tetrahedron Lett.*, 45, 1833-1836, 2004.
- Brase, S. ve Meijere, A., Palladium-Catalyzed Coupling of Organyl Halides to Alkenes- The Heck Reaction, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 99-166, 1998.

- Brase, S., and de Meijere, A., In metal-catalyzed cross-coupling reactions, 1 ed., Diederich, F., Stang, P. J., Eds., Wiley-VCH: Weinheim, 99, 166, 2004.
- Brown, J. M. ve Hii, K. K., Characterization of Reactive Intermediates in Palladium-Catalyzed Arylation of Methyl Acrylate (Heck Reaction), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 35, 657-659, 1996.
- Busacca, C. A., Lorenz, J. C., Grinberg, N., Haddad, N., Hrapchak, M., Latli, B., Lee, H., Sabila, P., Saha, A., Sarvestani, M., Shen, S., Varsolona, R., Wei, X., Senanayake, C. H., A Superior Method for the Reduction of Secondary Phosphine Oxides, *Org. Lett.*, 7:19, 4277-4280, 2005.
- Cabri, W., and Candiani, I., Recent developments and new perspectives in the Heck Reaction, *Acc. Chem. Res.*, 28, 2-7, 1995.
- Cacchi, S., Fabrizi, G., Gasparri, F., Synlett, C. V., Carbon-Carbon Bond Forming Reactions In Supercritical Carbon Dioxide in the Presence of a Supported Palladium Catalyst, 345-347, 1999.
- Carlström, A. S., and Frejd, T., Aspects of the palladium-catalyzed coupling between aryl Halides and 2-amidoacrylates, *Acta Chem. Scand.*, 46, 163-171, 1992.
- Carroll, M. A., Holmes, A. B., Palladium-catalysed carbon-carbon bond formation in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 1395-1396, 1998.
- Casalnuovo, A. L., RajanBabu, T. V., Ayers, J. T. A., and Warrens, T. H., Ligand Electronic Effects in Asymmetric Catalysis: Enhanced Enantioselectivity in the Asymmetric Hydrocyanation of Vin ylarenes, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 9869-9882, 1994.
- Chiririwa, H., Moss, J. R., Hendricks, D., Meijboom, R., Muller, A., Synthesis, characterisation and in vitro evaluation of palladium(II) iminophosphine complexes for anticancer activity, *Transition Met Chem.*, 38, 165–172, 2012.
- Chiririwa, H., Ntuli, F., Muzenda, E., Muller, A. ,Synthesis and characterization of palladium(II) and platinum(II) metal complexes with iminophosphine ligands: X-ray crystal structures of platinum(II) complexes and use of palladium(II) complexes as pre-catalysts in Heck and Suzuki cross-coupling reactions,, *Transition Met Chem.*, DOI 10.1007/s11243-013-9703-y, 2013.
- De Vries, J. G., The Heck reaction in the production of fine chemicals, *Canadian Journal of Chemistry*, 79, 1086-1092, 2001.

- Eapen, K. C., and Tamborski, C., The synthesis of tris-(trifluoromethylphenyl) phosphines and phosphine oxides, *Journal of Fluorine Chemistry*, 15, 239-243, 1980.
- Estorach, C. T., Orejón, A., Ruiz, N., Masdeu-Bultó, A. M., Laurency, G., Hydrocarboxylation of Terminal Alkenes in Supercritical Carbon Dioxide, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3524-3531, 2008.
- Fauvarque, J. F., Pfluger, F., and Troupel, M., Kinetics of oxidative addition of zerovalent palladium to aromatic iodides, *J. Organomet. Chem.*, 208, 419-427, 1981.
- Ferreira, A., Palladium catalysed hydroformylation of alpha-olefins, Rand Afrikaans University, Msc thesis, page: 12, 2001.
- Fitton, P., and Rick, E. A., The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), *J. Organomet. Chem.*, 28, 287-291, 1971.
- Francio, G., Wittmann, K., Leitner, W., Highly Efficient Enantioselective Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide Using the Perfluoroalkyl-Substituted Ligand (R,S)-3-H₂F₆-BINAPHOS, *Journal of Organometallic Chemistry*, 621: 130-142, 2001.
- Fujita, S., Yuzawa, K., Bhanage, B.M., Ikushima, Y., Arai M., Palladium-catalyzed Heck coupling reactions using different fluorinated phosphine ligands in compressed carbon dioxide and conventional organic solvents, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180, 35-42, 2002.
- Gordon, C. M., New Developments in catalysis using ionic liquids, *Applied Catalysis A: General*, 222, 101-117, 2001.
- Guiry, P. J., and Saunders, C. P., The Development of bidentate P,N ligands for asymmetric catalysis, *Advanced Synthesis Catalysis*, 346, 497- 537, 2004.
- Heck, R. F., Palladium-Catalyzed vinylation of organic halides, In *Org. React. (N.Y.)*, 27, 345-390, 1982.
- Heck, R. F., Nolley, J. P., Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides, *J. Org. Chem.*, 37, 2320-2322, 1972.
- Hoots, J. L., Rauchfuss, T. B., Wroblewski, D. A., and Knachel, H. C., Substituted Triaryl Phosphines, *Inorganic Syntheses, Volume 21*, 1982.

- Jeffery, T., Recent improvements and developments in Heck-type reactions and their potential in organic synthesis,, In *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Liebeskind, L. S., Ed.; Jai Press: Greenwich, 5, 153-260, 1996.
- Jessop, P. G., Ikariya, T., Noyori, R., Homogeneous catalysis in supercritical fluids, *Science*, 269, 1065-1069, 1995.
- Kayaki, Y., Noguchi, Y., and Ikariya, T., Enhanced product selectivity in the Mizoroki-Heck reaction using a supercritical carbon dioxide-liquid biphasic system, *Chem. Commun.*, 2245-2246, 2000.
- Koprowski, M., Sebastian, R. M., Maraval, V., Zablocka, M., Cadierno, V., Donnadiou, B., Igau, A., Caminade, A. M., and Majoral, J. P., Iminophosphine palladium complexes in catalytic Stille coupling reactions: from monomers and dendrimers, *Organometallics*, 21, 4680-4687, 2002.
- Lagasse, F., Kagan, H. B., Chiral Monophosphines as Ligands for Asymmetric Organometallic Catalysis, *Chem. Pharm. Bull.*, 48, 315-324, 2000.
- Larock, R. C., Leung, W. Y., and Stolz, D. S., Synthesis of arylsubstituted aldehydes and ketones via palladium-catalyzed coupling of aryl halides and non-allylic unsaturated alcohols,, *Tetrahedron Lett.*, 30, 6629- 6632, 1989.
- Laue, S., Greiner, L., Itinger, J. W., Liesea, A., Continuous Application of Chemzymes in a Membrane Reactor: Asymmetric Transfer Hydrogenation of Acetophenone, *Adv. Synth. Catal.*, 343, 711-720, 2001.
- Mahamo, T., Mogorosi, M. M., Moss, J. R., Mapolie, S. F., Slootweg, J. C., Lammertsma, K., and Smith, G. S., Neutral palladium(II) complexes with P,N Schiff-base ligands: Synthesis, characterization and application as Suzuki Miyaura coupling catalysts, *J. Organomet. Chem.*, 703, 34-42, 2012.
- Maillard, D., Bayardon, J., Joju, D. K., Christelle, N. F., Sinou, D., Chiral perfluorous analogues of MOP. Synthesis and applications in catalysis, *Tetrahedron: Asymmetry*, 13(13), 1449–1456, 2002.
- Mandai, T., Matsumoto, T., Tsuji, J., and Saito, S., Highly active palladium(0) catalyst from Pd(OAc)₂-Bu₃P combination in untapped 1:1 ratio: preparation, reactivity, and phosphorus-31 NMR, *Tetrahedron Lett.*, 34, 2513- 2516, 1993.
- McCrindle, R., Ferguson, G., Arsenault, G. J., and McAlees, A. J., Reaction of tertiary amines with bis(benzonitrile)dichloropalladium (II). Formation and crystal structure analysis of di- μ -chloro-dichlorobis[2-(N,N-di-

- isopropyliminio)ethyl-C]dipalladium(II), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 571-572, 1983.
- Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A., The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of Bases”, *Synth. Commun.*, 11, 513-519, 1981.
- Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A., Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium,, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 581-581, 1971.
- Motswainyana, W. M., Onani, M. O., Lalancette, L. A., and Tarus, P. K., Hemilabile imino-phosphine palladium(II) complexes: synthesis, molecular structure, and evaluation in Heck reactions, *Chemical Papers*, 68, 932-939, 2014.
- Müller, D., Guénée, L., and Alexakis, A., Practical Synthesis of SimplePhos Ligands: Further Development of Alkyl-Substituted Phosphanamines, *Eur. J. Org. Chem.* 6335-6343, 2013.
- Narsireddy, M., and Yamamoto, Y., Catalytic Asymmetric Intramolecular Hydroamination of Alkynes in the Presence of a Catalyst System Consisting of Pd(0)-Methyl Norphos (or Tolyl Renorphos)-Benzoic Acid, *J. Org. Chem.*, 73 (24), 9698-9709, 2008.
- Negishi, E., Palladium- or Nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation, *Acc. Chem. Res.*, 15, 340-348, 1982.
- Negishi, E., Takahashi, T., and Akiyoshi, K., Bis(triphenylphosphine) Palladium: Its generation, characterization, and reactions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1338-1339, 1986.
- Olofsson, K., Larhed, M. ve Hallberg, A., Highly Regioselective Palladium-Catalyzed Beta-Arylation of N,N-Dialkylallylamines, *J. Org. Chem.*, 65, 7235-7239, 2000.
- Ozawa, F., Kubo, A., and Hayashi, T., Generation of tertiary phosphinecoordinated palladium(0) species from Pd(OAc)₂ in the catalytic Heck reaction,, *Chem. Lett.*, 2177-2180, 1992.
- Rajendran, K. V., and Gilheany, D. G., Simple unprecedented conversion of phosphine oxides and sulfides to phosphine boranes using sodium borohydride, *Chem. Commun.*, 48, 817-819, 2012.
- Rathke, J. W., Klingler, R. J., Krause, T. B., Propylene hydroformylation in supercritical carbon dioxide, *Organometallics*, 10, 1350-1355, 1991.

- Reddy, K. R., Surekha, K., Lee, G. H., Peng, S. M., Liu, S. T., Palladium(II) complexes with phosphorus-nitrogen mixed donors. Efficient catalysts for the Heck reaction, *Organometallics*, 19, 2637-2639, 2000.
- Reddy, K. R., Tsai, W., Surekha, K., Lee, G., Peng, S., Chen, J., Liu, S., Ligand effects on palladium complex catalyzed copolymerization of ethylene/carbon monoxide, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1776-1782, 2002.
- Ros, A., Estepa, B., Bermejo, A., Alvarez, E., Fernandez, R., Lassaletta, J., Palladium- Catalyzed Allylic Alkylation Using Chiral Hydrazones as Ligands, *J. Org. Chem.* 66 (5), 1795-1797, 2002.
- Samsel, E. G., and Norton, J. R., Mechanism of acetylene and olefin insertion into palladium-carbon bonds., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5505-5512, 1984.
- Sandip, T. G., Bhalchandra, M. B., Recent developments in palladium catalysed carbonylation reactions, *RSC Adv.*, 4, 10367-10389, 2014.
- Schenkel, L. B., and Ellman, J. A., Application of P,N-Sulfinyl Imine Ligands to Iridium- Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Olefins, *J. Org. Chem.* 69, 1800-1802, 2004.
- Schweizer, S., Becht, J. M. and Drian, C. L., Development of Efficient and Reusable Diarylphosphinopolystyrenesupported Palladium Catalysts for C-C Bond Forming Cross-Coupling Reactions, *Advanced Synthesis&Catalysis.* 349, 1150-1158, 2007.
- Scrivanti, A., Bertoldini, M., Matteoli, U., Beghetto, V., Antonaroli, S., Marini, A., Crociani B., Highly efficient Heck olefin arylation in the presence of iminophosphine-palladium(0) complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 12-16, 2005.
- Shezad, N., Oakes, R. S., Clifford, A. A., Rayner, C. M., Use of fluorinated palladium sources for efficient Pd-catalysed coupling reactions in supercritical carbon dioxide, *Tetrahedron Letters*, 40, 2221-2224, 1999.
- Slawin, A. M. Z., Smith, M. B., Woollins J. D., Co-ordination chemistry of a P,O-donor ligand: synthesis of new complexes of Ru, Rh and Ir containing Ph₂PNHP(O)Ph₂ or [Ph₂PNP(O)Ph₂], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4575-4581, 1996.

- Spencer, A., Stereochemical course of the palladium-catalyzed arylation of disubstituted activated alkenes with benzoyl chloride, *J. Organomet. Chem.* 240, 209-216, 1982.
- Stille, J. K., Lau, K. S. Y., Mechanisms of oxidative addition of organic halides to group 8 transition-metal complexes, *Acc. Chem. Res.*, 10, 434-442, 1977.
- Trost, B. M., Murphy, D., A model for metal-templated catalytic asymmetric induction via π -allyl fragments, *Organometallics*, 4, 1143-1145, 1985.
- Wang, P. W., Fox, M. A., A Polymer-bound bidentate-phosphine-palladium Complex as a catalyst in the Heck arylation, *J. Org. Chem.*, 59, 5358-5364, 1994.
- Wehman, P., Van Donge, H. M. A., Hagos, A., Kamer, P. C. J., Van Leeuwen, P. W. N. M., Influence of various P/N and P/P ligands on the palladium-catalysed reductive carbonylation of nitrobenzene, *J. Organomet. Chem.*, 535, 183-193, 1997.
- Williams, D. B. G., Lombard, H., and Holzapfel, C. W., A comparative study of some Pd-catalysed Heck reactions in polar and aqueous biphasic media, *Synth. Commun.*, 31, 2077-2081, 2001.
- Yılmaz, M, K., Güzel B., Iminophosphine palladium(II) complexes: synthesis, characterization, and application in Heck cross-coupling reaction of aryl bromides, *Appl. Organometal. Chem.*, 28, 529-536, 2014.
- Zeldin, M., Mehta, P., and Vernon, W. D., Phosphorus-31 NMR of triphenylphosphine oxide complexes with compounds of silicon, germanium, and tin, *Inorg. Chem.*, 18, 463-466, 1979.
- Zhao, F., Xin, L., Zhang, Y., Jia, X., Monodentate phosphorus-coordinated palladium(II) complexes as new catalyst for Mizoroki-Heck reaction of aryl halides with electron-deficient olefins, *Chinese Chemical Letters*, DOI:10.1016/j.ccllet.2017.08.004, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1. Adı Soyadı : Simay İNCE
2. Doğum Tarihi : 12/07/1991
3. Ünvanı : Kimyager
4. Öğrenim Durumu: Yüksek lisans

Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2013
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	2017

5. Staj Deneyimi: University of Wroclaw / Faculty of Chemistry / Poland / Pd Türevi Katalizör Sentezi ve C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi / 15.07.2016 - 25.09.2016
6. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

Ulusal- Sözlü

1. Yılmaz, M.; İnce, S.; Keleş, M.; Güzel, B., „Süperkritik Karbondioksit (ScCO₂) Çözücü Ortamında Pd(II) Katalizli Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonu Uygulamaları,, 6. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur, Türkiye, 18- 21 Mayıs 2017.
2. Yılmaz, M.; İnce, S.; Keleş, M.; Güzel, B., „Boscalid ve Sartan Türevi İlaç Etkin Maddelerinin Eldesindeki Kilit Basamakların, Alternatif Çözücü Ortamında (ScCO₂), Pd(II) Katalizli Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonları ile Gerçekleştirilmesi,, 5. İlaç Kimyası: İlaç Etkin Maddesi Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Antalya, Türkiye, 30 Mart- 2 Nisan 2017.

Ulusal Poster

1. Keleş, M.; Keleş, H.; Yılmaz, M.; *İnce, S.*; Göçeri, F., ‚İminofosfin ve Aminofosfin Türevi Ligandlar ile Pd(II) ve Ru(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi,, 29. Ulusal Kimya Kongresi, Ankara, 10- 14 Eylül 2017.
2. Keleş, M.; *İnce, S.* ; Yılmaz, M.; Keleş, H., ‚Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonu İle Prokiral Yapıya Sahip Diaril Ketonların Sentezi,, 6. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Burdur,18-21 Mayıs 2017.
3. Yılmaz, M. K., *İnce, S.*, Keleş, M., Güzel, B., ‚Boscalid ve Sartan Türevi İlaç Etken Maddelerinin Eldesindeki Kilit basamakların, Alternatif Çözücü Ortamında (ScCO₂), Pd(II) Katalizli Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonları İle Gerçekleştirilmesi,, 5. İlaç Kimyası, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Antalya, 30 Mart-2 Nisan 2017.
4. *İnce, S.*, Yılmaz, M. K., Altan, O., Avşar, G., ‚Synthesis of New Type of SeconderaminBenzoylthiourea Derivatives: Investigation of Catalytic Activity in Suzuki Coupling Reactions,, 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin, 15-21 Ağustos 2016.
5. *Özdemir, S.*, Avsar, G., Yılmaz, M.K., ‚Synthesis, Characterization of New Type Salen Pd(II) Compounds and Investigation Of Catalytic Activity in Heck Crosscoupling Reactions,, 5. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, 22-25 Nisan 2015.
6. Uğur, A., Avşar, G., Turgut, A. C., Emen, F.M., Kahrıman, L., *Özdemir, S.*, Yüksel, Z., ‚Çörekotu (Nigella Sativa L.) Yağının Ekstraksiyon Yöntemi ile Özütlenmesi ve Kremlerde Kullanımı; Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi,, 5. Ulusal Kozmetik Kongresi, Antalya, 06-08 Şubat 2015.
7. Emen, F.M., Turgut, A. C., Avşar, G., Kahrıman, L., Uğur, A., *Özdemir, S.*, Yüksel, Z., ‚Tefenni Bölgesinde Yetişen Anason (Pimpinella Anisum L.) Özütlerinin Kremlerde Kullanımı ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi,, 5. Ulusal Kozmetik Kongresi, Antalya, 06-08 Şubat 2015.
8. Avşar, G., Turgut, A. C., Emen, F.M., Kahrıman, L., Uğur, A., Yüksel, Z., *Özdemir, S.*, Karagöz, Ş., ‚Kantaron (Hypericumperforatum L.) Özütünün Kremlerde

Kullanımı ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi,, 5. Ulusal Kozmetik Kongresi, Antalya, 06-08 Şubat 2015.

9. Kahrıman, L., Avşar, G., Emen, F.M., Turgut, A. C., Uğur, A., Yüksel, Z., Özdemir, S., Deniz, T. Y., ,Akdeniz Bölgesinde Yetişen Defne (Lauris Nobilis L.) Yağının Özütlenmesi Ve Kremelerde Kullanımı; Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi,, 5. Ulusal Kozmetik Kongresi, Antalya, 06-08 Şubat 2015.

10. Turgut, A. C., Emen, F.M., Avşar, G., Uğur, A., Kahrıman, L., Özdemir, S., Yüksel, Z., ,Gençlik İksiri: Fitoöstrojenler,, 5. Ulusal Kozmetik Kongresi, Antalya, 06-08 Şubat 2015.

11. Özdemir, S., Avşar, G., ,Synthesis of New Type Salen Catalysts and Investigation of Usage in Hydrogenation Reactions,, 5. Ulusal Kataliz Kongresi, Adana, 23-26 Nisan 2014.

12. Kahrıman, L., Uğur, A., Avşar, G., Özdemir, S., ,Uçucu Bileşen İçeren Bitkilerden Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemi İle Özütleme (ScCO₂ Ekstraksiyonu),, 4. Kozmetik Kimyası, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, Antalya, 14-16 Şubat 2014.

13. Avşar, G., Altan, O., Tekin, M., Topallar, S., Özdemir, S., ,Homojen Katalizör Olarak Yeni Fosforamidit Türevi Ligandların Sentezi ve Süperkritik Karbondioksit Ortamında Bazı Organik Tepkimelerde Katalitik Aktifliklerinin İncelenmesi,, 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, 1-6 Ekim 2012.

7. Projeler

Ulusal- Yürütücü

1. TÜBİTAK 2209- Üniversite Öğrencileri Yurt İçi / Yurt Dışı Araştırma Projeleri Destekleme Programı / 2013

Proje Başlığı: “Salen Tipi Yeni Katalizör Bileşiklerinin Sentezlenmesi Ve Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Organik Reaksiyonlarda Katalizör Olarak Kullanımının Araştırılması”

Ulusal- Araştırmacı

2. Mersin Üniversitesi BAP 2017-2-AP1-2642

Proje Başlığı: “Yeni Kiral Fosfin Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu Ve Ketonların Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Aktifliklerinin İncelenmesi”

3. Mersin Üniversitesi BAP 2017-1-AP1-2165

Proje Başlığı: “Fosfin Ligandlarının Süperkritik Karbon Dioksit (ScCO₂) İçerisinde Gerçekleştirilen Pd(II) Katalizli Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Kullanımı”

4. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi / PT3 / Yüksek Lisans Tez Projesi / 2016-2017

Proje Başlığı: “-CH₃ ve -CF₃ İçeren PN Tipi Ligandların Paladyum Katalizli Heck Eşleşme Reaksiyonlarında Etkinliklerinin İncelenmesi”

5. Mersin Üniversitesi BAP 2015-TP2-1213 / Yüksek Lisans Tez Projesi / 2015-2016

Proje Başlığı: “Yeni Sekonderamin-benzoiltiyoüre Ligand Türevlerinin Sentezi: Pd Katalizli Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi”

Ulusal- Bursiyer

6. TÜBİTAK 3501- 214Z071 / Bursiyer / 2015-2017

Proje Başlığı: “Perfloroalkil Grupları İçeren İminofosfin-Pd(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Süperkritik Karbon Dioksit (ScCO₂) Çözücü Ortamında, Heck, Suzuki C-C Eşleşme ve Hidrokarboksilasyon Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin Belirlenerek Naproksen ve Boscalid ile Profen ve Sartan Türevi İlaçların Eldesindeki Katalitik Aktivitelerinin Araştırılması”

7. TÜBİTAK 1001- 215Z227 / Bursiyer / 2017- devam ediyor

Proje Başlığı: “Asimetrik Fosfin Ligandları ve Pd(II) ve Ru(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu; Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme ve Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Olarak Uygulanması”

8. Yayınlar

1. Yılmaz, M. K., Keleş, H., Ince, S., Keleş, M., “Iminophosphine palladium catalysts for Suzuki carbonylative coupling reaction”, *Applied Organometallic Chemistry*, DOI: 10.1002/aoc.4002, 2017.

9. Ödüller:

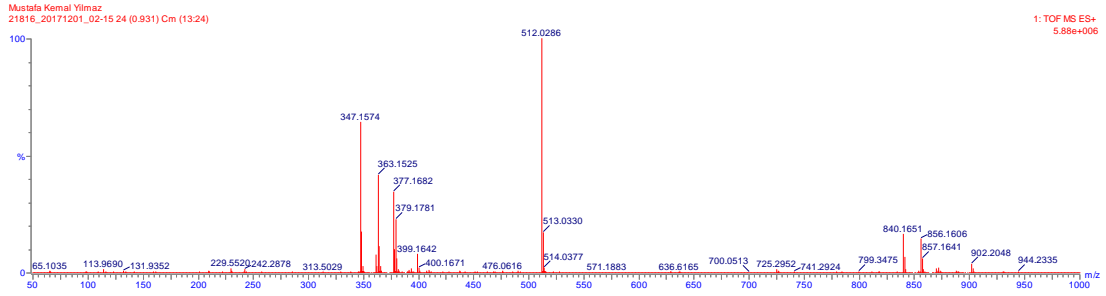
1. Poster Ödülü / 6. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi- Burdur / 18- 21 Mayıs 2017.



