



T.C.  
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet MART

İYODOBENZEN TÜREVLERİNİN SU  
ORTAMINDA PALADYUM KATALİZLİ  
KARBONİLASYON REAKSİYONU

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2015

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

**İYODOBENZEN TÜREVLERİNİN SU ORTAMINDA  
PALADYUM KATALİZLİ KARBONİLYASYON  
REAKSİYONU**

**Mehmet MART**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE  
HAZİRAN-2015**

## TEZ ONAYI

### İYODOBENZEN TÜREVLERİNİN SU ORTAMINDA PALADYUM KATALİZLİ KARBONİLASYON REAKSİYONU

Mehmet MART tarafından Prof. Dr. Sabri ULUKANLI ve Prof. Dr. Anna TRZECÍAK danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Sabri ULUKANLI .....  
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

**Üye:** Doç. Dr. Yaşar GÖK .....  
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA .....  
Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

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

Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN .....  
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

*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.

Mehmet MART

## ÖZET

### İYODOBENZEN TÜREVLERİNİN SU ORTAMINDA PALADYUM KATALİZLİ KARBONİLASYON REAKSİYONU

Mehmet MART

Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Sabri ULUKANLI  
Yardımcı Danışman: Prof. Dr. Anna TRZECIAK

Haziran 2015, 40 sayfa

Bu tez çalışmasında paladyum katalizli karbonilasyon reaksiyonu ile prokiral yapıya sahip diaril ketonların sentezi hedeflenmiştir. Bu kapsamda N donör atomu içeren 1-metilimidazol (1-MI) ve 1-butylimidazol (1-BI) ligandlarının  $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapıları  $^{13}C$ ,  $^1H$  NMR ve elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu yapılan bu kompleksler Suzuki-karbonilasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Reaksiyon için en uygun şartların bulunması için model reaksiyon oluşturulmuştur. Model reaksiyonda yapılan testler sonucunda en uygun çözücü olarak su belirlenmiştir. Su ortamında, bir atmosfer basınç altında iyodobenzen türevleri ve farklı aril boronik asitlerle karbonilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda biyolojik aktif moleküllerin sentezinde kullanıldığı bilinen diaril ketonlar su ortamında yüksek basınç gerektirmeyen şartlarda sentezlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon Monoksit, İmidazol Kompleksleri, Suzuki, Karbonilasyon, Diaril Keton

## ABSTRACT

### PALLADIUM-CATALYZED CARBOXYLATIVE COUPLING OF IODOBENZENE DERIVATIVES IN AQUEOUS MEDIA

Mehmet MART

M.Sc., Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr Sabri ULUKANLI

Co-Supervisor: Prof. Dr. Anna TRZECIAK

June 2015, 40 pages

The aim of this study is to synthesize prochiral diarylketones by way of palladium catalysed carbonylation reaction. Within this scope,  $[\text{Pd}(1\text{-MI})_2\text{Cl}_2]$  and  $[\text{Pd}(1\text{-BI})_2\text{Cl}_2]$  complexes were synthesized with 1-methylimidazole (1-MI) and 1-butylimidazole (1-BI) ligands containing N donor atom. The structures of the synthesized complexes were characterized by  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR and elemental analyzers. The characterized complexes were then tested in the carbonylative Suzuki reaction as a catalyst. A model reaction was generated in order to determine the most favorable conditions for the reaction. As a result of the tests made in the model reaction water was defined as the most suitable solvent. The carbonylation reactions were carried out in aqueous media under the pressure of 1 atmosphere with iodobenzene derivatives and different phenylboronic acids. Diarylketones which are widely used in the synthesis of biologically active molecules were attained in good yields in aqueous media and high pressure was not required for the process.

**Key Words:** Carbon monoxide, Imidazole complexes, Suzuki, Carbonylation, Diarylketones

*Hasan'a...*

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin boyunca tecrübelerini, her türlü desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Sabri ULUKANLI ve Prof. Dr. Anna TRZECIAK'a,

Çalışmalarına verdiği maddi desteklerden dolayı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi ve Wrocław Üniversitesi'ne,

Laboratuvar çalışmalarında bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, sık sık başını ağrıttığım Dr. İdris KARAKAYA'ya,

Çalışmalarım sırasında, yardımlarını benden esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Harun TEMİZEL, Marek Hojniak, Przemyslaw Wojcik, Ewelina Silarska ve Waleed Alsalahi'ye,

Her daim güler yüzlerini benden esirgemeyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine,

Bu tezin tamamlanmasında göstermiş oldukları fedakârlıktan dolayı anneme ve tüm aileme,

Sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.



## İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İTHAF .....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Paladyum Katalizli Eşleşme Reaksiyonları .....	1
1.2. Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonu .....	7
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	10
2.1. Organik Çözücü Ortamında Gerçekleştirilen Paladyum Katalizli Suzuki Karbonilasyon Reaksiyonları .....	10
2.2. Su Ortamında Gerçekleştirilen Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonları.....	17
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	19
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	19
3.2.1. [Pd(1-MI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (1) Kompleksinin Sentezi.....	20
3.2.2. [Pd(1-BI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (2) Kompleksinin Sentezi.....	21
3.3. Katalitik Reaksiyonlar .....	22

3.3.1.	Diaryl Ketonların Sentezi için Genel Yöntem.....	22
3.3.2.	Benzofenon Sentezi (3) .....	22
3.3.3.	2-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (4).....	23
3.3.4.	3-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (5).....	23
3.3.5.	4-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (6).....	24
3.3.6.	Fenil(p-tolil)methanon Sentezi (7) .....	24
3.3.7.	1-(4-benzoilfenil)ethan-1-on Sentezi (8).....	25
3.3.8.	Fenil(tiyofen-2-il)methanon Sentezi (9).....	25
3.3.9.	Naftelen-1-il(fenil)methanon Sentezi (10) .....	26
3.3.10.	İzobenzofuran-1(3H)-on Sentezi (11) .....	26
3.3.11.	2-bromofenil(fenil)methanon Sentezi (12).....	27
3.3.12.	(2-bromofenil)(p-tolil)methanon Sentezi (13).....	27
3.3.13.	(2-bromofenil)(4-metoksifenil)methanon Sentezi (14).....	28
3.3.14.	(2-bromofenil)(3-metoksifenil)methanon Sentezi (15).....	28
3.3.15.	(2-bromofenil)(2-metoksifenil)methanon Sentezi (16).....	29
3.3.16.	(2-bromofenil)(naftelen-1-il)methanon Sentezi (17) .....	29
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA .....	30
4.1.	En Uygun Koşulların Belirlenmesi İçin Model Reaksiyon.....	31
4.2.	İyodobenzen Türevlerinin Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyonu.....	34
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	38
	KAYNAKLAR.....	41
	ÖZGEÇMİŞ .....	44
	EKLER.....	45

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Model Reaksiyon: Çözücü ve baz denemesi .....	31
Çizelge 4.2. Model Reaksiyon: Sıcaklık ve zaman denemesi .....	33
Çizelge 4.3. Model Reaksiyon: Kompleks ve zaman denemesi.....	33
Çizelge 4.4. İyobenzen türevlerinin fenil boronik asit ile paladyum katalizli Suzuki- Karbonilasyonu .....	35
Çizelge 4.5. İyobenzen türevlerinin 2-bromofenil boronik asit ile paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyonu .....	36

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları.....	1
Şekil 1.2. Olefin türevi bileşiklerin sentezi .....	2
Şekil 1.3. Heck reaksiyon mekanizması .....	3
Şekil 1.4. Negishi reaksiyonu .....	3
Şekil 1.5. Suzuki reaksiyonu .....	4
Şekil 1.6. Negishi ve Suzuki reaksiyon mekanizması .....	4
Şekil 1.7. Negishi eşleşmesi ile Pumiliotoxin sentezi .....	5
Şekil 1.8. Suzuki eşleşmesi ile bir (+)-dymemicin sentezi .....	6
Şekil 1.9. İlaç endüstrisinde Prosulfuron® sentezi.....	6
Şekil 1.10. Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları.....	7
Şekil 1.11. Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu .....	7
Şekil 1.12. Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu mekanizması .....	8
Şekil 2.1. İlk paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu .....	10
Şekil 2.2. Vinil halojenürler ile paladyum katalizli karbonilasyon .....	11
Şekil 2.3. İyodobenzen türevlerinin paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu .....	11
Şekil 2.4. İyodonyum tuzlarının paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu .....	12
Şekil 2.5. Piridin halojenürlerin paladyum katalizli karbonilasyonu .....	13
Şekil 2.6. Aril diazonyum tuzlarının paladyum katalizli karbonilasyonu.....	13
Şekil 2.7. Tiyöre türevi ligand ile Suzuki-karbonilasyonu .....	14
Şekil 2.8. Paladyum katalizli $\beta$ -ketosülfoksit sentezi .....	14
Şekil 2.9. 2-iyodoselenofen ile paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon .....	15
Şekil 2.10. İyodobenzen türevlerinin NHC-Paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu .....	15
Şekil 2.11. Disüstitüye iyodobenzen türevlerinin Suzuki-karbonilasyonu .....	16
Şekil 2.12. Paladyum katalizli karbonilasyon ile Suprofen sentezi.....	16
Şekil 2.13. Paladyum katalizli karbonilasyon ile vinil keton sentezi .....	17
Şekil 2.14. Su ortamında yapılan ilk Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu .....	17
Şekil 3.1. $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$ ( <b>1</b> ) kompleksinin sentezi .....	20

Şekil 3.2. [Pd(1-BI) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (2) kompleksinin sentezi .....	21
Şekil 3.3. Diaril ketonların sentezi için genel yöntem .....	22
Şekil 3.4. Benzofenon sentezi (3) .....	22
Şekil 3.5. 2-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (4) .....	23
Şekil 3.6. 3-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (5) .....	23
Şekil 3.7. 4-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (6) .....	24
Şekil 3.8. Fenil(p-tolil)methanon sentezi (7).....	24
Şekil 3.9. 1-(4-benzoilfenil)ethan-1-on sentezi(8).....	25
Şekil 3.10. Fenil(tiyofen-2-il)methanon sentezi (9) .....	25
Şekil 3.11. Naftelen-1-il(fenil)methanon sentezi (10) .....	26
Şekil 3.12. İzobenzofuran-1(3H)-on sentezi (11).....	26
Şekil 3.13. 2-bromofenil(fenil)methanon sentezi (12).....	27
Şekil 3.14. 2-bromofenil(p-tolil)methanonsentezi (13) .....	27
Şekil 3.15.(2-bromofenil)(4-metoksifenil)methanon sentezi (14).....	28
Şekil 3.16. (2-bromofenil)(3-metoksifenil)methanon sentezi (15).....	28
Şekil 3.17. (2-bromofenil)(2-metoksifenil)methanon sentezi (16).....	29
Şekil 3.18.(2-bromofenil)(naftelen-1-il)methanon sentezi (17) .....	29
Şekil 4.1. Tez kapsamında sentezlenen diaril ketonlar .....	30
Şekil 4.2. Diaril keton sentezinde çözücünün ve bazın kimyasal seçiciliğe etkisi .....	32
Şekil 4.3. En uygun koşullar altında benzofenon sentezi .....	34
Şekil 5.1. Tez kapsamında sentezlenen imidazol türevi Pd(II) kompleksleri .....	38
Şekil 5.2. Tez kapsamında su ortamında sentezlenen diaril ketonlar .....	39
Şekil 5.3. Sentezlenmesi planlanan bazı kompleks sistemleri .....	40
Şekil 5.4. Uygulanması planlanan aminokarbonilasyon reaksiyonu .....	40

## SİMGELER ve KISALTMALAR

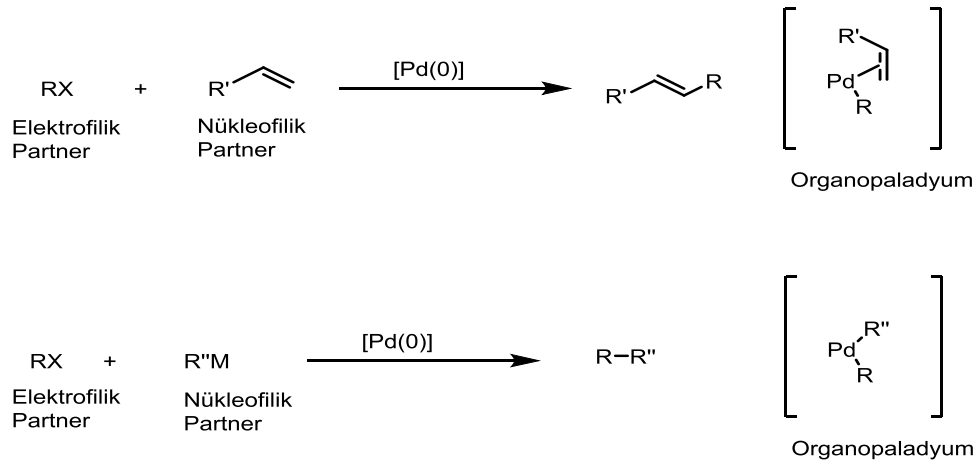
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
MeOH	: Metanol
EtOH	: Etanol
NEt <sub>3</sub>	: Trietilamin
NEt(i-Pr) <sub>2</sub>	: Diizopropiletilamin
İPA	: İzopropil alkol
GC	: Gaz kromatografisi
GC-Mass	: Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi
R	: Alkil
Ar	: Aril
M <sub>A</sub>	: Mol ağırlığı
M	: Metal
<sup>1</sup> H NMR	: Proton nükleer magnetikrezonans spektroskopisi
<sup>13</sup> C NMR	: Karbon-13 nükleer magnetikrezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
mmol	: Milimol
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda bir birim
cm <sup>-1</sup>	: Dalga sayısı
s.	: Saat
dk.	: Dakika
mL	: Mililitre
°C	: Santigrat derece
Atm	: Atmosfer
Δ	: Isı
δ	: Kimyasal kayma
I	: İmidazol
MI	: Metilimidazol
BI	: Butilimidazol

# 1. GİRİŞ

Richard F.Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki 2010 yılında paladyum katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonları üzerine yaptıkları çalışmalarından dolayı Nobel Kimya ödülünü kazanmışlardır. C-C bağ oluşum reaksiyonları organik kimya alanında ve yeryüzündeki yaşamın temelinde önemli bir yere sahiptir. Yirminci yüzyılın ikinci yarısından itibaren yeni organik moleküllerin elde edilmesinde Pd, Ir, Ru, Rh, gibi birçok geçiş metali yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Hiç şüphesiz bu geçiş metallerinin öncülerinden biriside yeni organik dönüşümlerin sağlanmasında önemli bir yere sahip olan paladyumdur. Paladyum katalizli karbonilasyon reaksiyonlarında son yıllarda bilim insanları tarafından yoğun bir şekilde çalışıldığı literatürde görülmektedir.[1]

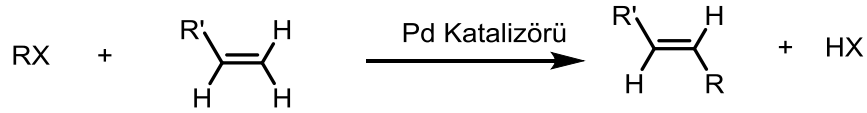
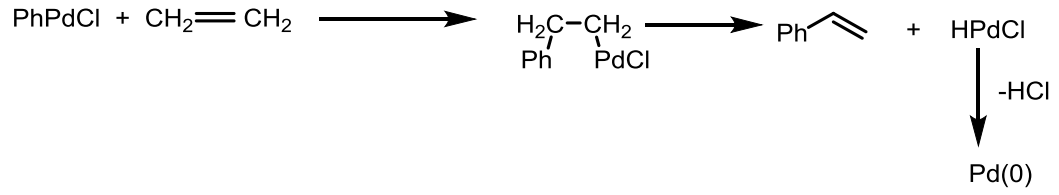
## 1.1. Paladyum Katalizli Eşleşme Reaksiyonları

Yeni organik moleküllerin elde edilmesinde önemli bir yere sahip paladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında katalitik döngünün temel basamağını metal karbon (M-C) bağının oluşumu içerir. Metal karbon bağlarının oluşumundan sonra uygun enerjinin ve açının elde edilmesiyle birlikte C-C tek bağları meydana gelir. Organik sentezde önemli bir yere sahip olan literatürde buna benzer reaksiyonların toplandığı iki ana grup reaksiyon türü bulunmaktadır.(Şekil 1.1.)



Şekil 1.1. Paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları

Şekil 1.1.'de gösterilen her iki grup reaksiyonda paladyum katalizli olup elektrofilik reaktant olarak organohalojenler (RX) kullanılır. Nükleofilik reaktant kısmı her iki reaksiyon grubunun birbirinden farklı olmasını sağlar. Birinci grup reaksiyonlarda olefin türevi reaktantlar kullanılırken, ikinci grup reaksiyonlarda organometalik reaktantlar kullanılır. 1968 yılında Richard F.Heck yayınlamış olduğu çalışmalarında metil ve fenilpaladyum halojenürleri (RPdX; R=Me, Ph; X=Halojen) oda sıcaklığında alkenlere ekleyerek olefin türevi bileşikler sentezlemiştir.(Şekil 1.2.)[2]



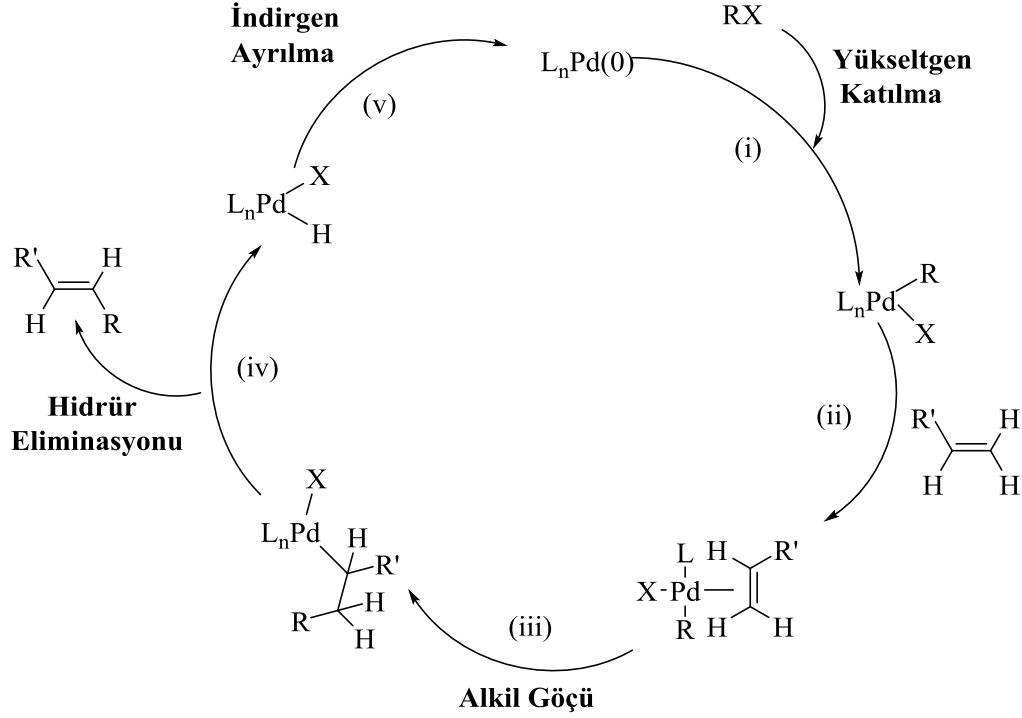
R=Aril, vinil, alkil  
X=Halojen, triflat, vb.

Şekil 1.2. Olefin türevi bileşiklerin sentezi

Richard F.Heck yapmış olduğu çalışmalarla olefin türevi bileşiklerin sentezi için literatüre yeni bir yöntem kazandırmıştır. Heck daha sonraki çalışmalarında ise paladyumu katalitik miktarda kullanarak, kendisine 2010 yılında Nobel Ödülünü kazandıracak bu çalışmalar için detaylı bir reaksiyon mekanizması önermiştir. Bu mekanizma Pd(0) katalizörünün aril halojenür ile reaksiyona girmesiyle başlar.(i) Yükseltgen katılma olarak adlandırılan bu basamakta Pd(0)'dan Pd(II) yükseltgenerek organopaladyum (RPdX) bileşiği meydana gelir.(i) Bunun sonucunda yeni bir karbon paladyum bağı meydana gelir. Olefinin organopaladyuma koordine olmasıyla katalitik döngü devam eder.(ii) Paladyuma bağlı alkil grubunun olefinin β karbonuna göçünden sonra β-hidrür eliminasyonu gerçekleşerek yeni bir olefin bileşiği meydana gelir.(iii, iv)

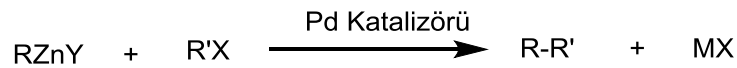


Katalitik döngüdeki bu adımdan sonra kısa süreliğine HPdX ara geçiş yapısı meydana gelir. HPdX ara geçiş yapısından HX ayrılması ile Pd(II)'den Pd(0)'a indirgenerek katalitik döngü tamamlanır.(v)(Şekil 1.3.) [3,4]



Şekil 1.3. Heck reaksiyon mekanizması

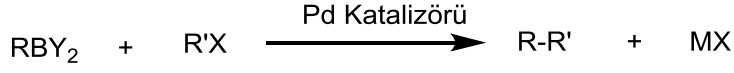
1976 yılında Ei-ichi Negishi organozirkonyum ve organoaliminyum nükleofilik yapılarını paladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında kullanarak C-C bağ oluşumları için iyi sonuçlar elde etmiştir.[5] Bu iyi sonuçların ardından 1977 yılında daha az reaktif olan organoçinko bileşiklerini kullanarak C-C bağ oluşumları için daha yüksek verim ve daha yüksek seçicilik elde etmiştir.[6]



R, R'=Aril, vinil, alkil  
X=Halojen, triflat, vb.

Şekil 1.4. Negishi reaksiyonu

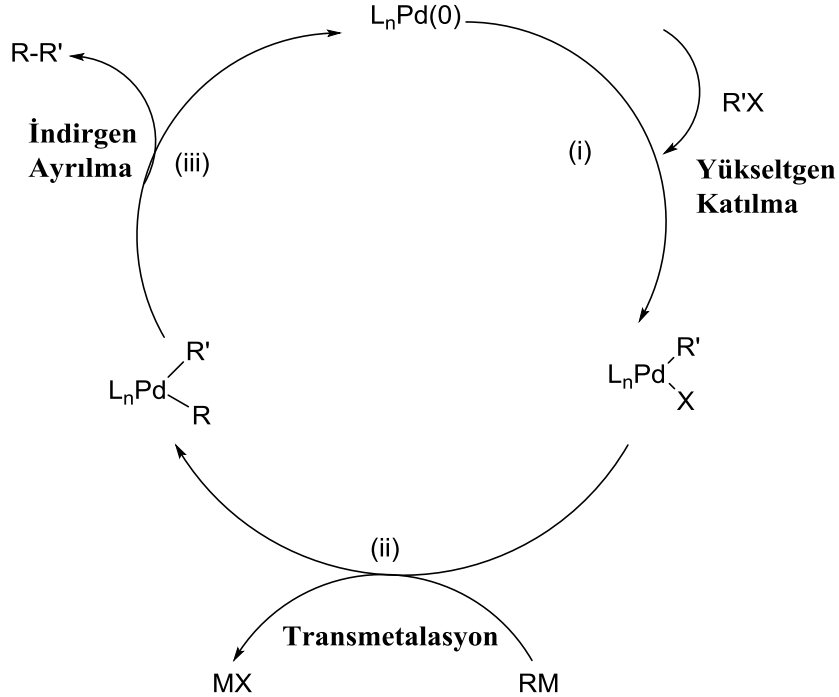
1979 yılında Akira Suzuki ve çalışma arkadaşları ise yayınlamış oldukları çalışmalarında organoboran bileşiklerini baz eşliğinde aril, vinil ve alkil halojenürlerle, paladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarında kullanarak C-C bağ oluşumları için daha ılıman şartların kullanıldığı yeni bir yöntem geliştirmişlerdir.[7]



R, R'=Aril, vinil, alkil  
X=Halojen, triflat, vb.

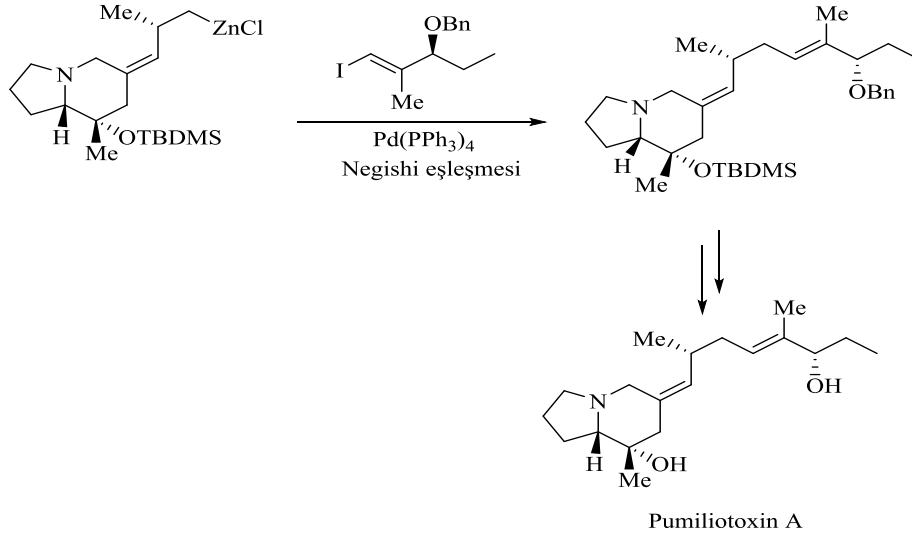
Şekil 1.5. Suzuki reaksiyonu

Suzuki, eşleşme reaksiyonunda genel olarak toksik olmayan, hava ortamında kararlı yapıya sahip boronik asit türevlerinin kullanılması bu reaksiyonun ilaç sanayinde kullanımını kolaylaştırmıştır. Suzuki ve Negishi eşleşme reaksiyonları aynı reaksiyon mekanizması üzerinden yürümektedir. (Şekil 1.6.)



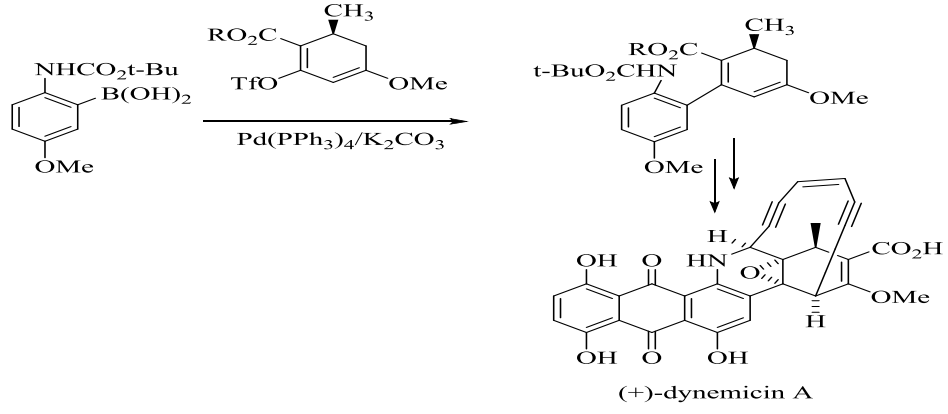
Şekil 1.6. Negishi ve Suzuki reaksiyon mekanizması

Negishi ve Suzuki reaksiyonlarındaki katalitik döngü, Heck reaksiyonunda olduğu gibi oksidatif katılma (yükseltgen katılma) basamağı ile başlar. Bu basamakta Pd(0)'dan Pd(II) yükseltgenerek organopaladyum (R'PdX) bileşiği meydana gelir.(i) Transmetalasyon basamağında çinko veya bor atomuna bağlı organik grup R organopaladyum bileşiği üzerine geçiş yapar.(ii) Katalitik döngünün son basamağında ise indirgen ayrılma meydana gelerek paladyum üzerindeki R ve R' grupları eşleşerek yeni bir C-C bağını meydana getirirler.(iii) (Şekil 1.6.) Heck, Negishi ve Suzuki tarafından keşfedilen ve geliştirilen paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları sentetik organik kimyada önemli bir yere sahiptir. Heck reaksiyonunun yüzden fazla doğal ürünün sentezinde ve biyolojik aktif molekülün sentezinde kullanıldığı bilinmektedir.[8, 9]

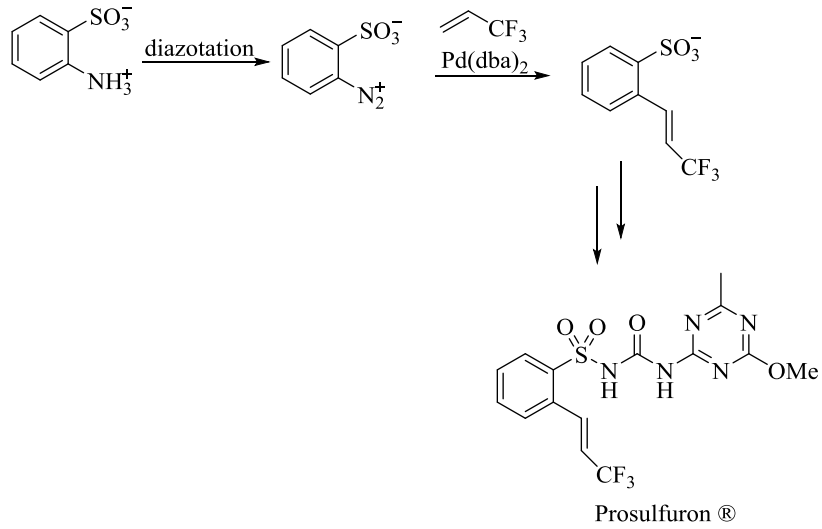


Şekil 1.7. Negishi eşleşmesi ile Pumiliotoxin sentezi

Negishi ve Suzuki reaksiyonları da Heck reaksiyonunda olduğu gibi doğal ürünlerin sentezinde kullanılmıştır. Pumiliotoxin bir kurbağanın (Dendrobatidae) kendini savunmak için kullandığı, derisinde bulunan zehirli bir alkaloiddir. Pumiliotoxin'in total sentezi için en önemli adımlardan biri Negishi eşleşmesidir.(Şekil 1.7.)[10] Güçlü bir doğal antitümör ajanı olan (+)-dynemicin'in sentezinin kilit noktası C-C bağ oluşum reaksiyonu olan Suzuki eşleşmesi ile gerçekleştirilmesidir.(Şekil 1.8.) [11]



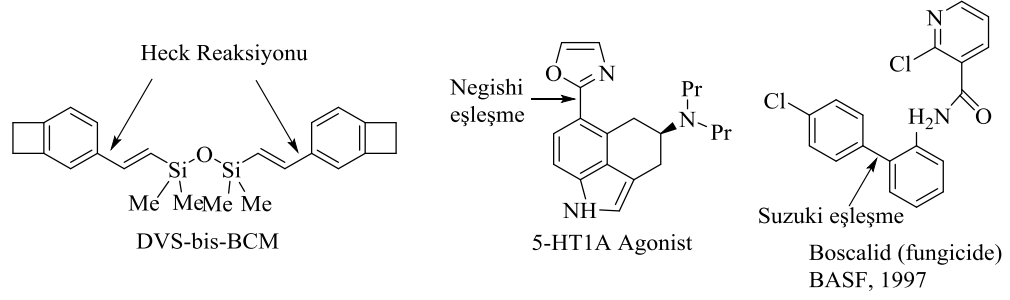
Şekil 1.8. Suzuki eşleşmesi ile bir (+)-dynamycin sentezi



Şekil 1.9. İlaç endüstrisinde Prosulfuron® sentezi

Paladyum katalizörlüğünde Heck reaksiyonu kullanımı son yıllarda büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için hızla artmaya başlamıştır. Buna sülfonil üreden yola çıkarak herbisit olan Prosulfuron® sentezi, Ciba-Geigy tarafından geliştirilen bir proses ile büyük ölçekte üretilmesi örnek olarak verilebilir. Prosulfuron'un sentez reaksiyonunun önemli bir basamağı olan diazonyum tuzu ara ürünü, olefin çiftleri ile Heck reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. (Şekil 1.9.)[12] Anti-inflamatuar ilaç olan Naproksen ve astım ilacı Singulair, Heck reaksiyonu sonucu ilaç sanayinde üretilen diğer örneklerdendir.