EKLER

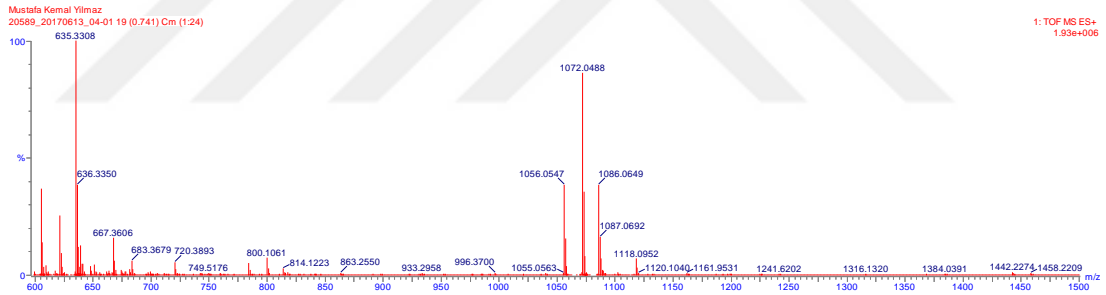
L1 HRMS Analiz Sonucu

Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
840.1651	840.1688	-3.7	-4.4	16.5	386.3	0.0	C37 H28 N F17 P

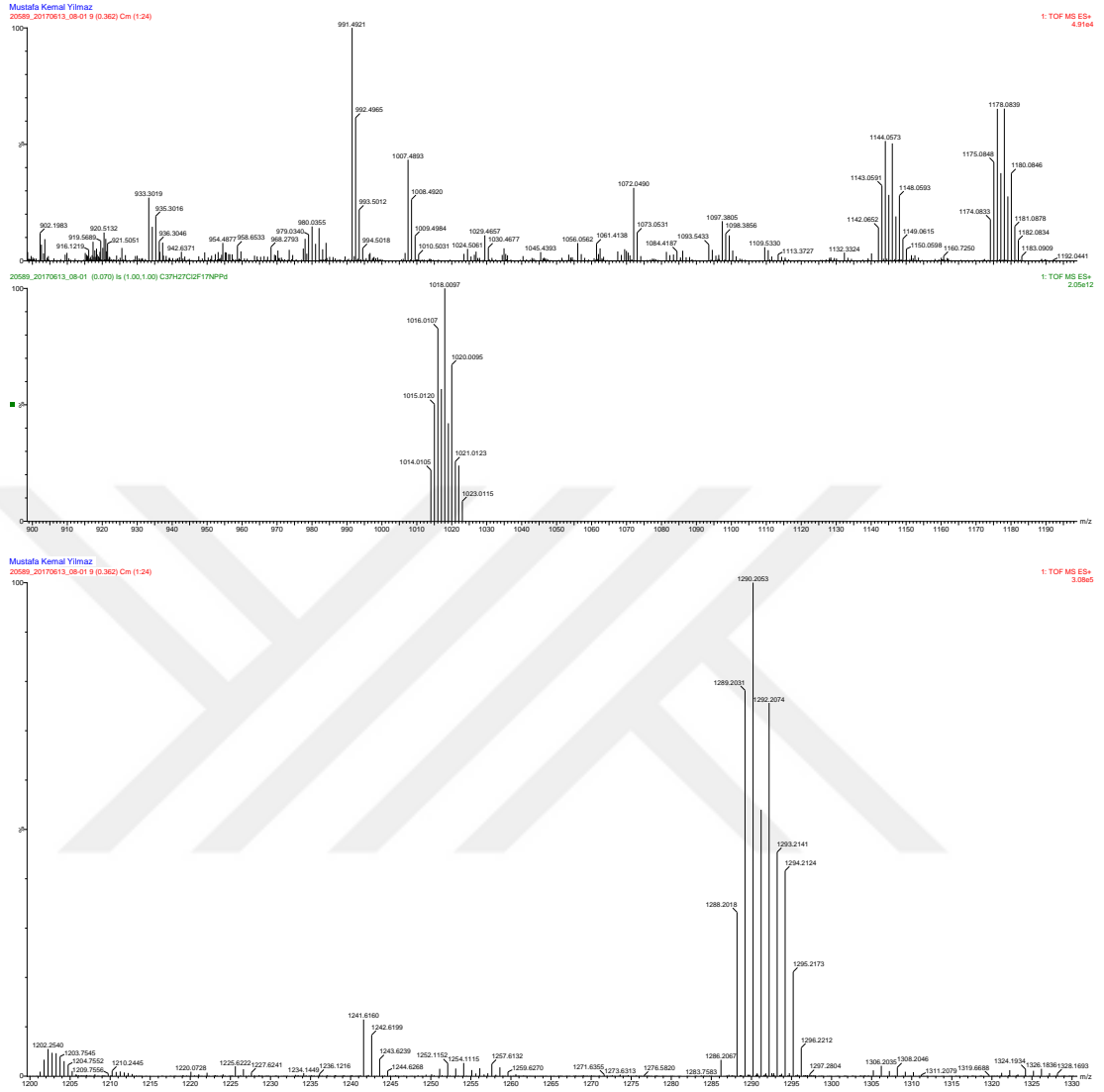


L2 HRMS Analiz Sonucu

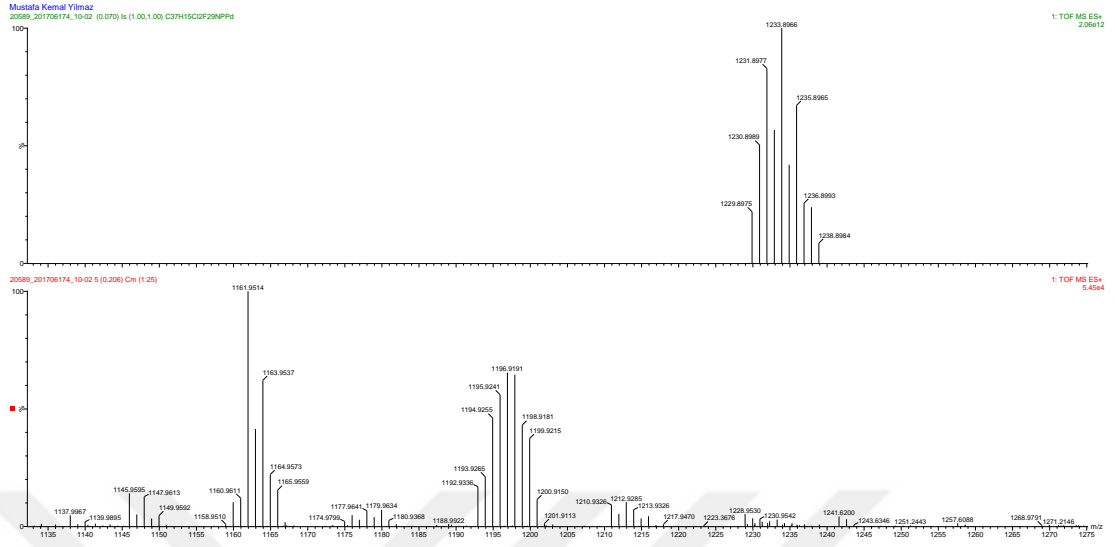
Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	i-FIT (Norm)	Formula
1056.0547	1056.0557	-1.0	-0.9	16.5	382.6	0.0	C37 H16 N F29 P



K1 HRMS Analiz Sonucu



K2 HRMS Analiz Sonucu



Sıra 1

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09012017\
Data File : HECK-1.D
Acq On : 9 Jan 2017 15:20
Operator :
Sample : HECK-1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

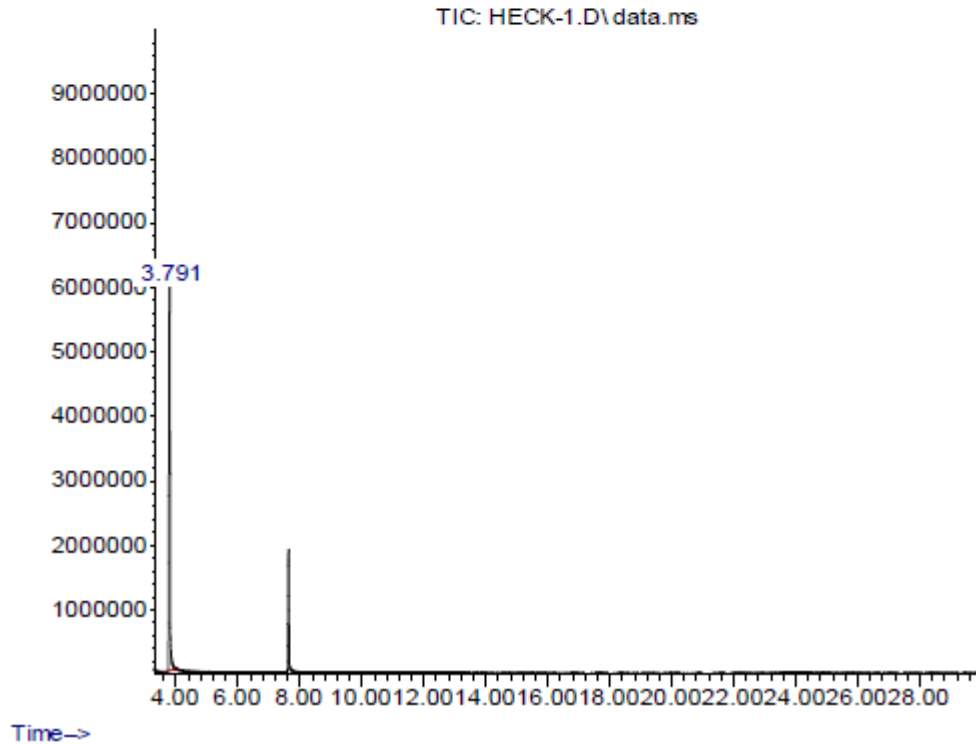
Signal : TIC: HECK-1.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.791	58	85	120	BV	5930407	137717258	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 137717258

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Thu Jan 12 15:15:17 2017

Abundance



Sra 1

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09012017\
Data File : HECK-1.D
Acq On : 9 Jan 2017 15:20
Operator :
Sample : HECK-1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.791	79.06	C:\Database\PMW_Tox3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	95
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	9
			1,5-Dimethylnaphthalene P627	2557	000571-61-9	3
2	7.631	20.94	C:\Database\PMW_Tox3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	94
			Eicosane P1379	2352	000112-95-8	64
			Nonadecane P1286	2363	000629-92-5	64

Sıra 2

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\11012017\
Data File : HECK-3.D
Acq On : 11 Jan 2017 9:15
Operator :
Sample : HECK-3
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

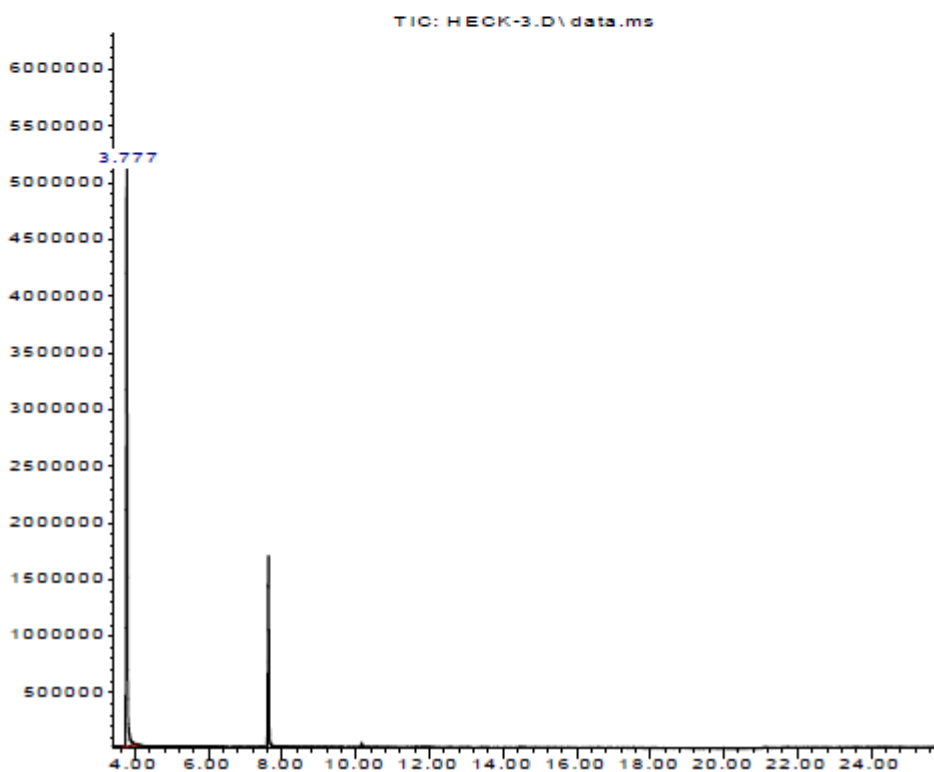
Signal : TIC: HECK-3.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.777	68	83	133	BB	5056529	104429241	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 104429241

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Thu Jan 12 15:16:57 2017

Abundance



Time-->

Sra 2

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\11012017\
Data File : HECK-3.D
Acq On : 11 Jan 2017 9:15
Operator :
Sample : HECK-3
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.779	78.27	C:\Database\PMW_Tox3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	94
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	9
			1,5-Dimethylnaphthalene P627	2557	000571-61-9	3
2	7.625	21.73	C:\Database\PMW_Tox3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	94
			Docosane P2690	4946	000629-97-0	74
			Eicosane P1379	2352	000112-95-8	64

Sıra 3

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\10012017\
 Data File : HECK-2-2.D
 Acq On : 10 Jan 2017 16:03
 Operator :
 Sample : HECK-2-2
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
 Title :

Signal : TIC: HECK-2-2.D\data.ms

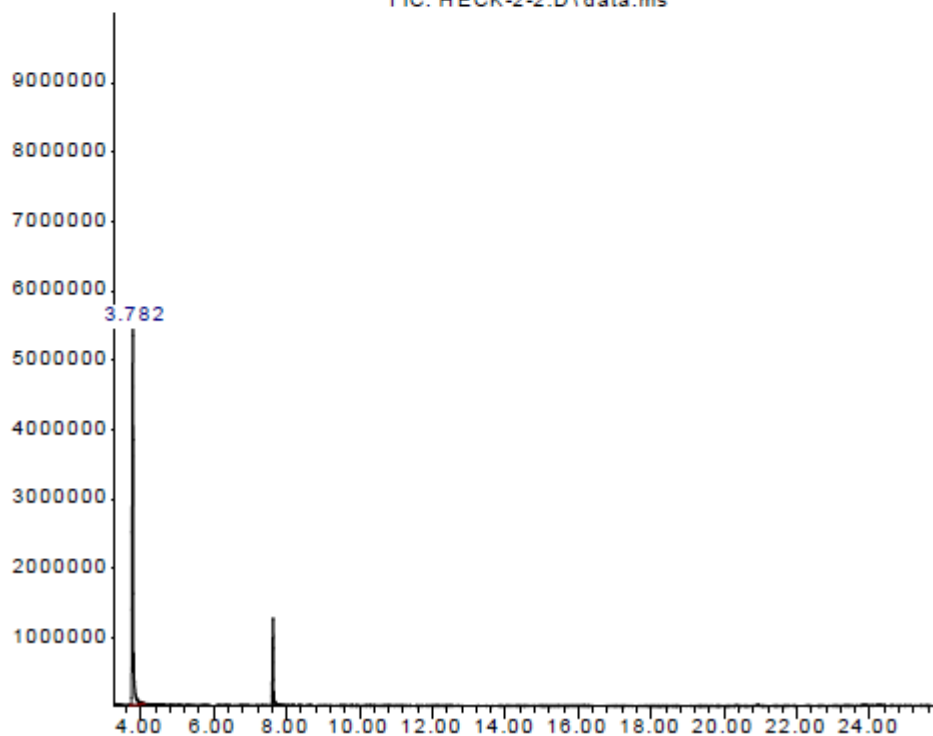
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	72	83	136	BB	5395882	118947499	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 118947499

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Thu Jan 12 15:16:24 2017

Abundance

TIC: HECK-2-2.D\data.ms



Time-->

Sra 3

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\10012017\
 Data File : HECK-2-2.D
 Acq On : 10 Jan 2017 16:03
 Operator :
 Sample : HECK-2-2
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
 C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
 C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.779	83.65	C:\Database\PMW_Tox3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	95
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	9
			1,5-Dimethylnaphthalene P627	2557	000571-61-9	3
2	7.631	16.35	C:\Database\PMW_Tox3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	94
			Docosane P2690	4946	000629-97-0	74
			Nonadecane P1286	2363	000629-92-5	64

Sra 4

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\12012016\
Data File : HECK-5.D
Acq On : 12 Jan 2017 11:43
Operator :
Sample : HECK-5
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

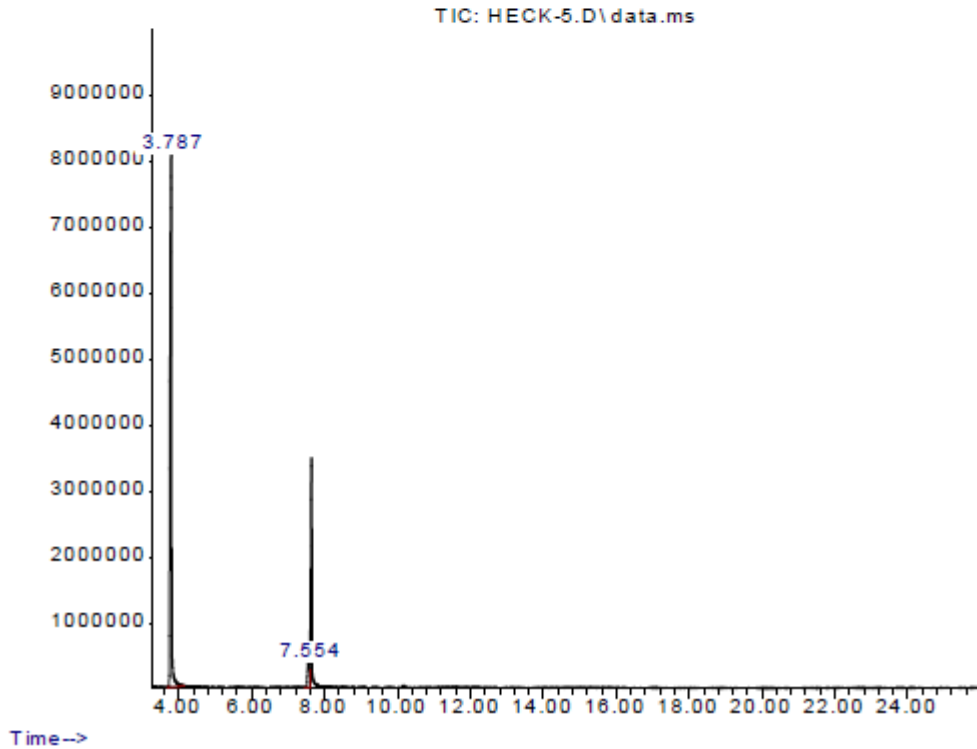
Signal : TIC: HECK-5.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.787	71	84	141	BB	7777585	216750783	100.00%	95.076%
2	7.554	707	719	724	BV	352702	11225850	5.18%	4.924%

Sum of corrected areas: 227976633

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Thu Jan 12 15:18:17 2017

Abundance



Sra 4

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\12012016\
 Data File : HECK-5.D
 Acq On : 12 Jan 2017 11:43
 Operator :
 Sample : HECK-5
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
 C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
 C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.786	70.93	C:\Database\PMW_Tox3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	95
			Timolol-M (desisobutyl-) 2AC P1702	1712	000000-00-0	2
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	2
2	7.554	3.67	C:\Database\PMW_Tox3.1 Tributylamine P779	4186	000102-82-9	58
			2-Methylnaphthalene P566	2556	000091-57-6	4
			Butalamine P1321	2285	022131-35-7	4
3	7.638	25.39	C:\Database\PMW_Tox3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	93
			Eicosane P1379	2352	000112-95-8	56
			Nonadecane P1286	2363	000629-92-5	50

Sra 5

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\13012017\
Data File : HECK-6-1.D
Acq On : 13 Jan 2017 7:47
Operator :
Sample : HECK-6-1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

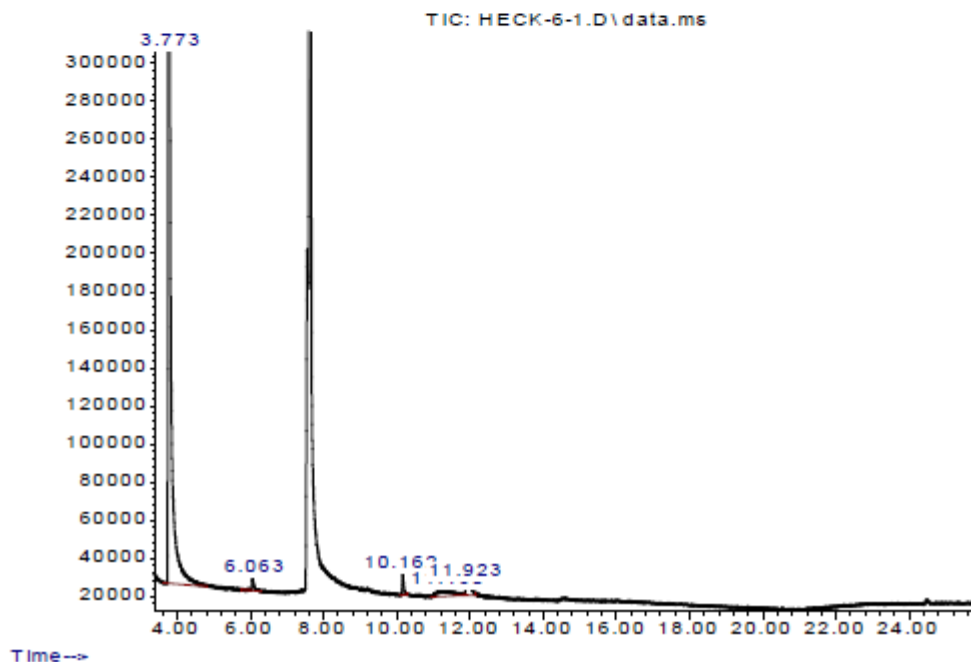
Signal : TIC: HECK-6-1.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.773	58	82	255	BB	2138920	49994912	100.00%	96.018%
2	6.063	420	468	504	BB 5	7097	277082	0.55%	0.532%
3	10.162	1151	1158	1177	M	11226	301001	0.60%	0.578%
4	11.430	1291	1372	1442	M8	3205	862247	1.72%	1.656%
5	11.923	1442	1455	1494	M8	6966	632978	1.27%	1.216%

Sum of corrected areas: 52068219

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Fri Jan 13 11:09:49 2017

Abundance



Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\13012017\
 Data File : HECK-6-1.D
 Acq On : 13 Jan 2017 7:47
 Operator :
 Sample : HECK-6-1
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_ToX3.1 Minimum Quality: 30
 C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
 C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.773	34.15	C:\Database\PMW_ToX3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	95
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	9
			1,5-Dimethylnaphthalene P627	2557	000571-61-9	3
2	6.064	0.19	C:\Database\PMW_ToX3.1 Dichloromethane P220	1543	000075-09-2	49
			Undecane P627	3792	001120-21-4	43
			Decane P665	3776	000124-18-5	25
3	7.643	63.32	C:\Database\PMW_ToX3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	94
			Eicosane P1379	2352	000112-95-8	64
			Nonadecane P1286	2363	000629-92-5	56
4	10.166	0.26	C:\Database\Wiley7Nist05.L 1-Proline, N-ethoxycarbonyl-, octa decyl ester	297577	000000-00-0	36
			1-Proline, N-ethoxycarbonyl-, tetr adecyl ester	269245	000000-00-0	36
			1-Proline, N-ethoxycarbonyl-, dode cyl ester	247316	000000-00-0	36
5	11.430	0.63	C:\Database\W9N11.L 2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy l ester, (E)- (CAS) ## (E)-Methyl cinnamate	90397	001754-62-7	86
			2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy l ester (CAS) ## Cinnamic acid met hyl ester	90389	000103-26-4	80
			2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy l ester (CAS) ## Cinnamic acid met	90387	000103-26-4	59

hyl ester

6	11.929	0.67	C:\Database\PMW_Tox3.1		
			Cyclohexadecane	2355	000295-65-8 43
			P1017		
			Cyclotetradecane	2354	000295-17-0 43
			P835		
			Stearyl alcohol	2356	000112-92-5 7
			P1298		



Sra 6

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\11012017\
 Data File : HECK-4.D
 Acq On : 11 Jan 2017 12:44
 Operator :
 Sample : HECK-4
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
 Title :

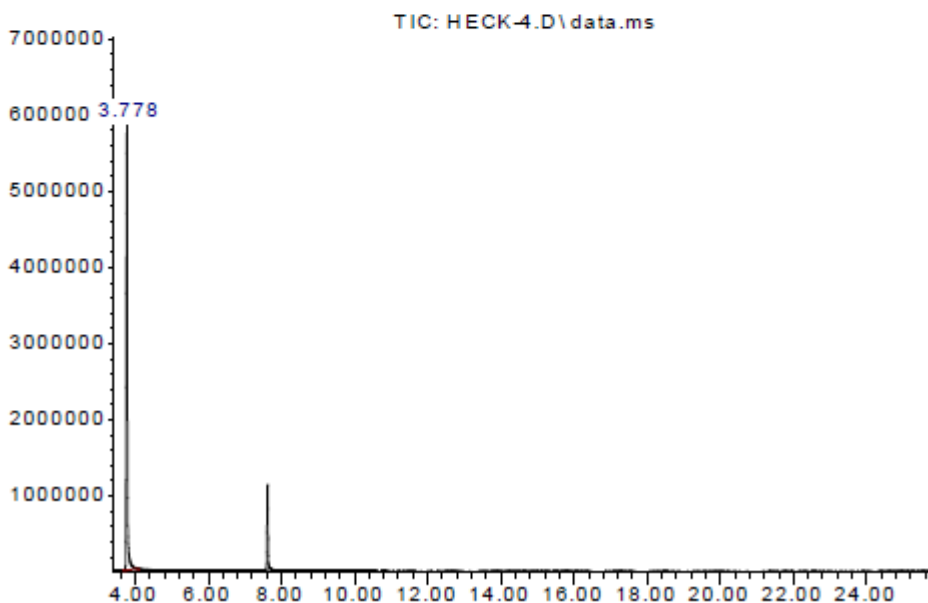
Signal : TIC: HECK-4.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.778	69	83	138	BB	5680468	127264776	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 127264776

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Thu Jan 12 15:17:20 2017

Abundance



Time-->

Sra 6

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\11012017\
 Data File : HECK-4.D
 Acq On : 11 Jan 2017 12:44
 Operator :
 Sample : HECK-4
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
 C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
 C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.779	85.39	C:\Database\PMW_Tox3.1 Bromobenzene P627	3611	000108-86-1	94
			Deiquate artifact @P2284	105	000366-18-7	9
			1,5-Dimethylnaphthalene P627	2557	000571-61-9	3
2	7.625	14.61	C:\Database\PMW_Tox3.1 Dodecane P2319	4701	000112-40-3	94
			Docosane P2690	4946	000629-97-0	74
			Tricosane P1612	2364	000638-67-5	64

Sıra 7

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16012017\
Data File : HECK 7-1.D
Acq On : 16 Jan 2017 14:28
Operator :
Sample : HECK 7-1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

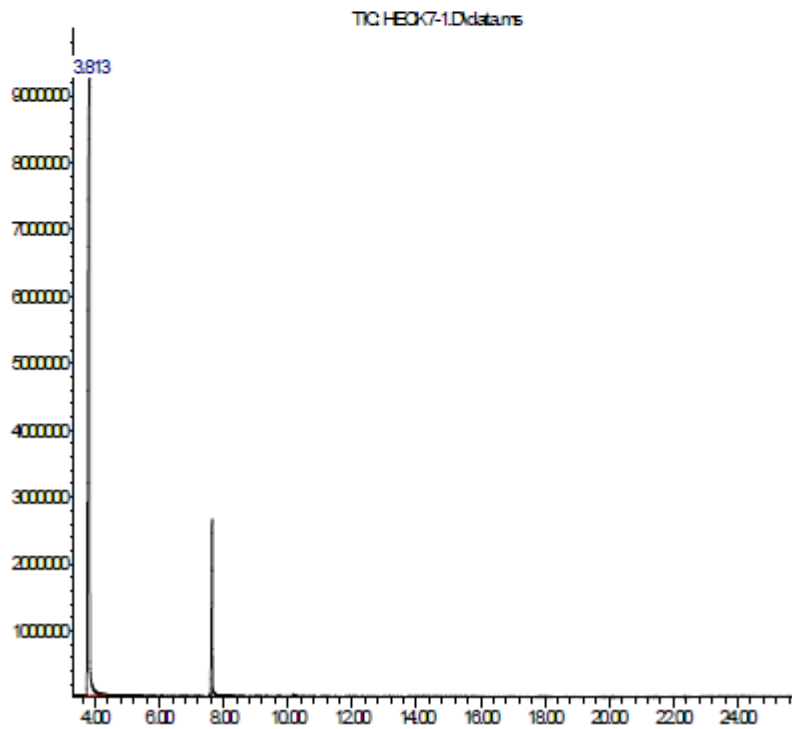
Signal : TIC: HECK 7-1.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.813	69	89	170	BB 2	9041345	383466216	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 383466216

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 09:36:40 2017

Abundance



Time-->

Sıra 7

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16012017\

Data File : HECK 7-1.D

Acq On : 16 Jan 2017 14:28

Operator :