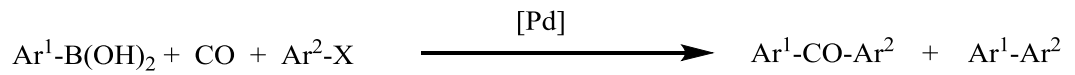
Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında Heck, Negishi ve Suzuki reaksiyonları kullanımının bazı örnekleri Şekil 1.10'da verilmiştir.[13,14,15]



Şekil 1.10. Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları

## 1.2. Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonu

Suzuki eşleşme reaksiyonları günümüzde organik sentezde yaygın olarak kullanılmakta olan, organohalojenürler ile organoboranlar arasında gerçekleşen reaksiyonlardır. Suzuki eşleşme reaksiyonunun CO ortamında gerçekleştirilmesi ile eşleşmeyi meydana getiren nükleofilik ve elektrofilik reaktantlar karbonil grubuna bağlanarak diaril ketonları meydana getirirler.(Şekil 1.11.)



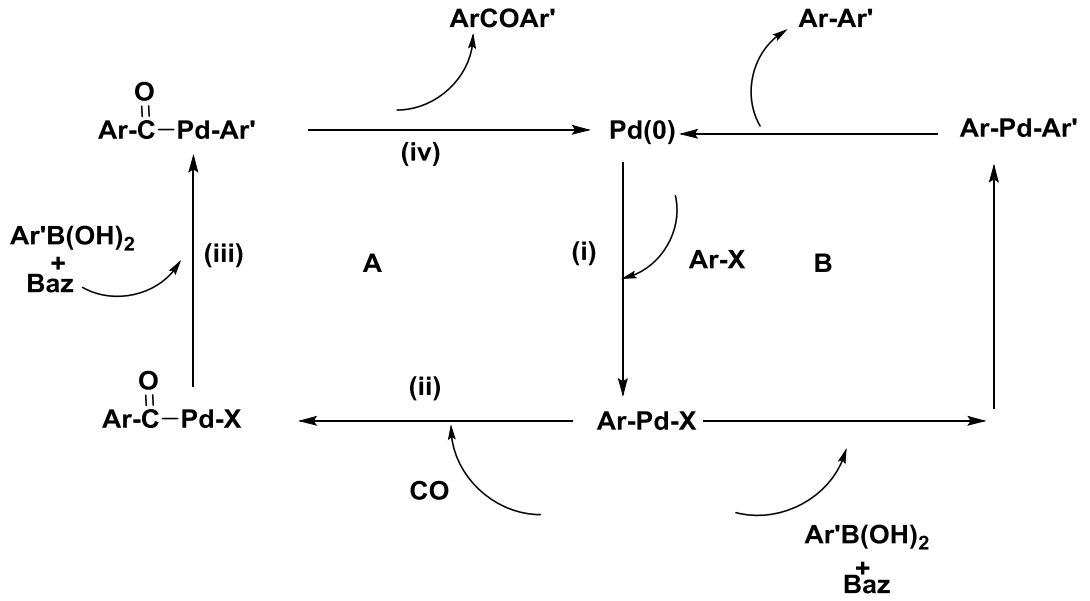
$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2$ =Aromatik gruplar.

X=Halojen, triflat, vb.

Şekil 1.11. Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu

Karbonil grubu içeren karboksilik asitlerin, amitlerin, esterlerin, aldehytlerin ve ketonların sentezi organik kimyada önemli bir yere sahiptir.

Aromatik ve heteroaromatik karbonil bileşikleri tarım kimyasallarının, boyaların, ilaçların üretiminde önemli ara maddelerdir. Paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu diaril ketonların tek basamakta sentezini imkanı kılacak pratik bir sentez yöntemidir.[16]



Şekil 1.12. Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu mekanizması

1986 yılında Kojima yapmış olduğu bir çalışmada, CO ortamında iyodobenzen türevleri ve benzil klorür ile organoboranlar arasında paladyum katalizörlüğünde eşleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmiştir. Kojima'nın yapmış olduğu bu çalışma Suzuki türevi karbonilasyon reaksiyonunun ilk örneği olması nedeniyle literatürde önemli bir yere sahiptir.[17] 1998 yılında Akira Suzuki literatürde kendi adı ile anılan paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu için Şekil 1.12'de gösterilen reaksiyon mekanizmasını önermiştir. Suzuki'nin önermiş olduğu bu mekanizmada diaril ketonların oluştuğu A katalitik döngüsü ile biarillerin oluştuğu B katalitik döngüsü birbiri ile yarışmalı olup, bu durum oluşan ürünün kimyasal seçiciliğini etkilemektedir.

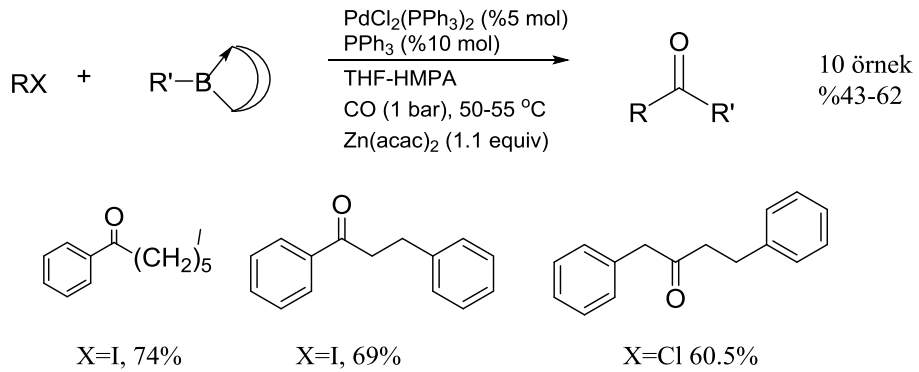
A katalitik döngüsünde ilk aşama yükseltgen katılma ile başlar (i), ikinci aşama ise CO'in organopaladyum bileşiğine koordine olması ile gerçekleşir.(ii) Bu aşamalardan sonra transmetalasyon gerçekleşerek nükleofilik kısım paladyum merkezine bağlanır.(iii) Son aşamada indirgen ayrılma meydana gelerek A katalitik döngüsünün sonunda diaril keton oluşumu tamamlanır.(iv) (Şekil 1.12)[18] Karbonilasyon reaksiyonlarında yükseltgen katılma basamağı elektronca zengin metal merkezine ihtiyaç duyar. Buna karşın CO'in metal merkezine kolayca koordine olması için elektronca fakir metal merkezi tercih edilir. İndirgen ayrılma basamağının uygun bir şekilde ilerleyebilmesi için hacimli ligandlara ihtiyaç duyulurken, ligandın çok hacimli olması ise CO'in paladyuma kolayca koordine olmasını engellemektedir. Bütün bu hassas dengelerin içerisinde iyi sonuçlar alabilmek için bilim insanları karbonilasyon reaksiyonları için yeni ligandlar ve yeni paladyum kompleksleri geliştirmektedir.[16] Paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları ile bu reaksiyonların karbonilasyon reaksiyonları arasında yakın bir ilişkinin olduğu literatürde bilinmektedir. Karbonilasyon reaksiyonlarında sentezi hedeflenen karbonil bileşiğinin yanında paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları sonucu oluşan bileşiklerde meydana gelir.[19, 20]

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İmidazol türevi bileşiklerin doğal ürünlerin yapısında bulunduğu bilinmektedir. Bu bileşikler biyolojik sistemlerde önemli bir yere sahip olup ayrıca antikanser ilacı olarak da kullanılmaktadır. Metal merkezine kolayca koordine olabilen, hava ortamında kararlı ve düşük toksik özelliklerinden dolayı imidazol türevi yapılar, geçiş metal komplekslerinin sentezinde ligand olarak da kullanılmaktadır. İmidazol türevi bileşiklerin karben kompleksleri C-C bağ oluşum reaksiyonlarında çok sık test edilirken, N d6n6r atomu üzerinden metale koordine olmuş imidazol komplekslerinin eşleşme reaksiyonlarında kullanımına literatürde çok fazla rastlanmamaktadır. 2010 yılında Trzeciak ve 6alışma arkadaşları yayınlamış oldukları makalelerinde imidazol türevi ligandların Pd(II) komplekslerini sentezleyerek, bu kompleksleri Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında test etmişlerdir.[21]

### 2.1. Organik 66z6c6c Ortamında Ger66ekleştirilen Paladyum Katalizli Suzuki Karbonilasyon Reaksiyonları

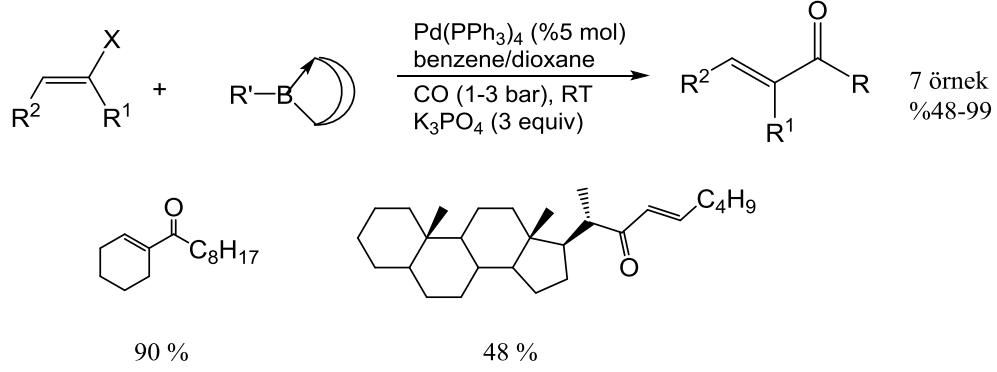
1986 yılında Kojima ve grubu diaril ketonları ve difenil propanonları paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Kojima ve grubu bu 66alışmalarını y6ccksek basıncı gerektirmeyen şartlarda (1 bar), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksini kullanarak ger66ekleştirmişlerdir.(şekil 2.1.)[17]



şekil 2.1. İlk paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu

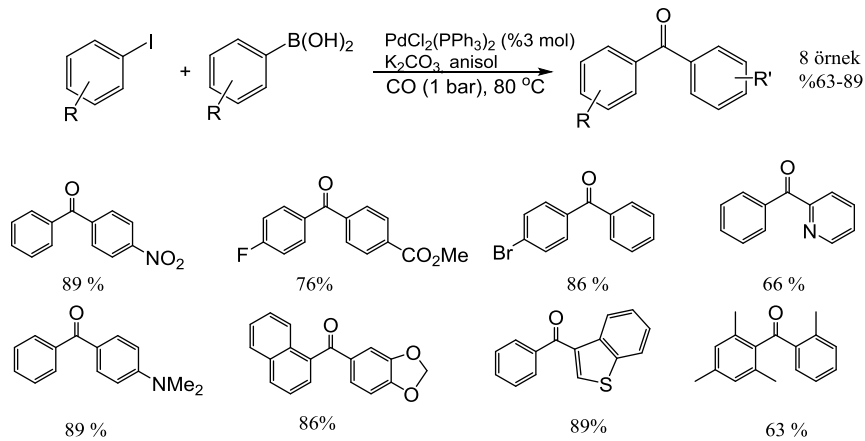


Bu çalışmalardan sonra Akira Suzuki ve grubu 1991 yılında farklı bir yöntemle paladyum kaynağı olarak Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kompleksini ve baz olarak K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanarak vinil halojenürlerle organoboranlar arasında CO ortamında eşleşme reaksiyonlarını gerçekleştirerek vinil ketonları çok iyi verimlerle elde etmişlerdir. Bunun yanı sıra vinil halojenür olarak yapısında elektron çekici grupların bağlı olduğu iyodo alkenler kullanıldığında karbonilasyon ürününün veriminin düştüğü ve seçiciliğin azaldığını tespit etmişlerdir.(Şekil 2.2)[22]



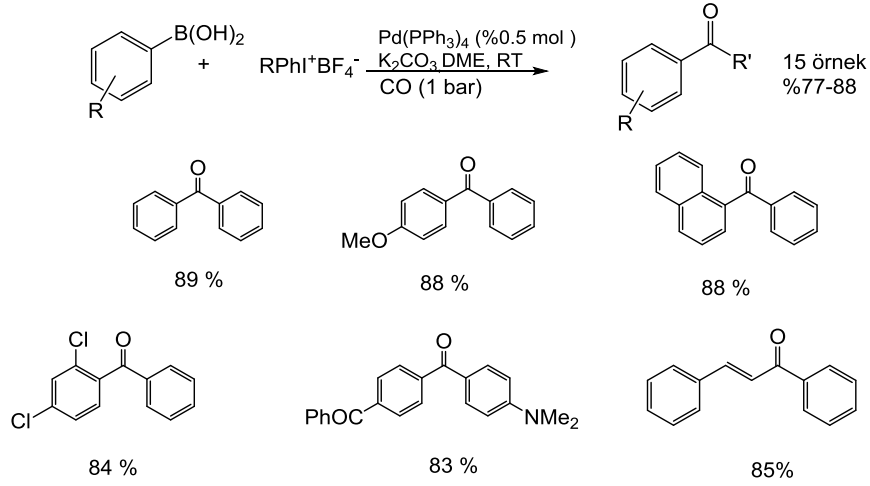
Şekil 2.2. Vinil halojenürler ile paladyum katalizli karbonilasyon

Suzuki ve grubu 1993 yılında yapmış oldukları çalışmalarında vinil halojenürler yerine aril iyodürleri kullanarak prokiral yapıya sahip diaril ketonları yüksek verimlerle elde etmişlerdir. Bu çalışmalarını yüksek basınç gerektirmeyen şartlarda PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kompleksini kullanarak aril boronik asit türevleri ile gerçekleştirmiş ve kullanılan çözücü çeşidi ile bazın reaksiyonu katalizlemesinde etkisinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.(Şekil 2.3)[23]



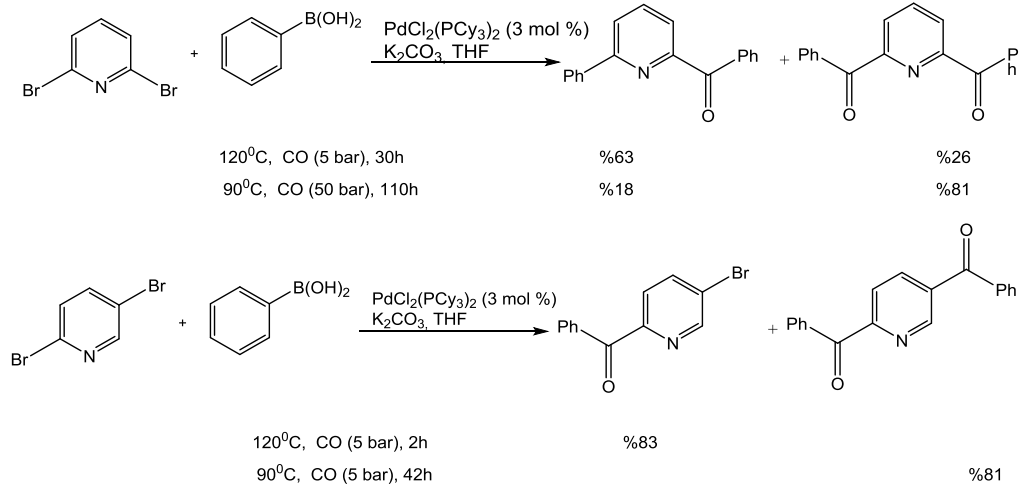
Şekil 2.3. İyodobenzen türevlerinin paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu

Aynı grup 1998 yılında yapmış oldukları çalışmalarında ise iyodobenzen türevleri yerine bromobenzen türevlerini ve aril triflatları kullanarak daha ekonomik yöntemle diaril ketonları elde etmişlerdir. Ancak kullanmış oldukları sistemde bu reaksiyonun bromobenzen türevleri ile gerçekleşebilmesi için reaksiyon ortamına NaI veya KI tuzunun ilave edilmesinin gerektiğini rapor etmişlerdir.[24] 1998 yılında Kang ve arkadaşları ise aril halojenürler yerine iyodonyum tuzlarını kullanarak, organoboronik asitlerle CO ortamında eşleşme reaksiyonu gerçekleştirerek simetrik olmayan aromatik ketonları elde etmişlerdir.(Şekil 2.4.)[25] Xia ve Chen 1999 yılında yayınlamış oldukları çalışmalarında trifloroboratlari kullanarak bu metodolojiyi geliştirmişlerdir.[26]



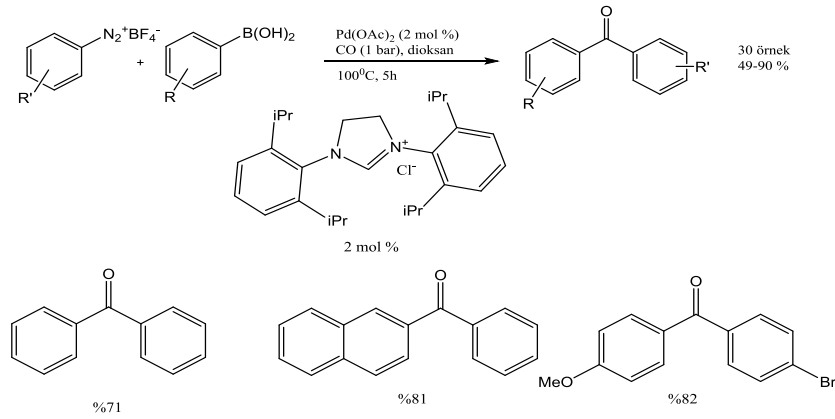
Şekil 2.4. İyodonyum tuzlarının paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu

2001 yılı içerisinde Castanet ve grubu paladyum katalizli karbonilasyon reaksiyonunu piridin halojenürlere uygulayarak 2-piridinil ketonları iyi verimlerle elde etmişlerdir.(Şekil 2.5.)[27]



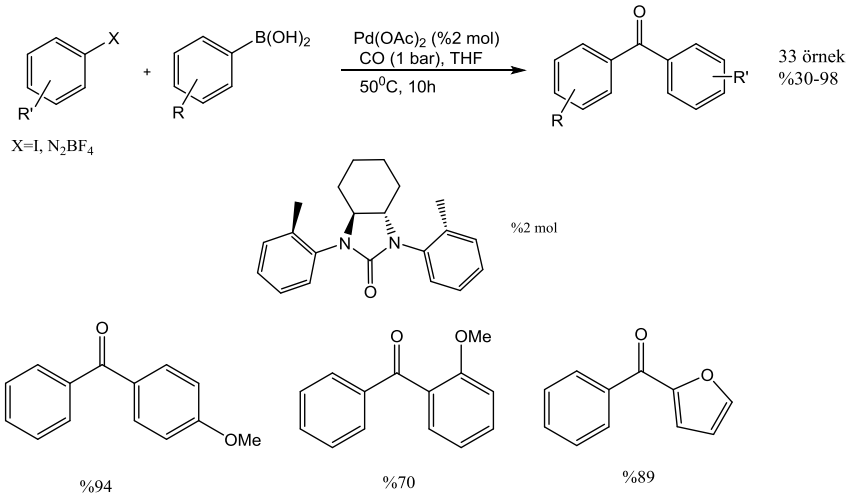
Şekil 2.5. Piridin halojenürlerin paladyum katalizli karbonilasyonu

Aril diazonyum tuzlarının aril boronik asitlerle baz kullanılmayan ortamda karbonilasyonu ilk defa 2002 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada aril diazonyum iyonlarının elektrofil olarak kullanılmasıyla ılıman şartlarda yapısında elektron çekici ve elektron sağlayıcı grupların bağlı olduğu diaril ketonlar elde edilmiştir.(Şekil 2.6.)[28]



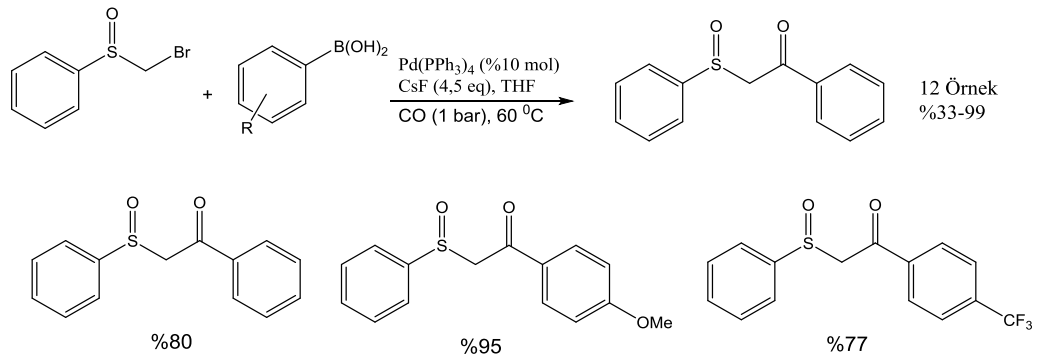
Şekil 2.6. Aril diazonyum tuzlarının paladyum katalizli karbonilasyonu

2004 yılında Yang, Chen ve çalışma arkadaşları sentezlemiş oldukları kiral merkeze sahip tiyöüre türevi ligandı kullanarak aril diazonyum tuzlarını ve iyodobenzen türevlerini boronik asit türevleri ile paladyum katalizli karbonilasyona tabii tutarak yüksek verimlerle ketonları sentezlemişlerdir. (Şekil 2.7.)[29]



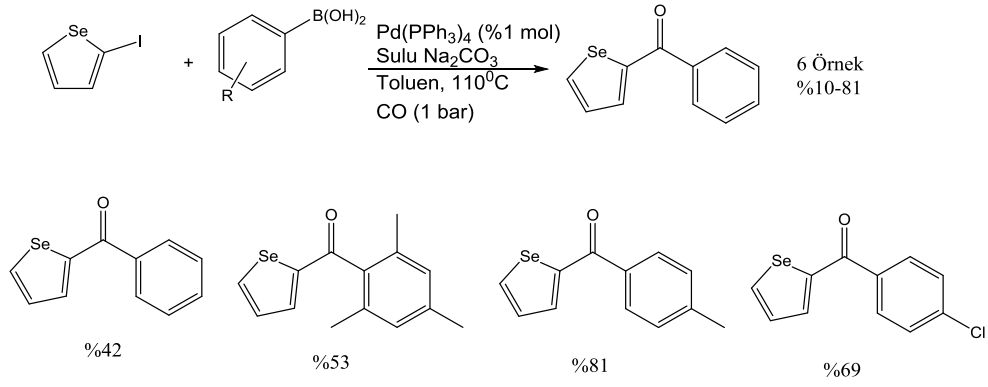
Şekil 2.7. Tiyöre türevi ligand ile Suzuki-karbonilasyonu

$\beta$ -ketosülfoksitlerin paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu ile sentezi ilk defa 2005 yılı içerisinde gerçekleştirildi. Asensio ve grubu, on iki farklı  $\beta$ -ketosülfoksiti, CO ortamında 1 bar basınç altında Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kompleksini kullanarak sentezlemişlerdir.(Şeki 2.8.)[30]



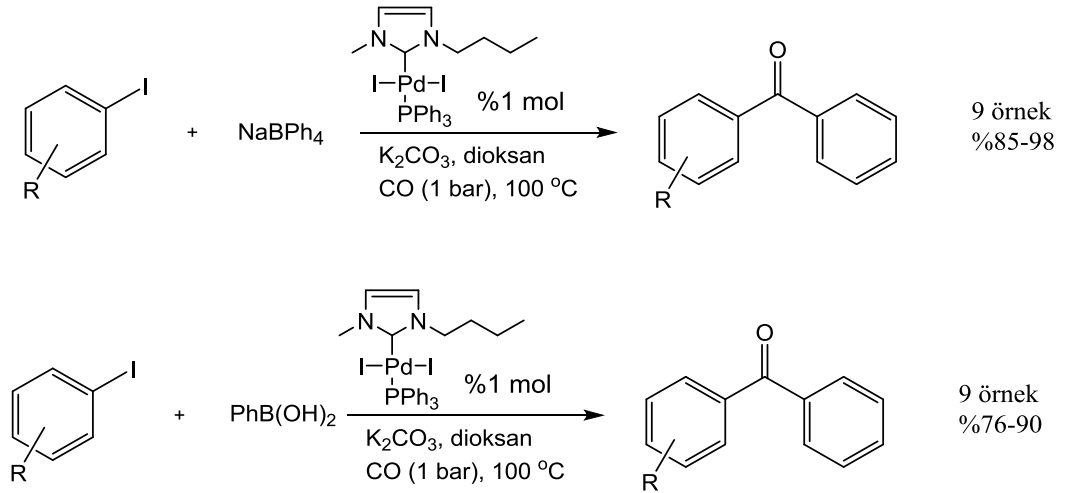
Şekil 2.8. Paladyum katalizli  $\beta$ -ketosülfoksit sentezi

2006 yılı içerisinde Kollar ve çalışma arkadaşları ise 1-iyodosikloheksen ve aril boronik asit türevleri ile alkenil ketonları sentezlemişlerdir.[31] Zeni ve grubu ise 2006 yılında yapmış oldukları çalışmalarında 2-iyodoselenofenleri paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonunda kullanmışlardır. Zeni ve grubu yapmış oldukları bu çalışmalarını CO ortamında 1 bar basınç altında gerçekleştirmişlerdir. İlginç olarak yayınlamış oldukları bu çalışmalarında eşleşme reaksiyonunda baz olarak Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün sulu çözeltisini kullanmışlardır.(Şekil 2.9.)[32]



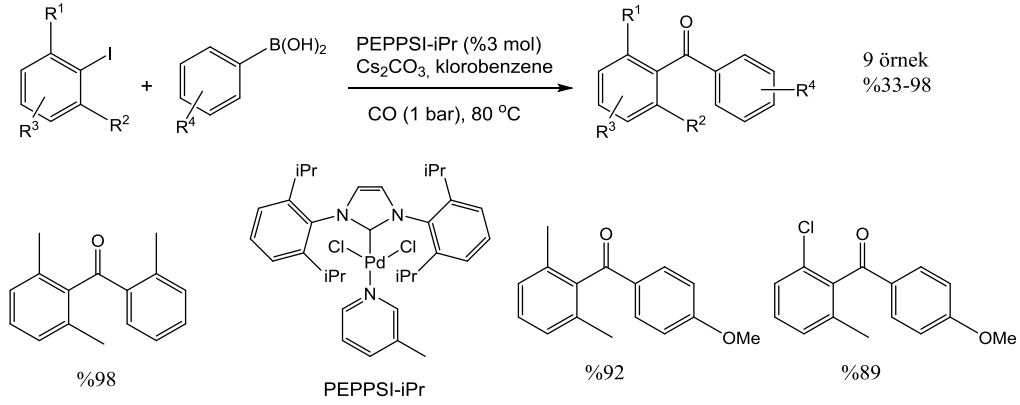
Şekil 2.9. 2-iyodoselenofen ile paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon

2007 yılında ise iyodoferrosen, Yang ve grubu tarafından paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonunda kullanılmıştır.[33] Aynı yıl içerisinde Xia ve çalışma arkadaşları karben türevi paladyum kompleksini kullanarak ılıman şartlar altında diaril ketonları iyi verimlerle elde etmişlerdir. Xia ve grubu yapmış oldukları eşleşme reaksiyonlarında fenil boronik asitin yanı sıra  $\text{NaBPh}_4$ 'ı da kullanmışlardır.(Şekil 2.10)[34]



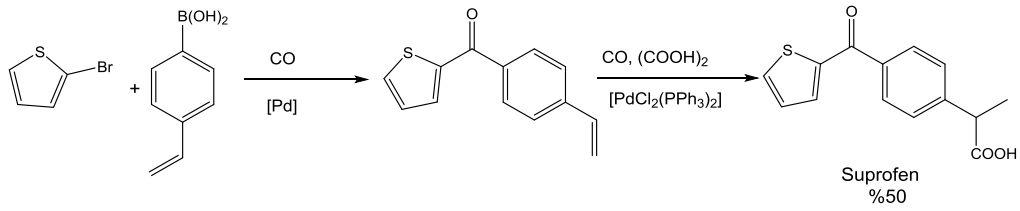
Şekil 2.10. İyodobenzen türevlerinin NHC-Paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyonu

Disubstitüye iyodobenzen türevlerinin paladyum katalizli karbonilasyonu, Martin ve grubu tarafından PEPPSI-<sup>i</sup>Pr kompleksi kullanılarak yapılmıştır. Martin ve arkadaşları bu çalışmalarında sterik engele sahip iyodobenzen türevlerini kullanılarak prokiral yapıya sahip diaril ketonları sentezlemişlerdir.(Şekil 2.11.)[35]



Şekil 2.11.Disüstitüye iyodobenzen türevlerinin Suzuki-karbonilasyonu

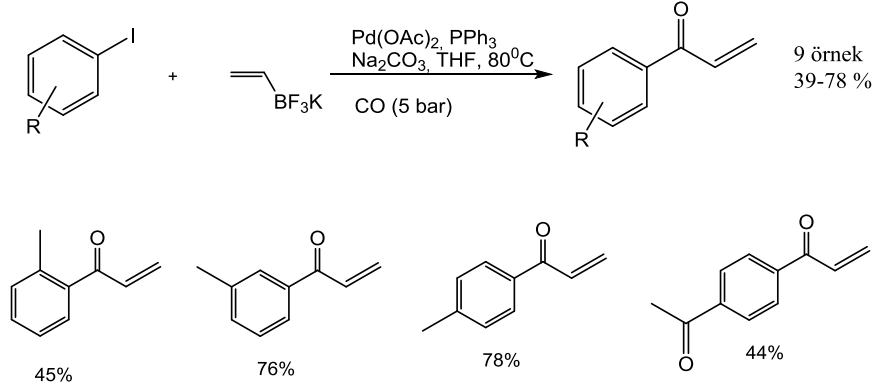
2008 yılında yılında Beller ve grubu, paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonunu kullanarak ağrı kesici özelliğe sahip suprofen molekölünü sentezlemişlerdir.(Şekil 2.12)[36]



Şekil 2.12.Paladyum katalizli karbonilasyon ile Suprofen sentezi

Kurita ve arkadaşları ise aynı yıl içerisinde yayınlamış oldukları çalışmalarında eşleşme reaksiyonunda aril halojenürlerin yerine triarilantimon dikarboksilat bileşğini kullanarak bazsız ortamda diaril ketonları sentezlemişlerdir.[37] 2009 yılı içerisinde ise Castanet ve Sauthier vinil trifloroborat tuzlarını iyodobenzen türevleri ile CO ortamında reaksiyona tabii tutarak orta düzeyde verimlerle vinil ketonları sentezlemişlerdir.

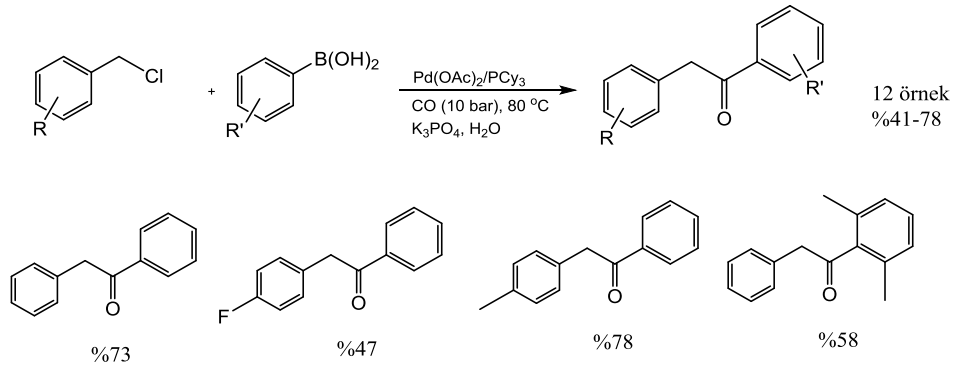
Castanet ve Sauthier yapmış oldukları bu çalışmalarında sentezlemiş oldukları vinil ketonların veriminin kullandıkları reaktantların süstitüye grubuna göre çok değişkenlik gösterdiğini tespit etmişlerdir.(Şekil 2.13.)[38]



Şekil 2.13. Paladyum katalizli karbonilasyon ile vinil keton sentezi

## 2.2. Su Ortamında Gerçekleştirilen Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonları

Su ortamında yapılan sentezler, suyun çevre dostu ve ucuz olması nedeniyle organik sentezde önemli bir yere sahiptir.[39] Literatürde su ortamında gerçekleştirilen paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonlarına çok az rastlanmaktadır. Bunun nedeni suyun karbonilasyon reaksiyonlarında nükleofil olarak davranarak karboksilik asit türevlerini oluşturmasıdır. Su ortamında yapılan ilk paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu Beller ve grubu tarafından 2010 yılı içerisinde benzil klorürler ile boronik asit türevleri arasında gerçekleştirilmiştir.[40]



Şekil 2.14. Su ortamında yapılan ilk Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu

Aynı grup 2011 yılında ise benzil halojenürle potasyum aril trifloroborat tuzlarını kullanarak su ortamında gerçekleştirdikleri paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonlarında 1,2-diarilethanon türevi karbonil bileşiklerini iyi verimlerle elde etmişlerdir.[41]



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Cihazlar

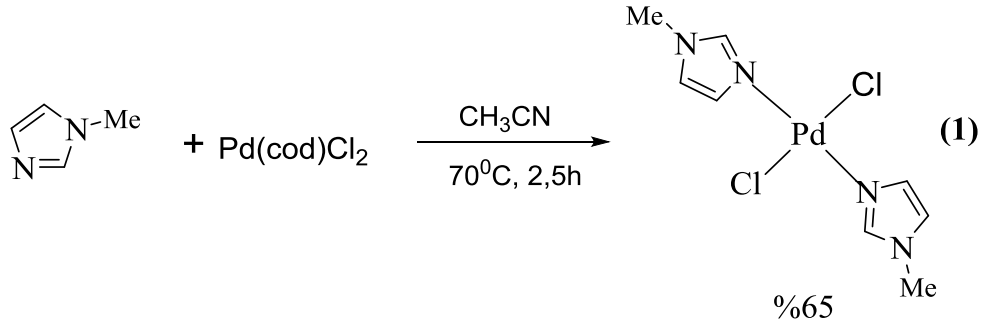
NMR Spektroskopisi Cihazı	: Bruker 400 MHz Spektrofotometresi
Elementel Analiz Cihazı	: Perkin-Elmer 2400
Gaz Kromatografisi Cihazı	:HP5890 II (HEWLETT-PACKARD)
Kütle Spektroskopisi Cihazı	:HP5971a (HEWLETT-PACKARD)
Analitik Terazı	: Denver Analitik Terazı

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışması kapsamında Pd(II) komplekslerinin sentezi ve test reaksiyonlarında karbon monoksit gazı, azot gazı, [Pd(cod)Cl<sub>2</sub>], 1-metilimidazol, 1-bütilimidazol, asetonitril, etil alkol, izopropil alkol, potasyum hidroksit, potasyum karbonat, sodyum karbonat, sezyum karbonat, trietil amin, diizopropiletil amin, anisol, etilen glikol, tetrahidrofuran, dioksan, distile su, iyodobenzen, 2-metoksi iyodobenzen, 3-metoksi iyodobenzen, 4-metoksi iyodobenzen, 4-metil iyodobenzen, 2-iyodotiyofen, 1-iyodonaftalin, 2-iyodofenil methanol, fenil boronik asit 2-bromofenil boronik asit, ve mesitilen kullanıldı.

Tez kapsamında kullanılan çözücüler standart yöntemle göre saflaştırılmıştır.[42]

### 3.2.1. [Pd(1-MI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1) Kompleksinin Sentezi

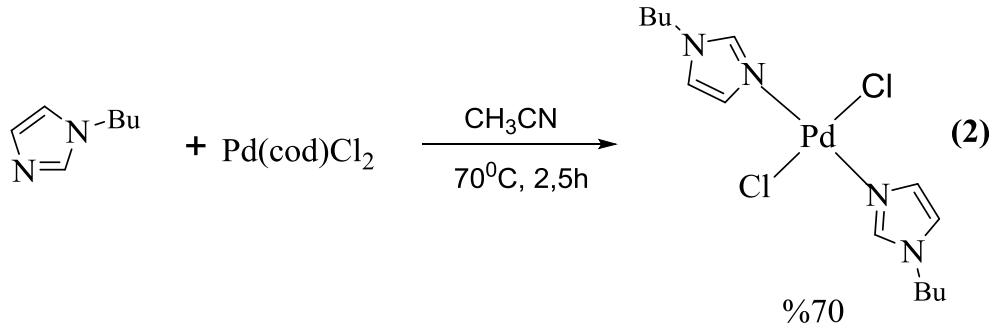


Şekil 3.1. [Pd(1-MI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (1) kompleksinin sentezi

70°C'lik yağ banyosundaki iki boyunlu 50 mL'lik balona azot gazı altında 10 mL CH<sub>3</sub>CN eklenerek içerisine Pd(cod)Cl<sub>2</sub> (286 mg, 1 mmol) konuldu. Karışım üzerine 1-metilimidazol (164 mg, 2 mmol) ilave edilerek reaksiyon azot gazı atmosferinde 2,5 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulularak reaksiyon ortamında oluşan sarı katı süzüldü ve katı madde CH<sub>3</sub>CN ile yıkandı. Verim : % 65 (222 mg)

Elementel Analiz	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Hesaplanan (%)	C:28.13; H:3.54; N:16.40
Bulunan (%)	C:28.4; H:3.2; N:15.9
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	δ (ppm): 3.61 (3H, s, NCH <sub>3</sub> ); 6.69 (1H, s, CH); 7.33 (1H, s, CH); 7.9 (1H, s, N <sub>2</sub> CH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	δ (ppm): 34.6 (NCH <sub>3</sub> ); 119,6 (CH), 130.4 (CH); 139.4 (N <sub>2</sub> C)

### 3.2.2. [Pd(1-BI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2) Kompleksinin Sentezi



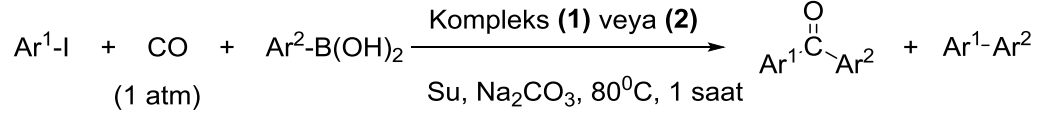
Şekil 3.2. [Pd(1-BI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (2) kompleksinin sentezi

70°C'lik yağ banyosundaki iki boyunlu 50 mL'lik balona azot gazı altında 10 mL CH<sub>3</sub>CN eklenerek içerisine Pd(cod)Cl<sub>2</sub> (286 mg, 1 mmol) konuldu. Karışım üzerine 1-butylimidazol (248 mg, 2 mmol) ilave edilerek reaksiyon azot gazı atmosferinde 2,5 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulularak reaksiyon ortamında oluşan sarı katı süzüldü ve katı madde CH<sub>3</sub>CN ile yıkandı. Verim : % 70 (298 mg)

Elementel Analiz	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Pd
Hesaplanan (%)	C:39.5; H:5.68; N:13.16
Bulunan (%)	C:39.9; H:6.1; N:13.3
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	δ (ppm): 0.87 (3H, t, J=7.4Hz, CH <sub>3</sub> ); 1.27 (2H, m, CH <sub>2</sub> ); 1.67 (2H, m, CH <sub>2</sub> ); 3.82 (2H, t, J=7.3Hz, NCH <sub>2</sub> ); 6.7 (1H, s, CH); 7.34 (1H, s, CH); 7.92 (1H, s, CH)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	δ (ppm): 13.4 (CH <sub>3</sub> ); 19.6 (CH <sub>2</sub> ); 32.5 (CH <sub>2</sub> ); 48.1 (NCH <sub>2</sub> ); 118.3 (CH); 130.2 (CH); 138.6 (N <sub>2</sub> C)

### 3.3. Katalitik Reaksiyonlar

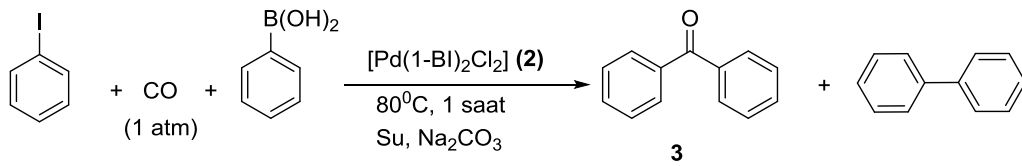
#### 3.3.1. Diaril Ketonların Sentezi için Genel Yöntem



Şekil 3.3. Diaril ketonların sentezi için genel yöntem

50 mL'lik iki boyunlu Schlenk tüpüne; aril iyodür (1 mmol), aril boronik asit (1,2 mmol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol), kompleks (0,01 mmol) ve mesitilen (0,546 mmol) eklenerek üzerine distile su (5 mL) ilave edildi. Yapılan bu ilavelerden sonra reaksiyon ortamına vakum uygulanarak ortam degaze edildi. Balon içerisindeki CO gazından, degaze edilen reaksiyon ortamına CO<sub>(g)</sub> geçişi sağlanarak schlenk tüpünün dış ortamla olan bağlantıları kesildi. Bu işlemlerden sonra Schlenk tüpü 80°C'lik yağ banyosu içerisinde konularak reaksiyon 1 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon süresi sonunda Schlenk tüpü oda sıcaklığına soğutulularak heksan (3×7 mL) ile ekstraksiyon yapıldı. Ekstrakte edilen kısımdan numuneler alınarak dönüşümler GC aracılığıyla belirlendi.

#### 3.3.2. Benzofenon Sentezi (3)



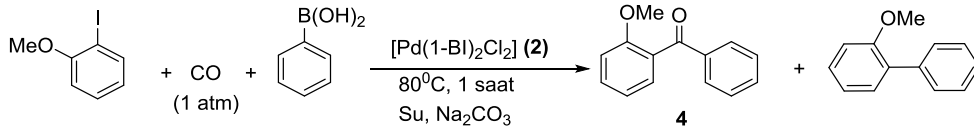
Şekil 3.4. Benzofenon sentezi (3)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (3) için dönüşüm % 89 olarak GC ile tespit edildi.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 2.5 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 4.6 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=6.3 dk (Keton)

### 3.3.3. 2-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (4)



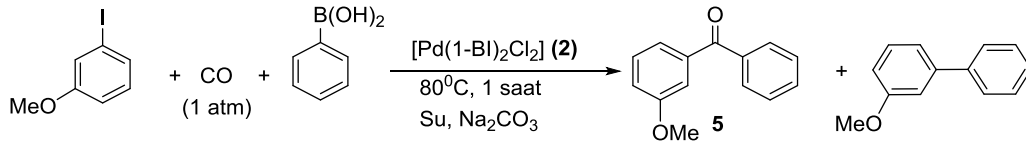
Şekil 3.5. 2-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (4)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (4) için dönüşüm % 69.

GC analizi: Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1= 4.4$  dk (Aril iyodür),  $t_2= 5.8$  dk (Biaril),  $t_3=7.3$  dk (Keton)

### 3.3.4. 3-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (5)



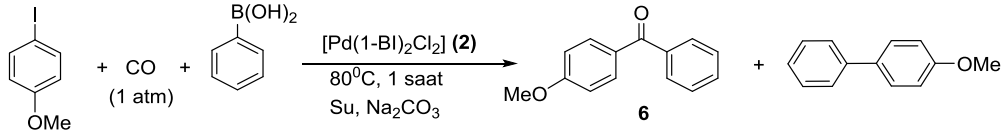
Şekil 3.6. 3-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (5)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (5) için dönüşüm % 89.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1= 4.2$  dk (Aril iyodür),  $t_2= 6.1$  dk (Biaril),  $t_3=7.5$  dk (Keton)

### 3.3.5. 4-metoksifenil(fenil)methanon Sentezi (6)



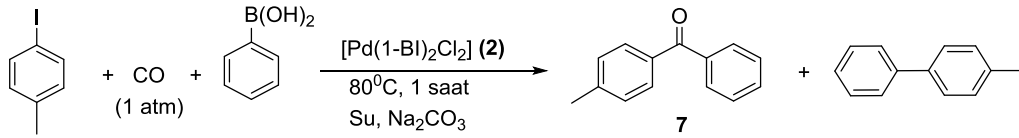
Şekil 3.7. 4-metoksifenil(fenil)methanon sentezi (6)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (6) için dönüşüm % 82.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1 = 4.2$  dk (Aril iyodür),  $t_2 = 6.3$  dk (Biaril),  $t_3 = 7.8$  dk (Keton)

### 3.3.6. Fenil(p-tolil)methanon Sentezi (7)



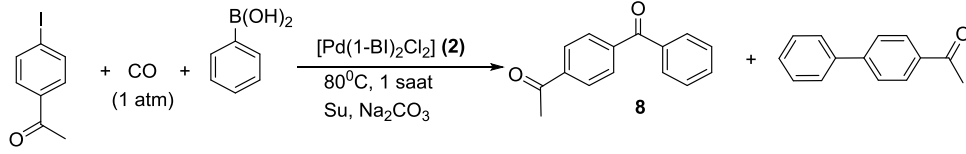
Şekil 3.8. Fenil(p-tolil)methanon sentezi (7)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (7) için dönüşüm % 76.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1 = 3.1$  dk (Aril iyodür),  $t_2 = 5.2$  dk (Biaril),  $t_3 = 6.9$  dk (Keton)

### 3.3.7.1-(4-benzoilfenil)ethan-1-on Sentezi (8)



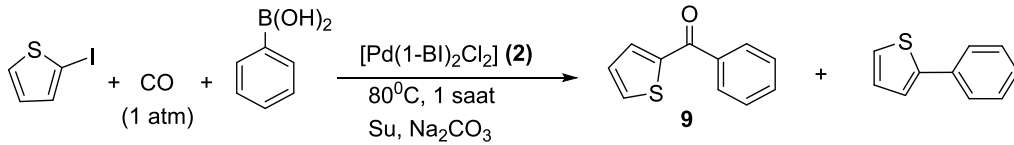
Şekil 3.9. 1-(4-benzoilfenil)ethan-1-on sentezi(8)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (8) için dönüşüm % 59.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 5.2 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 7.2 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=8.3 dk (Keton)

### 3.3.8.Fenil(tiyofen-2-il)methanon Sentezi (9)



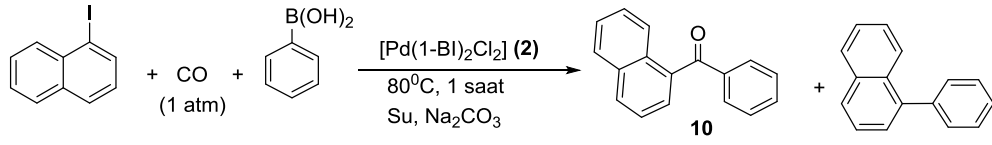
Şekil 3.10. Fenil(tiyofen-2-il)methanon sentezi (9)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (9) için dönüşüm % 68.

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>2</sub>= 4.9 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=6.7 dk (Keton)

### 3.3.9. Naftalen-1-il(fenil)methanon Sentezi (10)



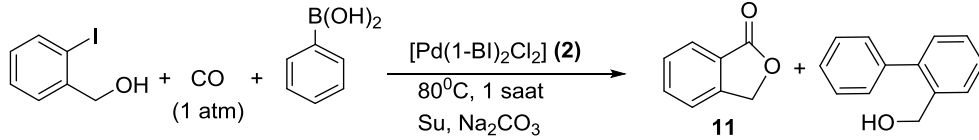
Şekil 3.11. Naftalen-1-il(fenil)methanon sentezi (10)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (10) için dönüşüm % 68

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 6.2 dk.(Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 7.4 dk. (Biaril), t<sub>3</sub>=8.9 dk. (Keton)

### 3.3.10. İzobenzofuran-1(3H)-on Sentezi (11)



Şekil 3.12. İzobenzofuran-1(3H)-on sentezi (11)

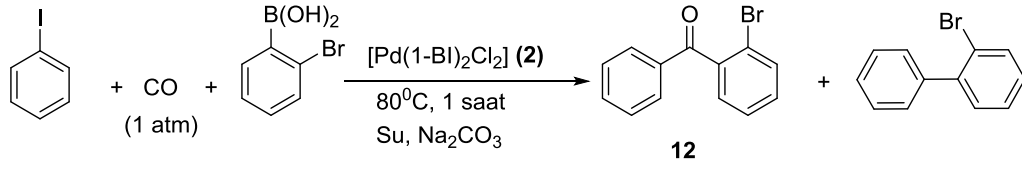
Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Laktom (11) için dönüşüm % 91

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>2</sub>= 6.4 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=4.9 dk (Laktom)



### 3.3.11. 2-bromofenil(fenil)methanon Sentezi (12)



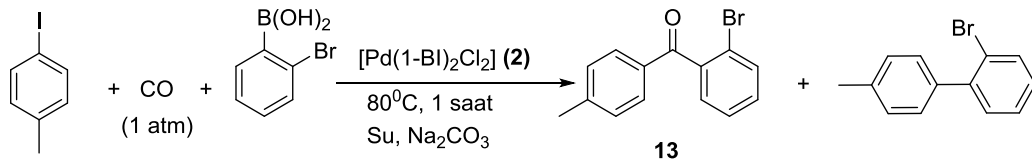
Şekil 3.13. 2-bromofenil(fenil)methanon sentezi (12)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (12) için dönüşüm % 76

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1 = 2.5$  dk (Aril iyodür),  $t_2 = 5.8$  dk (Biaril),  $t_3 = 7.5$  dk (Keton)

### 3.3.12. (2-bromofenil)(p-tolil)methanon Sentezi (13)



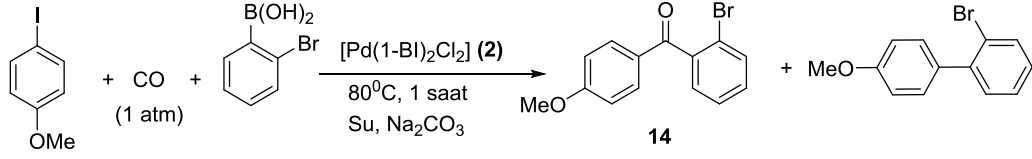
Şekil 3.14. 2-bromofenil(p-tolil)methanonsentezi (13)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (13) için dönüşüm % 63

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları  $t_1 = 3.1$  dk (Aril iyodür),  $t_2 = 6.4$  dk (Biaril),  $t_3 = 8.1$  dk (Keton)

### 3.3.13. (2-bromofenil)(4-metoksifenil)methanon Sentezi (14)



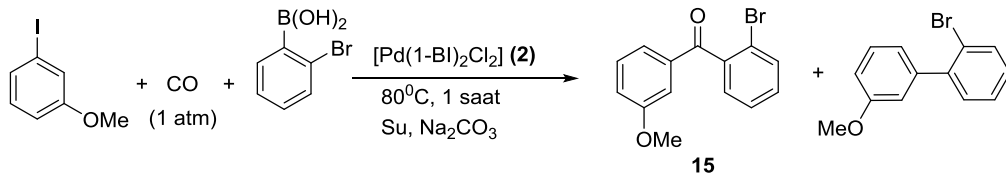
Şekil 3.15.(2-bromofenil)(4-metoksifenil)methanon sentezi (14)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (14) için dönüşüm % 64

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 4.2 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 7.3 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=8.9 dk (Keton)

### 3.3.14. (2-bromofenil)(3-metoksifenil)methanon Sentezi (15)



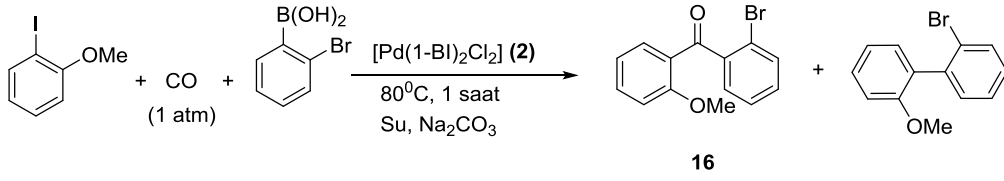
Şekil 3.16. (2-bromofenil)(3-metoksifenil)methanon sentezi (15)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (15) için dönüşüm % 67

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 4.2 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 7.2 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=8.6 dk (Keton)

### 3.3.15. (2-bromofenil)(2-metoksifenil)methanon Sentezi (16)



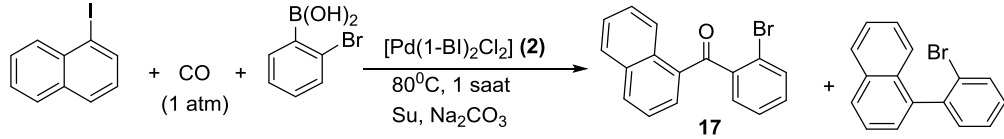
Şekil 3.17. (2-bromofenil)(2-metoksifenil)methanon sentezi (16)

Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (16) için dönüşüm % 65

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 4.3 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 6.8 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=8.4 dk (Keton)

### 3.3.16. (2-bromofenil)(naftalen-1-il)methanon Sentezi (17)



Şekil 3.18.(2-bromofenil)(naftalen-1-il)methanon sentezi (17)

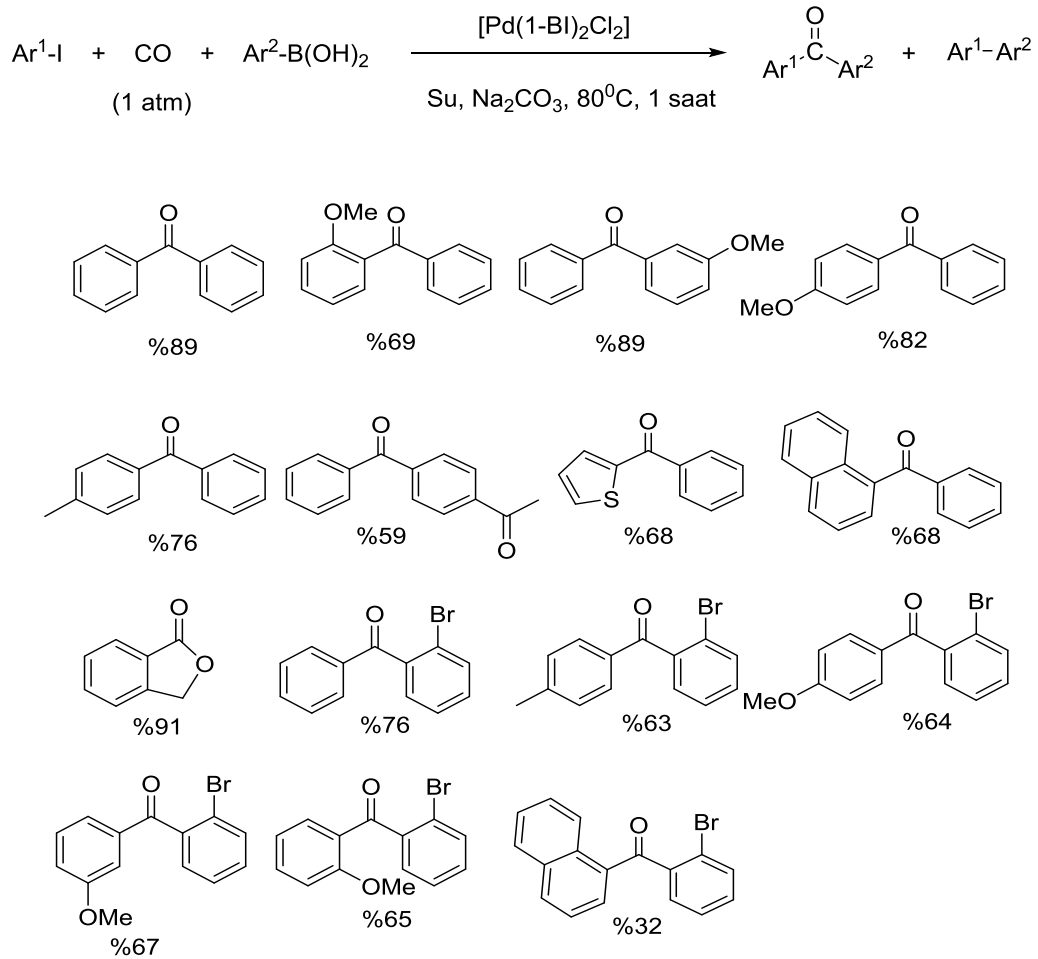
Diaril ketonların sentezi için genel yöntem takip edildi.

Diaril keton (17) için dönüşüm % 32

GC analizi : Fırın 100°C, FID sıcaklığı 325°C, yürütücü gaz helyum, akış hızı 1 mL/dk, alıkonma zamanları t<sub>1</sub>= 6.2 dk (Aril iyodür), t<sub>2</sub>= 8.4 dk (Biaril), t<sub>3</sub>=10.1 dk (Keton)

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

2010 yılında Trzeciak ve çalışma arkadaşları yayınlamış oldukları makalelerinde imidazol türevi ligandların Pd(II) komplekslerini sentezleyerek, bu kompleksleri Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonlarında test ederek çok iyi sonuçlar elde etmişlerdir.[21] Trzeciak ve grubunun imidazol türevi Pd(II) kompleksleri ile elde etmiş oldukları bu iyi sonuçların ışığı altında bu tez çalışmasında imidazol türevi bileşiklerden yola çıkılarak paladyum kompleksleri sentezlenmiş olup bu komplekslerin (1,2) Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonunda katalitik aktiviteleri test edildi. Model reaksiyon oluşturularak en uygun koşulların belirlenmesinden sonra Şekil 4.1.'de gösterilen diaril ketonlar su ortamında yüksek basınç gerektirmeyen şartlar altında sentezlenmiştir.

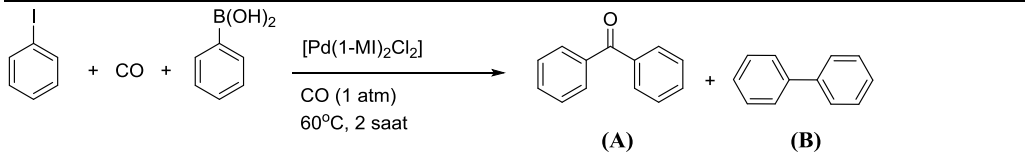


Şekil 4.1. Paladyum katalizörlüğü eşliğinde sentezlenen diaril ketonlar

#### 4.1. En Uygun Koşulların Belirlenmesi İçin Model Reaksiyon

Tez kapsamında (1) ve (2) kompleksleri ile gerçekleştirilen Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonu için en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla model reaksiyon oluşturuldu.

Çizelge 4.1. Model Reaksiyon: Çözücü ve baz denemesi<sup>a</sup>



Deneme	Çözücü	Baz	Dönüşüm <sup>b</sup> (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (A) (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (B) (%)	Seçicilik <sup>c</sup> (A) (%)
1	İPA:Su (1:1)	KOH	96	25	70	26
2	İPA:Su (1:1)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85	60	20	71
3	İPA:Su (1:1)	CsCO <sub>3</sub>	68	22	46	32
4	İPA:Su (1:1)	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2	1	1	50
5	İPA:Su (1:1)	NEt <sub>3</sub>	98	38	3	39
6	İPA:Su (1:1)	NEt(i-Pr) <sub>2</sub>	100	51	27	51
7	Anisol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	53	52	1	99
8	Etilen glikol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	87	1	86	1
9	THF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	20	0	100
10	1,4-Dioksan	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44	44	0	100
11	Ethanol	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	71	43	21	61
12	Su	NEt <sub>3</sub>	43	42	1	98
13	Su	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	56	52	4	93
14	Su	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68	65	3	96

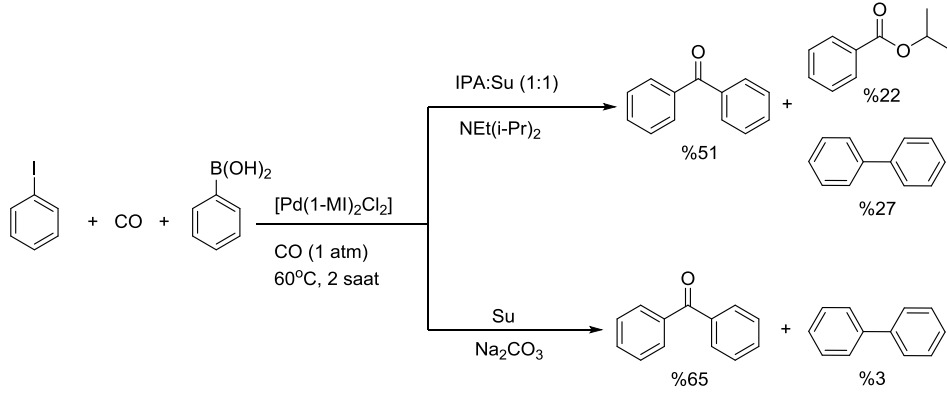
<sup>a</sup> [Pd(1-MI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (% 1 mol), baz (3 mmol), çözücü (5 ml), iyodobenzen (1 mmol), fenil boronik asit (1,2 mmol), CO (1 atm), 60°C, 2 saat.

<sup>b</sup> Dönüşümler mesitilen internal standardı kullanılarak GC ile belirlenmiştir.