Sample : HECK 7-1

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.815	88.41	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78474	000108-86-1 97
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78487	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$	Monobromo	
			benzene					
2	7.638	11.59	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 93
			51-090453	\$\$	Adakane	12	\$\$	Isodod
			ecane					
			Hexadecane	\$\$	n-Cetane	\$\$	n-Hexade	257076 000544-76-3 90
			cane	\$\$	Cetane			
			Undecane (CAS)	\$\$	n-Undecane	\$\$	He	80950 001120-21-4 90
			ndecane	\$\$	n-C11H24	\$\$	UN	2330 \$\$
			AI3-21126					

Sıra 8

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\17012017\
Data File : HECK 9.D
Acq On : 17 Jan 2017 15:43
Operator :
Sample : HECK 9
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

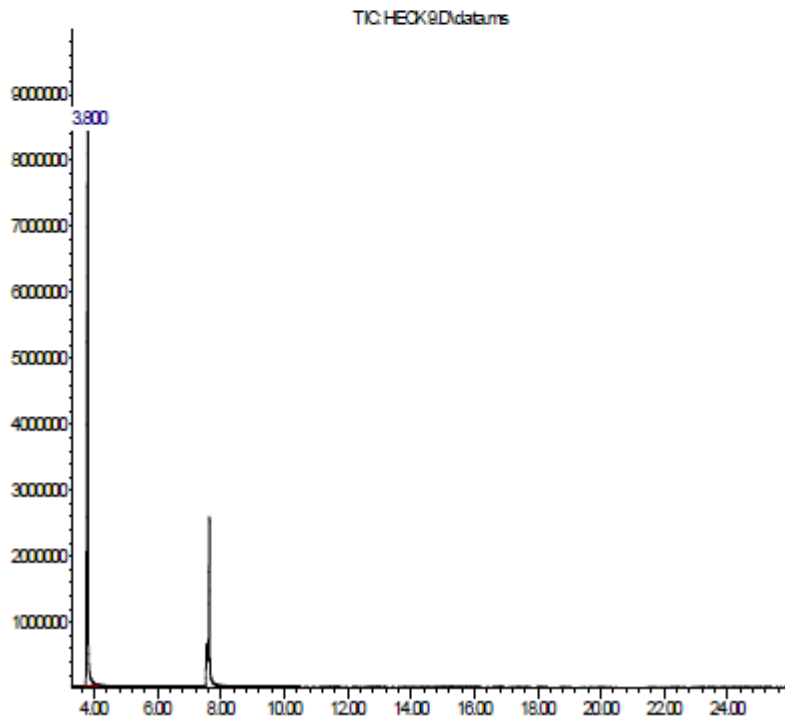
Signal : TIC: HECK 9.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.800	75	86	138	M	8468952	242871162	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 242871162

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:48:40 2017

Abundance



Time-->

Sıra 8

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\17012017\

Data File : HECK 9.D

Acq On : 17 Jan 2017 15:43

Operator :

Sample : HECK 9

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.803 75.46 C:\Database\PMW_Tox3.1
Bromobenzene 3611 000108-86-1 95
P627
Deiquate artifact 105 000366-18-7 2
@P2284
Perindopril-M/artifact 2ME 4750 000000-00-0 1
@P2830
2 7.554 6.35 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 70
P779
1-Methylnaphthalene 2555 000090-12-0 7
P566
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.644 18.19 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 91
P2319
Hexadecane 2353 000544-76-3 50
P1024
Undecane 3792 001120-21-4 45
P627

Sıra 9

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\18012017\
Data File : HECK 10.D
Acq On : 18 Jan 2017 7:42
Operator :
Sample : HECK 10
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

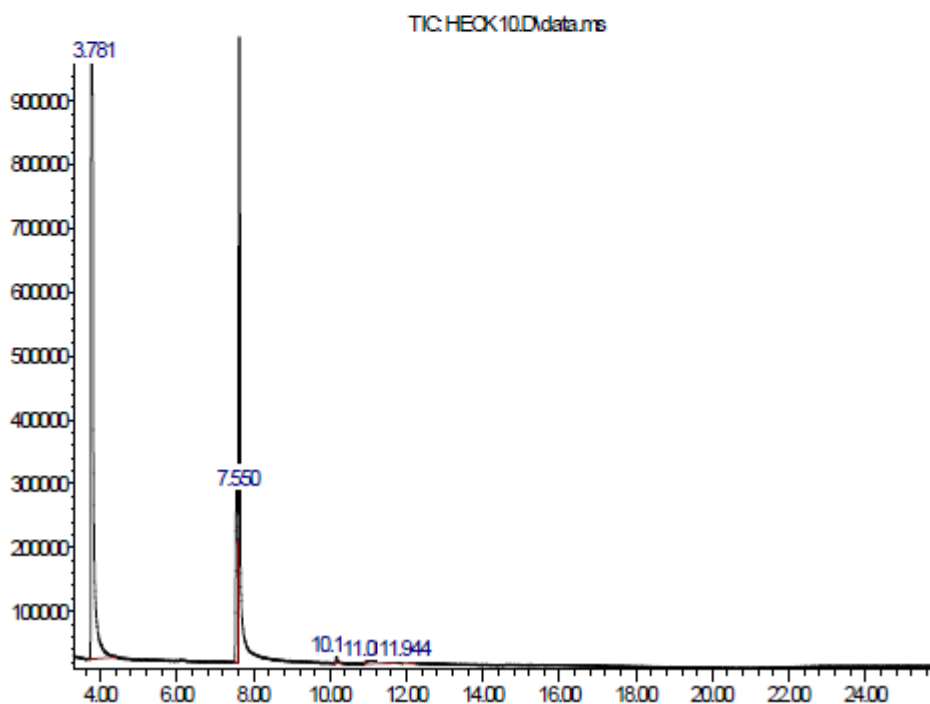
Signal : TIC: HECK 10.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.781	74	83	132	M	6355977	132195232	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 132195232

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:50:00 2017

Abundance



Time-->

Sıra 9

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\18012017\

Data File : HECK 10.D

Acq On : 18 Jan 2017 7:42

Operator :

Sample : HECK 10

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.785 71.30 C:\Database\PMW_Tox3.1
Bromobenzene 3611 000108-86-1 94
P627
Deiquate artifact 105 000366-18-7 9
@P2284
1,5-Dimethylnaphthalene 2557 000571-61-9 3
P627
2 7.554 4.17 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 52
P779
1-Methylnaphthalene 2555 000090-12-0 7
P566
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.638 24.52 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 93
P2319
Undecane 3792 001120-21-4 64
P627
Nonadecane 2363 000629-92-5 56
P1286

Sıra 10

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\deneme\18012017\
Data File : HECK 11.D
Acq On : 18 Jan 2017 15:22
Operator :
Sample : HECK 11
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

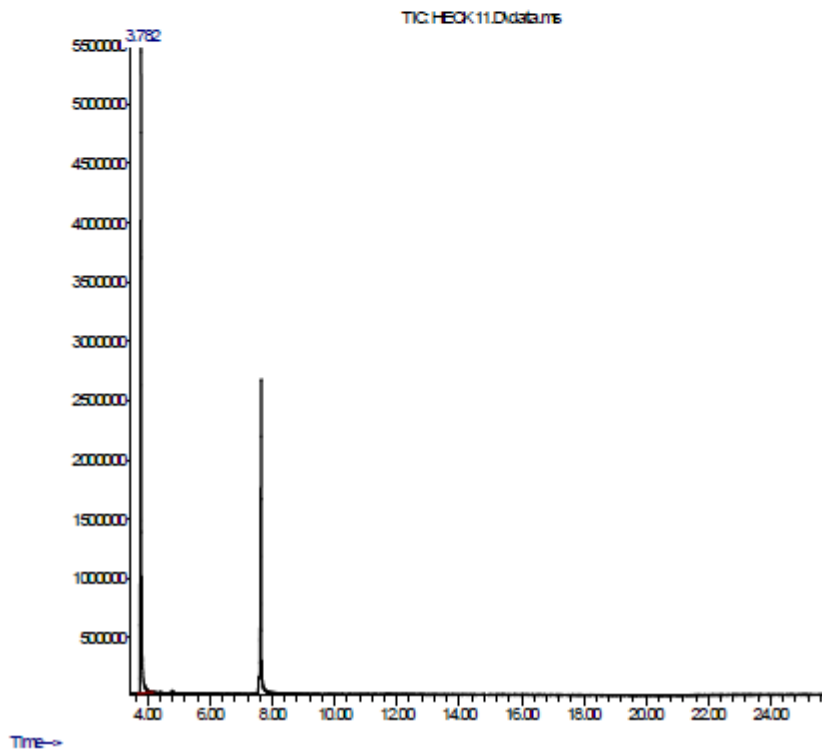
Signal : TIC: HECK 11.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	73	83	145	BB	5477639	118135319	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 118135319

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 09:42:17 2017

Abundance



Sıra 10

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\deneme\18012017\

Data File : HECK 11.D

Acq On : 18 Jan 2017 15:22

Operator :

Sample : HECK 11

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.780	66.75	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78477	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$	Monobromo	
			benzene					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78487	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
2	7.638	33.25	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 94
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110365 000112-40-3 90
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110375 000112-40-3 90
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			Ecane					

Sira 11

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\19012017\
Data File : HECK 12.D
Acq On : 19 Jan 2017 7:55
Operator :
Sample : HECK 12
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

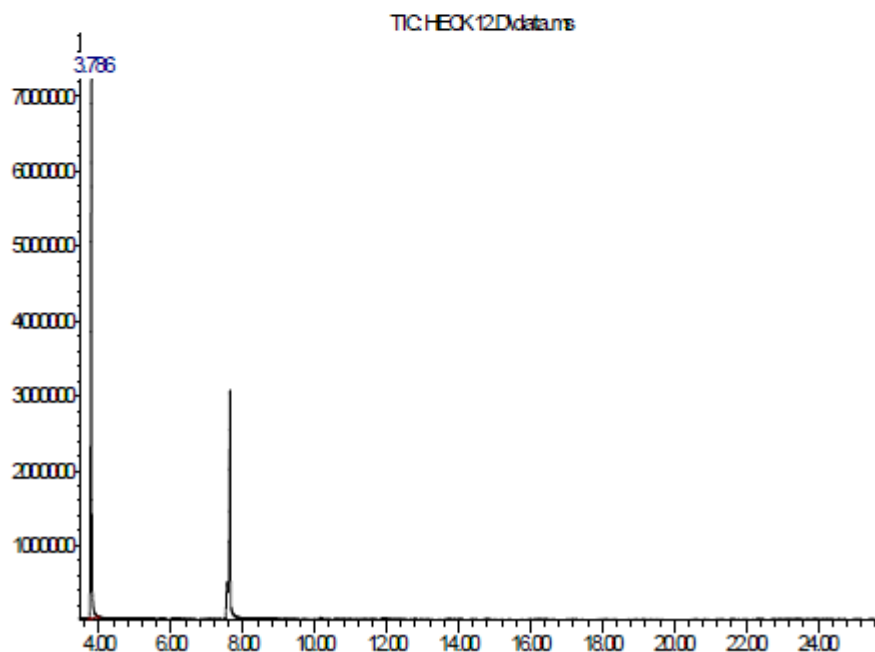
Signal : TIC: HECK 12.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.786	74	84	119	BB	7186304	155219572	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 155219572

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:50:44 2017

Abundance



Time-->

Sıra 11

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\19012017\

Data File : HECK 12.D

Acq On : 19 Jan 2017 7:55

Operator :

Sample : HECK 12

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.785	65.66	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95
			P627			
			Timolol-M (desisobutyl-)	2AC	1712	000000-00-0
			P1702			2
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	2
			@P2284			
2	7.560	6.06	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	52
			P779			
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7
			P566			
			Butalamine	2285	022131-35-7	4
			P1321			
3	7.643	28.27	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	91
			P2319			
			Hexadecane	2353	000544-76-3	64
			P1024			
			Tridecane	2362	000629-50-5	53
			P772			

Sra 12

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\19012017\
Data File : HECK 13.D
Acq On : 19 Jan 2017 15:41
Operator :
Sample : HECK 13
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

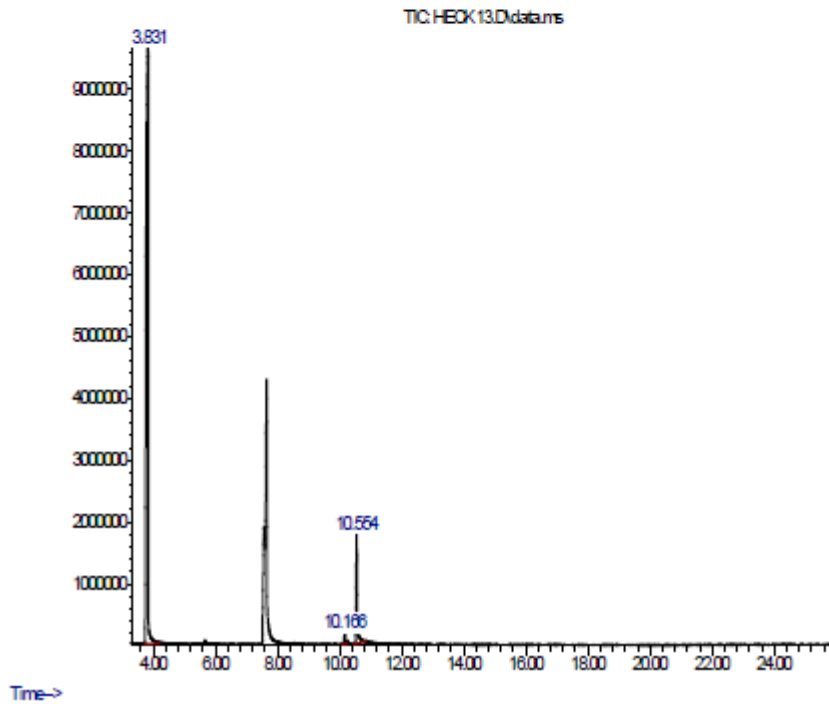
Signal : TIC: HECK 13.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.831	74	92	148	M2	9704744	465642660	100.00%	90.970%
2	10.166	1150	1159	1169	BV	187945	3255578	0.70%	0.636%
3	10.554	1212	1224	1270	BB	1735804	42966866	9.23%	8.394%

Sum of corrected areas: 511865104

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:52:35 2017

Abundance



Sıra 12

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\19012017\

Data File : HECK 13.D

Acq On : 19 Jan 2017 15:41

Operator :

Sample : HECK 13

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.833	65.56	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95		
			P627					
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	2		
			@P2284					
			Perindopril-M/artifact	2ME	4750	000000-00-0	1	
			@P2830					
2	7.572	9.88	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Tributylamine	4186	000102-82-9	58		
			P779					
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7		
			P566					
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4		
			P566					
3	7.649	18.02	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Dodecane	4701	000112-40-3	95		
			P2319					
			Hexadecane	2353	000544-76-3	50		
			P1024					
			Heptadecane	2977	000629-78-7	42		
			P1109					
4	10.166	0.46	C:\Database\Wiley7Nist05.L					
			1-Proline, N-ethoxycarbonyl-, tetr	269245	000000-00-0	36		
			adecyl ester					
			Leucinocaine; 1-Pentanol, 2-(dieth	179945	000092-23-9	10		
			ylamino)-4-methyl-, p-aminobenzoat					
			e; 2-(Diethylamino)-4-methyl-1-pen					
			tanol p-aminobenzoate; S.F. 147; 2					
			-(Diethylamino)-4-methyl-1-pentano					
			l p-aminobenzoate (ester); 2-(Diet					
			hylamino)-4-methylpentyl 4-aminobe					
			nzoate #					
			1,3-Benzenedithiol; Benzene-1,3-di	362943	000626-04-0	9		
			thiol					
5	10.552	6.07	C:\Database\Wiley7Nist05.L					
			2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy	376926	000103-26-4	961		
			ester (CAS); Cinnamic acid methy					
			l ester; Methyl cinnamate; Methyl					
			cinnamylate; Methyl 3-phenylpropen					
			oate; Cinnamic acid, methyl ester					

Sra 13

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\20012017\
Data File : HECK 14.D
Acq On : 20 Jan 2017 14:18
Operator :
Sample : HECK 14
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

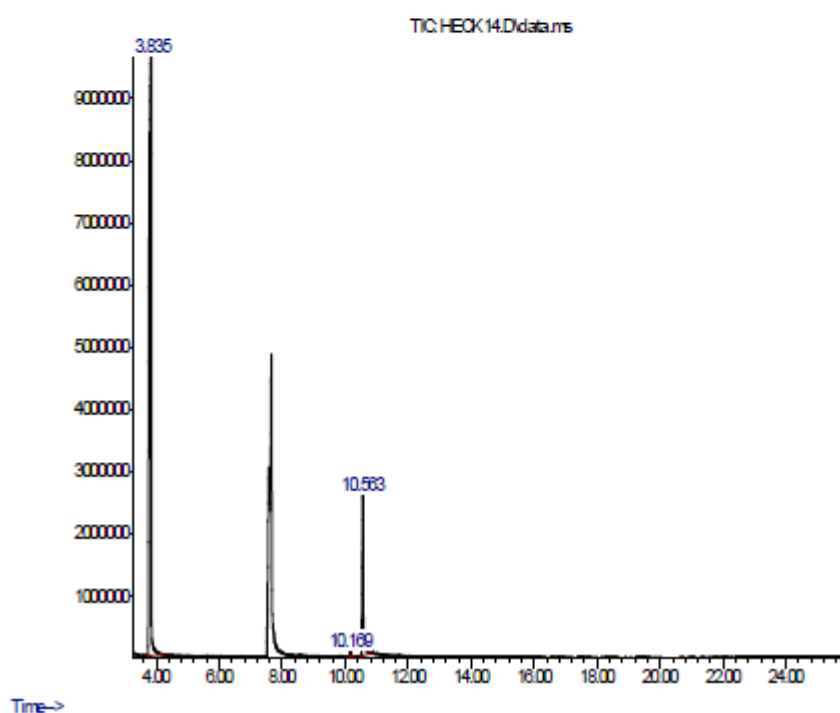
Signal : TIC: HECK 14.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.835	73	92	162	BB 3	9694719	484443705	100.00%	87.688%
2	10.169	1150	1160	1175	BB	104264	2108042	0.44%	0.382%
3	10.563	1212	1226	1273	BB	2632842	65912875	13.61%	11.931%

Sum of corrected areas: 552464622

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:53:19 2017

Abundance



Sıra 13

Library Search Report
Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\20012017\
Data File : HECK 14.D
Acq On : 20 Jan 2017 14:18
Operator :
Sample : HECK 14
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1
Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30
C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30
C:\Database\W9N11.L
Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e
Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.833 58.19 C:\Database\PMW_Tox3.1
Bromobenzene 3611 000108-86-1 95
P627
Timolol-M (desisobutyl-) 2AC 1712 000000-00-0 2
P1702
Deiquate artifact 105 000366-18-7 2
@P2284
2 7.584 13.99 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 91
P779
Crimidine 693 000535-89-7 43
P713
1-Methylnaphthalene 2555 000090-12-0 7
P566
3 7.661 19.66 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 93
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 43
P772
Octadecane 2351 000593-45-3 38
P1197
4 10.172 0.25 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Leucinocaine; 1-Pentanol, 2-(dieth
ylamino)-4-methyl-, p-aminobenzoat
e; 2-(Diethylamino)-4-methyl-1-pen
tanol p-aminobenzoate
5 10.564 7.92 C:\Database\Wiley7Nist05.L
2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy 376926 000103-26-4 97
l ester (CAS); Cinnamic acid methy
l ester; Methyl cinnamate; Methyl
cinnamylate; Methyl 3-phenylpropen
oate; Cinnamic acid, methyl ester;
Methyl 3-phenyl-2-propenoate; Met
hyl 3-phenylacrylate; Methyl ester
of Cinnamic acid
2-Propenoic acid, 3-phenyl-, methy 376923 000103-26-4 97
l ester; Cinnamic acid, methyl est
er; Methyl cinnamate; Methyl cinna
mylate; Methyl 3-phenylpropenoate

Sra 14

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\23012017\
Data File : HECK 15.D
Acq On : 23 Jan 2017 7:46
Operator :
Sample : HECK 15
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

Signal : TIC: HECK 15.D\data.ms

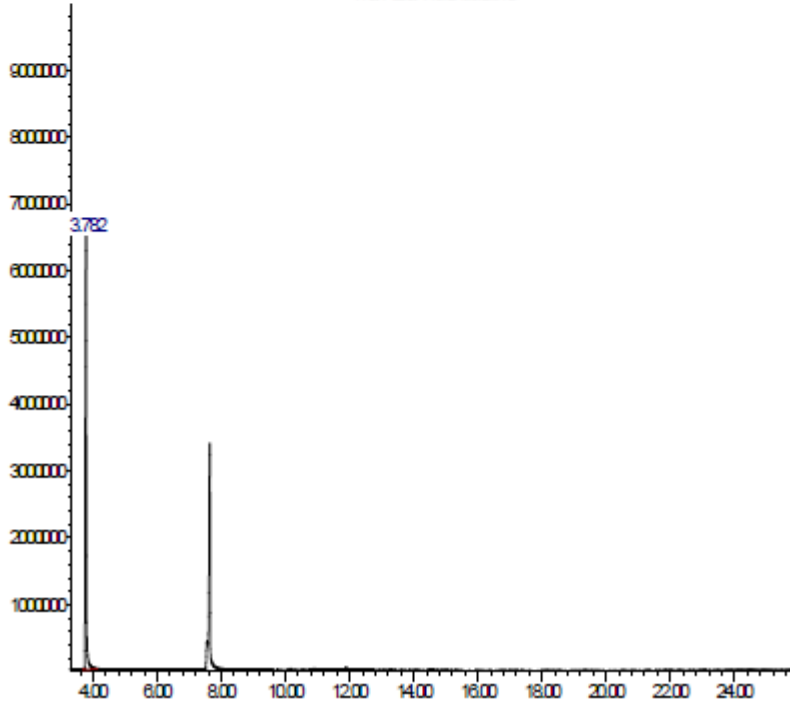
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	69	83	142	BB	6368573	143939972	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 143939972

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:04:01 2017

Abundance

TIC:HECK15.D\data.ms



Time-->

Sıra 14

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\23012017\

Data File : HECK 15.D

Acq On : 23 Jan 2017 7:46

Operator :

Sample : HECK 15

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.780	60.78	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78487	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$	Monobromo	
			benzene					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78477	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
2	7.637	39.22	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 91
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
			Decane (CAS)	\$\$	n-Decane	\$\$	Isodec	54831 000124-18-5 87
			ane	\$\$	n-C10H22	\$\$	UN 2247	\$\$
			24107		AI3-			
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110375 000112-40-3 83
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			Ecane					

Sıra 15

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\30012017\
Data File : HECK 21-1.D
Acq On : 30 Jan 2017 14:16
Operator :
Sample : HECK 21-1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

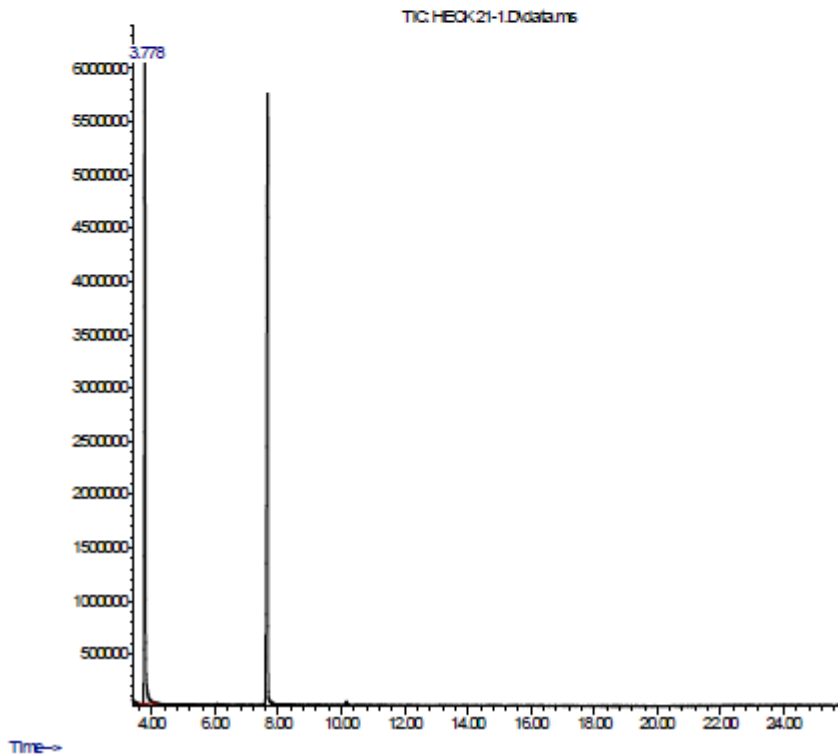
Signal : TIC: HECK 21-1.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.778	58	83	142	BB	5814156	132467356	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 132467356

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:05:14 2017

Abundance



Sıra 15

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\30012017\

Data File : HECK 21-1.D

Acq On : 30 Jan 2017 14:16

Operator :

Sample : HECK 21-1

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.779 45.27 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 96
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78487 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78477 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
2 7.661 54.73 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 96
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 94
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110379 000112-40-3 91
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane

Sıra 16

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\31012017\
Data File : HECK 22.D
Acq On : 31 Jan 2017 7:45
Operator :
Sample : HECK 22
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

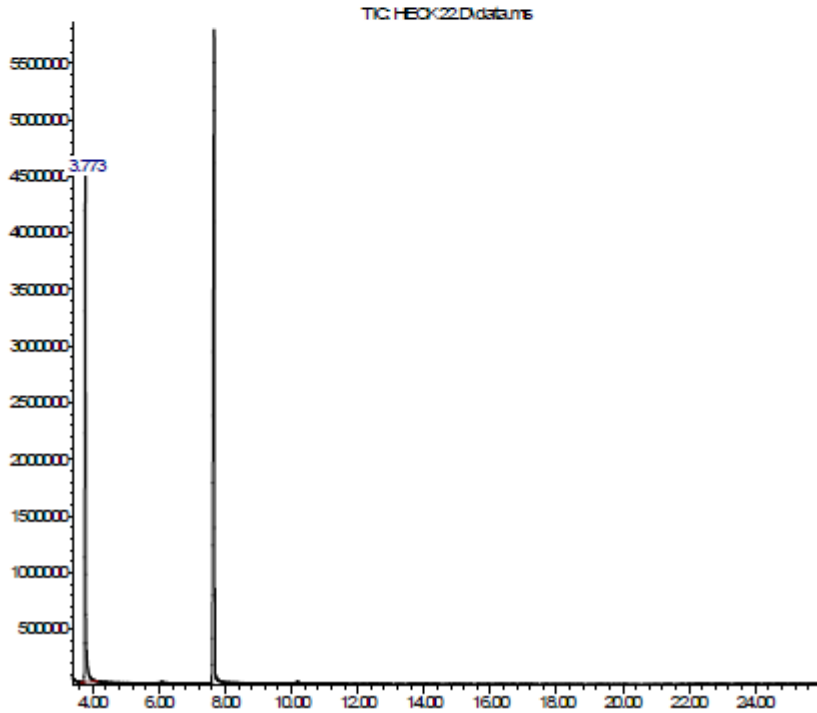
Signal : TIC: HECK 22.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.773	64	82	139	BB	4386122	92463567	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 92463567