<sup>c</sup> Seçicilik (A) (%) = 100 × Dönüşüm (A) / Dönüşüm

Model reaksiyonun ilk aşamasında; paladyum kompleksi (1) ile baz ve çözücünün etkisi incelendi.(Çizelge 4.1) Bu kapsamda İPA:Su (1:1) çözücü sisteminde, KOH bazı ile yapılan deneme reaksiyonunda yüksek dönüşüm elde edilmesine rağmen karbonilasyon ürünü (benzofenon) için seçiciliğin çok düşük düzeylerde kaldığı tespit edildi.(Çizelge 4.1., deneme 1)

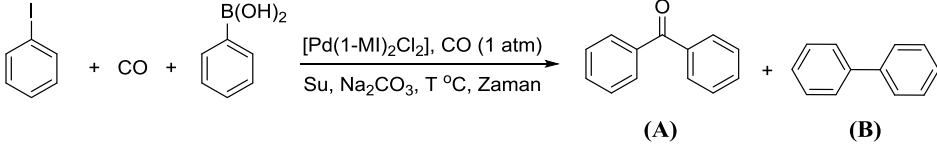
NEt<sub>3</sub> ve NEt(i-Pr)<sub>2</sub> organik bazları ile yapılan deneme reaksiyonlarında yüksek dönüşümlere ulaşılmasına rağmen kullanılan İPA:Su (1:1) çözücü sisteminde yer alan izopropil alkolün nükleofil olarak davranarak CO ile eşleşmesi sonucunda reaksiyon ortamında izopropil benzoat oluşumu gözlenmiştir.(Şekil 4.2.) Bu oluşum nedeniyle İPA:Su(1:1) çözücü sisteminde, NEt<sub>3</sub> ve NEt(i-Pr)<sub>2</sub> bazlarıyla gerçekleştirilen deneme reaksiyonlarında iyi bir seçicilik elde edilememiştir.(Çizelge 4.1., deneme 5 ve 6) Anisol, THF ve dioksan çözücülerile yapılan deneme reaksiyonlarında ise karbonilasyon ürünü için çok iyi seçicilik tespit edilmesine rağmen dönüşümler düşük seviyelerde kalmıştır.(Çizelge 4.1., deneme 7, 9 ve 10) Model reaksiyonda yapılan çözücü ve baz denemelerinde diaril keton oluşumu için en iyi dönüşüm su ortamında, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bazı ile elde edilmiştir.(Çizelge 4.1., deneme 14)



Şekil 4.2. Diaril keton sentezinde çözücünün ve bazın kimyasal seçiciliğe etkisi

Yapılan çözücü ve baz denemelerinden sonra en uygun çözücünün su olarak belirlenmesi suyun çevre dostu ve ulaşılabilen sınırsız bir kaynak olması nedeniyle tez kapsamında yaptığımız çalışmaları dahada ilginç kılmaktadır. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre çözücü olarak suyun kullanıldığı paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonunun literatürde sadece üç örneği mevcuttur. En uygun çözücü ve bazın belirlenmesinden sonra model reaksiyonda sıcaklığın ve zamanın dönüşüme etkisini incelemek amacıyla 60 °C ve 80 °C'deki denemelerle optimizasyon çalışmaları sürdürülmüştür. (Çizelge 4.2.)

Çizelge 4.2. Model Reaksiyon: Sıcaklık ve zaman denemesi<sup>a</sup>



Deneme	Sıcaklık	Zaman	Dönüşüm <sup>b</sup> (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (A) (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (B) (%)	Seçicilik <sup>c</sup> (A) (%)
1	60°C	2 saat	68	65	3	96
2	60°C	4 saat	91	87	4	96
3	80°C	2 saat	95	89	6	94
4	80°C	1 saat	87	77	10	89

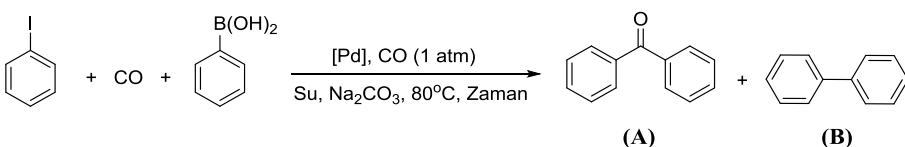
<sup>a</sup> [Pd(1-MI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (% 1 mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol), distile su (5 mL), iyodobenzen (1 mmol), fenil boronik asit (1,2 mmol), CO (1 atm).

<sup>b</sup> Dönüşümler mesitilen internal standardı kullanılarak GC ile belirlenmiştir.

<sup>c</sup> Seçicilik (A) (%) = 100 × Dönüşüm (A) / Dönüşüm

60°C ve 80°C'de (1) kompleksi ile gerçekleştirilen test reaksiyonlarında diaril keton için en yüksek dönüşümün 80°C'de 2 saat içerisinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.(Çizelge 4.2., deneme 3) Sıcaklık ve zaman denemelerinden sonra komplekslerin etkinliğinin karşılaştırılması amacıyla (1) ve (2) kompleksleri ile deneme reaksiyonları gerçekleştirildi.(Çizelge 4.3.)

Çizelge 4.3. Model Reaksiyon: Kompleks ve zaman denemesi<sup>a</sup>



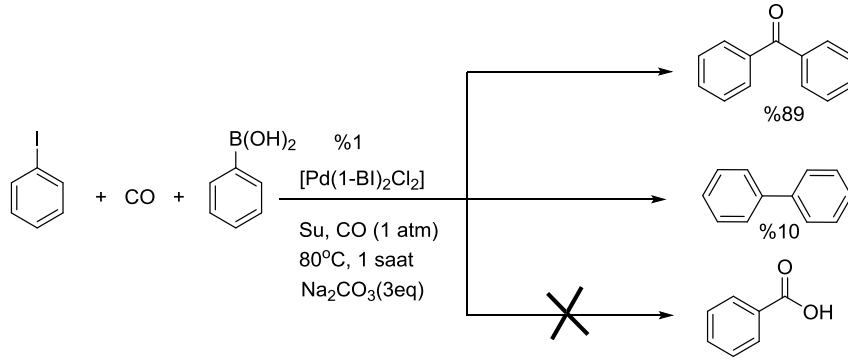
Deneme	Kompleks	Zaman	Dönüşüm <sup>b</sup> (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (A) (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (B) (%)	Seçicilik <sup>c</sup> (A) (%)
1	(1)	2 saat	95	89	6	94
2	(2)	2 saat	100	93	7	93
3	(1)	1 saat	87	77	10	89
4	(2)	1 saat	99	89	10	90

<sup>a</sup>[Pd] (% 1 mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol), distile su (5 mL), iyodobenzen (1 mmol), fenil boronik asit (1,2mmol), CO (1 atm), 80°C.

<sup>b</sup> Dönüşümler mesitilen internal standardı kullanılarak GC ile belirlenmiştir.

<sup>c</sup> Seçicilik (A) (%) = 100 × Dönüşüm (A) / Dönüşüm

Tez kapsamında üzerinde çalıştığımız Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu için en uygun çözücü, baz ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesinden sonra, (1) ve (2) komplekslerinin etkinliğinin karşılaştırılması amacıyla Çizelge 4.3.'de gösterilen deneme reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu deneme reaksiyonlarında karbonilasyon ürünü için en yüksek dönüşümler (2) kompleksi ile elde edildi.(Çizelge 4.3., deneme 2 ve 4) (2) kompleksi ile 80°C'de 1 saat ve 2 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneme reaksiyonlarında karbonilasyon ürünü için dönüşümlerin birbirine çok yakın olduğu tespit edildi.(Çizelge 4.3., deneme 2 ve 4) Model reaksiyonda yapılan deneme reaksiyonlarından sonra (1) ve (2) kompleksleri varlığında gerçekleştirilen Suzuki-karbonilasyonu için en uygun koşullar tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. En uygun koşullar altında benzofenon sentezi

Literatürde su ortamında gerçekleştirilen paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonlarına çok az rastlanmaktadır.[40] Bunun nedeni suyun karbonilasyon reaksiyonlarında nükleofil olarak davranarak karboksilik asit türevlerini oluşturmasıdır. Diaril ketonların sentezinde kullanılan (1) ve (2) kompleksleri ile yapılan sentezlerde karboksilik asit türevlerinin oluşumu tespit edilmemiş olup bu sonuçta (1) ve (2) komplekslerinin diaril keton sentezinde seçici davrandığının göstergelerinden birisidir.(Şekil 4.3.)

#### 4.2. İyodobenzen Türevlerinin Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyonu

En uygun koşulların belirlenmesinden sonra ilk aşamada diaril ketonların sentezi amacıyla aril iyodürler ile fenil boronik asit arasında eşleşme reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu kapsamda gerçekleştirilen deneme reaksiyonlarında iyi dönüşümler elde edildi.(Çizelge 4.4)



Çizelge 4.4. İyobenzen türevlerinin fenil boronik asit ile paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyonu<sup>a</sup>

Deneme	Ürün(A)	Ürün (B)	Dönüşüm <sup>b</sup> (A) (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (B) (%)	Seçicilik <sup>c</sup> (A) (%)
1			89	10	90
2			69	9	88
3			89	9	91
4			82	9	90
5			76	6	93
6			59	31	66
7			68	31	69
8			68	15	82
9			91	9	91

<sup>a</sup>[Pd(1-BI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (% 1 mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol), distile su (5 mL), iyodobenzen (1 mmol), fenil boronik asit (1,2 mmol), CO (1 atm), 80°C, 1 saat.

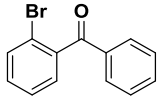
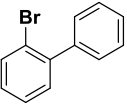
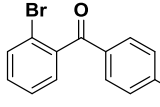
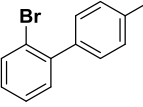
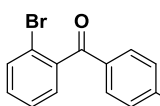
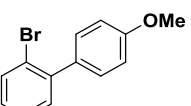
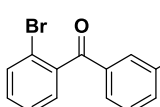
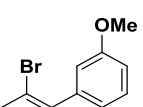
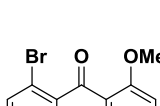
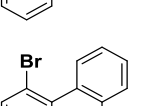
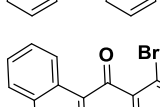
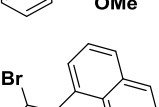
<sup>b</sup>Dönüşümler mesitilen internal standardı kullanılarak GC ile belirlenmiştir.

<sup>c</sup>Seçicilik (A) (%)= 100×Dönüşüm (A)/Dönüşüm

Aromatik halkaya elektron sağlayıcı grupların bağlı olduğu iyobenzen türevleri ile yapılan eşleşme reaksiyonlarında çok iyi seçicilik gözlenmiştir.(Çizelge 4.4., deneme 2,deneme 3, deneme 4 ve deneme 5) Aromatik halkadan elektron çekici

grubun bağı olduğu iyodobenzen türeviyle gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonunda ise çok iyi dönüşüm elde edilmesine rağmen seçicilik orta düzeyde kalmıştır.(Çizelge 4.4., deneme 6) Orta, meta ve para süstitüye metoksi iyodobenzen türevleri ile gerçekleştirilen karbonilasyon reaksiyonlarında en iyi dönüşümü ve seçiciliği meta metoksi iyodobenzen vermiştir.(Çizelge 4.4., deneme 3)

Çizelge 4.5. İyobenzen türevlerinin 2-bromofenil boronik asit ile paladyum katalizli Suzuki-Karbonilasyonu<sup>a</sup>

Deneme	Ürün(A)	Ürün(B)	Dönüşüm <sup>b</sup> (A) (%)	Dönüşüm <sup>b</sup> (B) (%)	Seçicilik <sup>c</sup> (A) (%)
1			76	7	91
2			63	3	96
3			64	8	89
4			67	7	91
5			65	1	99
6			32	5	87

<sup>a</sup>[Pd(1-BI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (% 1 mol), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 mmol), distile su (5 mL), iyodobenzen (1 mmol), 2-bromofenil boronik asit (1,2 mmol), CO (1 atm), 80°C, 1 saat.

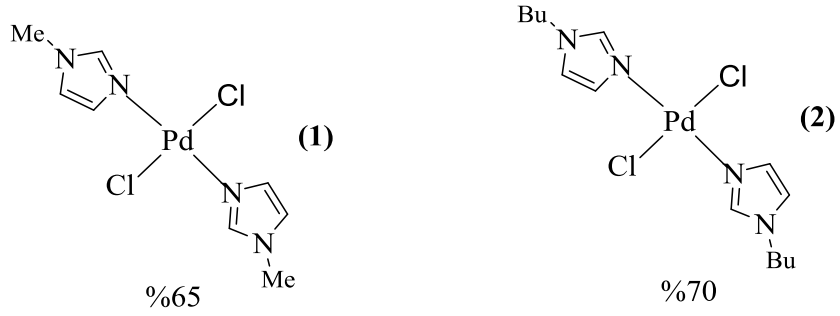
<sup>b</sup>Dönüşümler mesitilen internal standardı kullanılarak GC ile belirlenmiştir.

<sup>c</sup>Seçicilik (A) (%)= 100×Dönüşüm (A)/Dönüşüm

Fenil boronik asit ile iyodobenzen türevleri arasında gerçekleştirilen karbonilasyon reaksiyonlarından sonra 2-bromofenil boronik asit ile iyodobenzen türevleri arasında eşleşme reaksiyonları gerçekleştirilerek çok iyi seçicilik ve iyi dönüşümler elde edilmiştir.(Çizelge 4.5.) 2-bromofenil boronik asit ile gerçekleştirilen deneme reaksiyonlarında karbonilasyon ürünü için en iyi dönüşüm iyodobenzen ile alınırken en düşük dönüşüm 1-iyodonaftalen ile alınmıştır.(Çizelge 4.5., deneme 1, deneme 7) Orta, meta ve para süstitüye metoksi iyodobenzen türevleri ile yapılan karbonilasyon reaksiyonlarında süstitüye grubun aromatik halkadaki konumunun dönüşümü ve seçiciliği çok fazla etkilemediği tespit edilmiştir. (Çizelge 4.5., deneme 3, deneme 4, deneme 5)

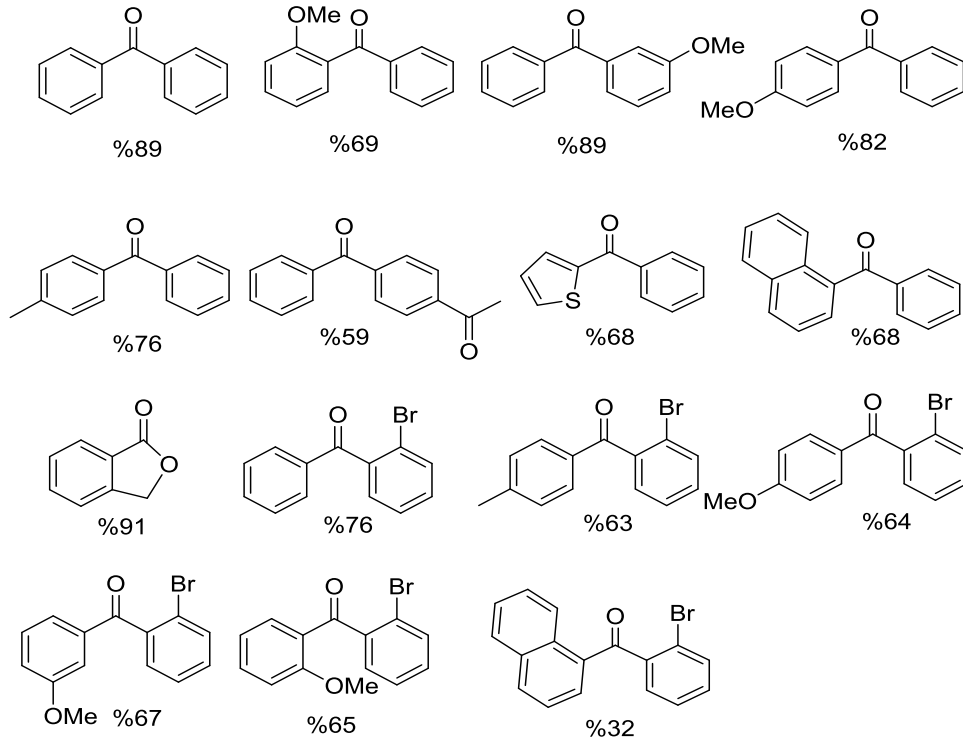
## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında N d6n6r atomu i7eren 1-metilimidazol ve 1-butylimidazol ligandları ile  $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  kompleksleri tek basamakta sentezlenmiştir. Karakterizasyonu yapılan bu kompleksler Suzuki-Karbonilasyon reaksiyonunda test edilmiştir.



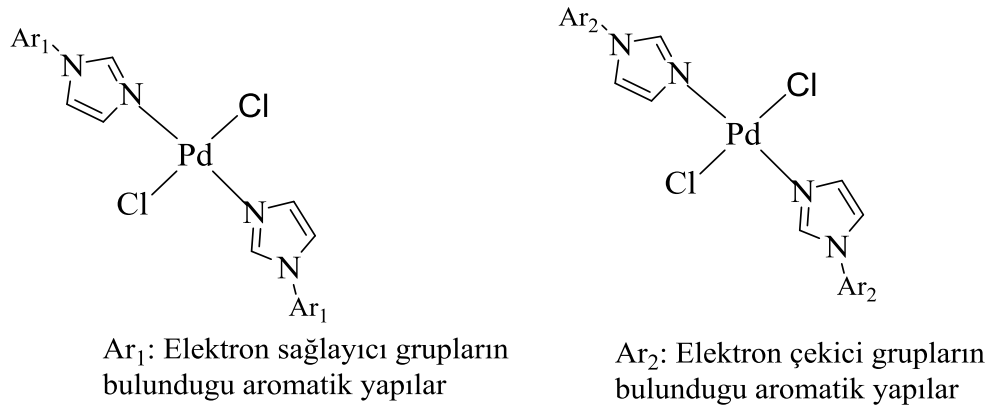
şekil 5.1. Tez kapsamında sentezlenen imidazol t6revi Pd(II) kompleksleri

$[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  kompleksleri ile ger7ekleştirilen Suzuki-karbonilasyon reaksiyonu i7in en uygun koşulların bulunması amacıyla model reaksiyonda deneme reaksiyonları ger7ekleştirildi. Model reaksiyonda yapılan deneme reaksiyonları sonucunda en uygun 76z6c6 olarak su belirlendi. Su ortamında bir atmosfer basıncı altında aril iyod6r t6revleri ve aril boronik asitlerle karbonilasyon reaksiyonları ger7ekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda biyolojik aktif molek6llerin sentezinde kullanıldığı bilinen diaril ketonlar su ortamında y6ksek basıncı gerektirmeyen şartlarda iyi d6n6ř6mlerle elde edilmiştir. (şekil 5.2.)



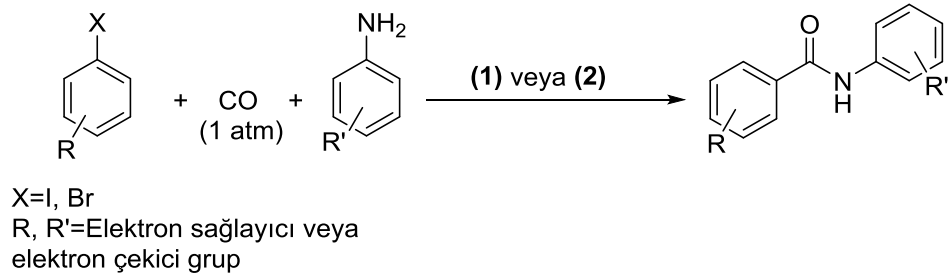
Şekil 5.2. Tez kapsamında su ortamında sentezlenen diaril ketonlar

Literatürde su ortamında gerçekleştirilen paladyum katalizli Suzuki-karbonilasyon reaksiyonlarına çok az rastlanmaktadır.[40] Bunun nedeni suyun karbonilasyon reaksiyonlarında nükleofil olarak davranarak karboksilik asit türevlerini oluşturmasıdır. Diaryl ketonların elde edilmesinde kullanılan  $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  kompleksleri ile su ortamında yapılan sentezlerde karboksilik asit türevlerinin oluşumu tespit edilmemiş olup bu sonuçta  $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  komplekslerinin diaril keton sentezinde seçici davrandığının göstergelerinden birisidir. Bir pozisyonunda metil ve bütül grubu olan imidazol türevi liganlarla sentezlenen  $[Pd(1-MI)_2Cl_2]$  ve  $[Pd(1-BI)_2Cl_2]$  komplekslerinin iyodobenzen türevleri ile yapılan Suzuki-karbonilasyon reaksiyonunda iyi sonuçlar vermesi gelecekte yapacağımız çalışmalarımızda imidazolün 1 pozisyonunda elektron çekici ve elektron sağlayıcı aromatik grupların bulunduğu ligandların paladyum komplekslerinin etkinliğinde ne tür değişiklikler meydana getireceği bize yeni imidazol türevi paladyum komplekslerinin sentezi için ufuk açmaktadır.(Şekil 5.3.)



Şekil 5.3. Sentezlenmesi planlanan bazı kompleks sistemleri

Ayrıca tez kapsamında sentezlenen [Pd(1-MI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] ve [Pd(1-BI)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] kompleksleri ile gelecekte aminokarbonilasyon reaksiyonları gerçekleştirilecektir.(Şekil 5.4.)



Şekil 5.4. Uygulanması planlanan aminokarbonilasyon reaksiyonu

## KAYNAKLAR

- [1] Backvall, J.E., Palladium-catalyzed cross coupling in organic synthesis, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry: 2010.
- [2] Heck, R.F., J. Am.Chem. Soc., 90, 5518, 1968.
- [3] Heck, R.F., J. Am. Chem. Soc., 91, 6707, 1969.
- [4] Heck, R.F., Nolley J.P., J. Org. Chem., 37, 2320, 1972.
- [5] Negishi, E.I., Baba, S., Chem. Commun., 596, 1976.
- [6] Negishi, E.I., King, A.O., Okukado, N., J. Org. Chem., 42, 1821, 1977.
- [7] Miyaura, N., Yamada, K., Suzuki, A., Tetrahedron Lett., 20, 3437, 1979.
- [8] Danishefsky, S.J., Masters, J.J., Young, W.B., Link, J.T., J. Am. Chem. Soc., 118, 2843, 1996.
- [9] Hong, C.Y., Kado, N., Overman, L.E., J. Am. Chem. Soc., 115, 11028, 1993.
- [10] Hirashima, S., Aoyagi, S., Kibayashi, C., J. Am. Chem. Soc., 121, 9873, 1999.
- [11] Myers, A.G., Tom, N.J., Fraley, M.E., Cohen, S.B., Madar, D.J., J. Am. Chem. Soc., 119, 6072, 1997.
- [12] Baumeister, P., Seifert, G., Steiner, H., European Patent EP584043, 1994.
- [13] Schrock, A.K., U.S. Patent US4812588, 1988.
- [14] Anderson, B.A., Becke, L.M., Booher, R.N., Flaught, M.E., J. Org. Chem. 62, 8634, 1997.
- [15] Eicken, K., Rang, A., Harreus, A., Götz, N., Ammermann, E., Lorentz, G., German Patent DE19531813,1997.
- [16] Beller, M., Wu, X.F., Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions-Carbonylative Activation of C-X Bonds, 2013.
- [17] Wakita, Y., Yasunaga, T., Akita, M., Kojima, M.: J. Organomet. Chem. 301, C17 (1986)
- [18] Ishiyama, T., Kizaki, H., Hayashi, T., Suzuki, A., Miyaura, N., Palladium-Catalyzed Carbonylative Cross-Coupling Reaction of Arylboronic Acids with Aryl Electrophiles: Synthesis of Biaryl Ketones, J. Org. Chem., 63, 4726-4731, 1998.
- [19] Wu, X.F., Neumann, H., Beller, M., Chem. Commun., 47, 7959 (2011)

- [20] Wu, X.-F., Neumann, H., Beller, M.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11142 (2011)
- [21] Szulmanowicz, M.S., Zawartka, W., Gniewek, A., Trzeciak, A.M., Structure, dynamics and catalytic activity of palladium(II) complexes with imidazole ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 4346–4354 363 (2010)
- [22] Ishiyama, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 64, 1999, 1991.
- [23] Ishiyama, T., Miyaura, N., Suzuki, A., *Tetrahedron Lett.*, 34, 7595, 1993.
- [24] Ishiyama, T., Kizaki, H., Hayashi, T., Suzuki, A., Miyaura, N., *J.Org. Chem.* 63, 4726, 1998.
- [25] Kang, S.K., Lim, K.H., Ho, P.S., Yoon, S.K., Son, H.J., *Synth Commun.*, 28, 1481, 1998.
- [26] Xia, M., Chen, Z., *J. Chem. Res.*, 400, 1999.
- [27] Couve-Bonnaire, S., Carpentier, J.F., Mortreux, A., Castanet, Y., *Tetrahedron Lett.*, 42, 3689, 2001.
- [28] Andrus, M.B., Ma, Y., Zang, Y., Song, C., *Tetrahedron Lett.*, 43, 9137, 2002.
- [29] Mingli, D., Liang, B., Wang, C., You, Z., Xiang, J., Dong, G., Chen, J., Yang, Z, *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1669, 2004.
- [30] Medio-Simon, M., Mollar, C., Rodriguez N., Asensio, G., *Org. Lett.*, 7, 4669, 2005.
- [31] Petz, A., Peczely, G., Pinter, Z., Kollar, L., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 255, 97, 2006.
- [32] Prediger, P., Moro, A.V., Nogueira, C.W., Saegnago, L., Menezes, P.H., Rocha, J.B.T., Zeni, G., *J. Org. Chem.*, 71, 3786, 2006.
- [33] Yang, D., Liu, Z., Liu, Y., Chen, B., *Synth. Commun.*, 37, 3759, 2007.
- [34] Zheng, S., Xu, L., Xia, C., *Appl. Organomet. Chem.*, 21, 772, 2007.
- [35] O’Keefe B.M., Simmons, N., Martin, S.F., *Org. Lett.*, 10, 5301, 2008.
- [36] Neumann, H., Brennfuhrer, A., Beller, M., *Chem. Eur. J.*, 14, 3645, 2008.
- [37] Qin, W., Yasuike, S., Kakusawa, N., Kurita, J., *J.Organomet. Chem.* 693, 2949, 2008.
- [38] Pirez, C., Dheur, J., Sauthier, M., Castanet, Y., Mortreux, A., Synlett, 1745, 2009.



- [39] Li, C.J., Chen, L., *Organic Chemistry in water*, Chemical Society Reviews, 35,68-82, 2006.
- [40] Wu, X.F., Neumann, H., Beller, M., Palladium-catalyzed carbonylative coupling of benzyl chlorides with aryl boronic acids in aqueous media, *Tetrahedron Letters*, 51, 6146-6149, 2010.
- [41] Wu, X.F., Neumann, H., Beller, M., Palladium-catalyzed carbonylative coupling of benzyl halides with potassium aryltrifluoroborates in aqueous media, *Adv. Synth. Catal.*, 353, 788-792, 2011.
- [42] Armarego, W.L.F., Chai, L.L.C., *Purification of laboratory chemicals*, 5th edition, BH, 2003.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Mehmet MART  
**Doğum Tarihi** : 28/05/1986  
**E-Posta Adresi** : [mmart5716@gmail.com](mailto:mmart5716@gmail.com)

### Öğrenim Durumu:

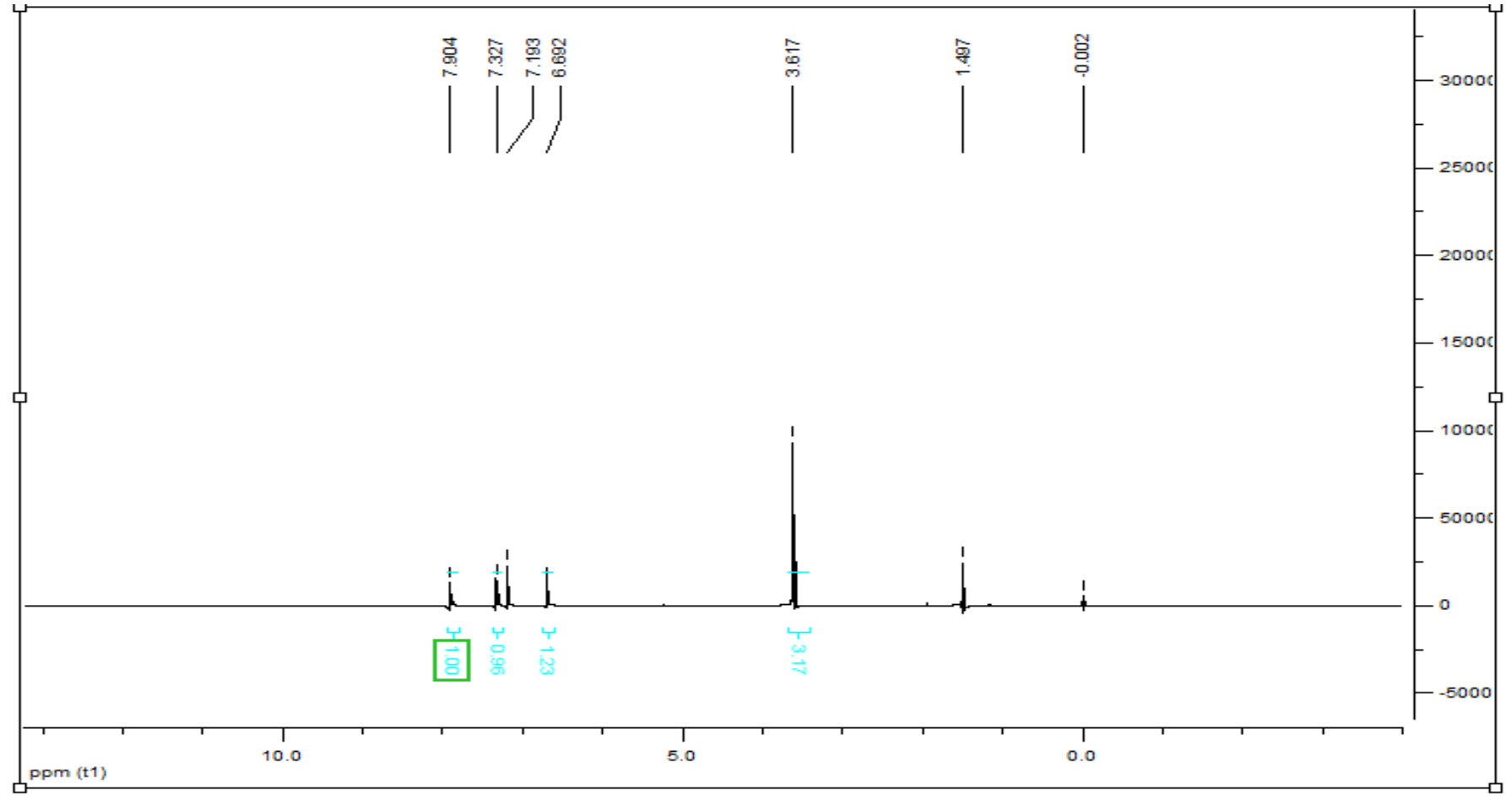
Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lise	Fen Bilimleri	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2004
Lisans	Kimya	OKÜ	2013

### ESELER (Makaleler ve Bildiriler)

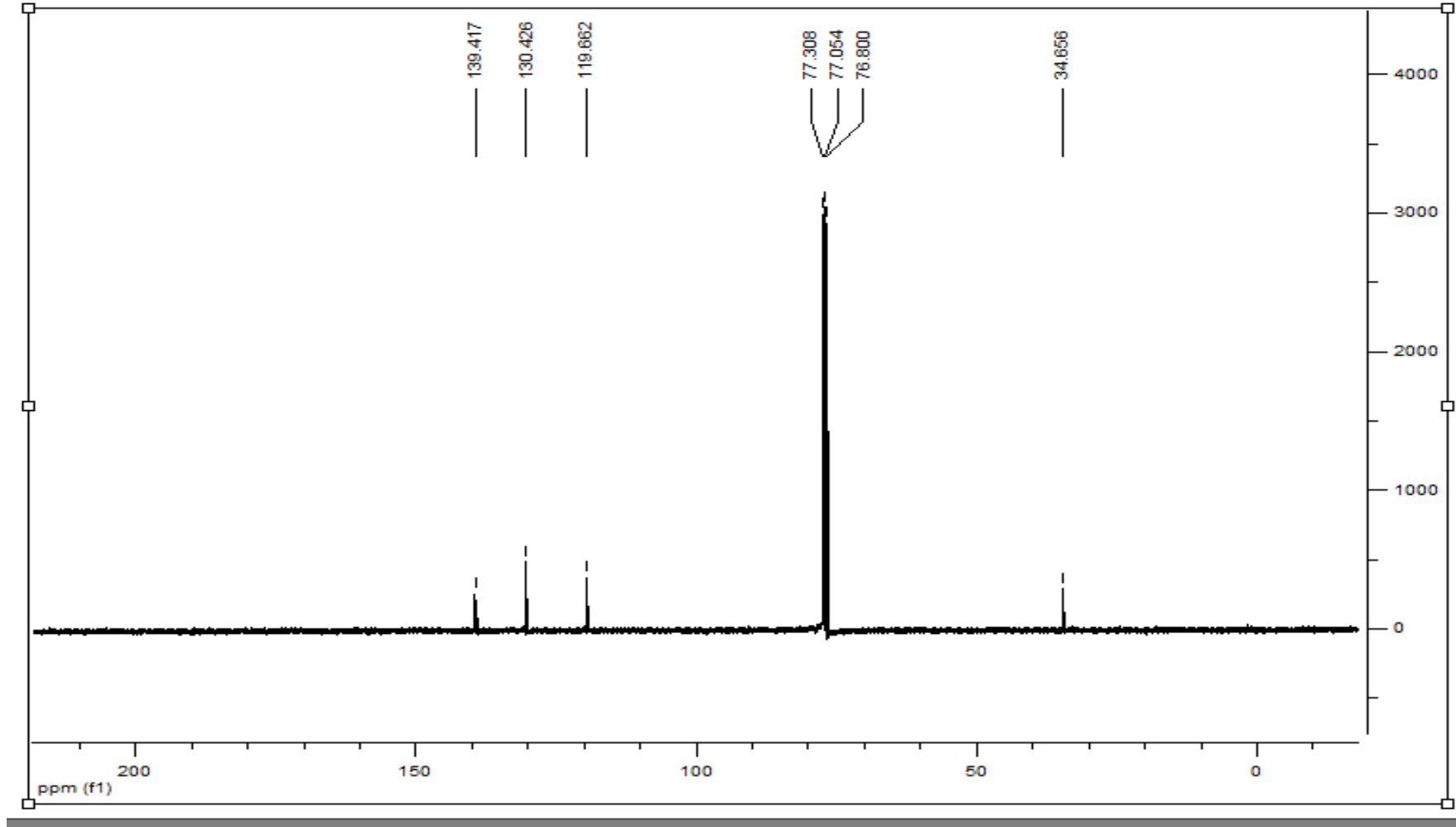
1. Keles, M., Sahinoglu, C., Emir, D.M., Mart, M., New iminophosphine-Ru(II) complexes and their application in hydrogenation and transfer hydrogenation, Applied Organometallic Chemistry, 28, 768-772, 2014.

## EKLER

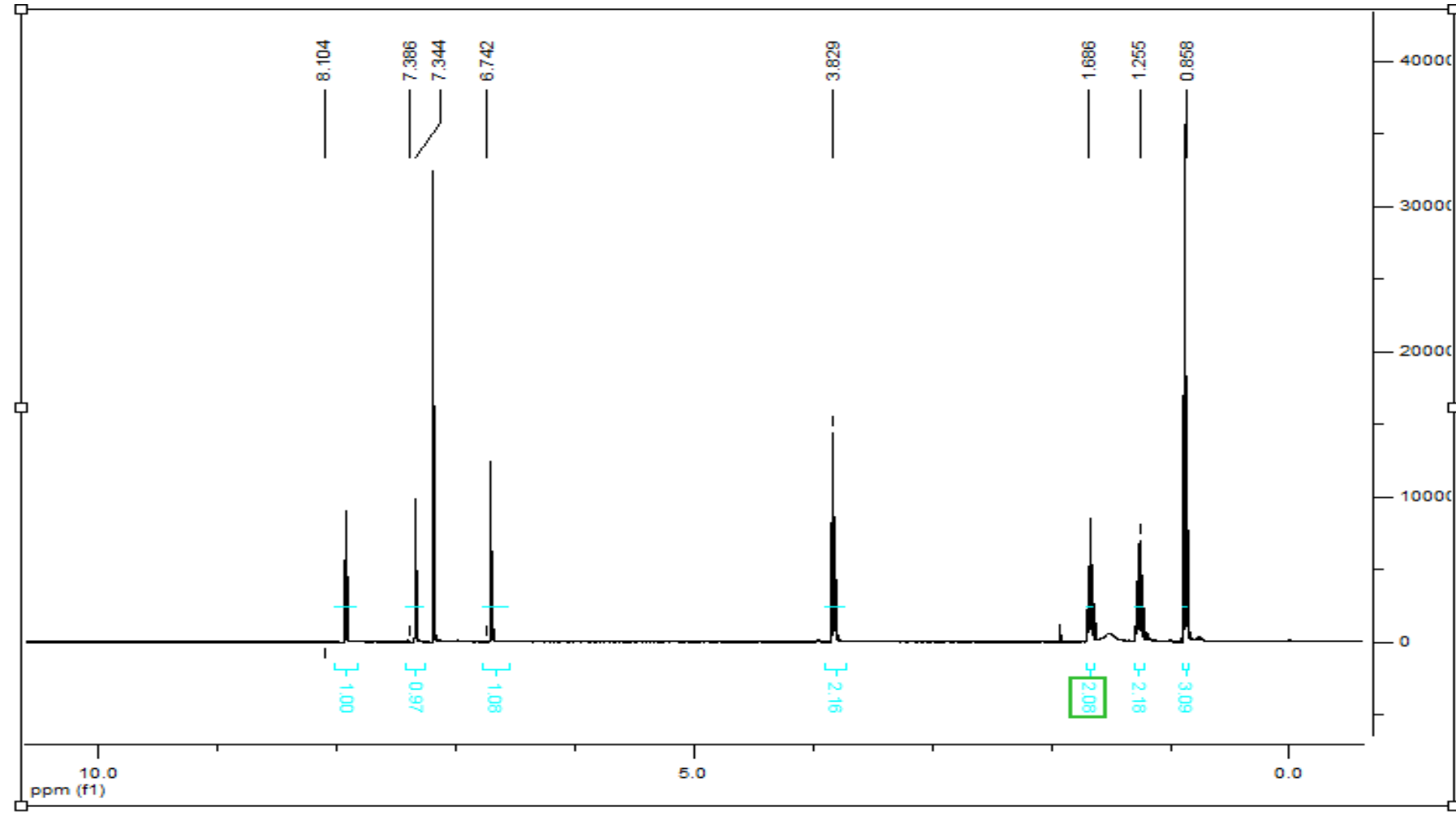
EK-1: Şekil E.1. (1) kompleksinin  $^1\text{H}$  spektrumu



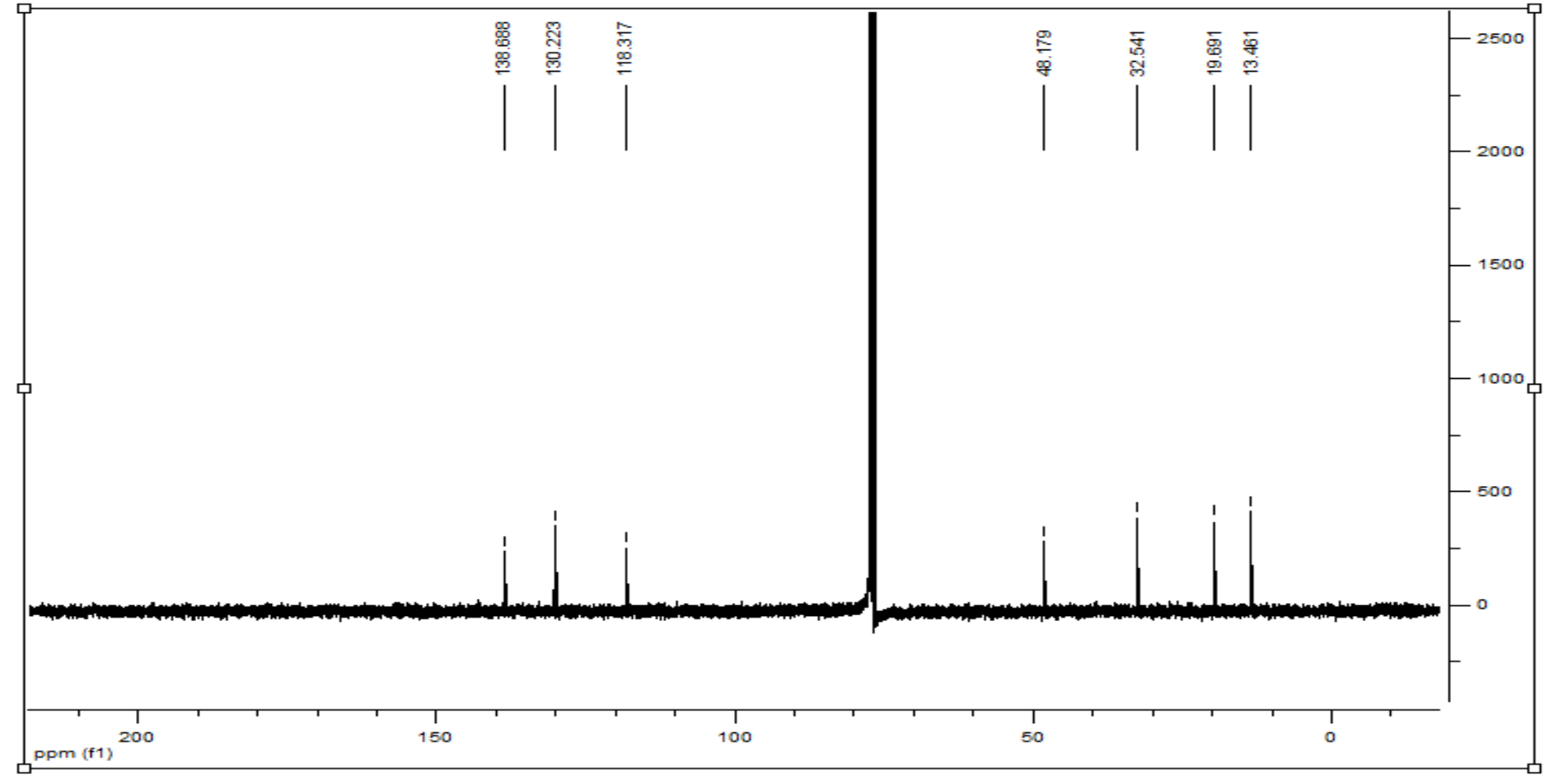
EK-2: Şekil E.2. (1) kompleksinin  $^{13}\text{C}$  spektrumu



EK-3: Şekil E.3. (2) kompleksinin  $^1\text{H}$  spektrumu



EK-4: Şekil E.4. (2) kompleksinin  $^{13}\text{C}$  spektrumu



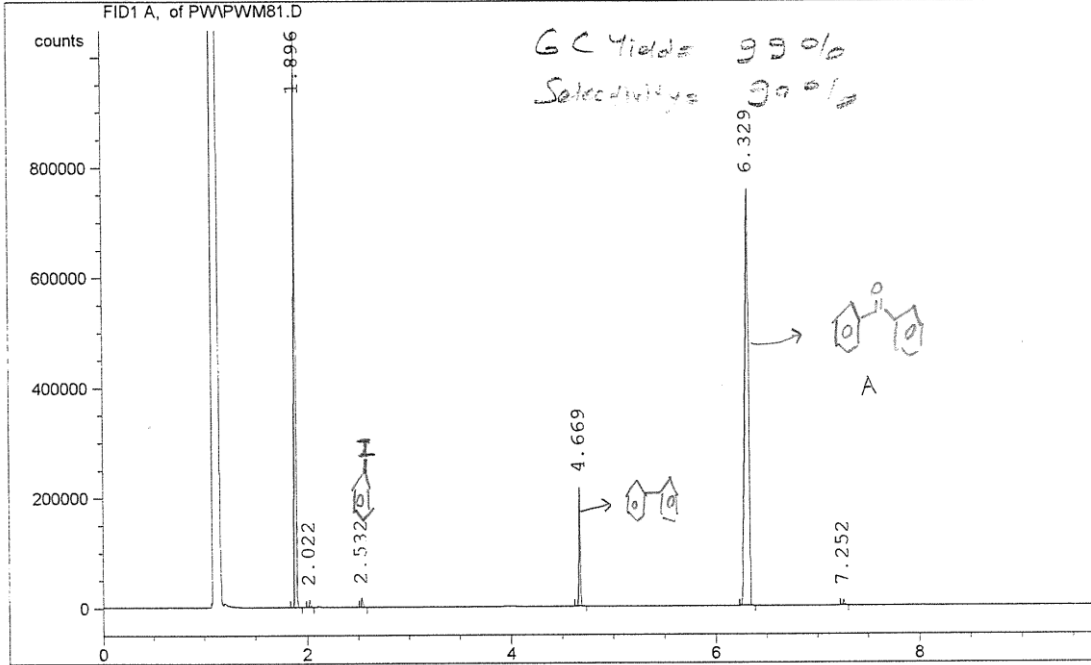
### EK-5: Şekil E.5. (3) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date : 14-01-15 10:41:08          Seq. Line : -
Sample Name    :                             Vial : 1
Acq. Operator :                             Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```

```

Method        : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 14-01-15 10:11:23
    
```



#### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier : 1.000000
Dilution   : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.896	BB	0.016	1141151.75000	1101836.12500	34.6562
2	2.022	BB	0.014	12535.75391	14108.45313	0.3807
3	2.532	BB	0.015	15997.26660	16874.36914	0.4858
4	4.669	BB	0.016	210795.68750	216782.76563	6.4018
5	6.329	BB	0.033	1901261.87500	758208.43750	57.7403
6	7.252	BB	0.016	11036.63672	10871.88184	0.3352

Totals : 3292779.00000 2118682.00000

EK-6: Şekil E.6. (4) bileğininin GC spektrumu

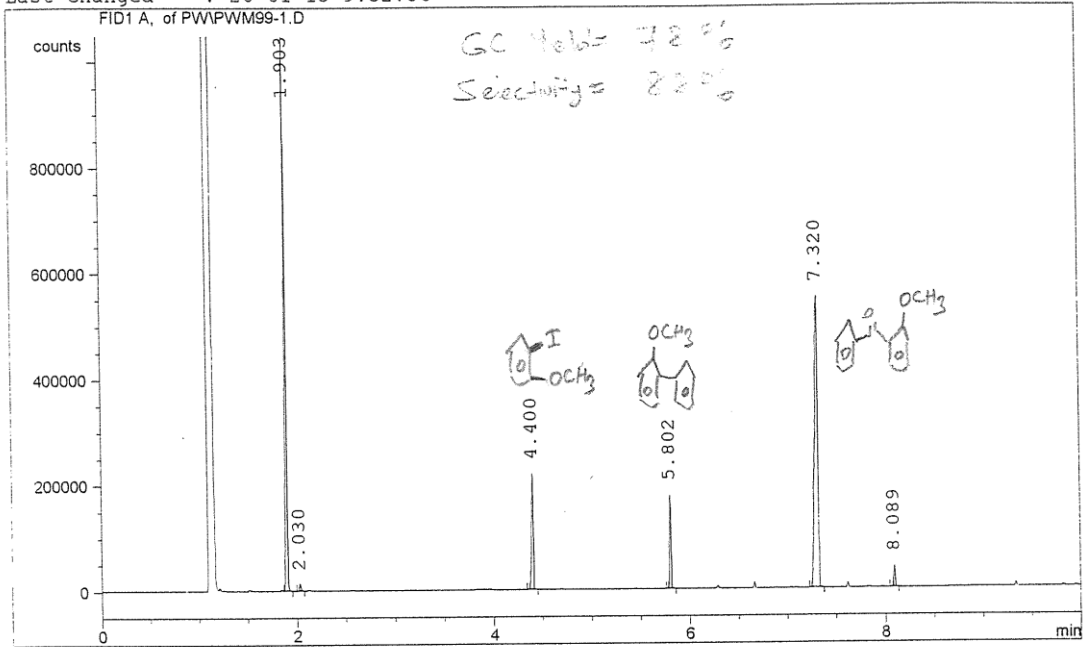
```

=====
Injection Date : 20-01-15 9:36:31      Seq. Line : -
Sample Name    :                       Vial : 1
Acq. Operator :                       Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```

?? ??

```

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed : 20-01-15 9:32:56
    
```



Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier : 1.000000
Dilution   : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

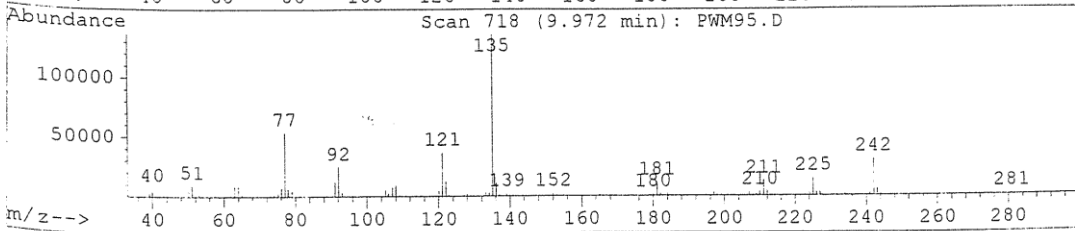
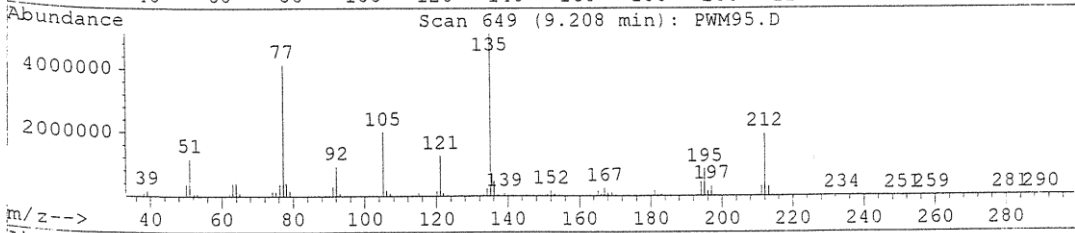
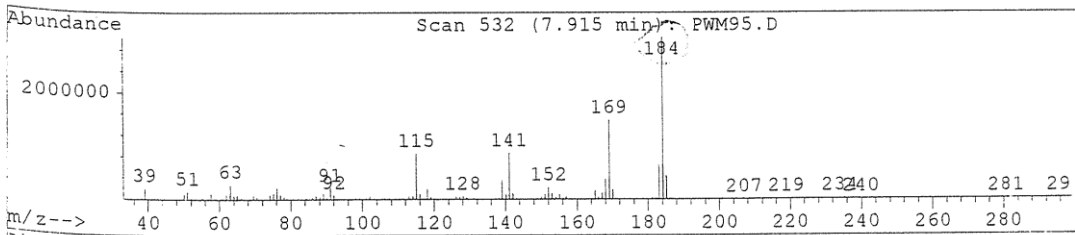
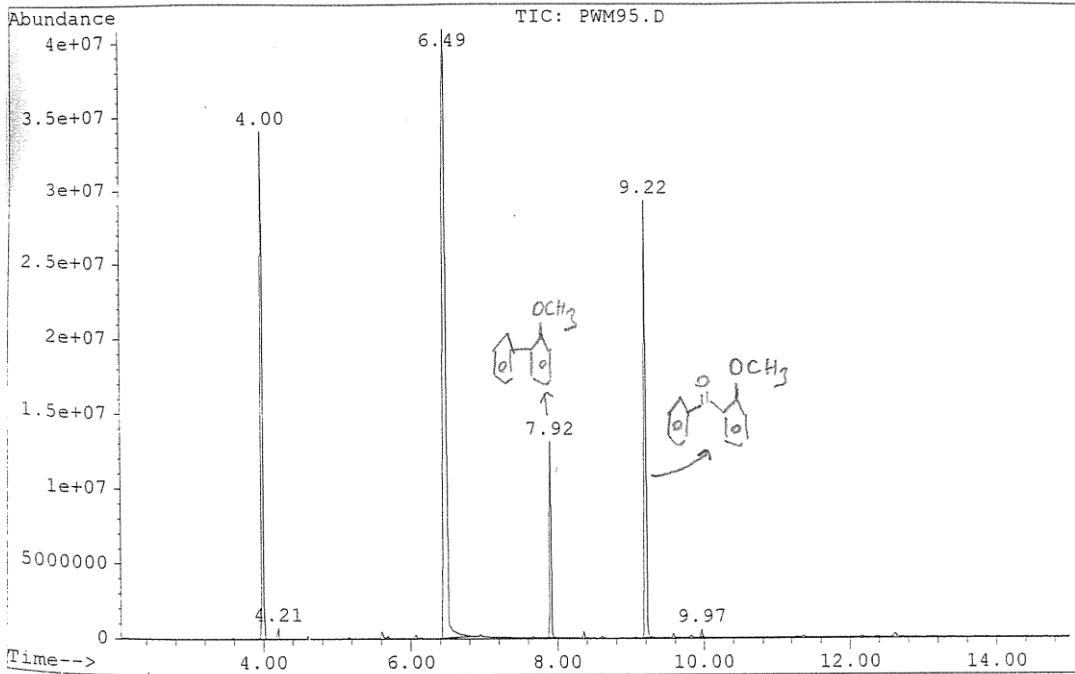
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.903	VB	0.014	1057662.25000	1076582.00000	36.7394
2	2.030	BB	0.013	11563.44727	13944.87891	0.4017
3	4.400	BB	0.018	267016.25000	218995.68750	9.2752
4	5.802	BB	0.014	175436.89063	177961.85937	6.0941
5	7.320	BB	0.031	1327390.87500	549624.93750	46.1089
6	8.089	BB	0.016	39749.42969	40662.03125	1.3808

Totals : 2878819.25000 2077771.37500



## EK-7: Şekil E.7. (4) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM95.D  
 Operator :  
 Acquired : 19 Jan 115 10:32 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM95  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



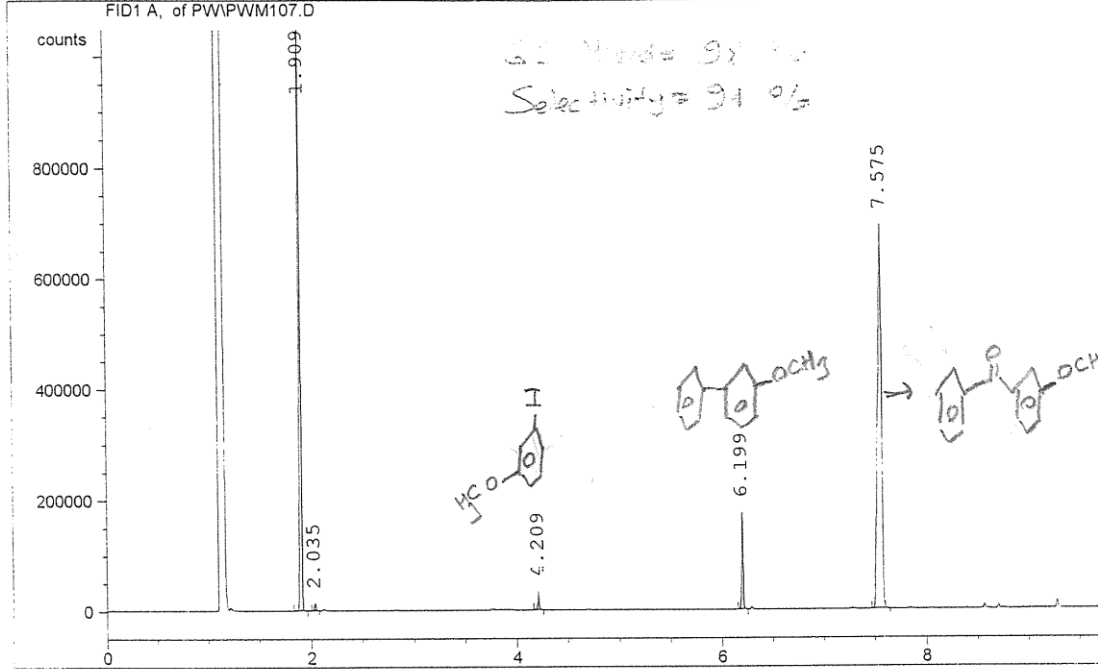
### EK-8: Şekil E.8. (5) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date : 21-01-15 13:49:53          Seq. Line : -
Sample Name   :                               Vial : 1
Acq. Operator :                               Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```

```

Method       : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 21-01-15 13:32:59
    
```



#### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

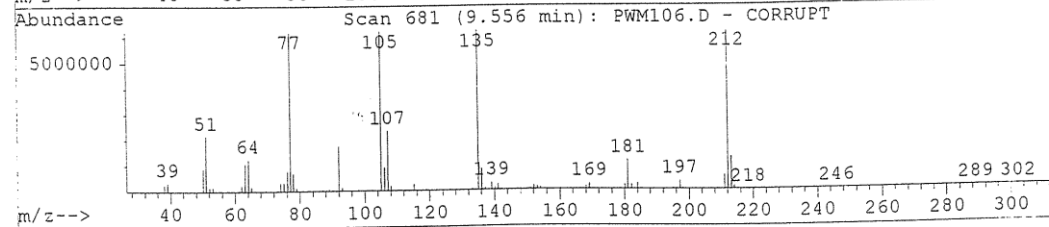
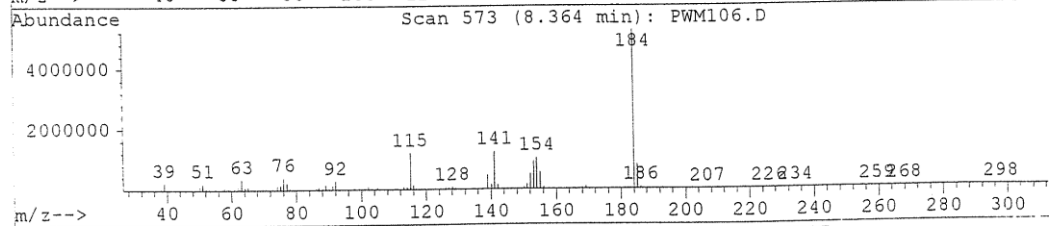
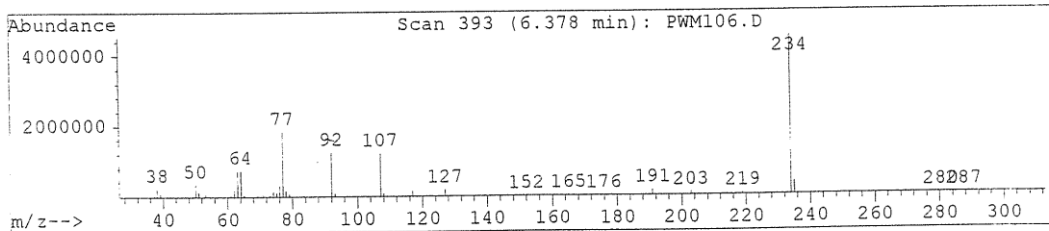
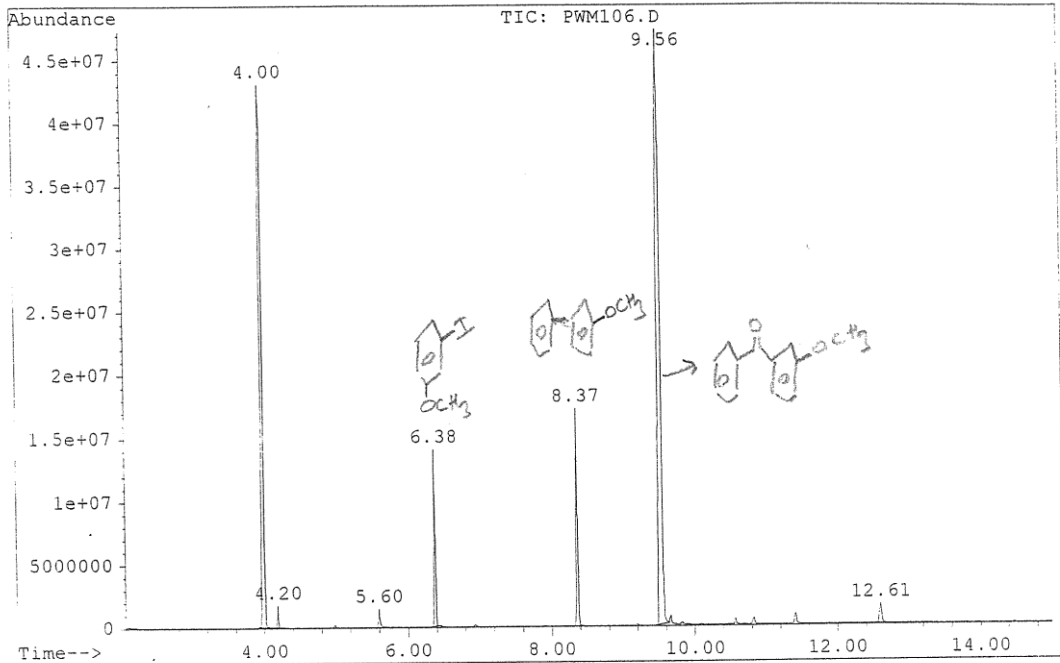
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.909	BB	0.016	1174556.00000	1122101.12500	35.4865
2	2.035	BB	0.014	12874.78613	14196.29297	0.3890
3	4.209	BB	0.013	28009.49219	33686.59766	0.8462
4	6.199	BB	0.016	178165.45312	174672.10937	5.3829
5	7.575	BB	0.035	1916265.00000	693869.87500	57.8955

Totals : 3309870.75000 2038526.00000

## EK-9: Şekil E.9. (5) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM106.D  
 Operator :  
 Acquired : 21 Jan 115 2:05 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 106  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



### EK-10: Şekil E.10. (6) bileğininin GC spektrumu

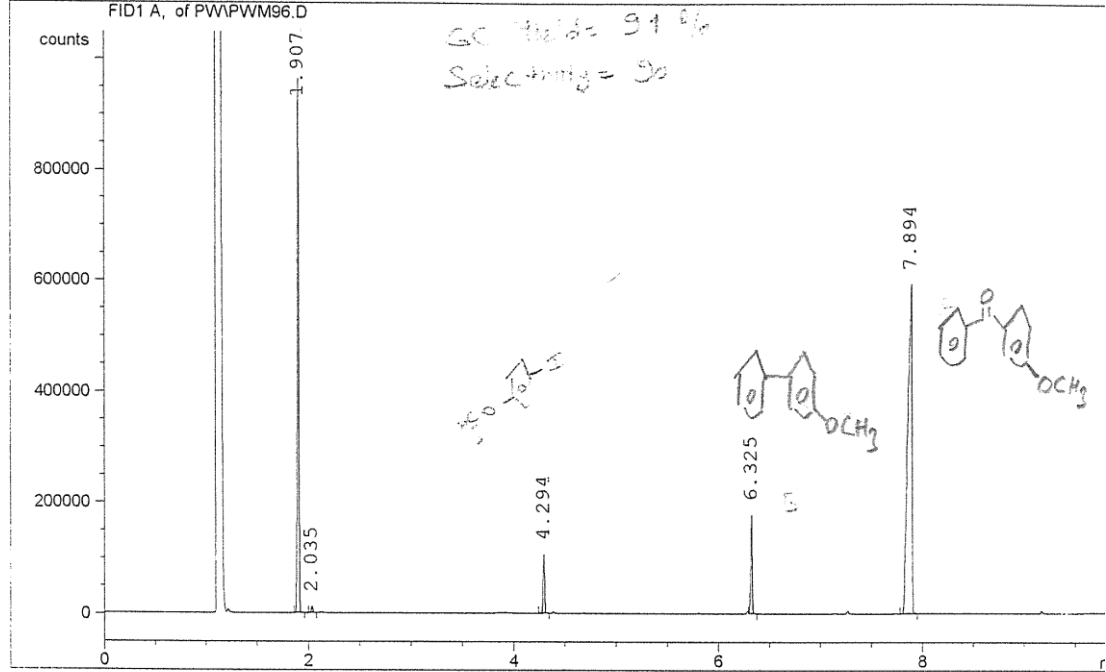
```