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:06:18 2017

Abundance



Time-->

Sıra 16

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\31012017\

Data File : HECK 22.D

Acq On : 31 Jan 2017 7:45

Operator :

Sample : HECK 22

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.773 36.21 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 96
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78477 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78487 000108-86-1 95
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
2 7.661 63.79 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 96
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 94
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110370 000112-40-3 91
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
Ecane

Sıra 17

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\31012017\
Data File : HECK 23.D
Acq On : 31 Jan 2017 15:26
Operator :
Sample : HECK 23
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

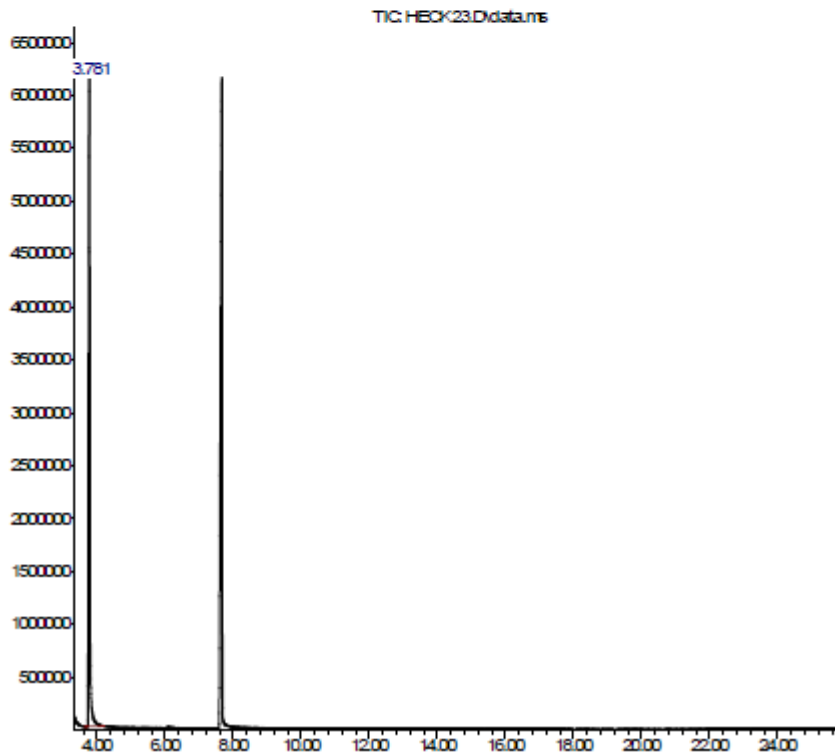
Signal : TIC: HECK 23.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.781	64	83	154	BB	6076834	146598896	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 146598896

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:07:01 2017

Abundance



Time-->

Sıra 17

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\31012017\

Data File : HECK 23.D

Acq On : 31 Jan 2017 15:26

Operator :

Sample : HECK 23

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.780 43.68 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78487 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 96
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78477 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
2 7.667 56.32 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 96
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 96
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110364 000112-40-3 93
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl

Sira 18

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01022017\
Data File : HECK 24.D
Acq On : 1 Feb 2017 7:53
Operator :
Sample : HECK 24
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

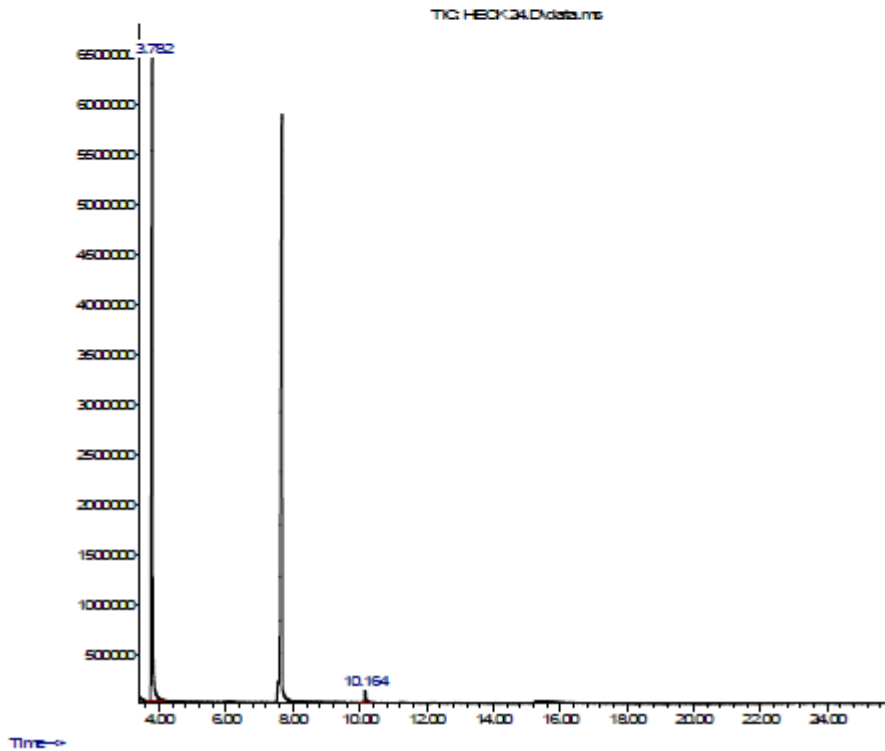
Signal : TIC: HECK 24.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	64	83	144	BB	6281285	148213551	100.00%	97.860%
2	10.164	1134	1159	1186	BB 2	134254	3241242	2.19%	2.140%

Sum of corrected areas: 151454793

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:02:49 2017

Abundance



Sıra 18

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01022017\

Data File : HECK 24.D

Acq On : 1 Feb 2017 7:53

Operator :

Sample : HECK 24

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.780	44.60	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$	Monobromo	
			benzene					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78477	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78487	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
2	7.667	54.43	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 96
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
			Dodecane	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Adakane	110369 000112-40-3 95
			12	\$\$	Ba 51-090453	\$\$	CH3(CH2)10CH	
			3	\$\$	Bihexyl			
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110363 000112-40-3 91
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
3	10.166	0.98	C:\Database\W9N11.L					
			l-Proline, N-ethoxycarbonyl-,	decy	534874	998534-87-4	42	
			l ester					
			Ethyl 6-formamidohexanoate	\$\$	Ethy	148044	001117-67-5	42
			l 6-(formylamino)hexanoate	#				
			l-Proline, N-ethoxycarbonyl-,	unde	562903	998562-90-3	42	
			c-10-enyl ester					

Sıra 19

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01022017\
Data File : HECK 25.D
Acq On : 1 Feb 2017 14:03
Operator :
Sample : HECK 25
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

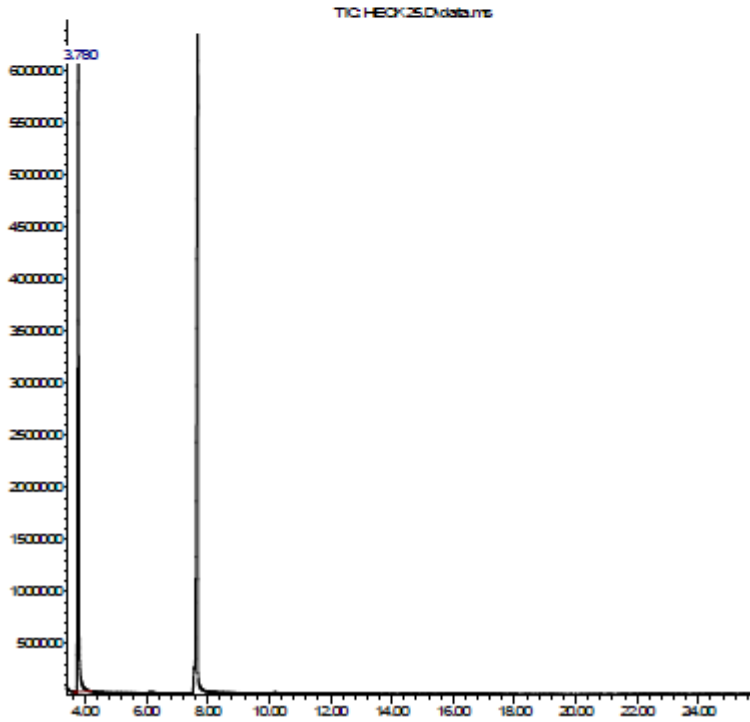
Signal : TIC: HECK 25.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.780	64	83	150	BB	5842747	140314861	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 140314861

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:08:03 2017

Abundance



Time-->

Sıra 19

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01022017\

Data File : HECK 25.D

Acq On : 1 Feb 2017 14:03

Operator :

Sample : HECK 25

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.779 41.08 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 96
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78476 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78477 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
2 7.667 58.92 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 96
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 95
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110363 000112-40-3 87
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
Ecane

Sira 20

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\02022017\
Data File : HECK 26.D
Acq On : 2 Feb 2017 9:50
Operator :
Sample : HECK 26
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

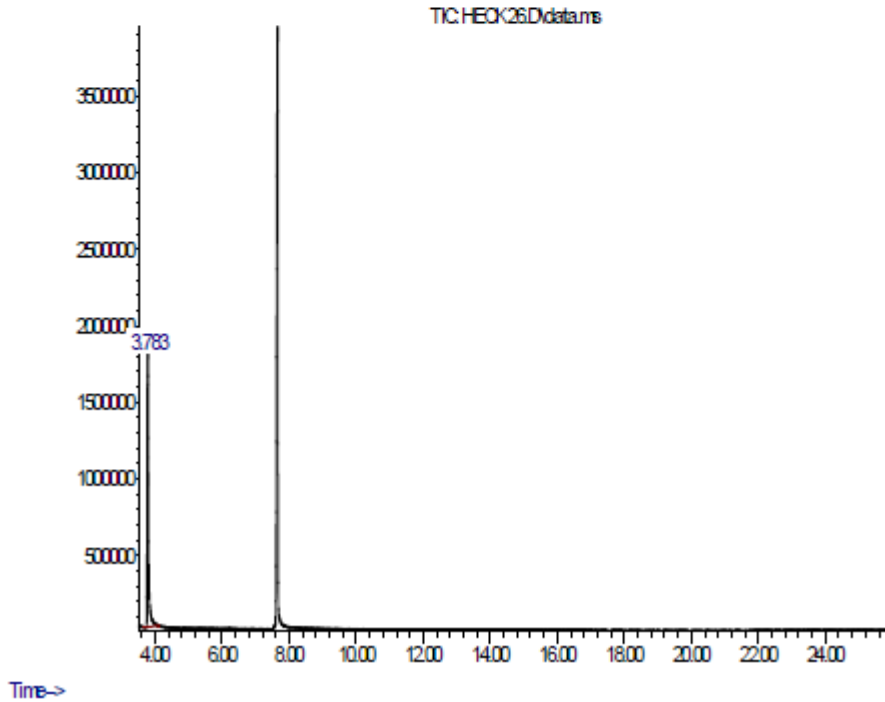
Signal : TIC: HECK 26.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.783	64	84	140	BB	1749790	44337556	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 44337556

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:09:14 2017

Abundance



Sıra 20

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\02022017\

Data File : HECK 26.D

Acq On : 2 Feb 2017 9:50

Operator :

Sample : HECK 26

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.785 34.58 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78474 000108-86-1 97
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78487 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 95
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
2 7.649 65.42 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 94
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110379 000112-40-3 91
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 91
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl

Sıra 21

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\02022017\
Data File : HECK 27.D
Acq On : 7 Feb 2017 9:33
Operator :
Sample : HECK 27
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

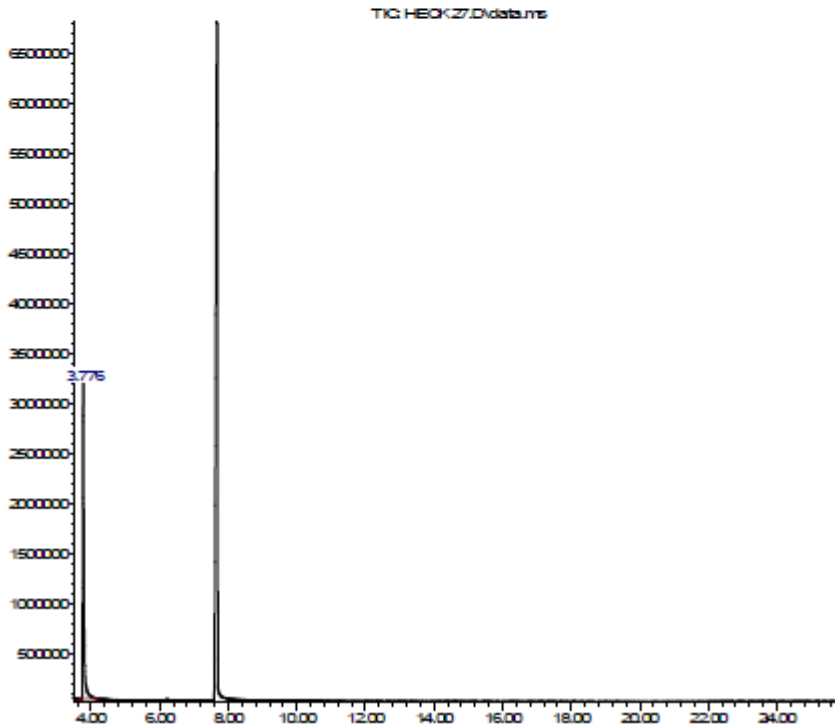
Signal : TIC: HECK 27.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.776	64	82	150	BB	3107153	72670624	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 72670624

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:10:16 2017

Abundance



Time-->

Sıra 21

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\02022017\

Data File : HECK 27.D

Acq On : 7 Feb 2017 9:33

Operator :

Sample : HECK 27

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.774	22.47	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78474	000108-86-1 97
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$	Monobromo	
			benzene					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78477	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
2	7.679	77.53	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 96
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			ecane					
			Dodecane	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Adakane	110369 000112-40-3 96
			12	\$\$	Ba	51-090453	\$\$	CH3(CH2)10CH
			3	\$\$	Bihexyl			
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110367 000112-40-3 91
			51-090453	\$\$	Adakane 12	\$\$	Isodod	
			Ecane					

Sira 22

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06022017\
Data File : HECK 28.D
Acq On : 6 Feb 2017 15:43
Operator :
Sample : HECK 28
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

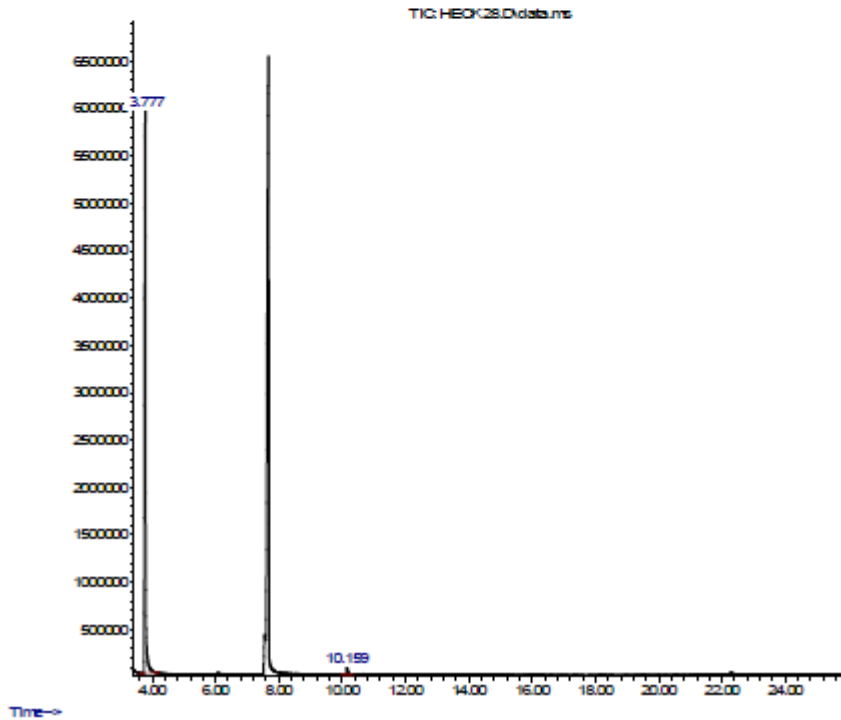
Signal : TIC: HECK 28.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.777	58	83	150	BB	5842868	134484675	100.00%	98.454%
2	10.159	1134	1158	1184	BB 2	82494	2112083	1.57%	1.546%

Sum of corrected areas: 136596758

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:11:25 2017

Abundance



Sıra 22

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06022017\

Data File : HECK 28.D

Acq On : 6 Feb 2017 15:43

Operator :

Sample : HECK 28

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.779 36.53 C:\Database\W9N11.L
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78477 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- \$\$ Bromobenzene \$\$ 78487 000108-86-1 96
Monobromobenzene \$\$ Phenyl bromid
Benzene, bromo- (CAS) \$\$ Bromobenz 78482 000108-86-1 96
ene \$\$ Phenyl bromide \$\$ Monobromo
benzene
2 7.667 62.90 C:\Database\W9N11.L
Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 110384 000112-40-3 96
51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
ecane
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110369 000112-40-3 96
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 110364 000112-40-3 93
12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
3 \$\$ Bihexyl
3 10.160 0.57 C:\Database\W9N11.L
d-Proline, N-ethoxycarbonyl-, hept 709112 998709-11-2 50
adecyl ester
d-Proline, N-ethoxycarbonyl-, hexa 691562 998691-56-2 50
decyl ester
d-Proline, N-ethoxycarbonyl-, octa 724269 998724-26-9 40
decyl ester

Sira 23

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07022017\
Data File : HECK 29.D
Acq On : 7 Feb 2017 7:48
Operator :
Sample : HECK 29
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

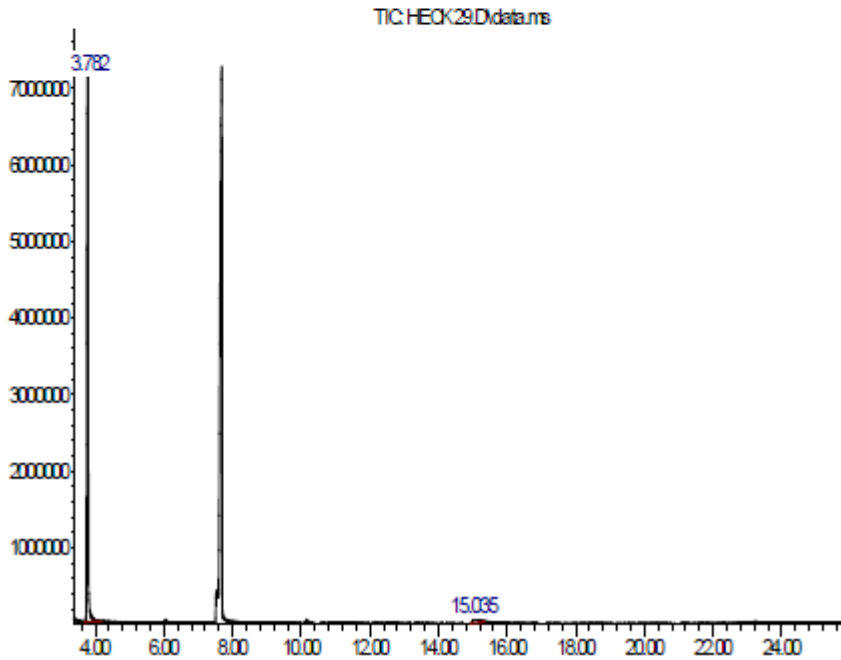
Signal : TIC: HECK 29.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	72	83	147	BB	7077539	163044909	100.00%	96.253%
2	15.035	1965	1979	2029	BB 4	66924	6346513	3.89%	3.747%

Sum of corrected areas: 169391422

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:55:20 2017

Abundance



Time-->

Sıra 23

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07022017\

Data File : HECK 29.D

Acq On : 7 Feb 2017 7:48

Operator :

Sample : HECK 29

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.780	35.92	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95
			P627			
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	9
			@P2284			
			1,5-Dimethylnaphthalene	2557	000571-61-9	3
			P627			
2	7.543	3.56	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	64
			P779			
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7
			P566			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
3	7.685	59.12	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Tridecane	2362	000629-50-5	72
			P772			
			Eicosane	2352	000112-95-8	64
			P1379			
4	15.033	1.40	C:\Database\Wiley7Nist05.L			
			(E)-Stilbene	388459	000103-30-0	96
			Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis-	388454	000103-30-0	96
			, (E)- (CAS); Benzene, 1,1'-(1,2-			
			ethenediyl)bis- (CAS); (E)-Stilbene			
			; trans-Stilbene; Stilbene, (E)-;			
			(E)-1,2-Diphenylethylene; trans-1,			
			2-Diphenylethene; trans-1,2-Diphen			
			ylethylene; trans-.alpha.,.beta.-D			
			iphenylethylene;			
			cis-Stilbene	388447	000645-49-8	96

Sıra 24

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07022017\
Data File : HECK 30.D
Acq On : 7 Feb 2017 15:14
Operator :
Sample : HECK 30
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MUSTAFA KEMAL YILMAZ HECK.M
Title :

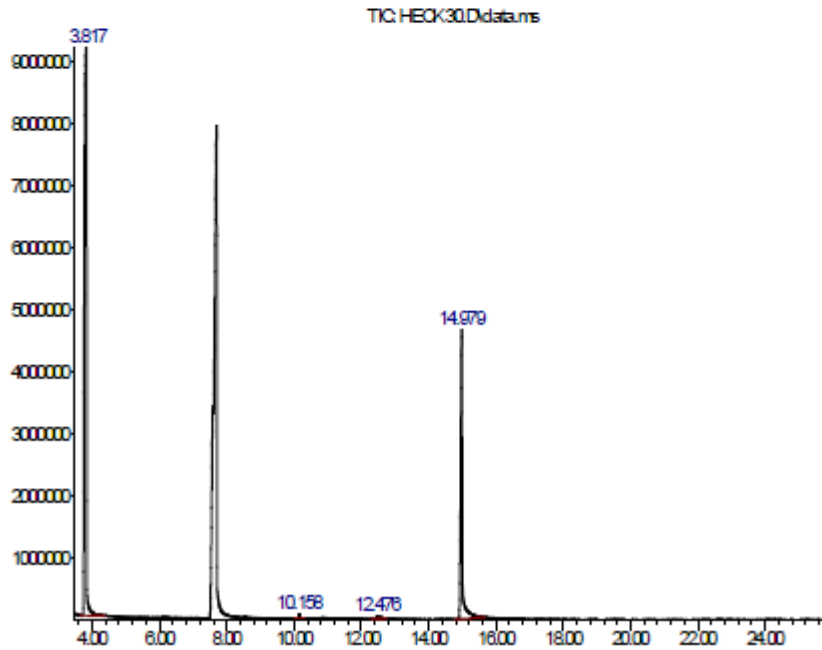
Signal : TIC: HECK 30.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.817	64	89	181	BB 2	9325682	433862525	100.00%	72.998%
2	10.158	1136	1158	1184	BB	88157	1935888	0.45%	0.326%
3	12.476	1521	1548	1590	BB 3	54630	3633520	0.84%	0.611%
4	14.979	1941	1970	2083	BB	4580869	154914483	35.71%	26.065%

Sum of corrected areas: 594346417

MUSTAFA KEM...ILMAZ HECK.M Tue Apr 04 10:16:20 2017

Abundance



Sıra 24

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07022017\

Data File : HECK 30.D

Acq On : 7 Feb 2017 15:14

Operator :

Sample : HECK 30

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\W9N11.L Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\PMW_Tox3.1

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.815	39.84	C:\Database\W9N11.L					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78474	000108-86-1 97
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
			Benzene, bromo-	(CAS)	\$\$	Bromobenz	78482	000108-86-1 96
			ene	\$\$	Phenyl bromide	\$\$		Monobromo
			benzene					
			Benzene, bromo-	\$\$	Bromobenzene	\$\$	78476	000108-86-1 96
			Monobromobenzene	\$\$	Phenyl bromid			
2	7.685	45.42	C:\Database\W9N11.L					
			Dodecane	\$\$	n-Dodecane	\$\$	110369	000112-40-3 96
12	\$\$	Ba	51-090453	\$\$	CH3(CH2)10CH			
3	\$\$		Bihexyl					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110384 000112-40-3 95
			51-090453	\$\$	Adakane	12	\$\$	Isodod
			ecane					
			Dodecane (CAS)	\$\$	n-Dodecane	\$\$	Ba	110370 000112-40-3 89
			51-090453	\$\$	Adakane	12	\$\$	Isodod
			ecane					
3	10.160	0.18	C:\Database\W9N11.L					
			l-Prolylglycine, N-ethoxycarbonyl-			385989	998385-98-9	53
			, ethyl ester					
			d-Proline, N-ethoxycarbonyl-, hexa			691562	998691-56-2	42
			decyl ester					
			Ethyl 6-formamidohexanoate	\$\$	Ethy	148044	001117-67-5	42
			l 6-(formylamino)hexanoate	#				
4	12.475	0.33	C:\Database\W9N11.L					
			4a,9a-Methano-9H-fluorene			132720	019540-84-2	97
			Ethylene, 1,1-diphenyl-	\$\$	Benzene	132600	000530-48-3	94
			, 1,1'-ethenylidenebis-					
			(E)-Stilbene	\$\$	Benzene, 1,1'-(1,2	132624	000103-30-0	93
			-ethenediyl)bis-, (E)-	\$\$	Stilbene			
			, (E)-					
5	14.979	14.23	C:\Database\W9N11.L					
			(E)-Stilbene	\$\$	Benzene, 1,1'-(1,2	132624	000103-30-0	98
			-ethenediyl)bis-, (E)-	\$\$	Stilbene			
			, (E)-					
			Benzene, 1,1'-(1,2-ethenediyl)bis-			132627	000103-30-0	98
			, (E)- (CAS)					
			(E)-Stilbene					

Sira 25

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\08022017\
Data File : HECK 31.D
Acq On : 8 Feb 2017 8:06
Operator :
Sample : HECK 31
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