=====
Injection Date : 19-01-15 9:50:29          Seq. Line : -
Sample Name   :                          Vial : 1
Acq. Operator :                          Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```



```

Method       : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 19-01-15 8:03:03
    
```



#### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

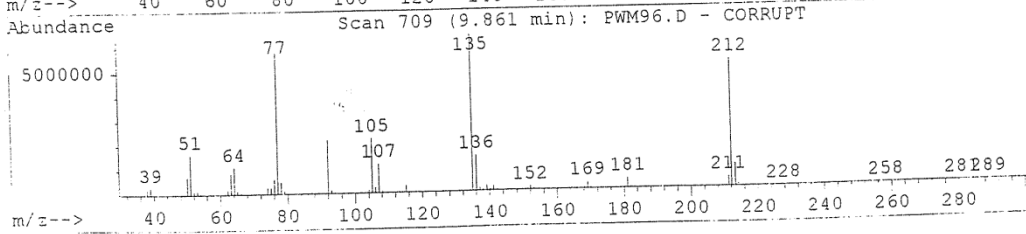
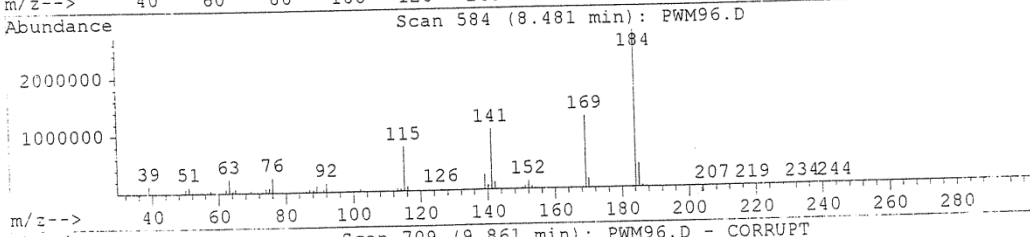
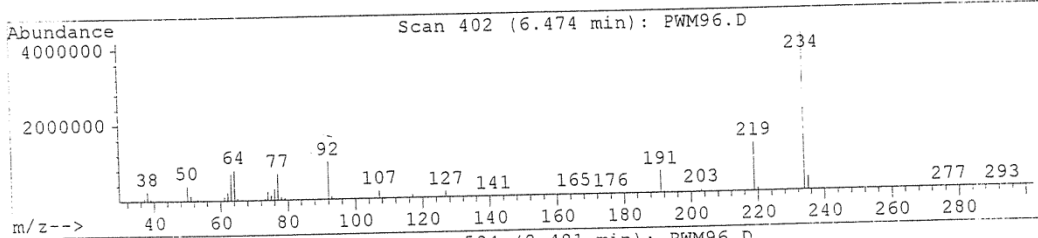
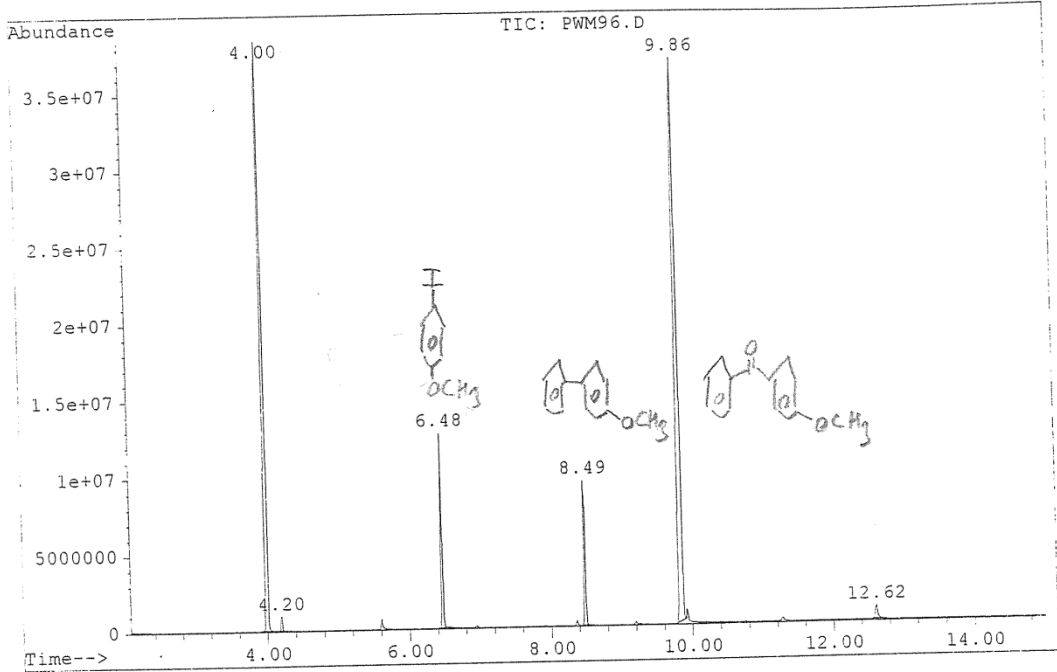
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.907	BB	0.015	964929.31250	966537.31250	32.7657
2	2.035	BB	0.014	10579.36523	12022.97363	0.3592
3	4.294	BB	0.014	98658.49219	105259.78906	3.3501
4	6.325	VB	0.016	183918.00000	178204.40625	6.2452
5	7.894	BB	0.037	1686854.75000	593014.25000	57.2798

```

Totals :                2944940.00000 1855038.75000
    
```

### EK-11: Şekil E.11. (6) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM96.D  
 Operator :  
 Acquired : 19 Jan 115 10:53 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM96  
 Misc Info :  
 Vial Number: 2



## EK-12: Şekil E.12. (7) bileğininin GC spektrumu

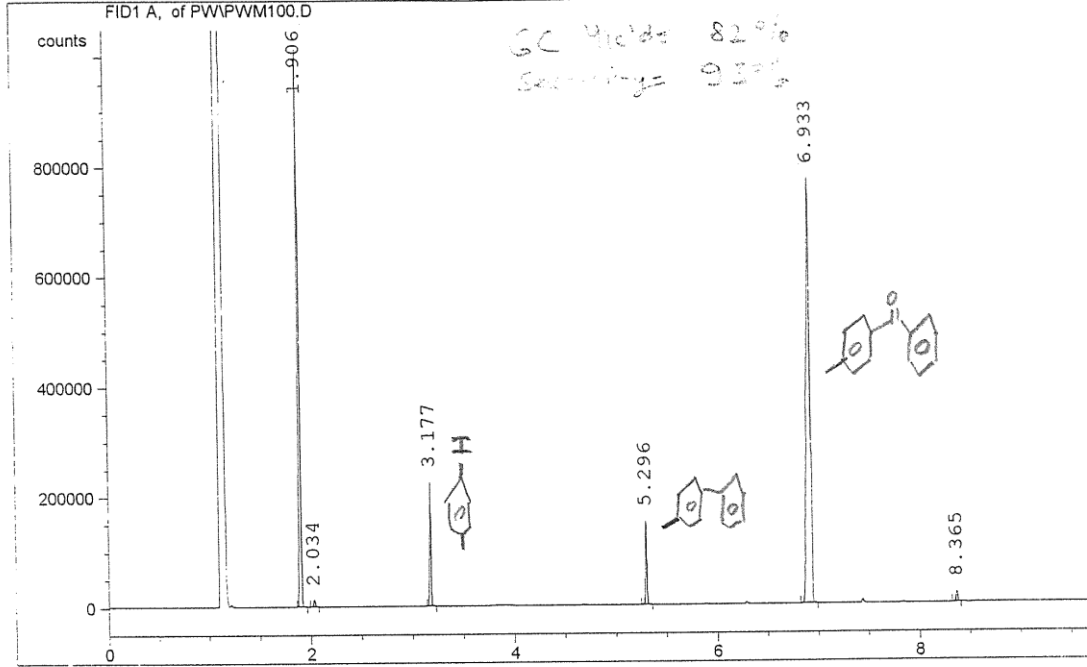
```

=====
Injection Date : 19-01-15 12:12:36          Seq. Line : -
Sample Name   :                               Vial : 1
Acq. Operator :                               Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```

+  
H  
2015

```

Method       : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 19-01-15 11:58:00
    
```



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

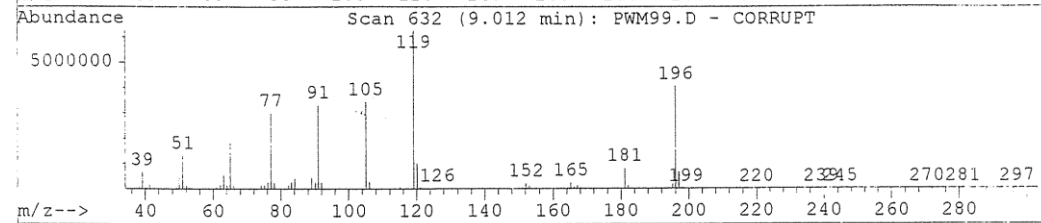
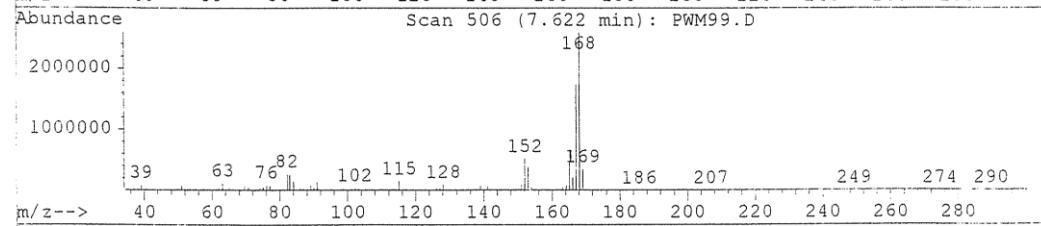
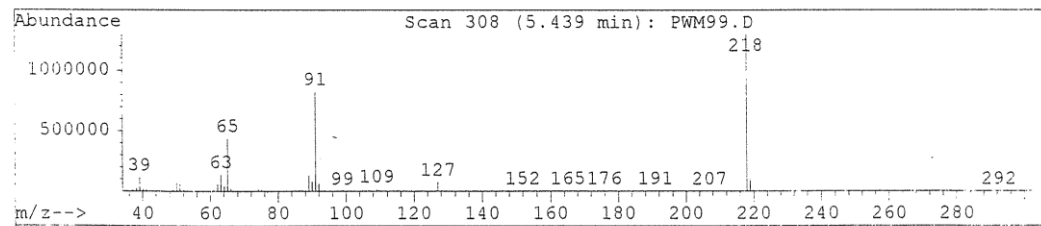
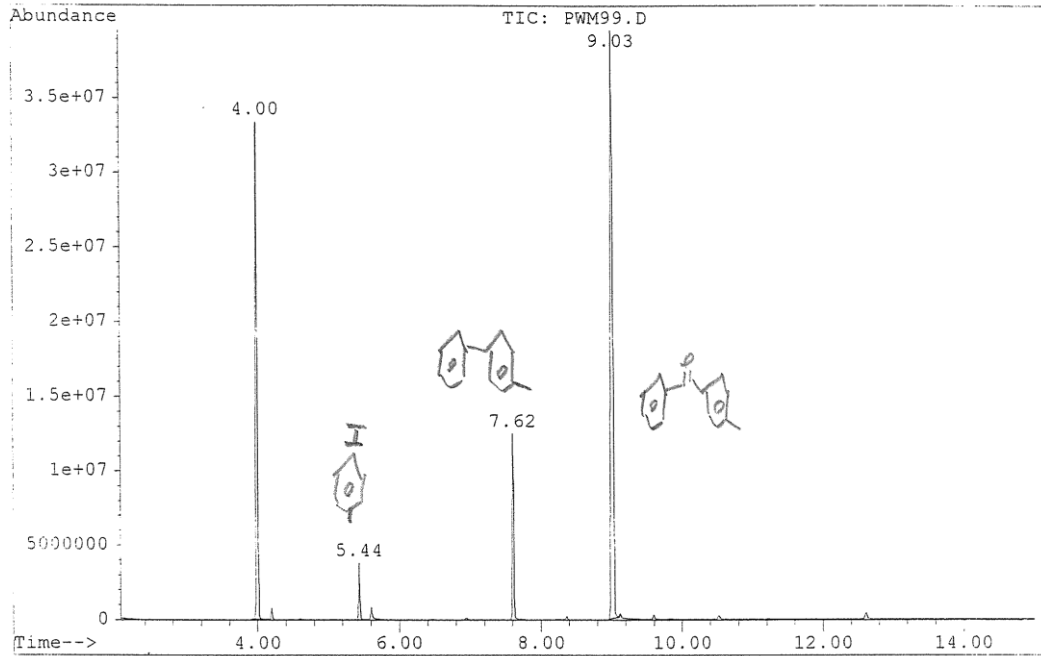
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.906	BB	0.016	1050049.25000	1016079.37500	31.6094
2	2.034	BB	0.014	11483.36230	12862.31836	0.3457
3	3.177	BB	0.014	223216.62500	225423.67187	6.7194
4	5.296	BB	0.014	137599.14062	152588.87500	4.1421
5	6.933	BB	0.031	1882278.00000	770578.25000	56.6619
6	8.365	BB	0.014	17321.82031	18808.77344	0.5214

Totals : 3321948.25000 2196341.25000

\*\*\* End of Report \*\*\*

### EK-13: Şekil E.13. (7) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM99.D  
Operator :  
Acquired : 19 Jan 115 12:41 pm using AcqMethod STD-M  
Instrument : GC-MS  
Sample Name: PWM99  
Misc Info :  
Vial Number: 1



### EK-14: Şekil E.14. (8) bileğininin GC spektrumu

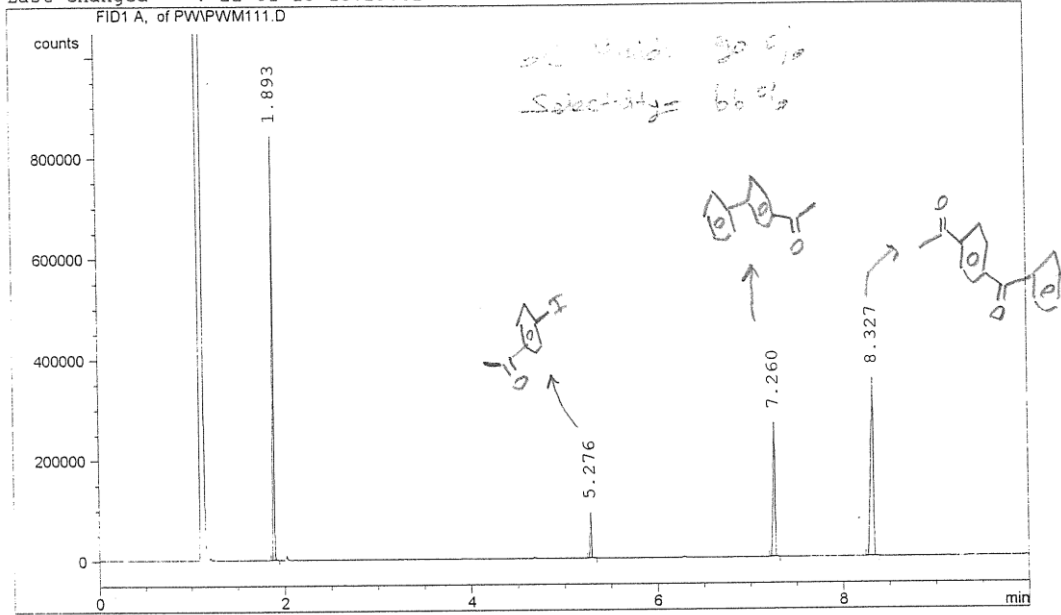
```

=====
Injection Date : 22-01-15 13:46:12      Seq. Line : -
Sample Name   :                          Vial : 1
Acq. Operator :                          Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
=====
  
```



```

Method       : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 22-01-15 13:29:02
  
```



#### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
  
```

Signal 1: FID1 A,

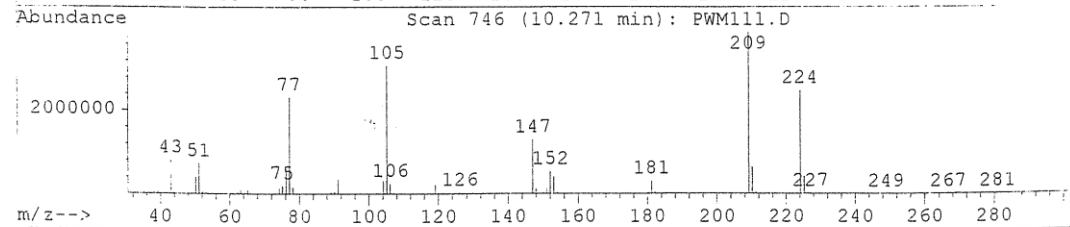
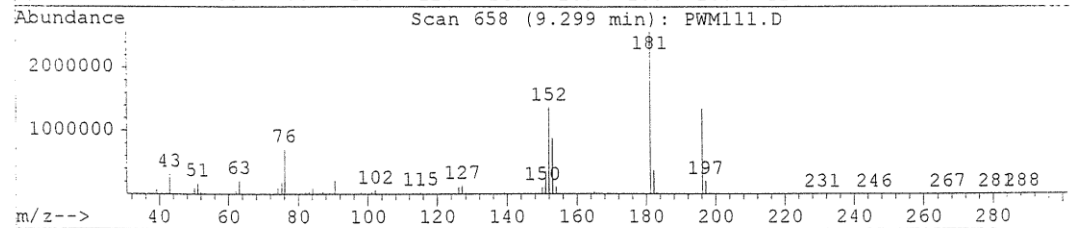
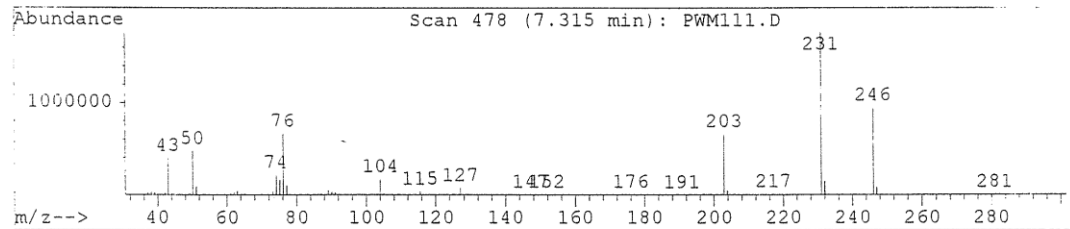
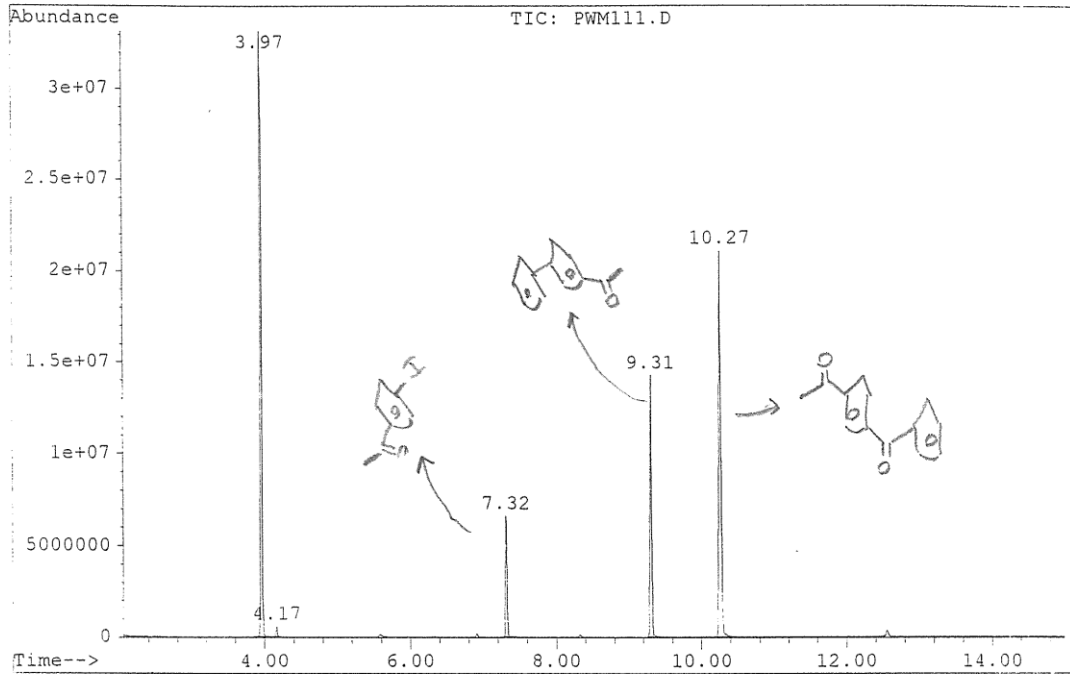
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.893	BB	0.013	731230.25000	840504.75000	37.5794
2	5.276	BB	0.015	90927.11719	91039.53125	4.6729
3	7.260	BB	0.020	381641.78125	267614.00000	19.6134
4	8.327	BB	0.027	742027.18750	354159.53125	38.1343

```
Totals :                1945826.37500 1553317.75000
```



### EK-15: Şekil E.15. (8) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM111.D  
 Operator :  
 Acquired : 22 Jan 115 2:02 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 111  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



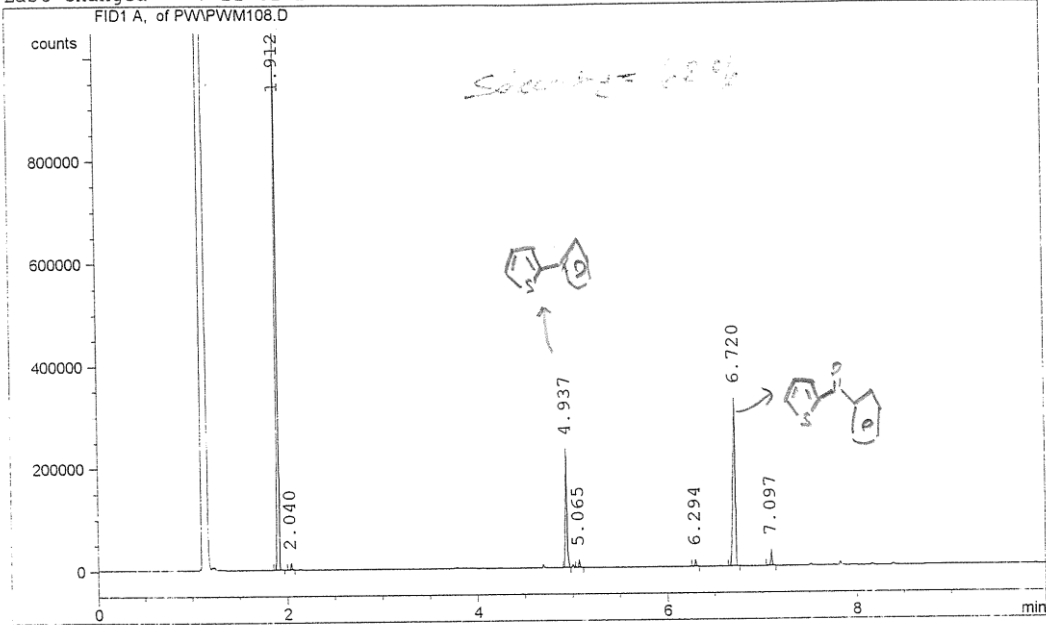
### EK-16: Şekil E.16. (9) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date : 21-01-15 16:16:54          Seq. Line : -
Sample Name    :                            Vial : 1
Acq. Operator :                            Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```

```

Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed: 21-01-15 16:15:44
    
```



#### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

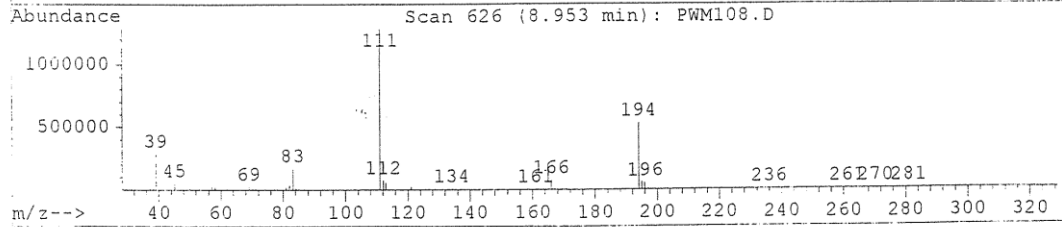
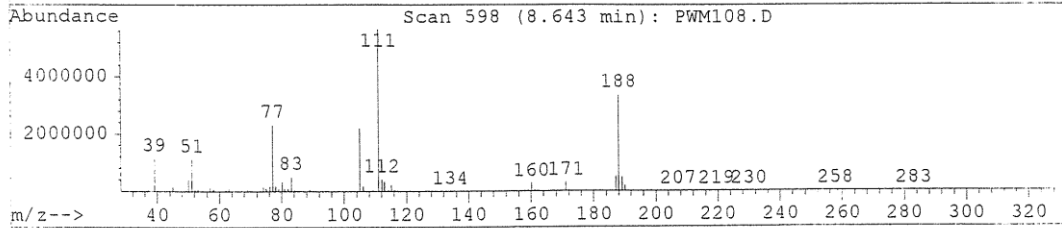
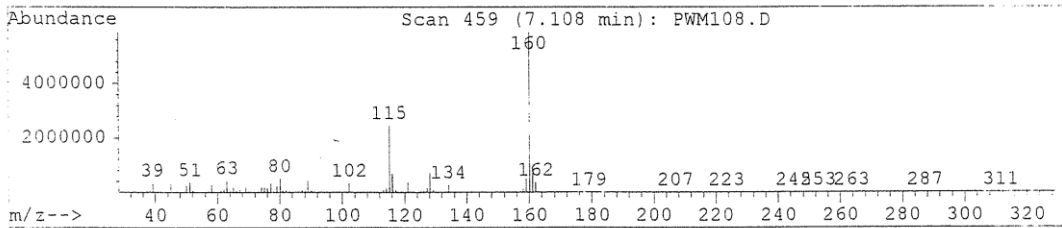
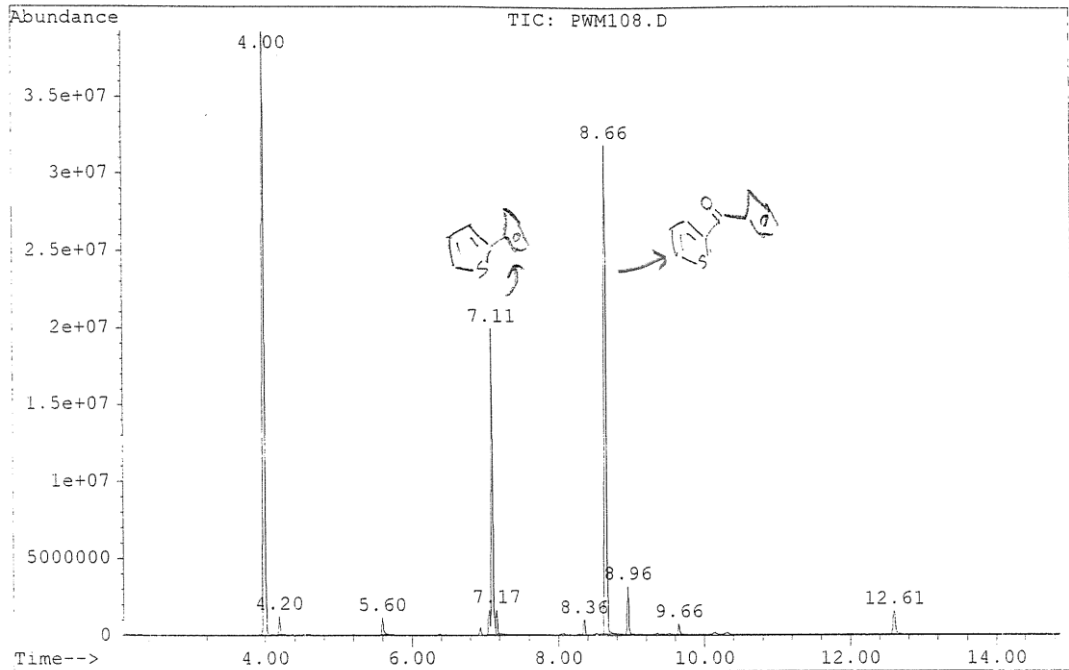
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.912	BB	0.015	1072524.37500	1045923.43750	53.6901
2	2.040	BB	0.013	11750.87793	13537.39160	0.5882
3	4.937	BV	0.018	277329.21875	232405.70313	13.8930
4	5.065	BB	0.014	13395.37207	15127.06348	0.6706
5	6.294	BB	0.014	12114.42285	13097.76758	0.6064
6	6.720	BB	0.023	578582.87500	329253.03125	28.9636
7	7.097	BB	0.015	31923.89453	33626.18359	1.5981

Totals : 1997621.00000 1682970.62500

\*\*\* End of Report \*\*\*

### EK-17: Şekil E.17. (9) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM108.D  
 Operator :  
 Acquired : 21 Jan 115 6:57 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 108  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



## EK-18: Şekil E.18. (10) bileğininin GC spektrumu

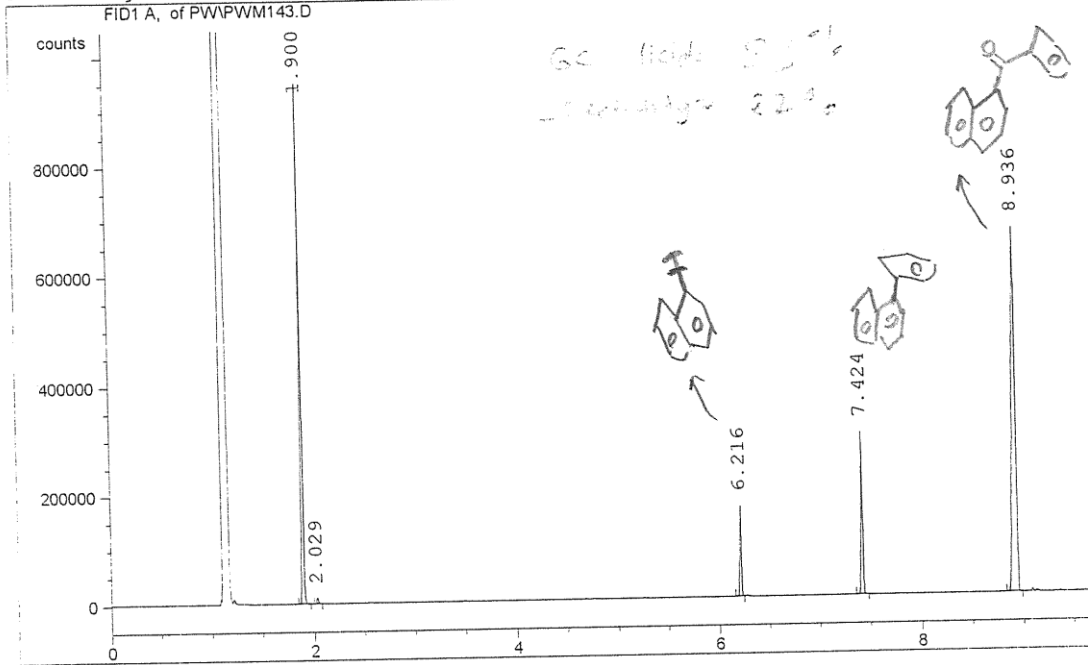
```

=====
Injection Date : 30-01-15 10:12:40      Seq. Line : -
Sample Name    :                          Vial : 1
Acq. Operator :                          Inj : -
                                           Inj Volume : Manually
    
```



```

Method      : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed : 30-01-15 10:11:24
    
```



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier : 1.000000
Dilution   : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.900	BB	0.015	937103.00000	947745.50000	29.8259
2	2.029	BB	0.014	10170.02637	10860.03906	0.3237
3	6.216	BV	0.018	189205.26562	166698.42188	6.0220
4	7.424	BB	0.017	360587.87500	298851.56250	11.4767
5	8.936	BB	0.032	1644848.50000	666216.43750	52.3518

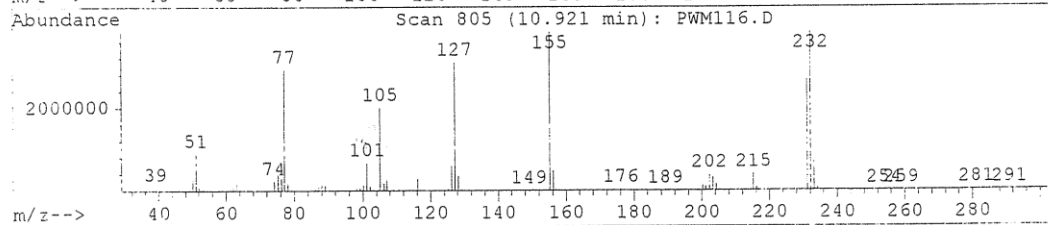
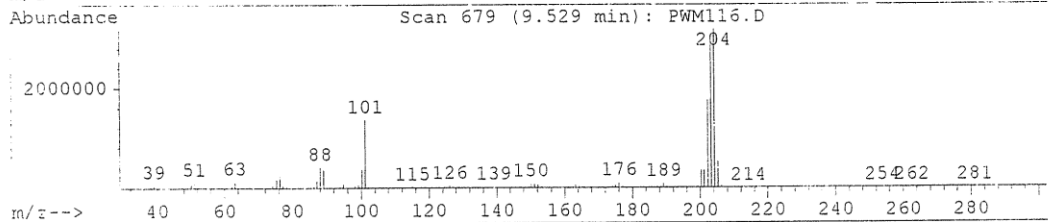
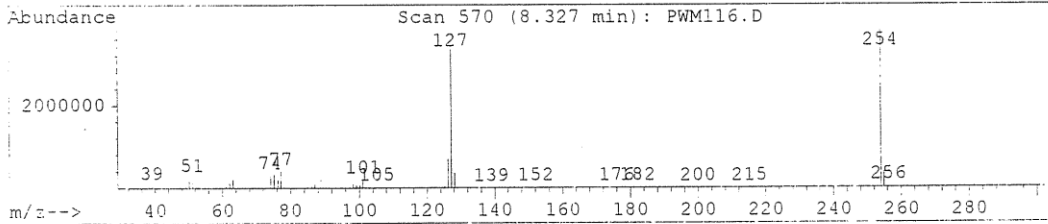
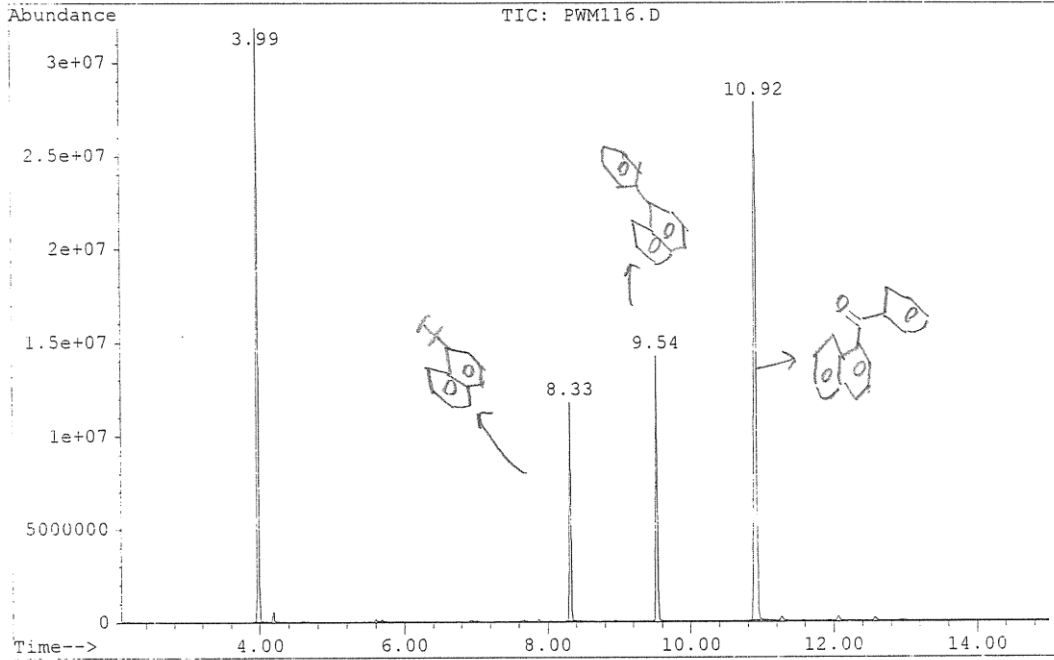
```

Totals :                3141914.75000 2090372.00000
    
```

\*\*\* End of Report \*\*\*

## EK-19: Şekil E.19. (10) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM116.D  
 Operator :  
 Acquired : 23 Jan 115 2:45 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM116  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



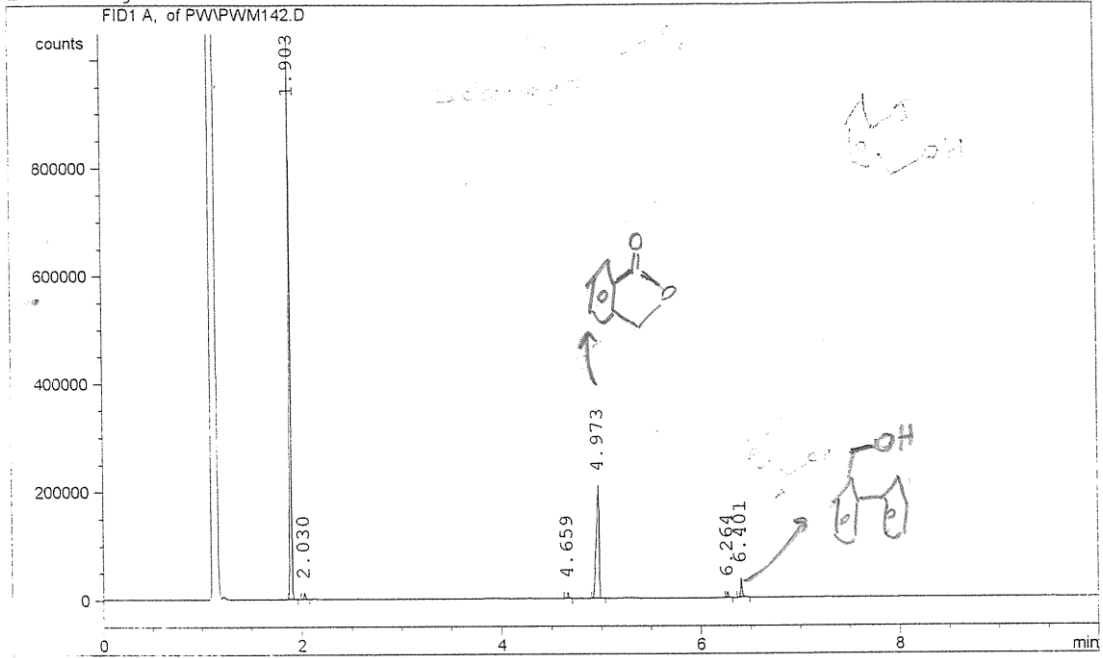
## EK-20: Şekil E.20. (11) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date   : 30-01-15 9:38:18           Seq. Line :   -
Sample Name     :                               Vial   :   1
Acq. Operator  :                               Inj    :   -
                                           Inj Volume: Manually
    
```

```

Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 30-01-15 9:34:45
    
```



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

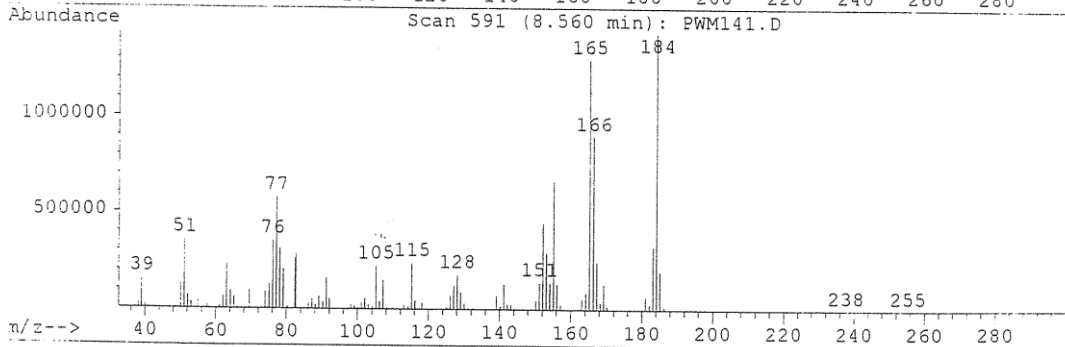
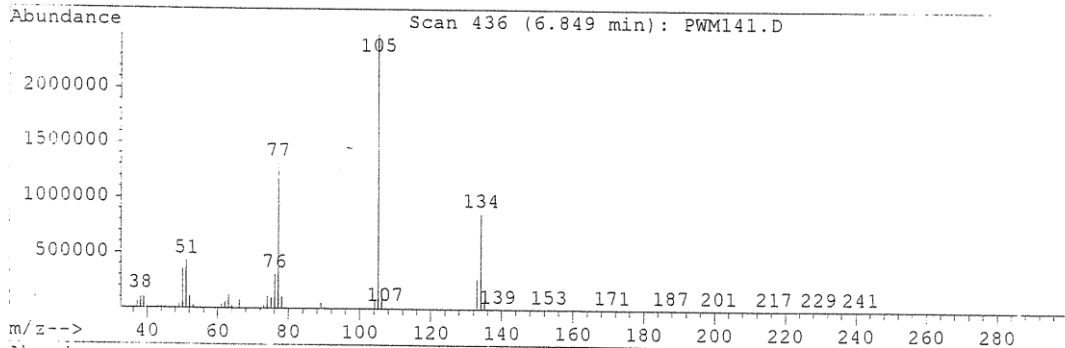
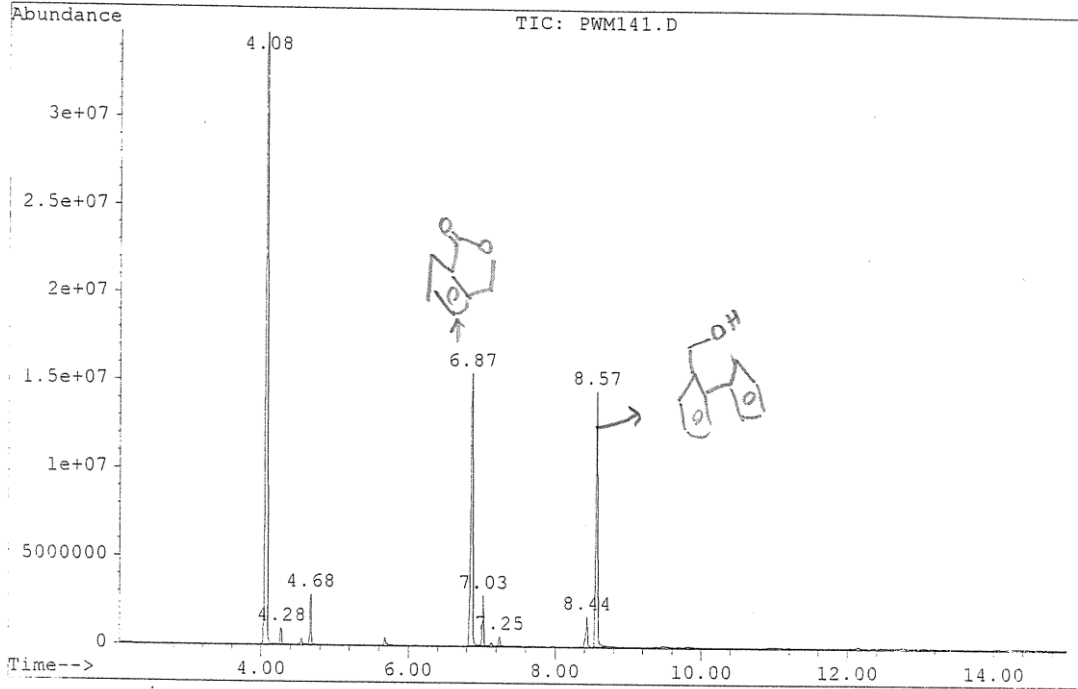
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.903	BB	0.016	1014157.56250	1041156.12500	67.5148
2	2.030	BB	0.013	10991.48145	12463.24609	0.7317
3	4.659	BB	0.014	10333.03027	11517.38965	0.6879
4	4.973	BB	0.026	414779.84375	208528.25000	27.6129
5	6.264	BB	0.015	11432.28516	12212.74609	0.7611
6	6.401	BB	0.017	40431.46875	37087.06250	2.6916

Totals : 1502125.62500 1322964.87500

\*\*\* End of Report \*\*\*

EK-21: Şekil E.21. (11) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM141.D  
 Operator :  
 Acquired : 30 Jan 115 11:29 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM141  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



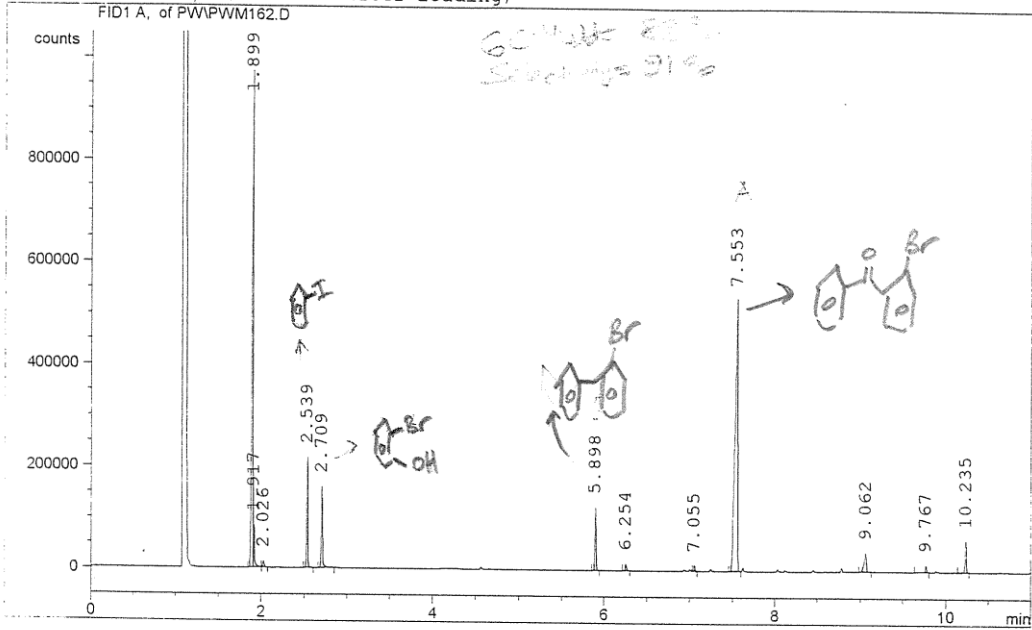
EK-22: Şekil E.22. (12) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date : 04-02-15 9:40:44          Seq. Line : -
Sample Name    :                          Vial : 1
Acq. Operator  :                          Inj : -
                                           Inj Volume : Manually

Acq. Method   : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 04-02-15 9:49:38
               (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed  : 04-02-15 9:52:22
               (modified after loading)
    
```

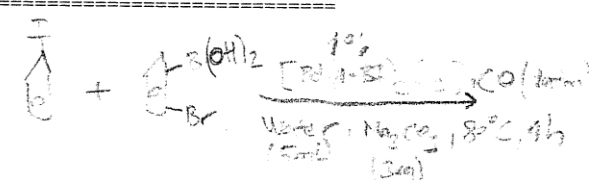
*Handwritten notes:*  
 600000  
 500000  
 400000  
 300000  
 200000  
 100000  
 0



Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier : 1.000000
Dilution   : 1.000000
    
```



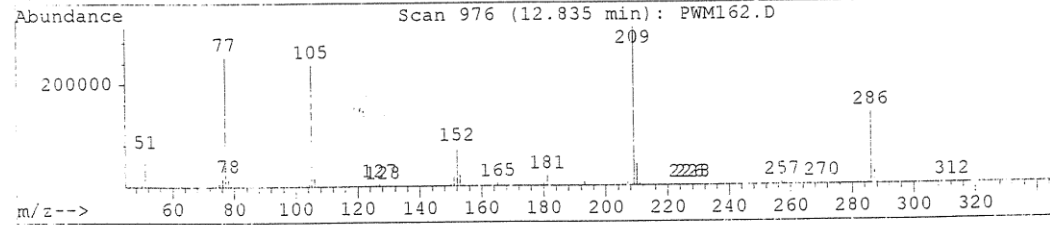
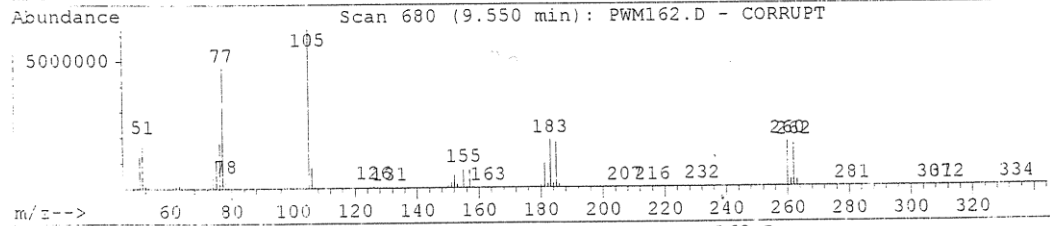
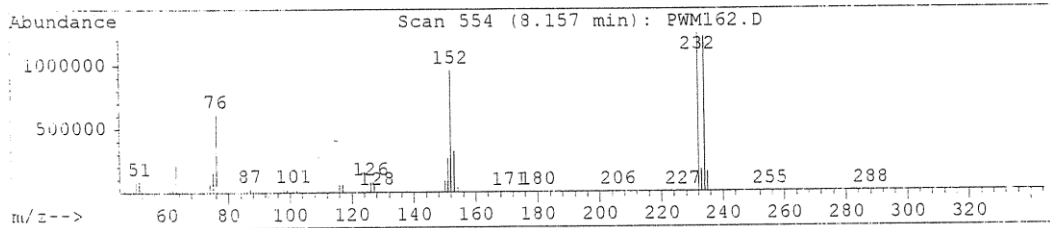
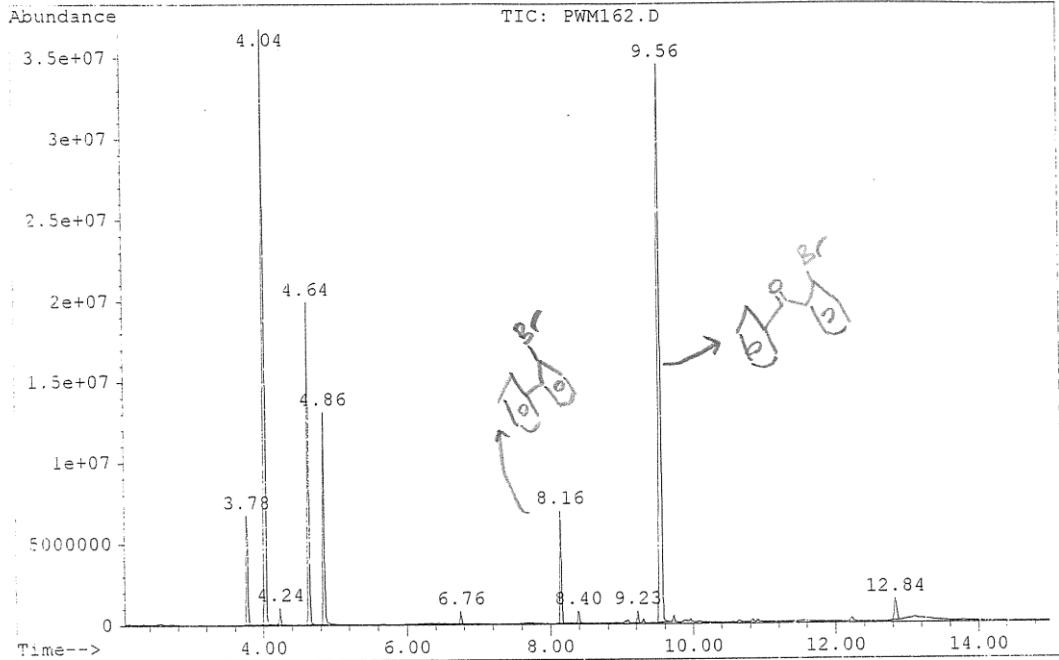
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.899	BV	0.018	1058957.00000	975898.81250	35.4679
2	1.917	VV	0.012	66154.31250	83820.39844	2.2157
3	2.026	VB	0.015	13019.92871	13004.62793	0.4361
4	2.539	BB	0.015	207143.17187	218266.17187	6.9379
5	2.709	BB	0.015	160615.15625	160882.04687	5.3795
6	5.898	BB	0.015	117149.07812	124785.10938	3.9237
7	6.254	BB	0.014	12437.82813	13405.41309	0.4166
8	7.055	VB	0.015	11434.99219	11782.89453	0.3830
9	7.553	BV	0.028	1180856.87500	531809.62500	39.5508
10	9.062	BB	0.026	72147.04687	37898.75000	2.4164
11	9.767	BB	0.018	15785.94141	12988.36035	0.5287
12	10.235	BB	0.018	69973.54687	61397.52734	2.3436



EK-23: Şekil E.23. (12) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM162.D  
 Operator :  
 Acquired : 4 Feb 115 8:48 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 162  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



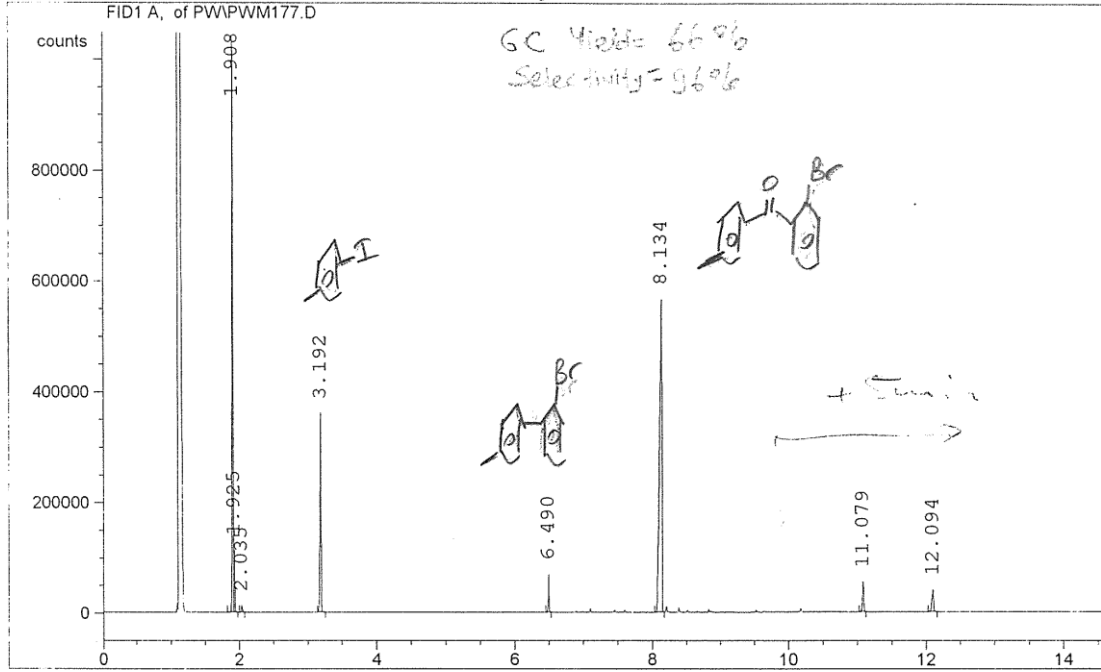
## EK-24: Şekil E.24. (13) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date   : 09-02-15 14:02:32           Seq. Line :   -
Sample Name     :                               Vial    :    1
Acq. Operator   :                               Inj     :   -
                                                    Inj Volume: Manually
    
```

```

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 09-02-15 14:01:33
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 09-02-15 14:18:36
                  (modified after loading)
    
```



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

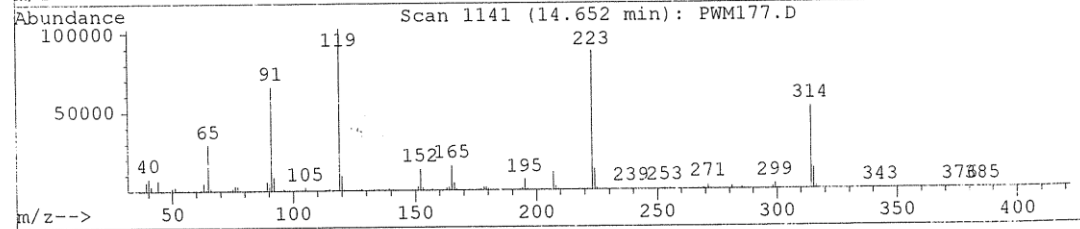
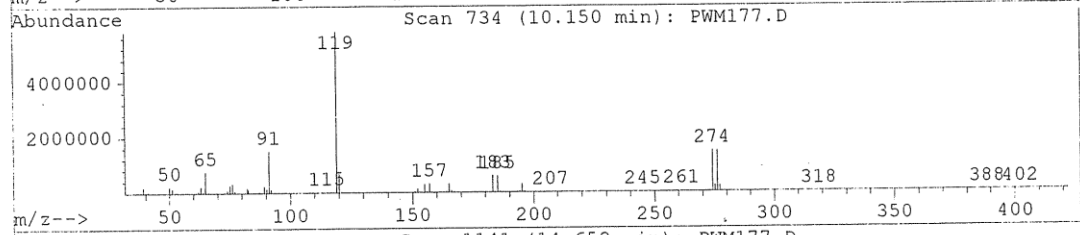
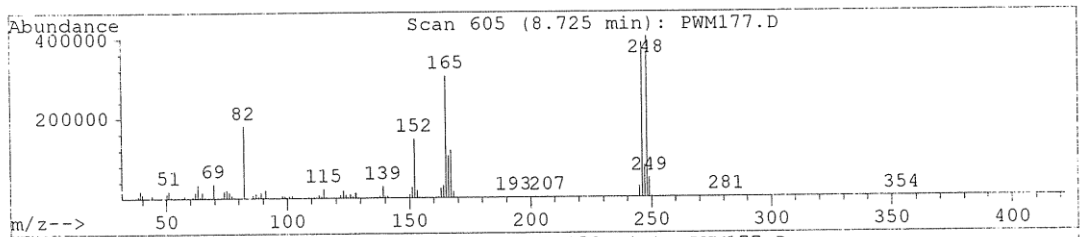
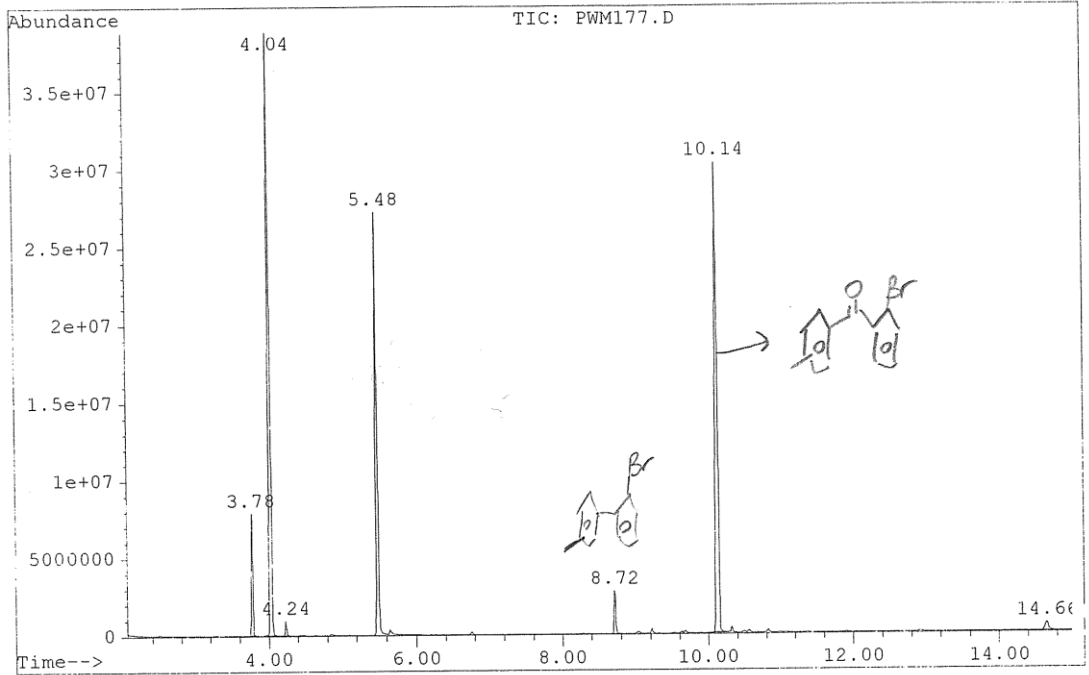
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.908	BV	0.017	1130208.50000	1041171.62500	34.6548
2	1.925	VB	9.55e-3	71330.07031	114116.10156	2.1871
3	2.035	BB	0.015	12184.64941	12983.83203	0.3736
4	3.192	BB	0.019	448704.46875	358933.15625	13.7583
5	6.490	BB	0.014	62676.40234	68722.91406	1.9218
6	8.134	BV	0.033	1400570.87500	565934.93750	42.9448
7	11.079	BB	0.018	67464.51563	54763.28125	2.0686
8	12.094	BB	0.026	68189.39063	40106.05859	2.0908