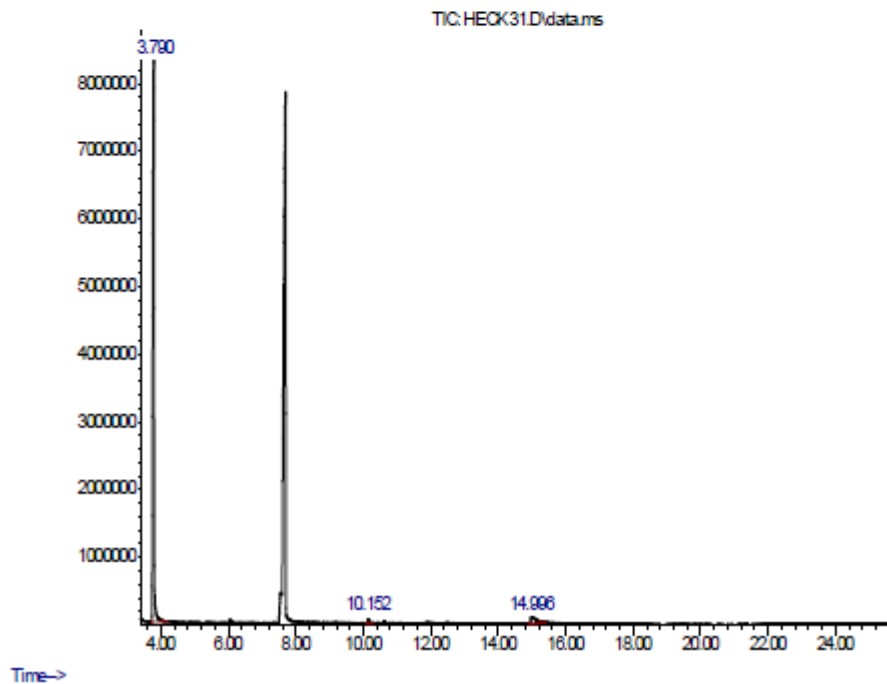
Signal : TIC: HECK 31.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.790	72	85	149	BB	8264568	225696994	100.00%	94.624%
2	10.152	1147	1157	1174	BB 2	93630	1895910	0.84%	0.795%
3	14.996	1961	1973	2039	BB 2	106823	10927600	4.84%	4.581%

Sum of corrected areas: 238520404

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:56:16 2017

Abundance



Sıra 25

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\08022017\

Data File : HECK 31.D

Acq On : 8 Feb 2017 8:06

Operator :

Sample : HECK 31

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.791	38.47	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95
			P627			
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	2
			@P2284			
			Perindopril-M/artifact	2ME	4750	000000-00-0
			@P2830			1
2	7.560	2.56	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	64
			P779			
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7
			P566			
			Butalamine	2285	022131-35-7	4
			P1321			
3	7.691	56.78	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Tridecane	2362	000629-50-5	64
			P772			
			Eicosane	2352	000112-95-8	56
			P1379			
4	10.154	0.32	C:\Database\Wiley7Nist05.L			
			3-(2-METHYLPROP-1-ENYLTHIO)-2-METH	13617	000000-00-0	53
			YLPROP-1-ENE			
			l-Proline, N-ethoxycarbonyl-, dode	247316	000000-00-0	36
			cyl ester			
			l-Proline, N-ethoxycarbonyl-, hept	292001	000000-00-0	36
			adecyl ester			
5	14.997	1.86	C:\Database\Wiley7Nist05.L			
			cis-Stilbene	388447	000645-49-8	97
			(E)-Stilbene	388459	000103-30-0	97
			(E)-Stilbene	388455	000103-30-0	95

Sıra 26

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\08022017\
Data File : HECK 32.D
Acq On : 8 Feb 2017 15:05
Operator :
Sample : HECK 32
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

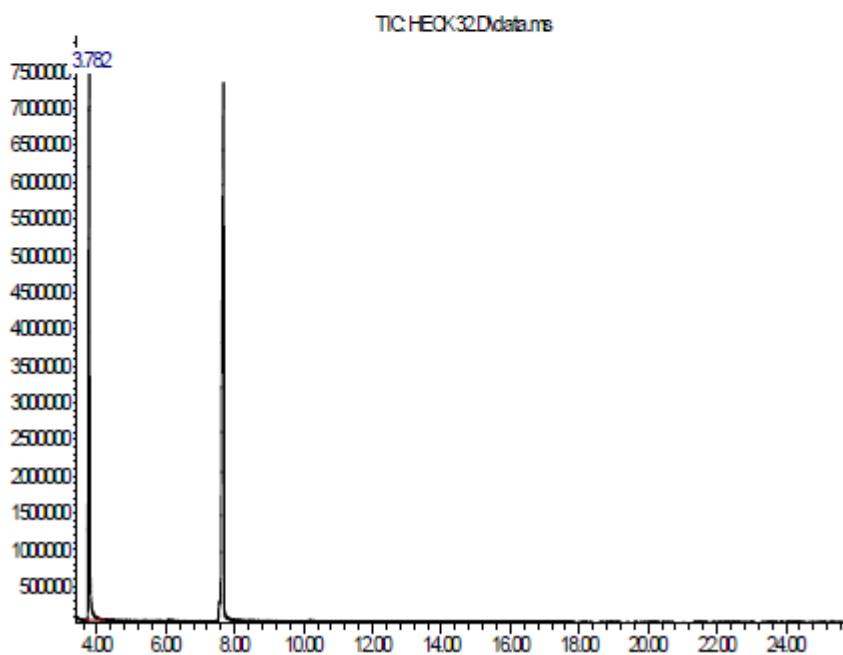
Signal : TIC: HECK 32.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.782	73	83	150	BV	7394171	177303788	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 177303788

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:56:55 2017

Abundance



Time-->

Sıra 26

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\08022017\

Data File : HECK 32.D

Acq On : 8 Feb 2017 15:05

Operator :

Sample : HECK 32

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 3.779 40.48 C:\Database\PMW_Tox3.1
Bromobenzene 3611 000108-86-1 95
P627
Deiquate artifact 105 000366-18-7 9
@P2284
Timolol-M (desisobutyl-) 2AC 1712 000000-00-0 2
P1702
2 7.560 1.52 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 64
P779
Crimidine 693 000535-89-7 38
P713
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.679 58.01 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Eicosane 2352 000112-95-8 64
P1379
Hexadecane 2353 000544-76-3 56
P1024

Sira 27

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09022016\
Data File : HECK 33.D
Acq On : 9 Feb 2017 7:46
Operator :
Sample : HECK 33
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

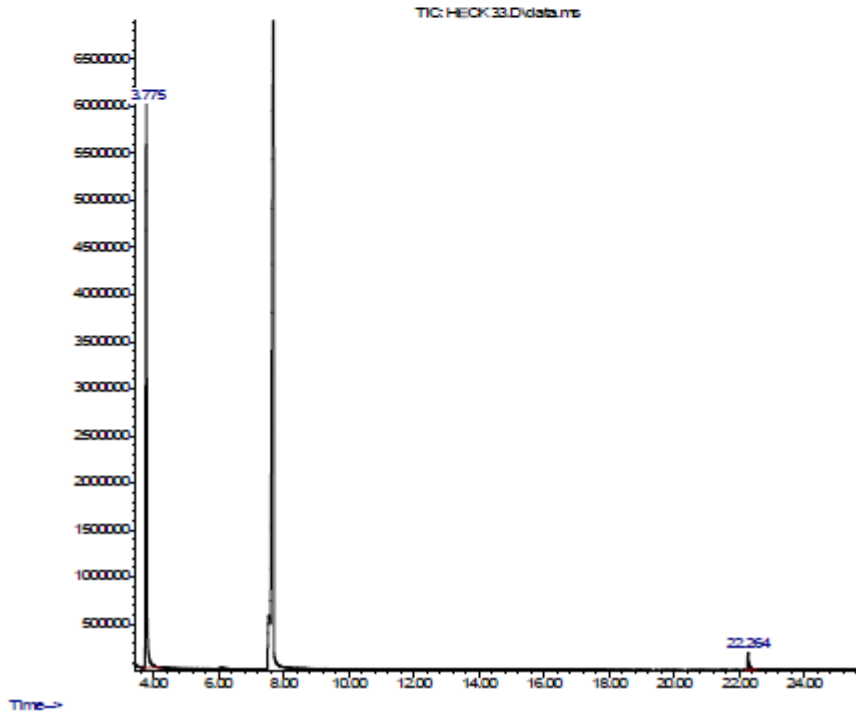
Signal : TIC: HECK 33.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.775	73	82	152	BB	5833634	127162242	100.00%	95.495%
2	22.264	3187	3197	3235	BB	191702	5998486	4.72%	4.505%

Sum of corrected areas: 133160728

MKY HECK.M Mon Jul 17 15:58:04 2017

Abundance



Sıra 27

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09022016\

Data File : HECK 33.D

Acq On : 9 Feb 2017 7:46

Operator :

Sample : HECK 33

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.774	29.06	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	94
			P627			
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	9
			@P2284			
			1,5-Dimethylnaphthalene	2557	000571-61-9	3
			P627			
2	7.537	2.64	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	64
			P779			
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7
			P566			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
3	7.560	2.74	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	43
			P779			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
			Butalamine	2285	022131-35-7	4
			P1321			
4	7.685	64.18	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Tridecane	2362	000629-50-5	72
			P772			
			Eicosane	2352	000112-95-8	64
			P1379			
5	22.262	1.37	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Diisooctylphthalate @	723	027554-26-3	58
			P1828			
			Butyl-2-methylpropylphthalate @	2995	017851-53-5	38
			P1351			
			Butyl-2-ethylhexylphthalate @	713	000085-69-8	38
			P1013			

Sira 28

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16022017\
Data File : HECK 39.D
Acq On : 16 Feb 2017 15:35
Operator :
Sample : HECK 39
Misc :
ALS Vial : 6 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

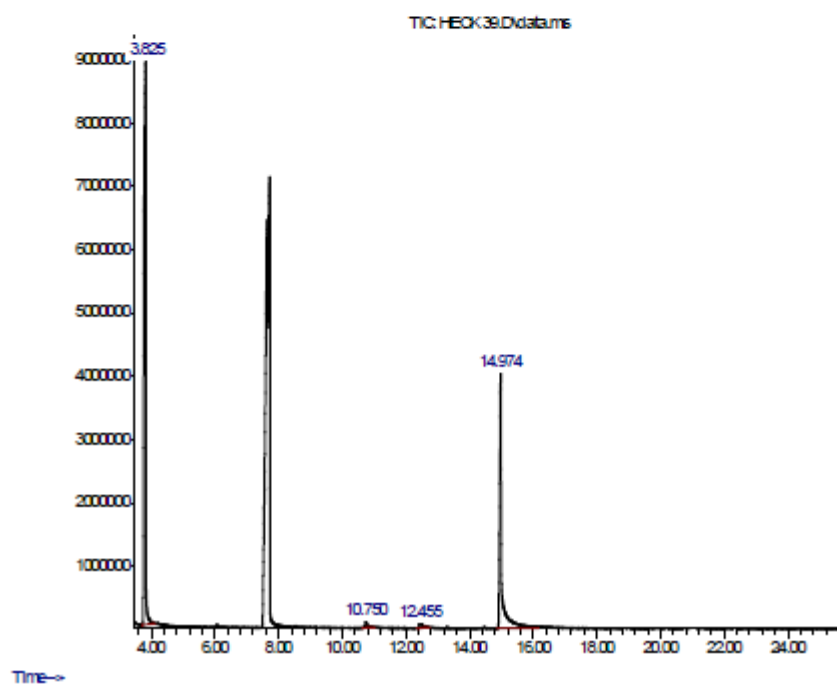
Signal : TIC: HECK 39.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.825	74	91	136	PV	9073900	376650312	100.00%	66.292%
2	10.750	1239	1257	1301	BB 2	100647	4855022	1.29%	0.855%
3	12.455	1531	1545	1591	BB 3	84644	5998258	1.59%	1.056%
4	14.974	1955	1969	2167	M	4047869	180662797	47.97%	31.798%

Sum of corrected areas: 568166389

MKY HECK.M Mon Jul 17 16:02:38 2017

Abundance



Sıra 28

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16022017\

Data File : HECK 39.D

Acq On : 16 Feb 2017 15:35

Operator :

Sample : HECK 39

Misc :

ALS Vial : 6 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.827	43.39	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95		
			P627					
			Perindopril-M/artifact	2ME	4750	000000-00-0	1	
			@P2830					
			Barbital	72	000057-44-3	1		
			@ P628					
2	7.638	23.16	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Tributylamine	4186	000102-82-9	53		
			P779					
			Chlorocresol	AC	2345	000000-00-0	37	
			P772					
			Butalamine	2285	022131-35-7	9		
			P1321					
3	7.721	20.73	C:\Database\PMW_Tox3.1					
			Dodecane	4701	000112-40-3	96		
			P2319					
			Tridecane	2362	000629-50-5	64		
			P772					
			Eicosane	2352	000112-95-8	50		
			P1379					
5	10.748	0.35	C:\Database\Wiley7Nist05.L					
			3-Amino-3-(2,4-difluoro-phenyl)-pr	64838	000000-00-0	33		
			opionic acid; 3-(2,4-Difluoropheny					
			l)-beta-alanine #					
			4(1H)-Pyrimidinone, 2,3-dihydro-5-	362852	000636-26-0	9		
			methyl-2-thioxo- (CAS); 2-MERCAPTO					
			-4-HYDROXY-5-METHYLPYRIMIDINE; Thi					
			othymine; 2-Thiothymine; Thymine,					
			2-thio-; 5-Methyl-2-thiouracil; Ur					
			acil, 5-methyl-2-thio-; 5-Methyl-2					
			-thioxo-2,3-dihydro-4(1H)-pyrimidi					
			none #; 5-Methyl-					
			3-Acetamido-3-ethylnonane; N-(1,1-	80026	071275-25-7	9		
			Diethylheptyl)acetamide #					
6	12.457	0.43	C:\Database\Wiley7Nist05.L					
			Ethylene, 1,1-diphenyl-; Benzene,	388436	000530-48-3	96		
			1,1'-ethenylidenebis-; .alpha.-Met					
			hylene-diphenylmethane					
7	14.974	11.94	C:\Database\Wiley7Nist05.L					
			(E)-Stilbene	388459	000103-30-0	98		
			(E)-Stilbene	388455	000103-30-0	98		

Sira 29

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\14032017\
Data File : HECK 64.D
Acq On : 15 Mar 2017 9:58
Operator :
Sample : HECK 64
Misc :
ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

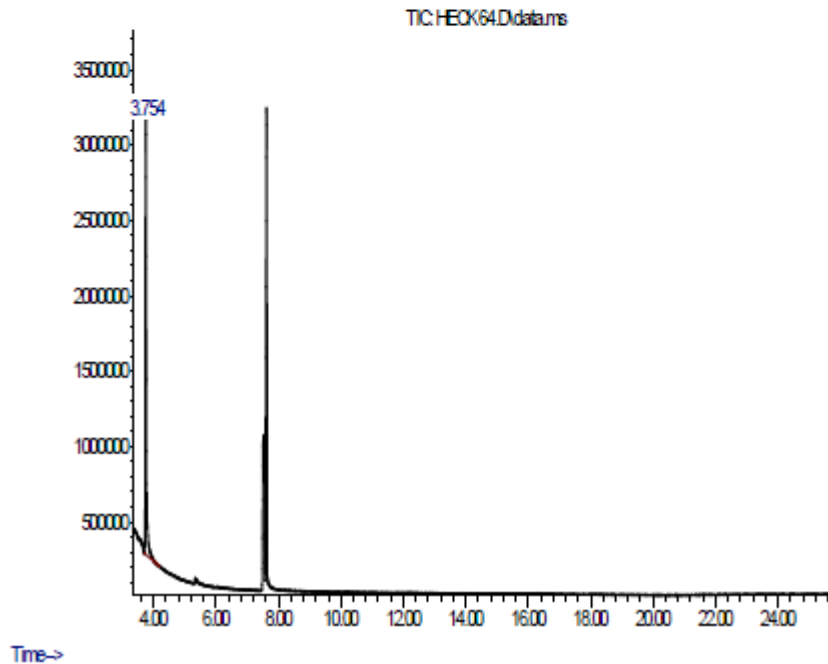
Signal : TIC: HECK 64.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.754	72	79	149	PB	2866949	65594620	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 65594620

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:25:13 2017

Abundance



Sıra 29

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\14032017\

Data File : HECK 64.D

Acq On : 15 Mar 2017 9:58

Operator :

Sample : HECK 64

Misc :

ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.756	40.74	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	94
			P627			
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	9
			@P2284			
			Perindopril-M/artifact	2ME	4750	000000-00-0
			@P2830			1
2	7.513	14.19	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	52
			P779			
			Crimidine	693	000535-89-7	50
			P713			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
3	7.625	45.07	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Tridecane	2362	000629-50-5	64
			P772			
			Eicosane	2352	000112-95-8	64
			P1379			

Sira 30

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16032017\
Data File : HECK 65.D
Acq On : 16 Mar 2017 8:25
Operator :
Sample : HECK 65
Misc :
ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

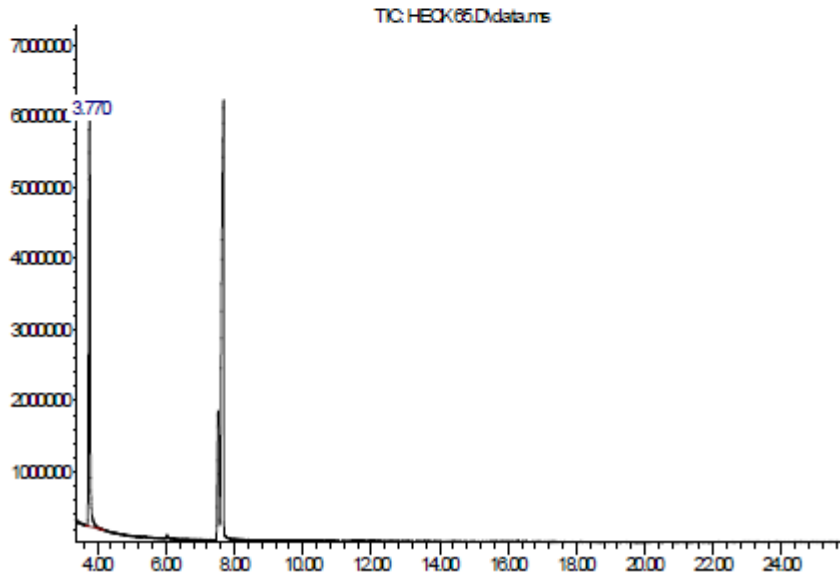
Signal : TIC: HECK 65.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	3.770	64	81	148	BB	5679794	177177471	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 177177471

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:25:56 2017

Abundance



Time-->

Sıra 30

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\16032017\

Data File : HECK 65.D

Acq On : 16 Mar 2017 8:25

Operator :

Sample : HECK 65

Misc :

ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	3.768	35.37	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Bromobenzene	3611	000108-86-1	95
			P627			
			Deiquate artifact	105	000366-18-7	9
			@P2284			
			Timolol-M (desisobutyl-)	2AC	1712	000000-00-0
			P1702			2
2	7.531	11.18	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	50
			P779			
			Butalamine	2285	022131-35-7	9
			P1321			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
3	7.685	53.46	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Tridecane	2362	000629-50-5	64
			P772			
			Octacosane	3797	000630-02-4	56
			P1837			

Sira 31

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06042017\
 Data File : HECK 70.D
 Acq On : 6 Apr 2017 15:45
 Operator :
 Sample : HECK 70
 Misc :
 ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
 Title :

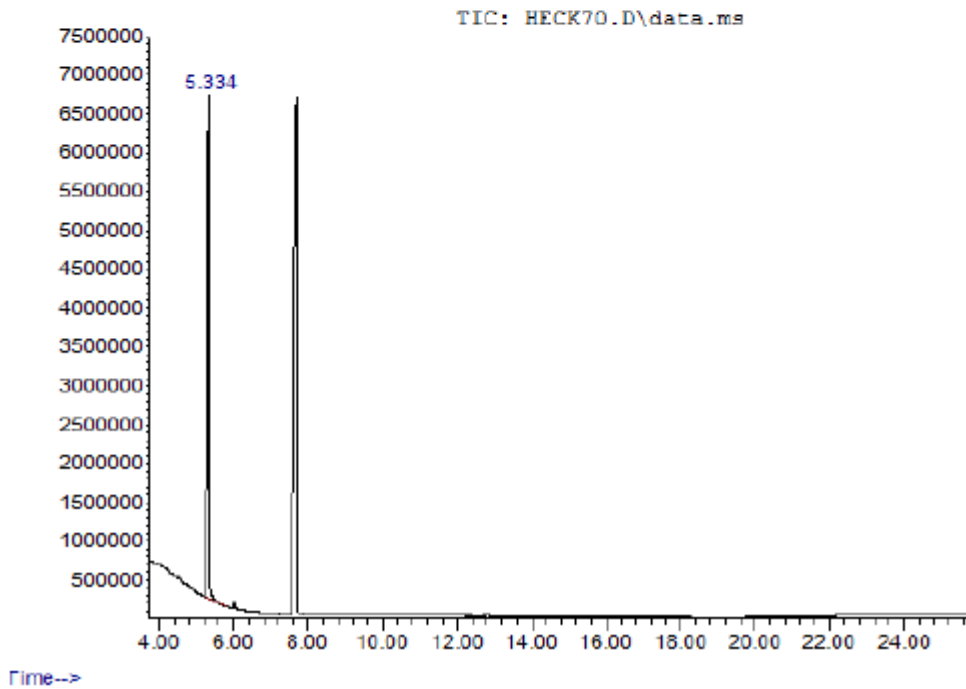
Signal : TIC: HECK 70.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.334	330	345	364	M	6618586	188189646	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 188189646

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:34:23 2017

Abundance



Sıra 31

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06042017\

Data File : HECK 70.D

Acq On : 6 Apr 2017 15:45

Operator :

Sample : HECK 70

Misc :

ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 5.334 37.74 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-3-methyl-; Toluen 381878 000591-17-3 97
e, m-bromo-; m-Bromotoluene; m-Met
hylbromobenzene; m-Tolyl bromide;
1-Bromo-3-methylbenzene; 3-Bromo-1
-methylbenzene; 3-Bromotoluene; 3-
Methyl-1-bromobenzene; 3-Methylbro
mobenzene; 5-Bromotoluene
Benzene, 1-bromo-3-methyl- 381877 000591-17-3 96
Benzene, 1-bromo-4-methyl- (CAS); 381888 000106-38-7 96
p-Bromotoluene; 4-Bromotoluene; p-
Tolyl bromide; Toluene, p-bromo-;
p-Methylbromobenzene; 4-Methylbrom
obenzene; p-Methylphenyl bromide;
4-Bromo-1-methylbenzene; 1-Bromo-4
-methylbenzene; 4-Methyl-1-bromobe
nzene; 4-Methylph
2 7.679 62.26 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 64
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 56
P1379

Sira 32

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06042017\
Data File : HECK 72.D
Acq On : 6 Apr 2017 15:45
Operator :
Sample : HECK 72
Misc :
ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

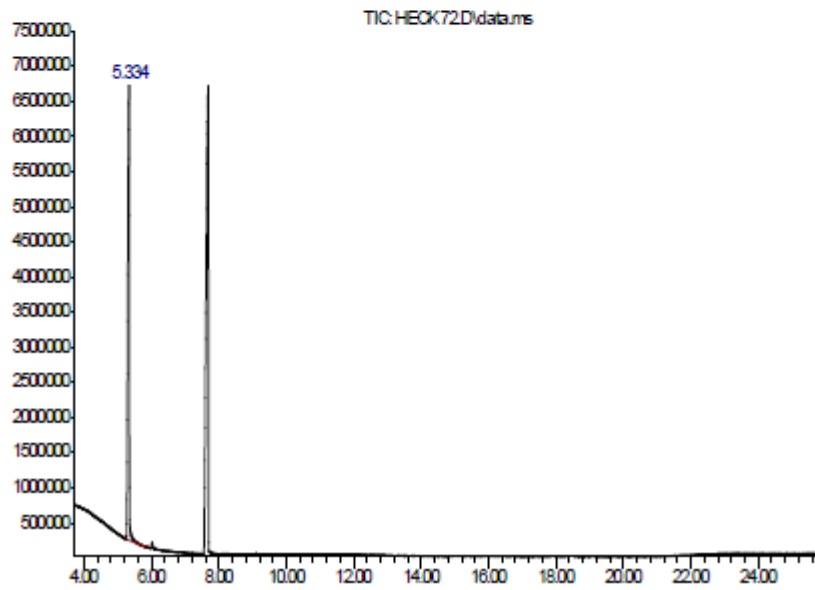
Signal : TIC: HECK 72.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.334	330	345	426	BB	6302145	191891395	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 191891395

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:33:14 2017

Abundance



Time-->

Sıra 32

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\06042017\

Data File : HECK 72.D

Acq On : 6 Apr 2017 15:45

Operator :

Sample : HECK 72

Misc :

ALS Vial : 2 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 5.334 37.74 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-3-methyl-; Toluen 381878 000591-17-3 97
e, m-bromo-; m-Bromotoluene; m-Met
hylbromobenzene; m-Tolyl bromide;
1-Bromo-3-methylbenzene; 3-Bromo-1
-methylbenzene; 3-Bromotoluene; 3-
Methyl-1-bromobenzene; 3-Methylbro
mobenzene; 5-Bromotoluene
Benzene, 1-bromo-3-methyl- 381877 000591-17-3 96
Benzene, 1-bromo-4-methyl- (CAS); 381888 000106-38-7 96
p-Bromotoluene; 4-Bromotoluene; p-
Tolyl bromide; Toluene, p-bromo-;
p-Methylbromobenzene; 4-Methylbrom
obenzene; p-Methylphenyl bromide;
4-Bromo-1-methylbenzene; 1-Bromo-4
-methylbenzene; 4-Methyl-1-bromobe
nzene; 4-Methylph
2 7.679 62.26 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 64
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 56
P1379

Sira 33

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\14032017\
Data File : HECK 63.D
Acq On : 14 Mar 2017 19:14
Operator :
Sample : HECK 63
Misc :
ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

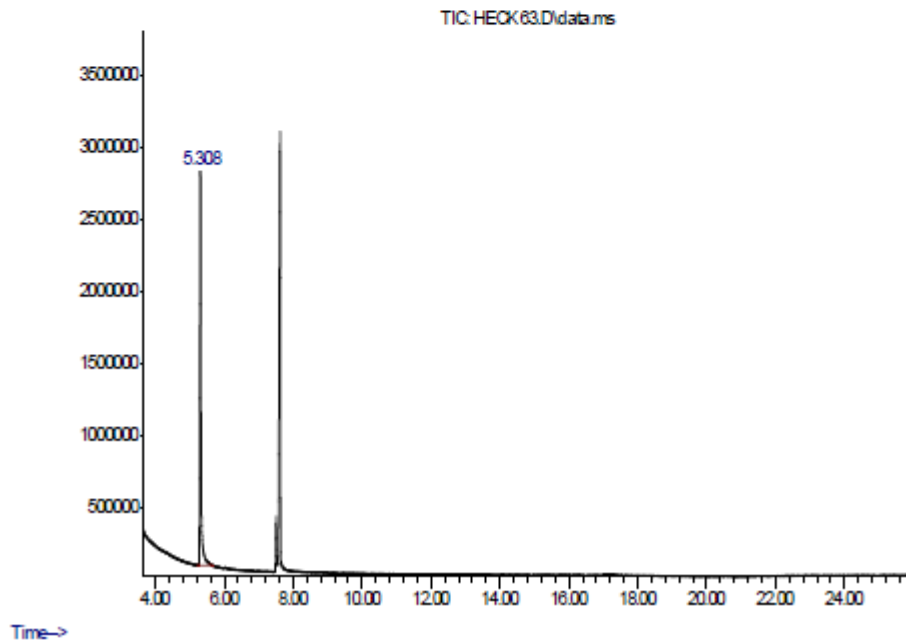
Signal : TIC: HECK 63.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.308	330	341	400	BB	2718789	62751038	100.00%	100.00%