Totals : 3261328.75000 2256732.00000

EK-25: Şekil E.25. (13) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM177.D  
 Operator :  
 Acquired : 9 Feb 115 3:12 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 177  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1



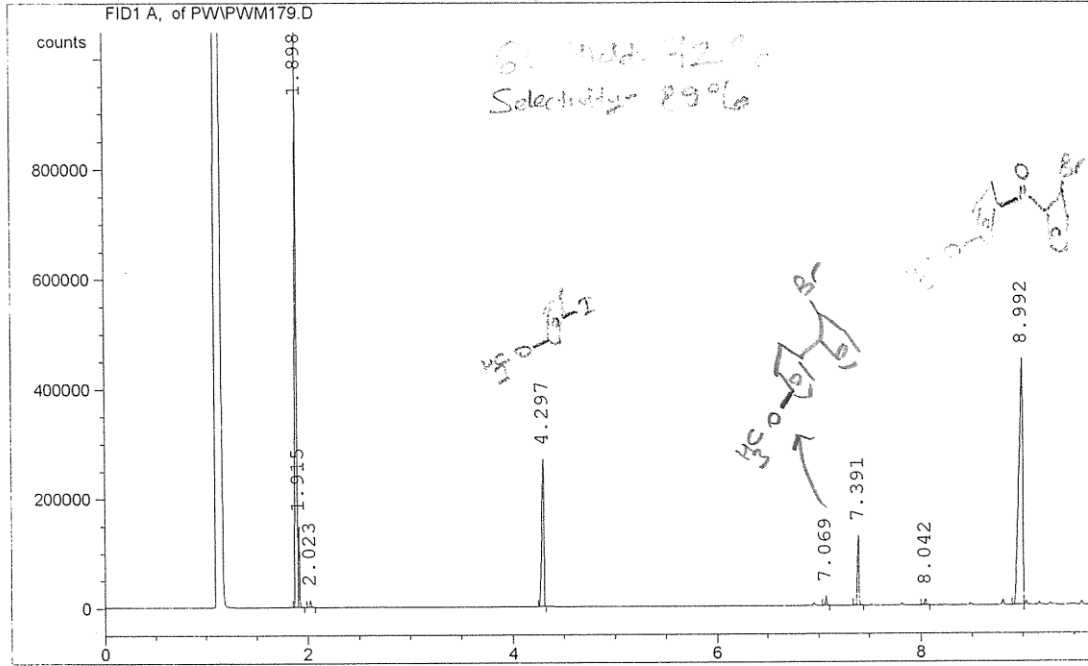
## EK-26: Şekil E.26. (14) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date   : 09-02-15 14:40:09           Seq. Line   :   -
Sample Name     :                               Vial       :    1
Acq. Operator   :                               Inj        :   -
                                                    Inj Volume  : Manually
    
```

```

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 09-02-15 14:18:36
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 09-02-15 14:53:49
                  (modified after loading)
    
```



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```

Signal 1: FID1 A,

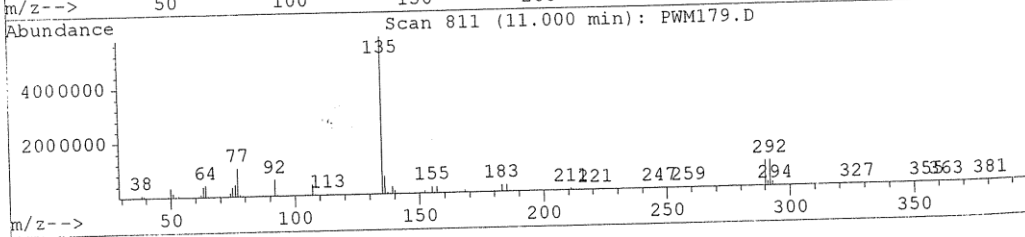
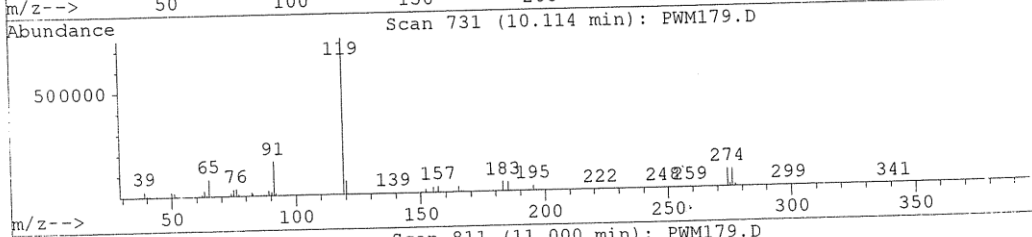
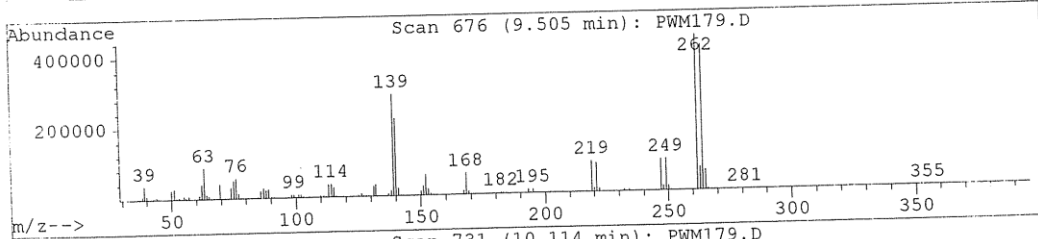
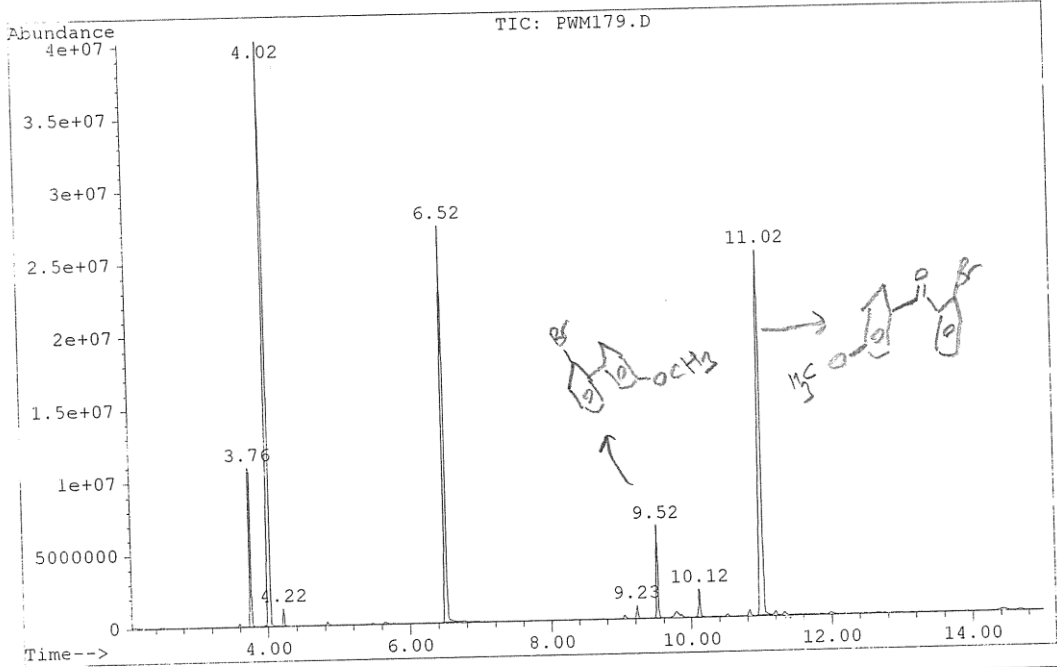
Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.898	VV	0.016	1166695.25000	1059266.75000	39.2295
2	1.915	VB	9.69e-3	95925.98438	149885.00000	3.2255
3	2.023	BB	0.014	12523.78711	13302.20996	0.4211
4	4.297	PV	0.020	377138.78125	269233.37500	12.6811
5	7.069	BB	0.014	16030.33789	17701.90430	0.5390
6	7.391	BB	0.017	135003.89063	128640.58594	4.5394
7	8.042	BB	0.016	11072.79199	11151.21484	0.3723
8	8.992	BV	0.034	1145377.25000	449696.90625	38.5127
9	10.975	BV	0.022	14260.49023	10405.74219	0.4795

Totals : 2974028.50000 2109283.75000

Handwritten notes and chemical structures:  
 - HO-C6H4-I + HO-C6H4-Br → HO-C6H4-CO-C6H4-Br  
 - 90%  
 - [C(=O)-C(=O)]  
 - (CO) (CO)  
 - water 80C  
 - the 1st day  
 - (30%)

EK-26: Şekil E.26. (14) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\NEW\FW179.D  
 Operator :  
 Acquired : 9 Feb 115 4:44 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM 179  
 Misc Info :  
 Vial Number: 2



## EK-27: Şekil E.27. (15) bileğininin GC spektrumu

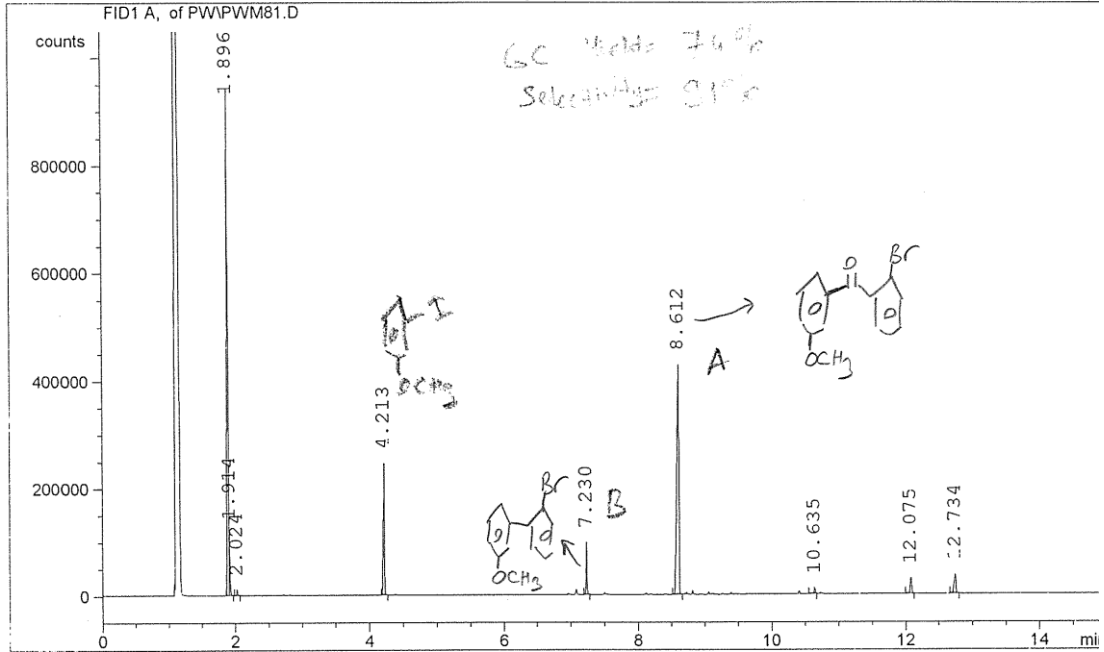
```

=====
Injection Date   : 10-02-15 8:39:46           Seq. Line   :   -
Sample Name     :                               Vial       :    1
Acq. Operator   :                               Inj        :   -
                                                    Inj Volume  : Manually
    
```

```

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 10-02-15 8:48:12
                  (modified after loading)
Analysis Method  : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed    : 10-02-15 8:56:30
                  (modified after loading)
    
```

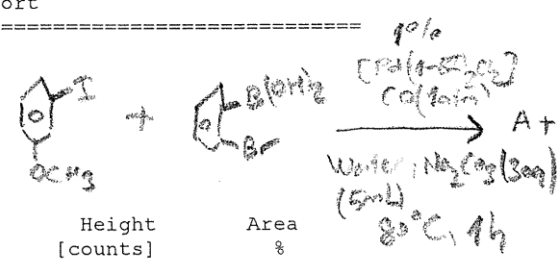
*Handwritten notes:*  
 100%  
 150



### Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier      : 1.000000
Dilution        : 1.000000
    
```



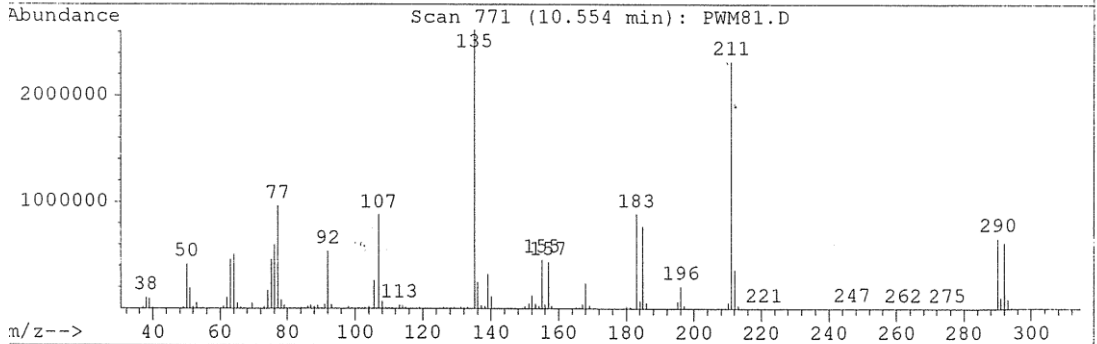
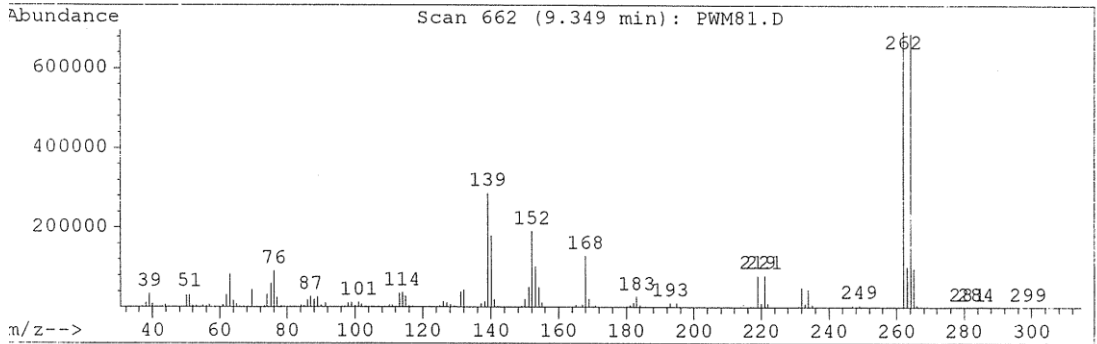
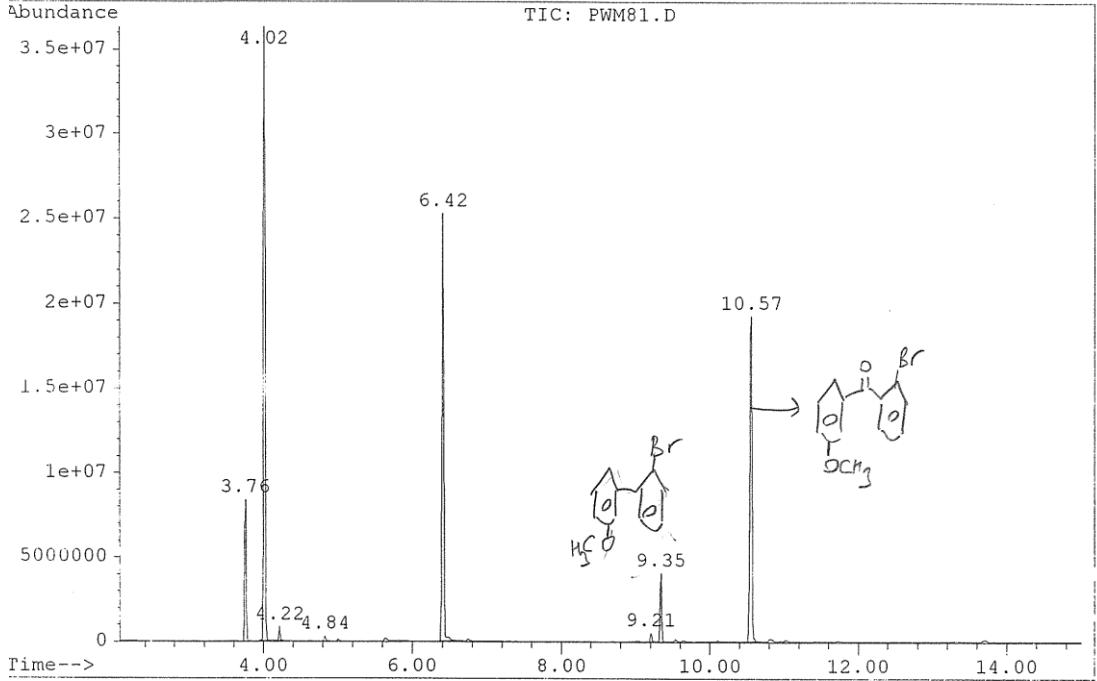
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.896	BV	0.018	1041042.25000	942101.37500	39.9915
2	1.914	VB	0.011	78374.71094	116393.28125	3.0108
3	2.024	BB	0.015	11109.84766	11167.99414	0.4268
4	4.213	BV	0.019	312440.21875	246227.53125	12.0024
5	7.230	BB	0.015	96355.80469	97972.21875	3.7015
6	8.612	BB	0.028	932919.12500	428064.59375	35.8380
7	10.635	BB	0.017	13428.75977	12217.51465	0.5159
8	12.075	BB	0.024	45688.83203	29602.98633	1.7551
9	12.734	BB	0.029	71796.31250	36445.12891	2.7580

Totals : 2603155.75000 1920192.62500

### EK-28: Şekil E.28. (15) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM81.D  
 Operator :  
 Acquired : 10 Feb 115 10:24 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM81  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1

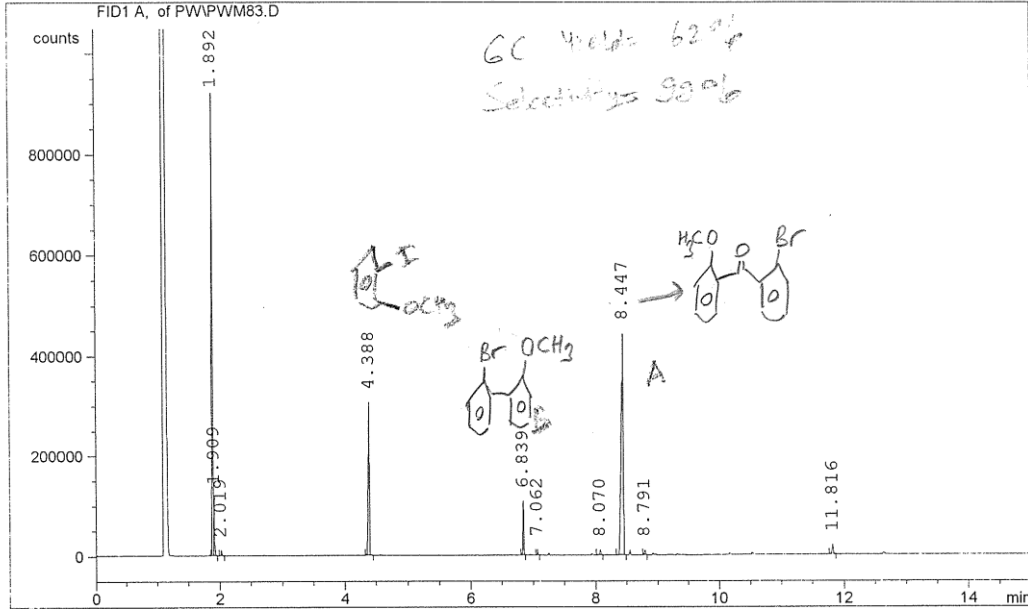


EK-29: Şekil E.29. (16) bileğininin GC spektrumu

```

=====
Injection Date : 10-02-15 9:17:41      Seq. Line : -
Sample Name    :                        Vial : 1
Acq. Operator :                        Inj : -
                                           Inj Volume : Manually

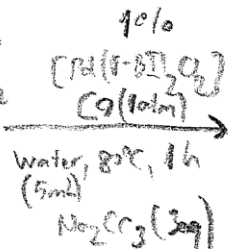
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\M1.M
Last changed   : 10-02-15 8:56:30
                (modified after loading)
    
```



Area Percent Report

```

Sorted by Signal
Multiplier   : 1.000000
Dilution     : 1.000000
    
```



Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.892	VV	0.018	1000846.56250	920594.75000	36.7323
2	1.909	VB	0.010	78762.70313	116204.71094	2.8907
3	2.019	BB	0.015	10760.87988	10999.34375	0.3949
4	4.388	BB	0.020	447255.18750	305318.50000	16.4148
5	6.839	BB	0.014	101319.39062	107144.78906	3.7185
6	7.062	BB	0.014	10432.91016	11684.95605	0.3829
7	8.070	BB	0.019	12752.99219	10200.96191	0.4681
8	8.447	BB	0.030	1021878.81250	442877.62500	37.5042
9	8.791	BB	0.019	12147.08594	9091.13086	0.4458
10	11.816	BB	0.023	28545.80469	19275.88281	1.0477

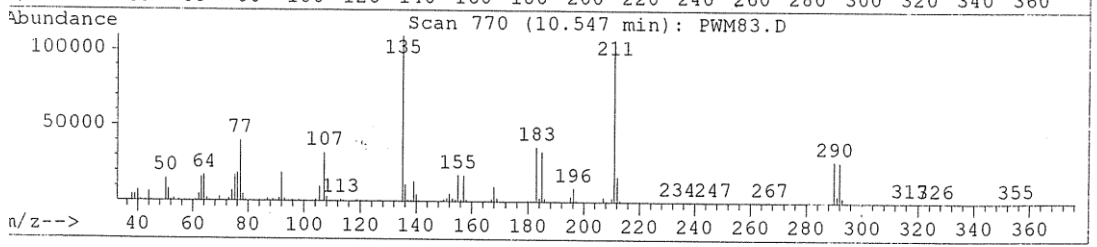
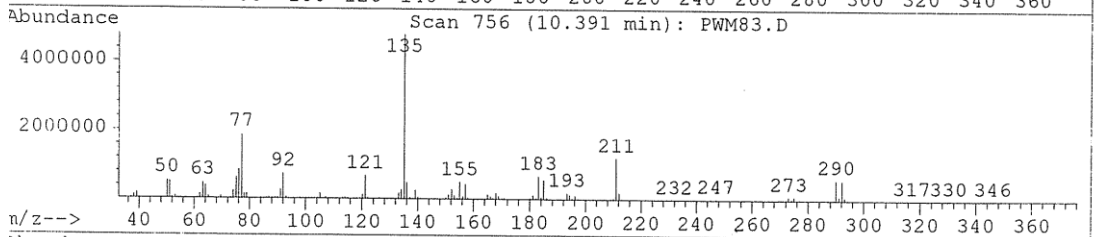
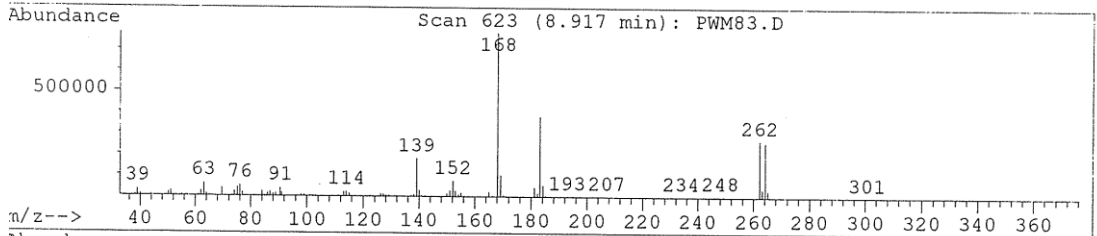
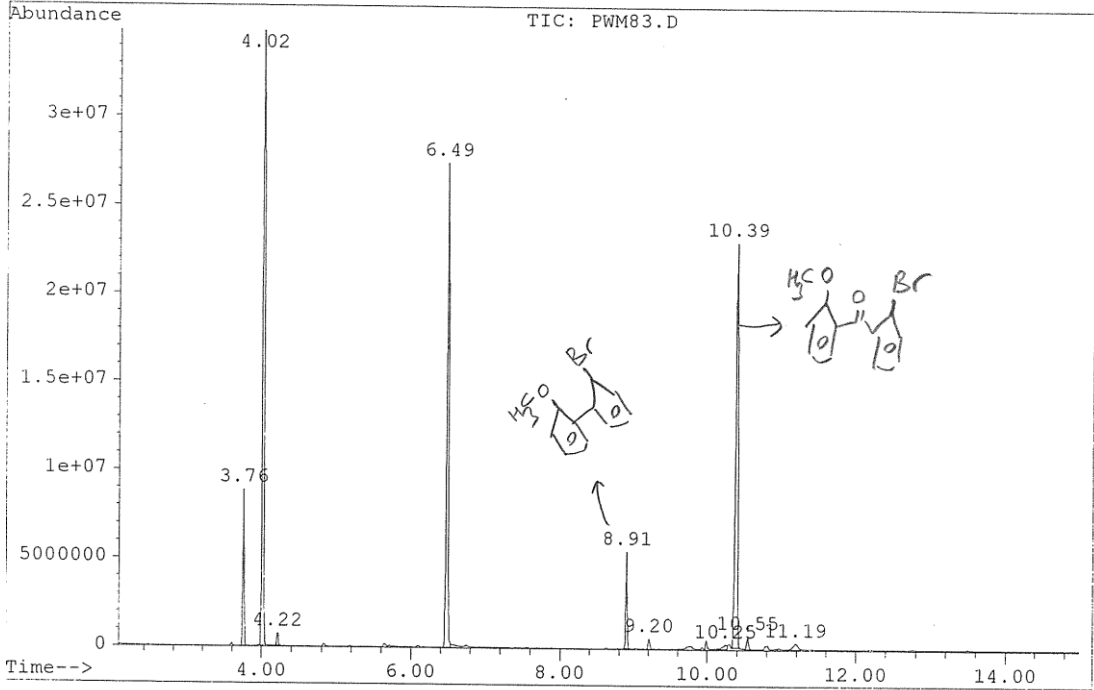
Totals : 2724702.25000 1953392.62500

\*\*\* End of Report \*\*\*



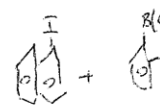
### EK-30: Şekil E.30. (16) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM83.D  
 Operator :  
 Acquired : 10 Feb 115 10:44 am using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM83  
 Misc Info :  
 Vial Number: 2

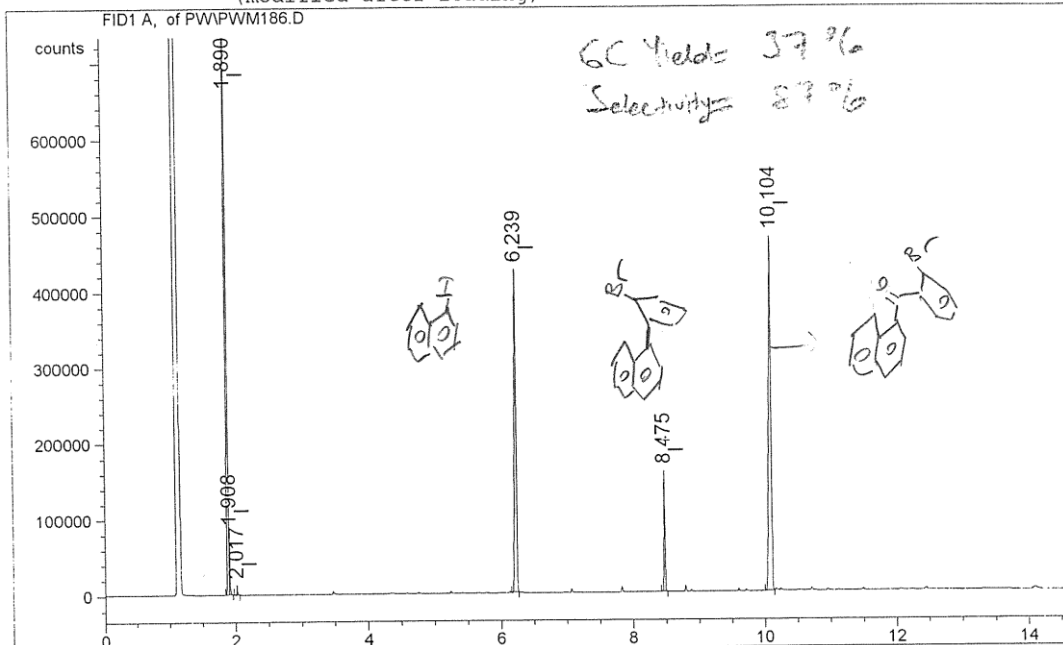


### EK-31: Şekil E.31. (17) bileğininin GC spektrumu

=====  
 Injection Date : 10-02-15 16:22:11      Seq. Line : -  
 Sample Name :                                  Vial : 1  
 Acq. Operator :                                Inj : -  
     Inj Volume : Manually



Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\M-1.M  
 Last changed : 10-02-15 16:01:13  
 (modified after loading)



=====  
 Area Percent Report  
 =====

Sorted by Signal  
 Multiplier : 1.000000  
 Dilution : 1.000000

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RT [min]	Type	Width [min]	Area counts*s	Height [counts]	Area %
1	1.890	BV	0.015	1039416.12500	1032365.43750	31.7507
2	1.908	VB	9.29e-3	50944.99609	83102.83594	1.5562
3	2.017	BB	0.013	11215.62012	12760.36328	0.3426
4	6.239	BV	0.023	762653.12500	426814.00000	23.2965
5	8.475	BB	0.017	176338.70313	158836.50000	5.3866
6	10.104	BV	0.035	1233112.50000	467435.34375	37.6675

Totals :    3273681.00000 2181314.50000  
 =====

### EK-32: Şekil E.32. (17) bileğininin MS spektrumu

File : C:\HPCHEM\3\DATA\PW\PWM186.D  
 Operator :  
 Acquired : 10 Feb 115 6:12 pm using AcqMethod STD-M  
 Instrument : GC-MS  
 Sample Name: PWM186  
 Misc Info :  
 Vial Number: 1