Sum of corrected areas: 62751038

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:24:22 2017

Abundance



Sıra 33

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\14032017\

Data File : HECK 63.D

Acq On : 14 Mar 2017 19:14

Operator :

Sample : HECK 63

Misc :

ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 5.311 46.31 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-4-methyl- (CAS); 381888 000106-38-7 97
p-Bromotoluene; 4-Bromotoluene; p-
Tolyl bromide; Toluene, p-bromo-;
p-Methylbromobenzene; 4-Methylbrom
obenzene; p-Methylphenyl bromide;
4-Bromo-1-methylbenzene; 1-Bromo-4
-methylbenzene; 4-Methyl-1-bromobe
nzene; 4-Methylph
Benzene, 1-bromo-3-methyl-; Toluen 381878 000591-17-3 97
e, m-bromo-; m-Bromotoluene; m-Met
hylbromobenzene; m-Tolyl bromide;
1-Bromo-3-methylbenzene; 3-Bromo-1
-methylbenzene; 3-Bromotoluene; 3-
Methyl-1-bromobenzene; 3-Methylbro
mobenzene; 5-Bromotoluene
Benzene, 1-bromo-3-methyl- (CAS); 381881 000591-17-3 96
m-Bromotoluene; 3-Bromotoluene; 5-
Bromotoluene; m-Tolyl bromide; Tol
uene, m-bromo-; 3-Methylbromobenze
ne; m-Methylbromobenzene; 1-Bromo-
3-methylbenzene; 3-Bromo-1-methylb
enzene; 3-Methyl-1-bromobenzene
2 7.507 5.53 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 43
P779
1-Methylnaphthalene 2555 000090-12-0 7
P566
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.619 48.15 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Eicosane 2352 000112-95-8 64
P1379
Hexadecane 2353 000544-76-3 56
P1024

Sira 34

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07032017\
Data File : HECK 56.D
Acq On : 7 Mar 2017 15:27
Operator :
Sample : HECK 56
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

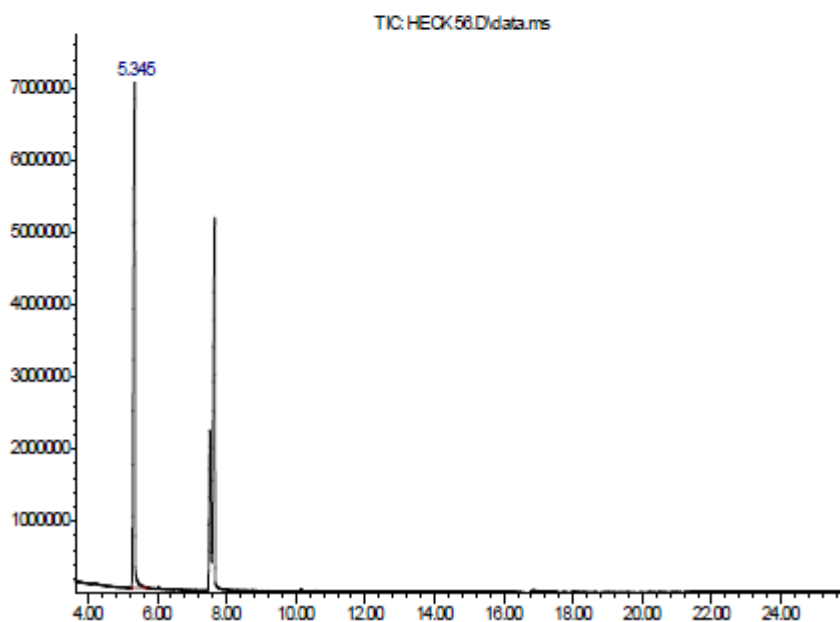
Signal : TIC: HECK 56.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.345	330	347	406	BB	7037707	224143499	100.00%	100.000%

Sum of corrected areas: 224143499

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:13:05 2017

Abundance



Time-->

Sıra 34

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\07032017\

Data File : HECK 56.D

Acq On : 7 Mar 2017 15:27

Operator :

Sample : HECK 56

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 5.346 49.32 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-3-methyl-; Toluen 381878 000591-17-3 97
e, m-bromo-; m-Bromotoluene; m-Met
hylbromobenzene; m-Tolyl bromide;
1-Bromo-3-methylbenzene; 3-Bromo-1
-methylbenzene; 3-Bromotoluene; 3-
Methyl-1-bromobenzene; 3-Methylbro
mobenzene; 5-Bromotoluene
Benzene, 1-bromo-4-methyl-; Toluen 381886 000106-38-7 96
e, p-bromo-; p-Bromotoluene; p-Met
hylbromobenzene; p-Methylphenyl br
omide; p-Tolyl bromide; 1-Bromo-4-
methylbenzene; 4-Bromo-1-methylben
zene; 4-Bromotoluene; 4-Methyl-1-b
romobenzene; 4-Methylbromobenzene;
4-Methylphenyl b
Benzene, 1-bromo-3-methyl- 381877 000591-17-3 96
2 7.519 14.21 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 52
P779
Butalamine 2285 022131-35-7 9
P1321
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.655 36.47 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 64
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 56
P1379

Sira 35

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\24022017\
 Data File : HECK 45.D
 Acq On : 24 Feb 2017 11:40
 Operator :
 Sample : HECK 45
 Misc :
 ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
 Title :

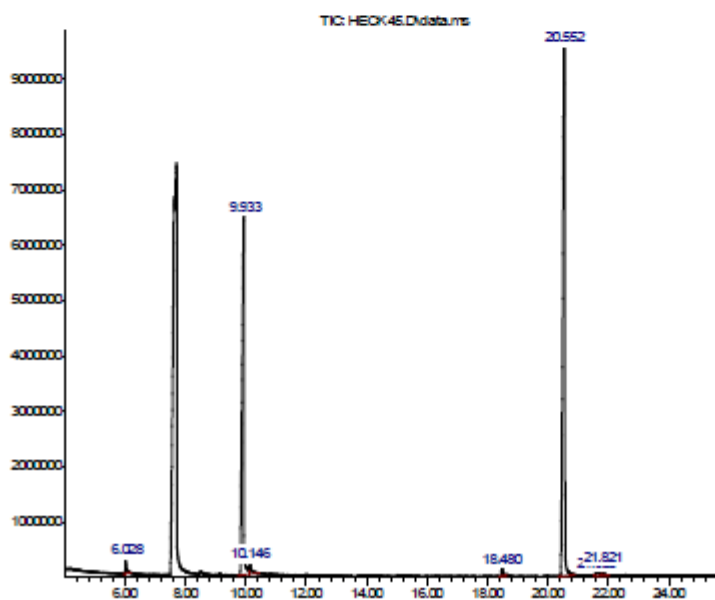
Signal : TIC: HECK 45.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	6.028	455	462	485	M2	265723	7595253	1.57%	0.947%
2	9.933	1094	1120	1149	BV	6577618	285631523	58.95%	35.621%
3	10.146	1149	1156	1203	VB	200467	9202461	1.90%	1.148%
4	18.480	2546	2560	2581	BV 2	158892	5517292	1.14%	0.688%
5	20.552	2879	2909	2960	BV	11170896	484568122	100.00%	60.430%
6	21.603	3073	3086	3108	BV 4	75325	5086400	1.05%	0.634%
7	21.821	3116	3123	3152	VB	177780	4260285	0.88%	0.531%

Sum of corrected areas: 801861335

MKY HECK.M Mon Jul 17 16:13:18 2017

Abundance



Time-->

Sıra 35

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\24022017\

Data File : HECK 45.D

Acq On : 24 Feb 2017 11:40

Operator :

Sample : HECK 45

Misc :

ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 6.029 0.83 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, nitro- (CAS); Nitrobenzen 351806 000098-95-3 95
e; Mirbane oil; Nitrobenzol; Oil o
f Mirbane; Oil of Myrbane; Essence
of Mirbane; Essence of Myrbane; N
itrobenzeen; Nitrobenzen; NCI-C600
82; Rcra waste number U169; UN 166
Benzene, nitro- 351799 000098-95-3 93
Benzene, nitro- (CAS); Nitrobenzen 351811 000098-95-3 83
e; Mirbane oil; Nitrobenzol; Oil o
f Mirbane; Oil of Myrbane; Essence
of Mirbane; Essence of Myrbane; N
itrobenzeen; Nitrobenzen; NCI-C600
82; Rcra waste number U169; UN 166
2 7.637 22.41 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 64
P779
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
Butalamine 2285 022131-35-7 4
P1321
3 7.708 21.44 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 52
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 45
P1379
4 9.934 19.90 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-4-nitro-; p-Bromo 399643 000586-78-7 99
nitrobenzene; p-Nitrobromobenzene;
1-Bromo-4-nitrobenzene; 4-Bromoni
trobenzene; 4-Nitrobromobenzene
Benzene, 1-bromo-3-nitro-; m-Bromo 399638 000585-79-5 97
nitrobenzene; m-Nitrobromobenzene;
1-Bromo-3-nitrobenzene; 3-Bromoni
trobenzene; 3-Nitrobromobenzene; U
N 2732; 1-Nitro-3-brombenzen; 1-Ni
tro-3-bromobenzene
Benzene, 1-bromo-4-nitro- (CAS); p 399644 000586-78-7 96
-Nitrobromobenzene; p-Bromonitro
benzene; 4-Nitrobromobenzene; 4-Brom

onitrobenzene; 1-Bromo-4-nitrobenz
 ene
 5 10.148 0.64 C:\Database\Wiley7Nist05.L
 Azacyclohexan-3-ol, 1-tert-butyl-; 23132 064845-12-1 50
 1-tert-Butyl-3-piperidinol #
 Naphthalene, 2-methyl-; .beta.-Met 363754 000091-57-6 38
 hyl-naphthalene; 2-Methyl-naphthalen
 Leucinocaine; 1-Pentanol, 2-(dieth 179945 000092-23-9 38
 yl-amino)-4-methyl-, p-aminobenzoat
 e; 2-(Diethylamino)-4-methyl-1-pen
 tanol p-aminobenzoate; S.F. 147; 2
 -(Diethylamino)-4-methyl-1-pentano
 l p-aminobenzoate (ester); 2-(Dieth
 yl-amino)-4-methyl-pentyl 4-aminobe
 nzoate #
 6 18.481 0.38 C:\Database\PMW_Tox3.1
 Phenanthrene 2563 000085-01-8 38
 P738
 Anthracene 2562 000120-12-7 38
 P737
 Lindane-M (dichlorothiophenol) 3362 000000-00-0 7
 P735
 7 20.552 33.75 C:\Database\PMW_Tox3.1
 Phenanthrene 2563 000085-01-8 38
 P738
 Anthracene 2562 000120-12-7 38
 P737
 Lindane-M (dichlorothiophenol) 3362 000000-00-0 7
 P735
 8 21.603 0.35 C:\Database\Wiley7Nist05.L
 1,1'-Biphenyl, 4,4'-dinitro-; Biph 418692 001528-74-1 94
 enyl, 4,4'-dinitro-; 4,4'-Dinitrob
 iphenyl; 4,4'-Dinitrodiphenyl; 4,4
 '-Dinitrobifenyl; 4,4'-Dinitro bip
 henyl; 4,4'-Dinitro-1,1'-biphenyl
 1,1'-Biphenyl, 4,4'-dinitro- 418693 001528-74-1 91
 1,1'-Biphenyl, 4,4'-dinitro- (CAS) 418695 001528-74-1 90
 ; 4,4'-Dinitrobiphenyl; 4,4'-Dinit
 rodiphenyl; Biphenyl, 4,4'-dinitro
 -; 4,4'-Dinitrobifenyl; 4,4'-DINIT
 RO-BIPHENYL; 4,4'-Dinitro biphenyl
 ; 4,4'-Dinitro-1,1'-biphenyl #; 4,
 4'-Dinitro-1,1'-biphenyl (computer
 -generated name)
 9 21.823 0.30 C:\Database\W9N11.L
 Benzonitrile, m-phenethyl- \$\$ 3-(2 201648 034176-91-5 27
 -Phenylethyl)benzonitrile
 (1aR*,4aR*,7aS*)-4a-But-3'-ynyl-oc 187920 998187-92-0 14
 tahydro-2H-cyclopropa[d]inden-2-on
 1-[2'-Methoxyphenyl]-2-nitro-2-eth 200813 998200-81-3 14
 Ylethene

Sira 36

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\27022017\
Data File : HECK 46.D
Acq On : 27 Feb 2017 13:24
Operator :
Sample : HECK 46
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

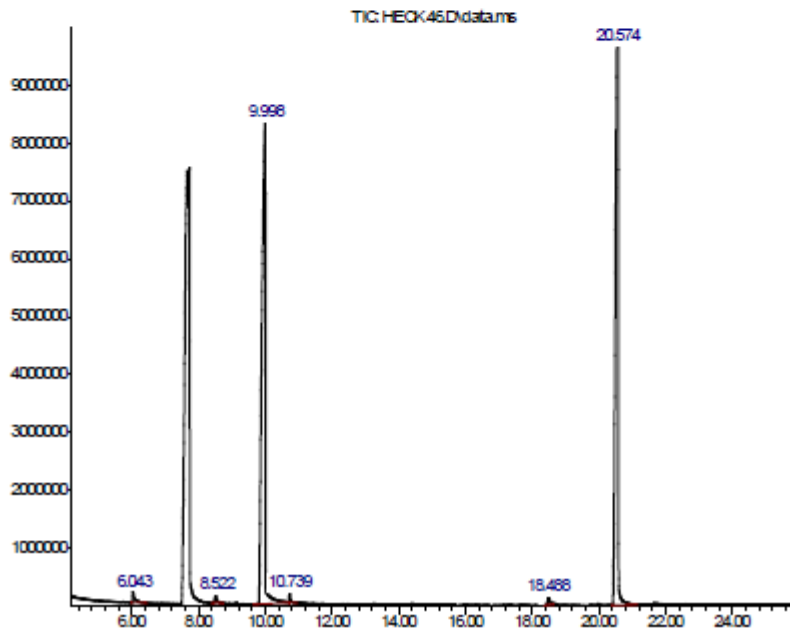
Signal : TIC: HECK 46.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	6.043	457	464	529	BB 2	203299	9069962	1.42%	0.720%
2	8.522	865	882	916	BV	154386	6240799	0.98%	0.496%
3	9.998	1075	1131	1249	BV	8345611	594150595	93.06%	47.189%
4	10.739	1249	1256	1286	VB	182174	5319288	0.83%	0.422%
5	18.488	2544	2561	2582	BV 3	160295	5851017	0.92%	0.465%
6	20.574	2882	2913	3007	BB	12004559	638449745	100.00%	50.708%

Sum of corrected areas: 1259081406

MKY HECK.M Mon Jul 17 16:15:27 2017

Abundance



Time-->

Sıra 36

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\27022017\

Data File : HECK 46.D

Acq On : 27 Feb 2017 13:24

Operator :

Sample : HECK 46

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 6.041 0.46 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, nitro- (CAS); Nitrobenzen 351806 000098-95-3 95
e; Mirbane oil; Nitrobenzol; Oil o
f Mirbane; Oil of Myrbane; Essence
of Mirbane; Essence of Myrbane; N
itrobenzeen; Nitrobenzen; NCI-C600
82; Rcra waste number U169; UN 166
Benzene, nitro- 351799 000098-95-3 93
Benzene, nitro- 351800 000098-95-3 81
2 7.667 23.71 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 50
P779
1-Methylnaphthalene 2555 000090-12-0 9
P566
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 7
P566
3 7.732 13.00 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 96
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 58
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 50
P1379
4 8.522 0.31 C:\Database\Wiley7Nist05.L
6-Chloro-3-pyridylcarboxaldehyde 12675 000000-00-0 53
Benzene, 1-(chloromethyl)-2-methyl 361907 000552-45-4 53
- (CAS); .alpha.-Chloro-o-xylene;
o-Xylyl chloride; .omega.-Chloro-o
-xylene; 2-(Chloromethyl)toluene;
2-Methylbenzyl chloride; o-Methylb
enzyl chloride; o-Xylyl-.alpha.-ch
loride; o-Xylene, .alpha.-chloro-;
1-(Chloromethyl)
1-Oxaspiro[4.5]decane-2,4-dione 31170 022884-78-2 50
5 10.000 29.87 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-4-nitro-; p-Bromo 399643 000586-78-7 99
nitrobenzene; p-Nitrobromobenzene;
1-Bromo-4-nitrobenzene; 4-Bromoni
trobenezene; 4-Nitrobromobenzene
Benzene, 1-bromo-4-nitro- (CAS); p 399644 000586-78-7 96
-Nitrobromobenzene; p-Bromonitrobe
nzene; 4-Nitrobromobenzene; 4-Brom

onitrobenzene; 1-Bromo-4-nitrobenzene
 Benzene, 1-bromo-2-nitro-; o-Bromonitrobenzene; 1-Bromo-2-nitrobenzene; 2-Bromonitrobenzene; o-Nitrobromobenzene; 2-Nitrobromobenzene; o-Nitrophenyl bromide; UN 2732; 1-Bromo-2-nitrobenzene
 6 10.742 0.27 C:\Database\Wiley7Nist05.L
 2,5-DIHYDROXY-1,4-BENZOQUINONE-2,5 -D2 11777 010012-76-7 50
 4-Piperidinol, 2,2,6,6-tetramethyl - (CAS); 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine; 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol; 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; Lastar A; DN 10 374125 002403-88-5 50
 3-Amino-3-(2,4-difluoro-phenyl)-propionic acid; 3-(2,4-Difluorophenyl)-beta-alanine # 64838 000000-00-0 45
 7 18.487 0.29 C:\Database\Wiley7Nist05.L
 Benzene, 1-nitro-4-(2-phenylethenyl)- (CAS); p-Nitrostilbene; 4-Nitrostilbene; Stilbene, 4-nitro-; 4-Nitrostilben; 1-Nitro-4-[(E)-2-phenylethenyl]benzene #; 1-Nitro-4-[(E)-2-phenylethenyl]benzene (computer-generated name) 411572 004003-94-5 97
 Benzene, 1-nitro-4-(2-phenylethenyl)-; Stilbene, 4-nitro-; p-Nitrostilbene; 4-Nitrostilbene; 4-Nitrostilben; 1-Nitro-4-[(E)-2-phenylethenyl]benzene # 411571 004003-94-5 93
 Benzene, 1-nitro-3-(2-phenylethenyl)- (CAS); m-Nitrostilbene; 5'-NITROSTILBENE; 3-Nitrostilbene; Stilbene, 3-nitro-; 1-Nitro-3-[(E)-2-phenylethenyl]benzene #; 1-Nitro-3-[(E)-2-phenylethenyl]benzene (computer-generated name) 411570 004714-26-5 86
 8 20.576 32.09 C:\Database\PMW_Tox3.1
 Phenanthrene 2563 000085-01-8 38
 P738
 Anthracene 2562 000120-12-7 38
 P737
 Lindane-M (dichlorothiophenol) 3362 000000-00-0 7
 P735

Sira 37

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01032017\
 Data File : HECK 50.D
 Acq On : 1 Mar 2017 7:36
 Operator :
 Sample : HECK 50
 Misc :
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
 Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
 Title :

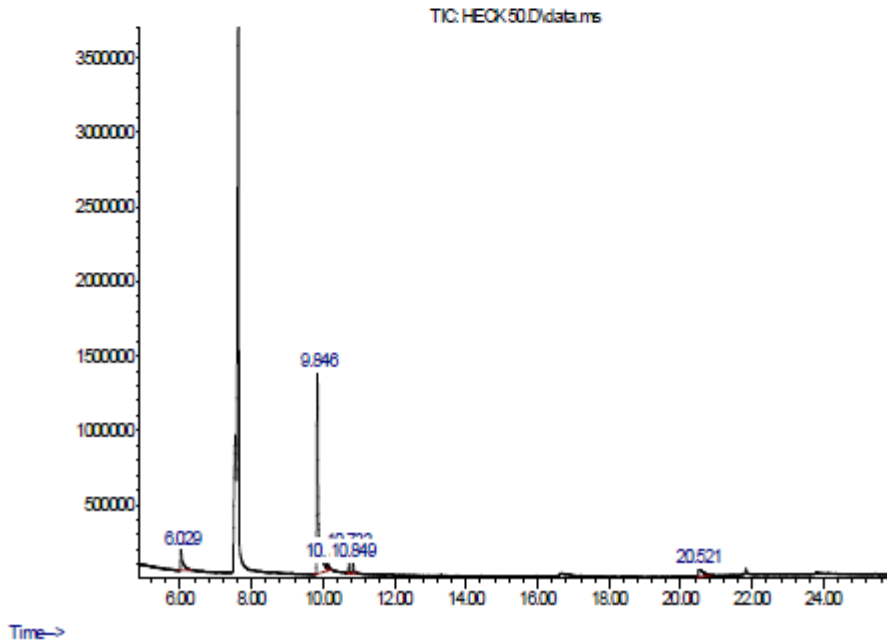
Signal : TIC: HECK 50.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	6.029	455	462	510	BV	142347	6507844	15.63%	11.141%
2	9.846	1094	1105	1149	BV	1329731	41642133	100.00%	71.290%
3	10.139	1149	1154	1169	VV 2	60723	1845201	4.43%	3.159%
4	10.733	1246	1255	1266	BV 2	136554	2193714	5.27%	3.756%
5	10.849	1266	1274	1285	PB	73135	1276785	3.07%	2.186%
6	20.521	2896	2904	2953	M4	52337	4946680	11.88%	8.469%

Sum of corrected areas: 58412358

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:04:43 2017

Abundance



Sıra 37

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\01032017\

Data File : HECK 50.D

Acq On : 1 Mar 2017 7:36

Operator :

Sample : HECK 50

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1 6.029 2.99 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, nitro- (CAS); Nitrobenzen 351806 000098-95-3 95
e; Mirbane oil; Nitrobenzol; Oil o
f Mirbane; Oil of Myrbane; Essence
of Mirbane; Essence of Myrbane; N
itrobenzeen; Nitrobenzen; NCI-C600
82; Rcra waste number U169; UN 166
Benzene, nitro- 351799 000098-95-3 93
Benzene, nitro- (CAS); Nitrobenzen 351809 000098-95-3 87
e; Mirbane oil; Nitrobenzol; Oil o
f Mirbane; Oil of Myrbane; Essence
of Mirbane; Essence of Myrbane; N
itrobenzeen; Nitrobenzen; NCI-C600
82; Rcra waste number U169; UN 166
2 7.548 14.69 C:\Database\PMW_Tox3.1
Tributylamine 4186 000102-82-9 58
P779
Butalamine 2285 022131-35-7 9
P1321
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 4
P566
3 7.637 59.10 C:\Database\PMW_Tox3.1
Dodecane 4701 000112-40-3 95
P2319
Tridecane 2362 000629-50-5 58
P772
Eicosane 2352 000112-95-8 50
P1379
4 9.845 19.12 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Benzene, 1-bromo-4-nitro-; p-Bromo 399643 000586-78-7 99
nitrobenzene; p-Nitrobromobenzene;
1-Bromo-4-nitrobenzene; 4-Bromoni
trobenzene; 4-Nitrobromobenzene
Benzene, 1-bromo-4-nitro- (CAS); p 399644 000586-78-7 98
-Nitrobromobenzene; p-Bromonitro
benzene; 4-Nitrobromobenzene; 4-Brom
onitrobenzene; 1-Bromo-4-nitrobenz
ene
Benzene, 1-bromo-3-nitro- 399640 000585-79-5 96
5 10.136 0.85 C:\Database\PMW_Tox3.1
2-Methylnaphthalene 2556 000091-57-6 38
P566

Butalamine 2285 022131-35-7 23
P1321
Chlorzoxazone artifact Me 4373 000000-00-0 9
P2403
6 10.736 1.01 C:\Database\Wiley7Nist05.L
5-Germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetr 459030 150479-95-1 30
aene, 2,7-diethyl-1,4,6,9-tetraphe
nyl-; 2,7-Diethyl-1,4,6,9-tetraphe
nyl-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-
tetraene #
4-Methyl-5-phenylpyrimidine 34097 057562-58-0 18
4-METHYL-5-PHENYLPYRIMIDINE 34088 000000-00-0 18
7 10.848 0.59 C:\Database\Wiley7Nist05.L
Tricyclobutabenzene 22816 060323-52-6 52
Naphthalene, 2,7-dimethyl- (CAS); 373885 000582-16-1 50
2,7-Dimethylnaphthalene
Naphthalene, 2,7-dimethyl- 373884 000582-16-1 50
8 20.523 1.66 C:\Database\PMW_Tox3.1
Noxiptyline-M -H2O 1172 002222-33-5 38
P897
Anthracene 2562 000120-12-7 35
P737
Phenanthrene 2563 000085-01-8 9
P738

Sira 38

Area Percent Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09032017\
Data File : HECK 59.D
Acq On : 9 Mar 2017 7:44
Operator :
Sample : HECK 59
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\msdchem\1\methods\MKY HECK.M
Title :

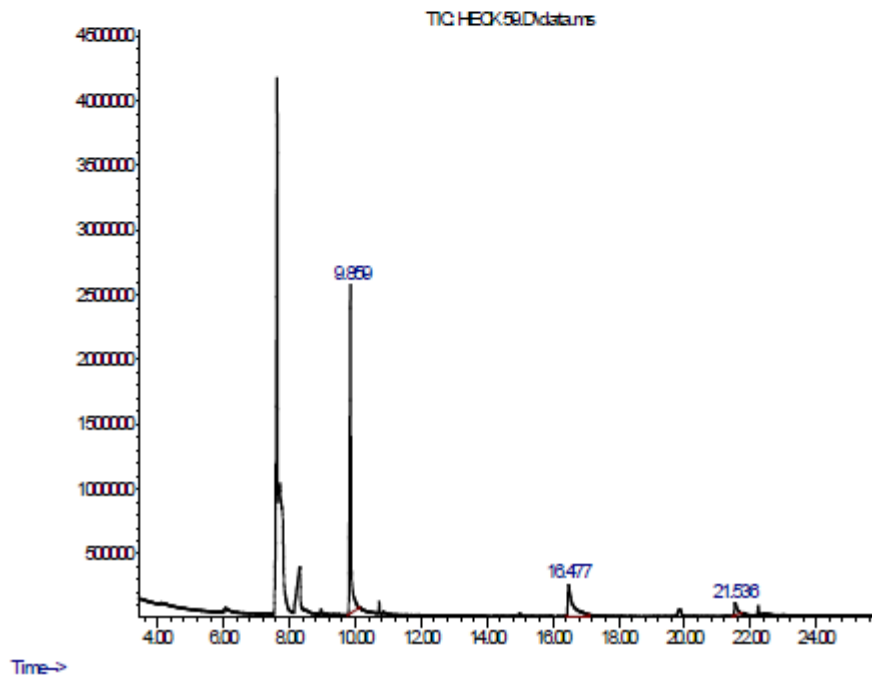
Signal : TIC: HECK 59.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.859	1094	1107	1152	BV	2512341	70484008	100.00%	68.376%
2	16.477	2214	2222	2328	M2	261444	27226997	38.63%	26.413%
3	21.536	3064	3075	3103	BB 2	111443	5372215	7.62%	5.212%

Sum of corrected areas: 103083219

MKY HECK.M Thu Jul 20 09:22:08 2017

Abundance



Sıra 38

Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\2017\MUSTAFAKEMALYILMAZ\09032017\

Data File : HECK 59.D

Acq On : 9 Mar 2017 7:44

Operator :

Sample : HECK 59

Misc :

ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\PMW_Tox3.1 Minimum Quality: 30

C:\Database\Wiley7Nist05.L Minimum Quality: 30

C:\Database\W9N11.L

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk# RT Area% Library/ID Ref# CAS# Qual

1	7.631	33.77	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Dodecane	4701	000112-40-3	96
			P2319			
			Hexadecane	2353	000544-76-3	40
			P1024			
			Heptadecane	2977	000629-78-7	40
			P1109			
2	7.720	30.02	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	47
			P779			
			Butalamine	2285	022131-35-7	9
			P1321			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
3	8.320	7.65	C:\Database\PMW_Tox3.1			
			Tributylamine	4186	000102-82-9	38
			P779			
			1-Methylnaphthalene	2555	000090-12-0	7
			P566			
			2-Methylnaphthalene	2556	000091-57-6	4
			P566			
4	9.857	21.72	C:\Database\Wiley7Nist05.L			
			Benzene, 1-bromo-4-nitro-; p-Bromo	399643	000586-78-7	99
			nitrobenzene; p-Nitrobromobenzene;			
			1-Bromo-4-nitrobenzene; 4-Bromoni			
			trobenzene; 4-Nitrobromobenzene			
			Benzene, 1-bromo-4-nitro- (CAS); p	399644	000586-78-7	98
			-Nitrobromobenzene; p-Bromonitro			
			benzene; 4-Nitrobromobenzene; 4-Brom			
			onitrobenzene; 1-Bromo-4-nitrobenz			
			ene			
			Benzene, 1-bromo-3-nitro-; m-Bromo	399638	000585-79-5	97
			nitrobenzene; m-Nitrobromobenzene;			
			1-Bromo-3-nitrobenzene; 3-Bromoni			
			trobenzene; 3-Nitrobromobenzene; U			
			N 2732; 1-Nitro-3-bromobenzen; 1-Ni			
			tro-3-bromobenzene			
5	16.481	5.19	C:\Database\Wiley7Nist05.L			
			2-Propenoic acid, 3-(4-nitrophenyl	72067	000637-57-0	93
)-, methyl ester, (E)-; Methyl (2E			
)-3-(4-nitrophenyl)-2-propenoate #			
			Methyl m-nitrocinnamate; Methyl 3-	402841	001664-59-1	64

nitro-cinnamate; Methyl (2E)-3-(3-nitrophenyl)-2-propenoate #; Methyl (2E)-3-(3-nitrophenyl)-2-propenoate (computer-generated name); 2-Propenoic acid, 3-(3-nitrophenyl)-, methyl ester (CAS); Cinnamic acid, m-nitro-, methyl ester
2-(2-Hydroxyethylamino)-5-nitrobenzimidazole 72002 063989-40-2 64
6 21.538 1.66 C:\Database\Wiley7Nist05.L
1,1'-Biphenyl, 4,4'-dinitro- 418691 001528-74-1 72
1,1'-Biphenyl, 4,4'-dinitro- 418693 001528-74-1 64
2-(2'-Naphthyl)benzimidazole 119784 000000-00-0 59



Sıra 39

Analysis Date & Time: 27.11.2017 16:36:32

User Name : Admin

Vial# : 1

Sample Name : S1

Sample ID :

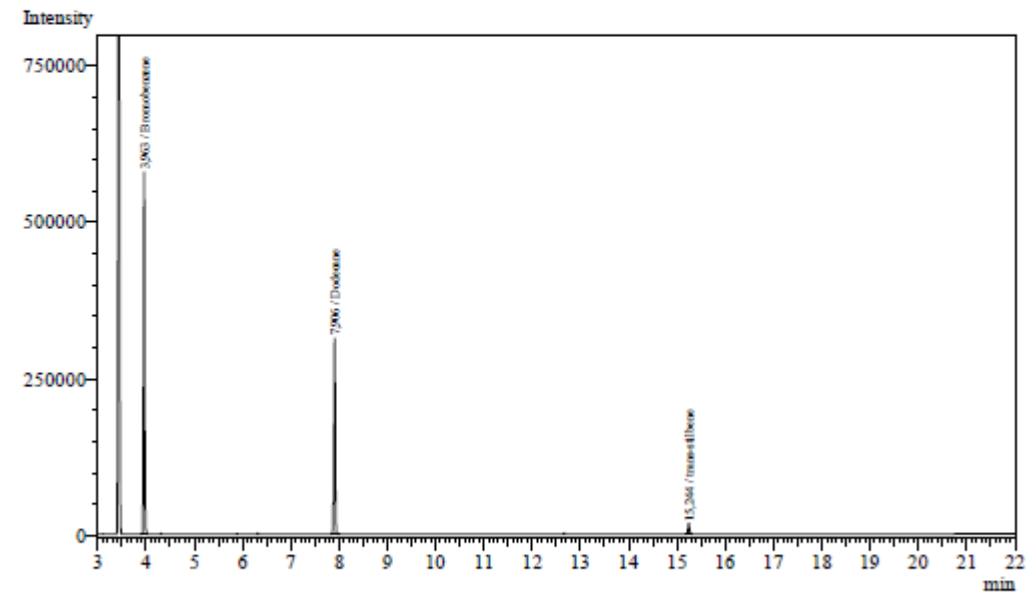
Sample Type : Unknown

Injection Volume : 1,00

ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ rez heck test\S1.gcd

Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



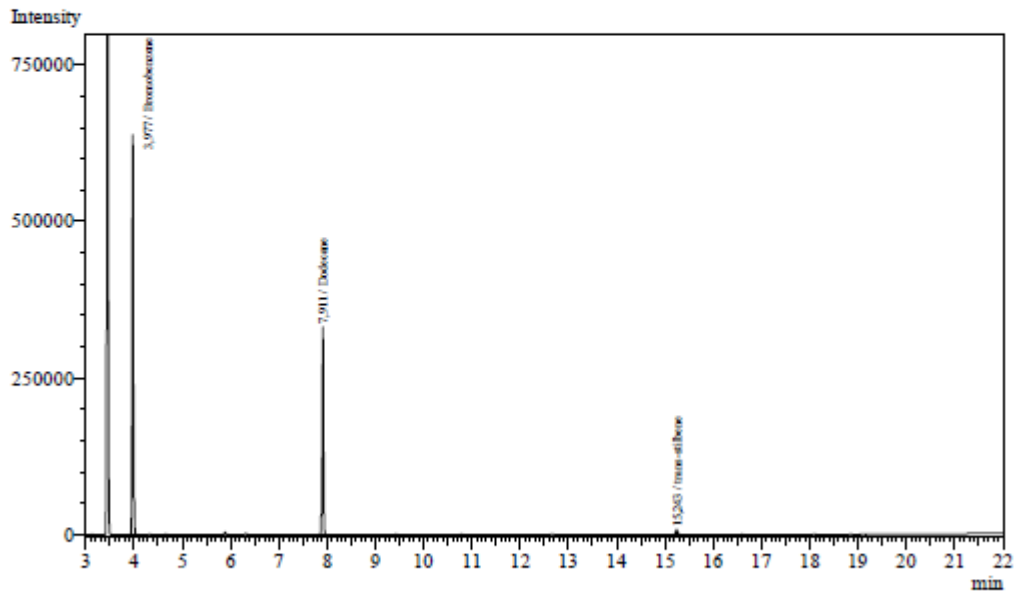
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,963	1013320	61,8197
2	Dodecane	7,906	582603	35,5429
3	trans-stilbene	15,244	43230	2,6373
Total			1639153	100,0000

Sıra 40

Analysis Date & Time: 27.11.2017 17:11:22

User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : S2
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S2.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



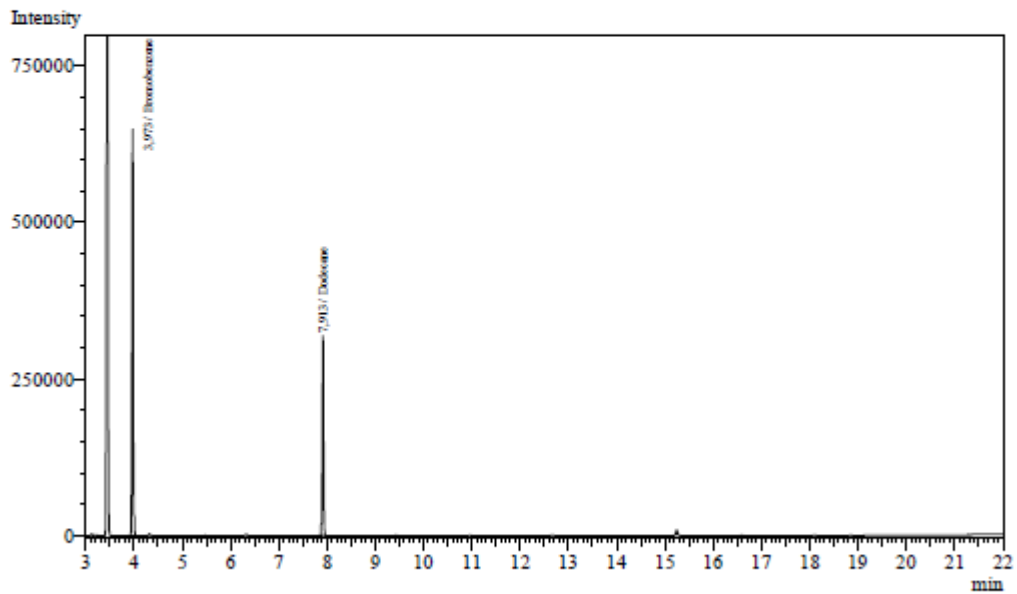
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,977	1103612	63,0433
2	Dodecane	7,911	628913	35,9264
3	trans-stilbene	15,243	18036	1,0303
Total			1750561	100,0000

Sıra 41

Analysis Date & Time: 27.11.2017 17:41:42

User Name : Admin
Vial# : 2
Sample Name : S3
Sample ID :
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1,00
ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S3.gcd
Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



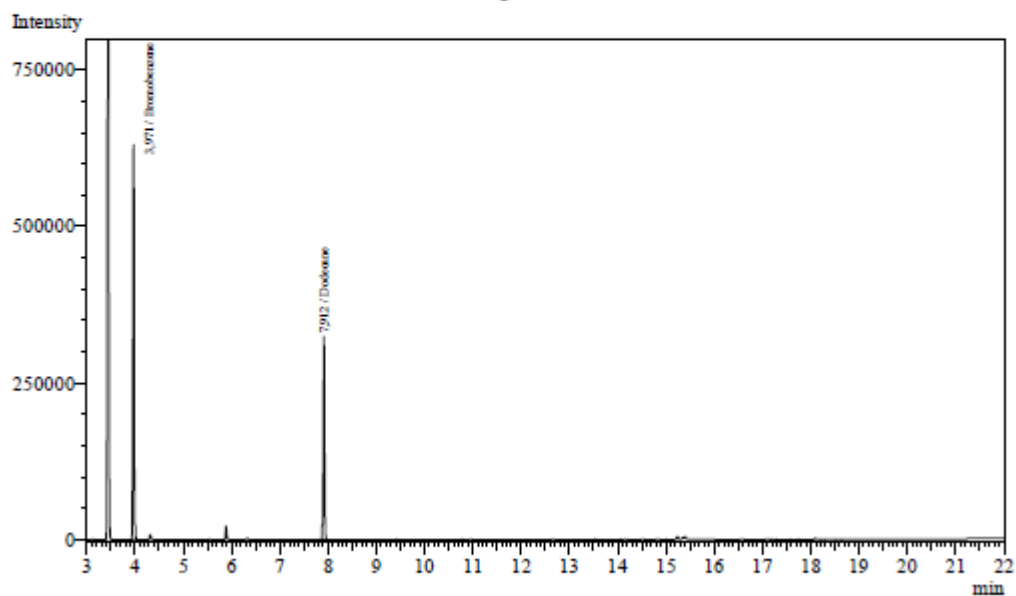
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,973	1110209	65,2670
2	Dodecane	7,913	590818	34,7330
Total			1701027	100,0000

Sıra 42

Analysis Date & Time: 27.11.2017 18:12:04

User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : S4
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S4.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



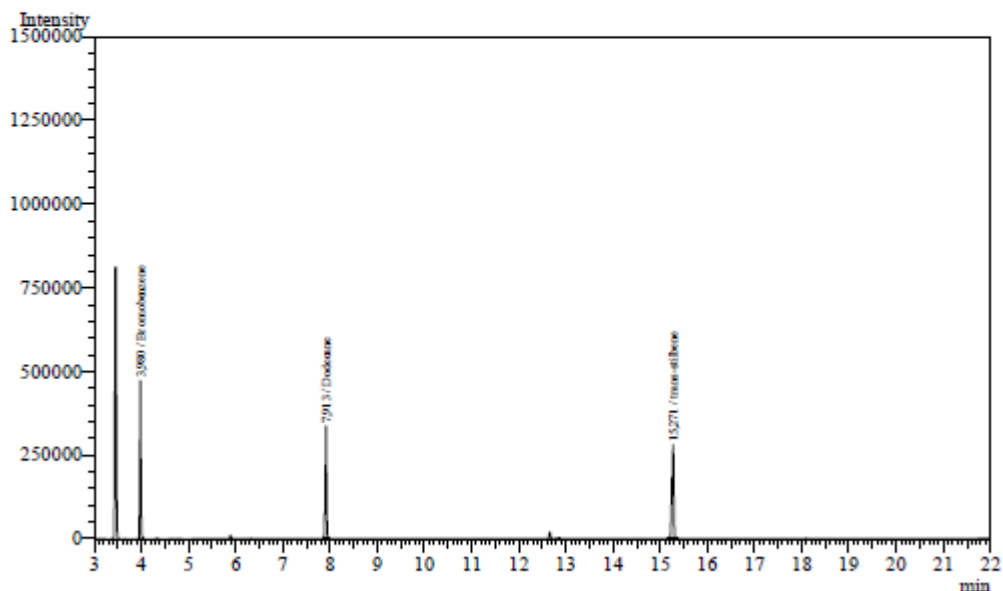
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,971	1077989	64,0506
2	Dodecane	7,912	605039	35,9494
Total			1683028	100,0000

Sıra 43

Analysis Date & Time: 27.11.2017 18:42:24

User Name : Admin
 Vial# : 4
 Sample Name : S5
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S5.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



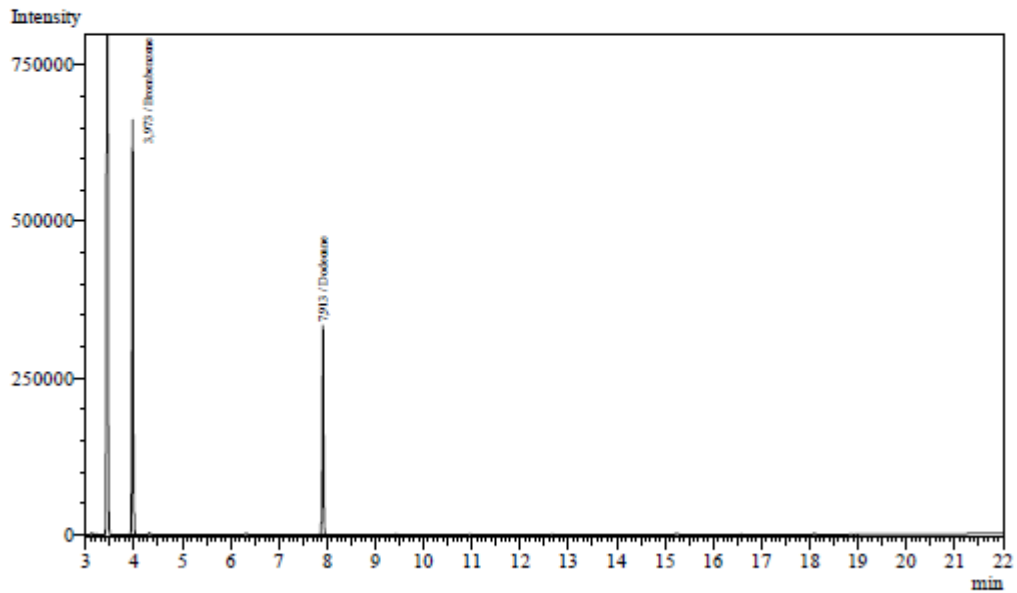
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,980	809526	37,1292
2	Dodecane	7,913	633862	29,0723
3	trans-stilbene	15,271	736908	33,7985
Total			2180296	100,0000

Sıra 44

Analysis Date & Time: 27.11.2017 19:12:45

User Name : Admin
 Vial# : 5
 Sample Name : S6
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S6.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



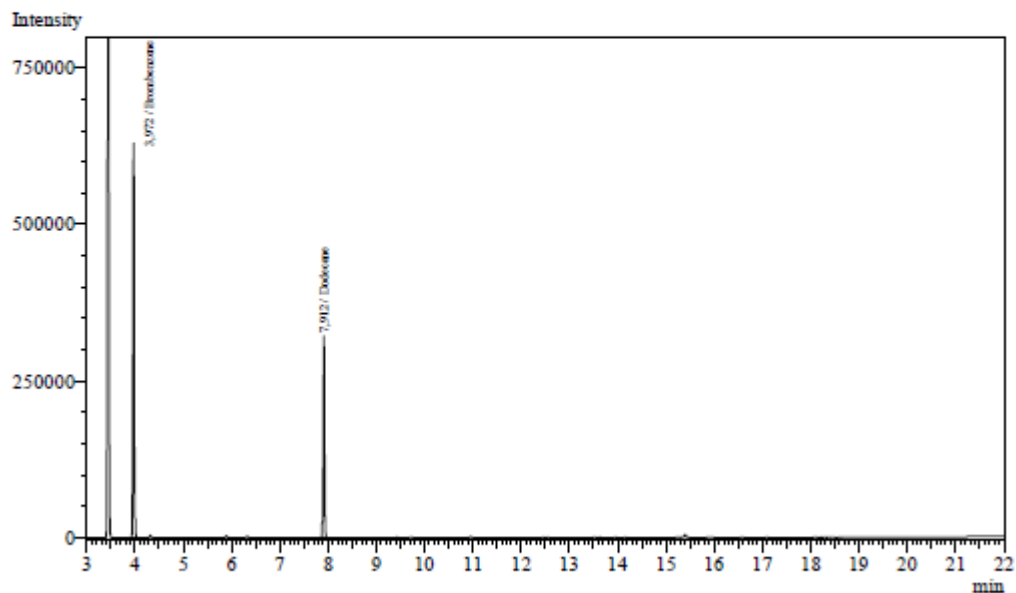
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Brombenzene	3,973	1142226	64,7777
2	Dodecane	7,913	621075	35,2223
Total			1763301	100,0000

Sıra 45

Analysis Date & Time: 27.11.2017 19:43:06

User Name : Admin
 Vial# : 6
 Sample Name : S7
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S7.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



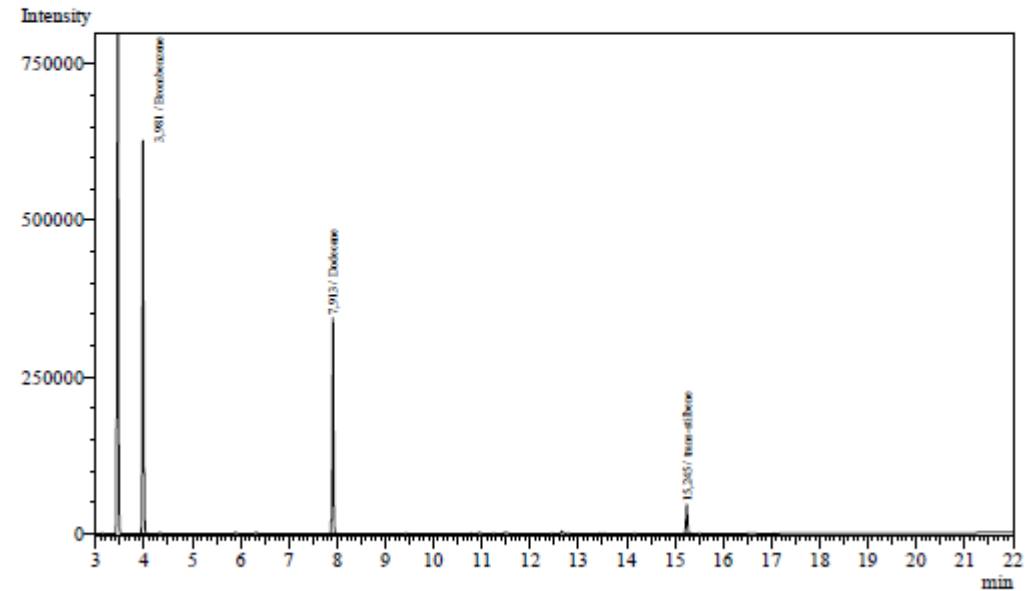
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Brombenzene	3,972	1111267	64,7956
2	Dodecane	7,912	603768	35,2044
Total			1715035	100,0000

Sıra 46

Analysis Date & Time: 27.11.2017 20:13:27

User Name : Admin
 Vial# : 7
 Sample Name : S8
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S8.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



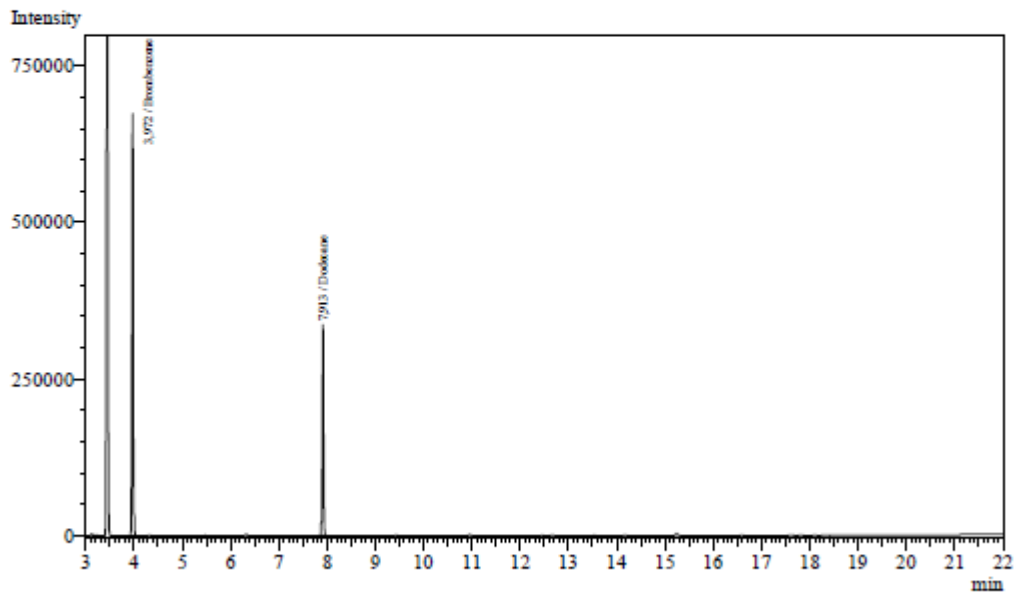
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	Brombenzene	3,981	1085484	59,0597
2	Dodecane	7,913	643302	35,0012
3	trans-stilbene	15,245	109157	5,9391
Total			1837943	100,0000

Sıra 47

Analysis Date & Time: 27.11.2017 20:43:54

User Name : Admin
 Vial# : 8
 Sample Name : S9
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S9.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



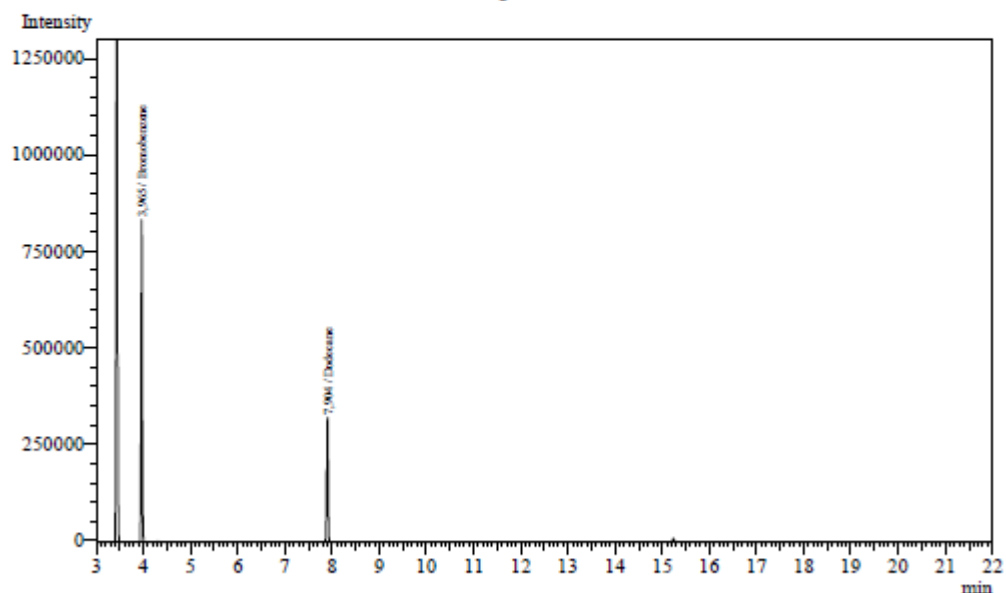
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Brombenzene	3,972	1175577	64,9967
2	Dodecane	7,913	633093	35,0033
Total			1808670	100,0000

Sıra 48

Analysis Date & Time: 29.11.2017 14:10:34

User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : S13
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S13.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



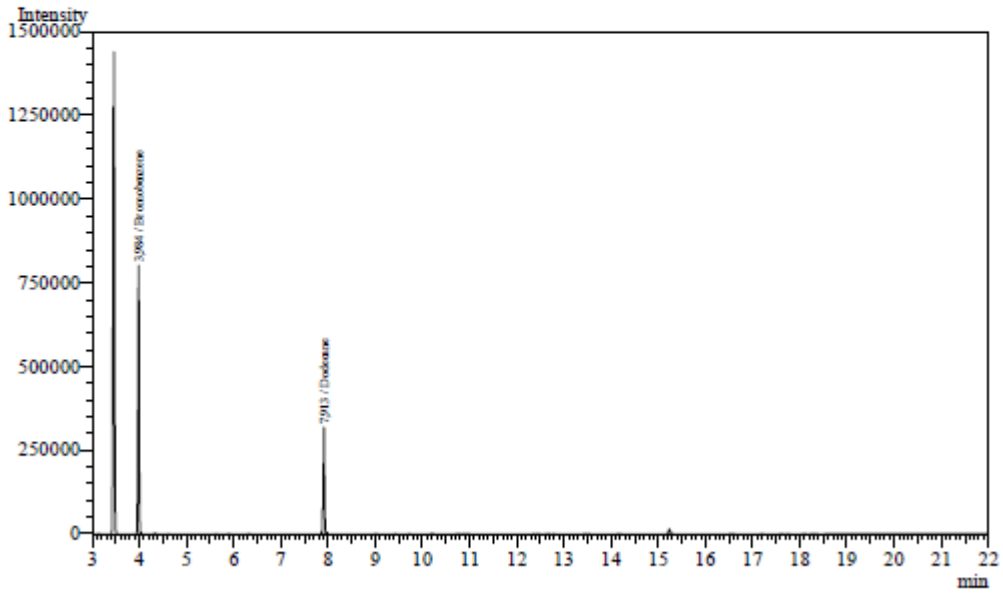
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,965	1504471	70,9527
2	Dodecane	7,904	615914	29,0473
Total			2120385	100,0000

Sıra 49

Analysis Date & Time: 29.11.2017 14:40:56

User Name : Admin
Vial# : 1
Sample Name : S14
Sample ID :
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1,00
ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S14.gcd
Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



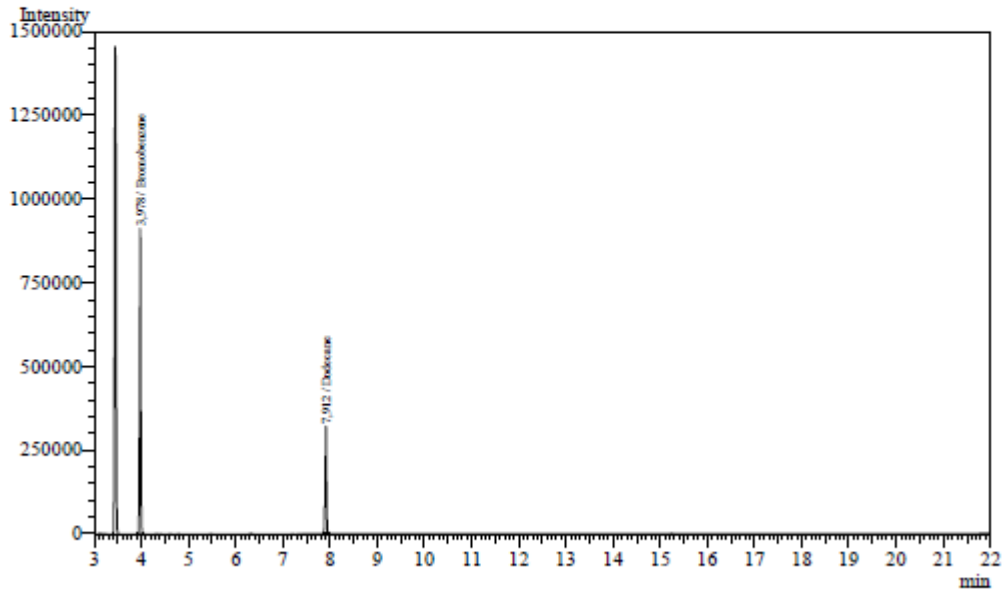
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,984	1419017	70,5299
2	Dodecane	7,913	592921	29,4701
Total			2011938	100,0000

Sıra 50

Analysis Date & Time: 29.11.2017 15:11:17

User Name : Admin
Vial# : 2
Sample Name : S15
Sample ID :
Sample Type : Unknown
Injection Volume : 1,00
ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S15.gcd
Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



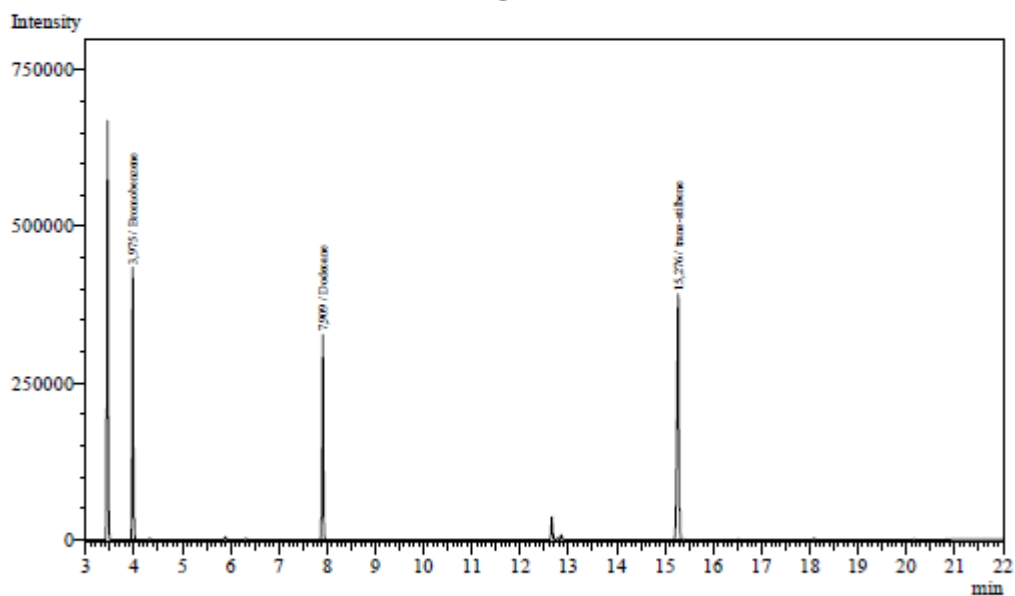
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,978	1645434	73,3182
2	Dodecane	7,912	598802	26,6818
Total			2244236	100,0000

Sıra 51

Analysis Date & Time: 28.11.2017 15:55:22

User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : S10
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck test\S10.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



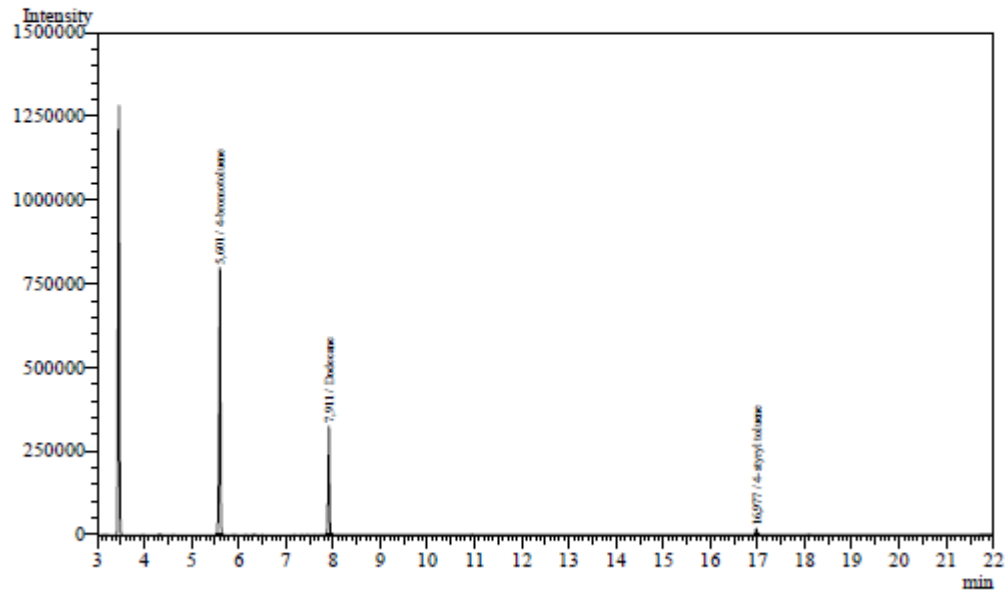
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Bromobenzene	3,975	738339	29,8716
2	Dodecane	7,909	616010	24,9224
3	trans-stilbene	15,276	1117363	45,2060
Total			2471712	100,0000

Sıra 52

Analysis Date & Time: 30.11.2017 17:54:04

User Name : Admin
 Vial# : 5
 Sample Name : S20
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OİKÜ tez heck uygulama\S20.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



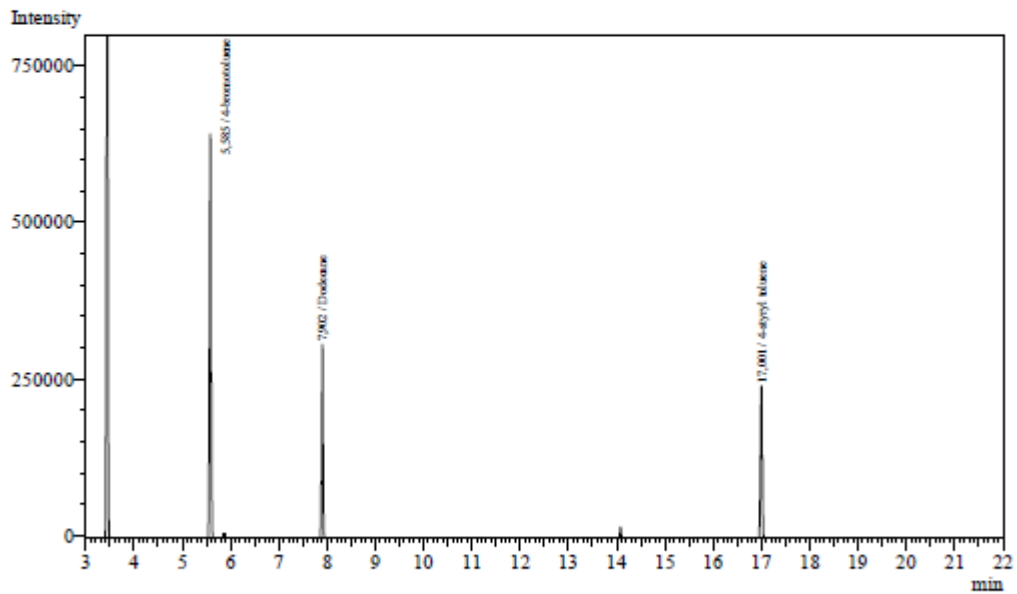
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	4-bromotoluene	5,601	1719124	72,7840
2	Dodecane	7,911	602239	25,4975
3	4-styryl toluene	16,977	40590	1,7185
Total			2361953	100,0000

Sıra 53

Analysis Date & Time: 30.11.2017 15:51:52

User Name : Admin
 Vial# : 1
 Sample Name : S16
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S16.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



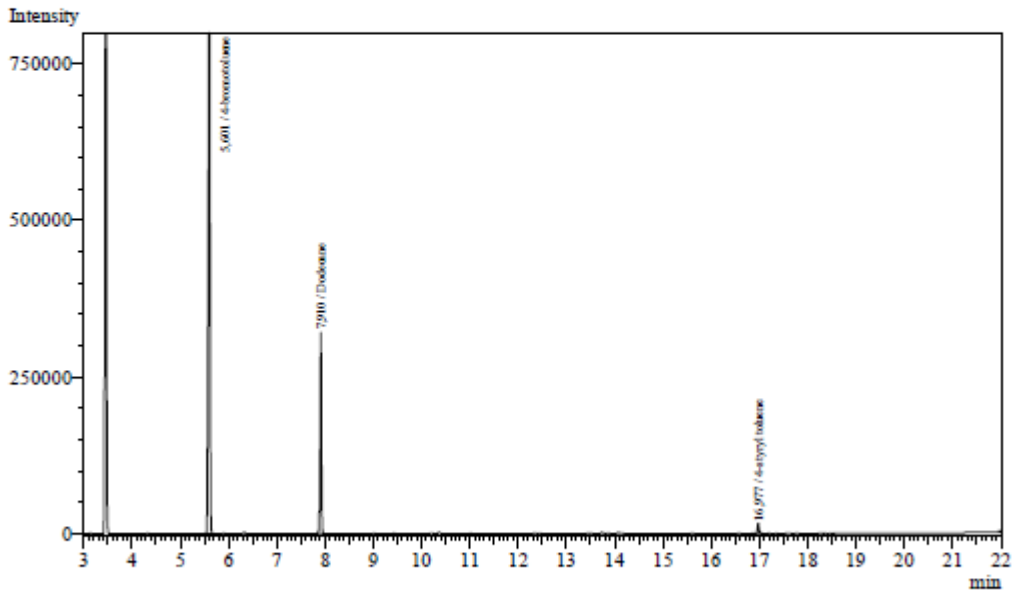
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	4-bromotoluene	5,585	1329020	53,1684
2	Dodecane	7,902	581983	23,2826
3	4-styryl toluene	17,001	588640	23,5490
Total			2499643	100,0000

Sıra 54

Analysis Date & Time: 30.11.2017 18:24:27

User Name : Admin
 Vial# : 6
 Sample Name : S21
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S21.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



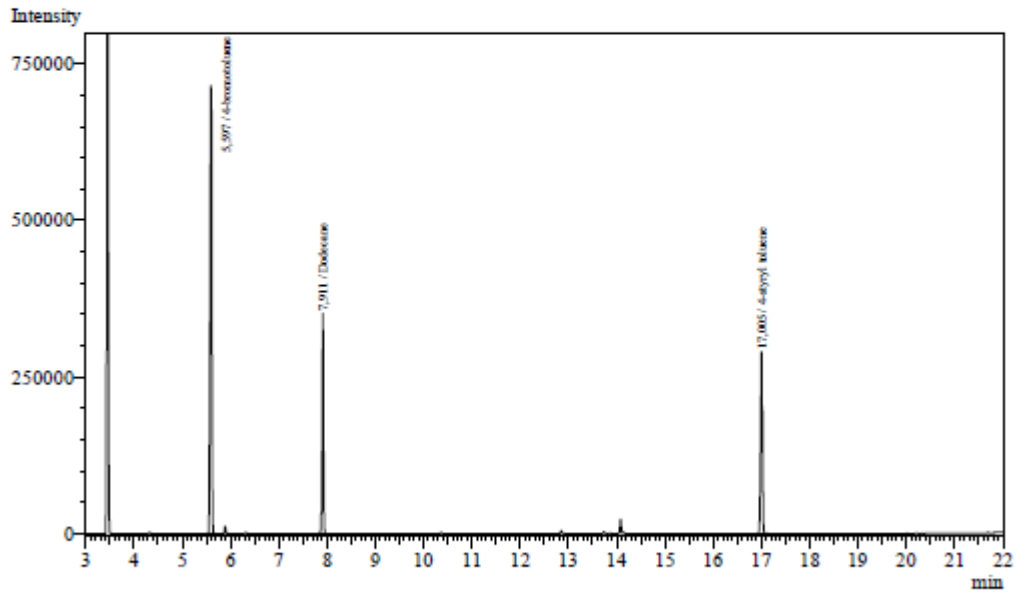
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	4-bromotoluene	5,601	1727857	72,8442
2	Dodecane	7,910	608333	25,6465
3	4-styryl toluene	16,977	35800	1,5093
Total			2371990	100,0000

Sıra 55

Analysis Date & Time: 30.11.2017 16:22:59

User Name : Admin
 Vial# : 2
 Sample Name : S17
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S17.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



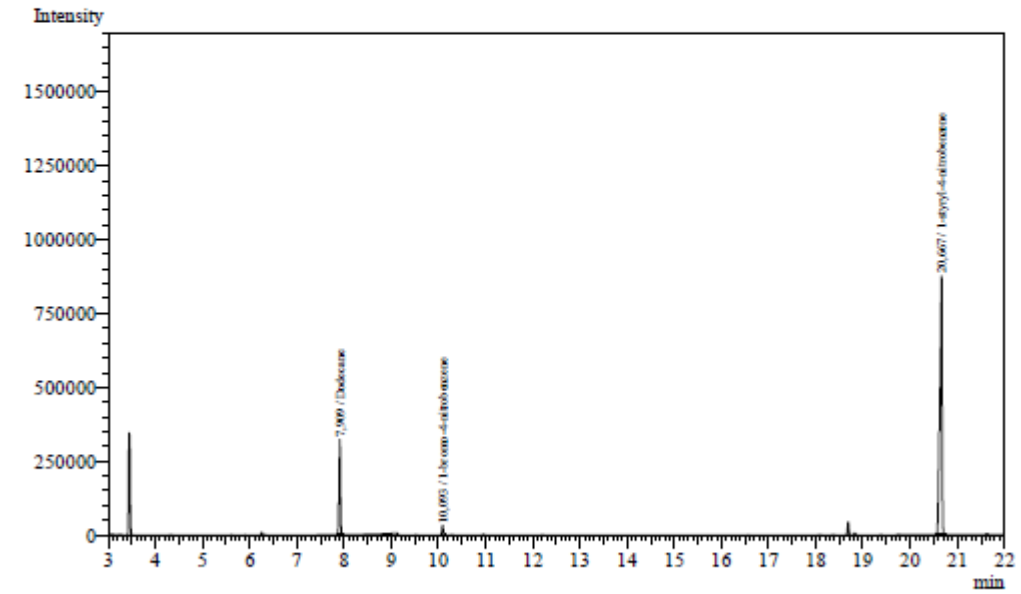
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	4-bromotoluene	5,597	1485022	52,2769
2	Dodecane	7,911	660948	23,2672
3	4-styryl toluene	17,005	694714	24,4559
Total			2840684	100,0000

Sıra 56

Analysis Date & Time: 30.11.2017 18:54:53

User Name : Admin
 Vial# : 7
 Sample Name : S22
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S22.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



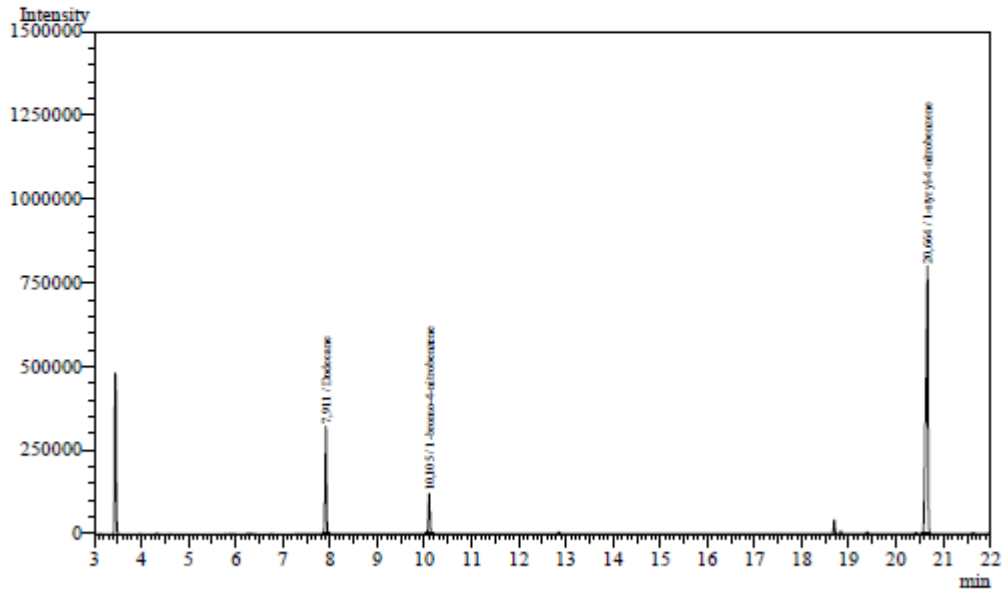
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Dodecane	7,909	596216	16,9550
2	1-bromo-4-nitrobenzene	10,093	63429	1,8038
3	1-styryl-4-nitrobenzene	20,667	2856809	81,2412
Total			3516454	100,0000

Sıra 57

Analysis Date & Time: 30.11.2017 16:53:18

User Name : Admin
 Vial# : 3
 Sample Name : S18
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S18.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



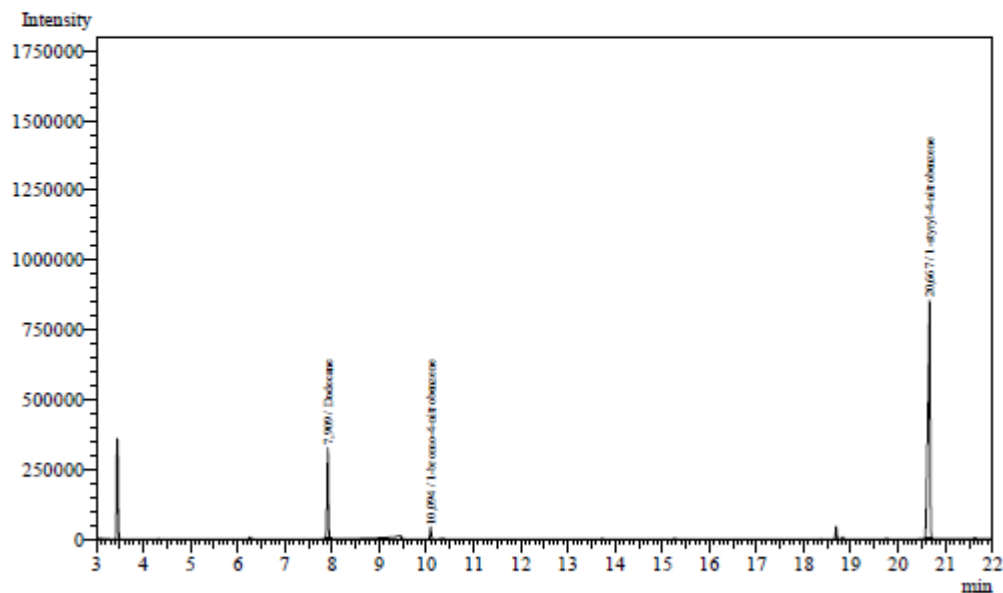
Peak#	Cmpd Name	Ret.Time	Area	Area%
1	Dodecane	7,911	597047	17,6508
2	1-bromo-4-nitrobenzene	10,105	249568	7,3781
3	1-styryl-4-nitrobenzene	20,664	2535933	74,9711
Total			3382548	100,0000

Sıra 58

Analysis Date & Time: 30.11.2017 19:25:16

User Name : Admin
 Vial# : 8
 Sample Name : S23
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S23.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



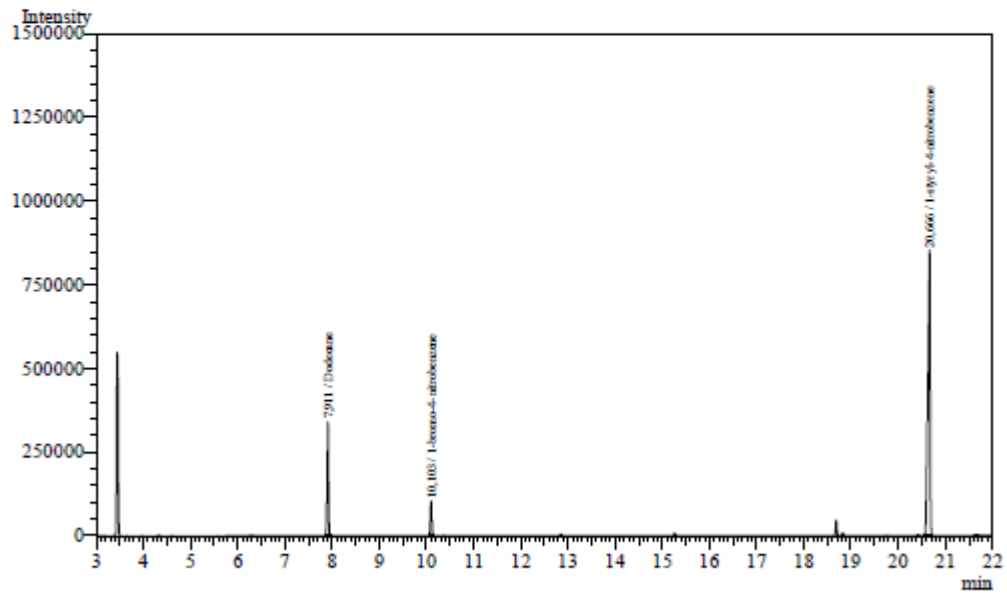
Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Dodecane	7,909	605511	17,3304
2	1-bromo-4-nitrobenzene	10,094	86135	2,4653
3	1-styryl-4-nitrobenzene	20,667	2802271	80,2043
Total			3493917	100,0000

Sıra 59

Analysis Date & Time: 30.11.2017 17:23:39

User Name : Admin
 Vial# : 4
 Sample Name : S19
 Sample ID :
 Sample Type : Unknown
 Injection Volume : 1,00
 ISTD Amount :

Data Name : C:\GCsolution\Data\2017\SMY OKÜ tez heck uygulama\S19.gcd
 Method Name : C:\GCsolution\Data\Metotlar\Heck.gcm



Peak#	Cmpd Name	Ret. Time	Area	Area%
1	Dodecane	7.911	642925	17,7085
2	1-bromo-4-nitrobenzene	10,103	212766	5,8603
3	1-styryl-4-nitrobenzene	20,666	2774920	76,4312
Total			3630611	100,0000



OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 26/12/2017

Tez Başlığı / Konusu: Süperkritik Karbon Dioksit (ScCO₂) ve Organik Çözücü Ortamında Pd(II) Katalizli Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulamaları

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Özet ve Abstract, c) Giriş, d) Ana bölümler ve e) Sonuç, f) Kaynakça kısımlarından oluşan toplam 209 sayfalık kısmına ilişkin, 26/12/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme tiplerinden biri uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 'dur.

Filtreleme Tip 1 (maksimum %30)

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar dahil,
- 4- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç.

Filtreleme Tip 2 (maksimum %10)

- 1- Kabul/Onay ve Bildirim sayfaları hariç,
- 2- Kaynakça hariç,
- 3- Alıntılar hariç,
- 4- 5 Kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç.

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Simay İNCE
Öğrenci No: 15BKM002
Anabilim Dalı: Kimya
Programı:
Statüsü: Y.Lisans Doktora

Tarih ve İmza

26.12.2017

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

Doç.Dr. Mustafa KELEŞ
Kimya Bölümü Öğretim Üyesi

RAPORU DÜZENLEYEN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)