

Ercan ÇİFÇİ

**PN TİPİ FOSFİN LİGANDLARI VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
HECK VE SUZUKİ REAKSİYONLARINDA KATALİTİK UYGULAMALARI**

2013

**T.C.
OSMANİYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PN TİPİ FOSFİN LİGANDLARI VE Pd(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, HECK VE SUZUKİ
REAKSİYONLARINDA KATALİTİK
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ercan ÇİFÇİ

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANİYE
EYLÜL-2013**



**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PN TİPİ FOSFİN LİGANDLARI VE Pd(II)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, HECK VE SUZUKİ
REAKSİYONLARINDA KATALİTİK UYGULAMALARI**

Ercan ÇİFÇİ

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
EYLÜL-2013**

Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı 11YLKMY007 no'lu öğrencisi Ercan ÇİFÇİ tarafından Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ danışmanlığında hazırlanan “PN Tipi Fosfin Ligandları ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi, Heck ve Suzuki Reaksiyonlarında Katalitik Uygulamaları” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR (Başkan)

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Serhan URUŞ (Üye)

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

Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Enstitü Müdürü

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.

Ercan ÇİFÇİ

Üniversitesi : **Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi**
Enstitüsü : **Fen Bilimleri Enstitüsü**
Anabilim Dalı : **Kimya**
Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ**
Tez Türü : **Yüksek Lisans**
Tarihi : **Eylül – 2013**

Ercan ÇİFÇİ

**PN TİPİ FOSFİN LİGANDLARI VE Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
HECK VE SUZUKİ REAKSİYONLARINDA KATALİTİK
UYGULAMALARI**

ÖZET

Bu tez çalışmasında 2-difenilfosfinobenzaldehitten başlayarak P ve N donör atomları içeren fosfin türevi 4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol ve 4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol) ligandları ve bu ligandların Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹³C, ¹H, ³¹P NMR ve elementel analiz cihazları ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin Heck reaksiyonundaki katalitik etkinlikleri brombenzen ve stirenin reaksiyonu ile Suzuki reaksiyonunda ise brombenzen ve fenil boronik asitin reaksiyonuyla test edilmiştir. Reaksiyonlar inert gaz atmosferinde (N₂) farklı bazlar (NEt₃, Na₂CO₃, NaOAc ve K₂CO₃) ve çözücülerde (toluen, N-metilpirolidon, dioksan ve dimetilformamit) gerçekleştirilmiştir. GC analizlerine göre elde edilen sonuçlar incelendiğinde dönüşümler hem Heck hem de Suzuki reaksiyonlarında yüksek çıkmış olup sentezlenen iminofosfin-Pd(II) komplekslerin etkili birer katalizör olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfin, PN Ligandları, Heck Reaksiyonu, Suzuki Reaksiyonu

University : **Osmaniye Korkut Ata University**
Institute : **Institute of Natural and Applied Sciences**
Science Programme : **Chemistry**
Supervisor : **Assist. Prof. Dr. Mustafa KELEŞ**
Degree Awarded : **M.Sc.**
Date : **September – 2013**

Ercan ÇİFÇİ

**THE SYNTHESIS OF PN TYPE PHOSPHINE LIGANDS AND THEIR Pd(II)
COMPLEXES, INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITIES IN HECK
AND SUZUKI REACTIONS**

ABSTRACT

In this thesis, derivative 4-(2-(2-(diphenylphosphino)benzylideneamino)ethyl)phenol and 4-(2-(diphenylphosphino)benzylideneamino)-3-methylphenol) ligands and their Pd(II) complexes with P and N donor atoms were synthesized starting with 2-diphenylphosphino benzaldehyde. The structures of all the synthesized compounds were illuminated with FT-IR, ¹³C, ¹H, ³¹P NMR and elemental analyzers. The catalytic activities of complexes were tested for the Heck reaction and Suzuki reaction. The reactions were performed under on inert gas atmosphere (N₂) using different bases (NEt₃, Na₂CO₃, NaOAc and K₂CO₃) and organic solvents (toluene, N-methylpyrrolidone, dioxane and dimethylformamide). According to the GC analysis the results show that in both Heck and Suzuki reactions high conversion is achieved and that each one of the synthesized iminophosphine-Pd(II) complexes are good catalysts.

Keywords: Phosphine, PN Ligands, Heck Reaction, Suzuki Reaction

Çok kıymetli aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin boyunca tecrübelerini, her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar deneylerimde bana her türlü yardımcı ve desteği sağlayan Arş. Gör. Mustafa Kemal YILMAZ'a, Arş. Gör. İdris KARAKAYA'ya ve burada adını yazamadığım bölüm hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bölümde 2 yıl boyunca geçirdiğim sürenin güzel bir atmosferde geçmesini sağlayan yüksek lisans ve lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitiminin süresince beni motive eden, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen başta kardeşim Hatice ÇİFÇİ olmak üzere aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 112T747 no'lu TÜBİTAK projesinin bir kısmını oluşturmaktadır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfinler ve PN Yapısındaki Ligandlar	1
1.2. Katalizör.....	5
1.3. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları.....	6
1.4. Paladyum Katalizörlüğünde Çapraz Kenetlenmelerde Uygulama	6
1.5. Heck Reaksiyonu ve Mekanizması	9
1.6. Suzuki Reaksiyonu ve Mekanizması.....	11
1.7. Katalizörün Hazırlanması ve Reaksiyon Koşulları	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. Kullanılan Cihazlar	28
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
3.3. Ligandlar ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi.....	29
3.3.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit Sentezi	29
3.3.2. 4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol (1) Sentezi	30
3.3.3. 4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol (2) Sentezi.....	31
3.3.4. [Paladyum(4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol)klorür] (1a) Kompleksinin Sentezi	32
3.3.5. [Paladyum(4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol)klorür] (2a) Kompleksinin Sentezi	33
3.4. Katalitik Reaksiyonlar	34
3.4.1. Heck Reaksiyonu	34
3.4.2. Suzuki Reaksiyonu	34

4.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR	36
4.1.	Bileşiklerin Karakterizasyonu	36
4.2.	PN Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin FT-IR Değerlendirilmesi.....	36
4.3.	¹³ C, ¹ H, ve ³¹ P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	36
4.3.1.	Bileşiklerin ¹ H NMR Değerlendirilmesi.....	36
4.3.2.	Bileşiklerin ¹³ C NMR Değerlendirilmesi	37
4.3.3.	Bileşiklerin ³¹ P NMR Değerlendirilmesi	37
4.4.	Komplekslerin Katalitik Uygulamaları	38
4.4.1.	Heck Reaksiyonu	38
4.4.2.	Suzuki Reaksiyonu	44
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
	KAYNAKLAR	51
	ÖZGEÇMİŞ.....	59
	EKLER.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit ve aminlerle oluşturulmuş PN tipi ligandlar	4
Çizelge 2.1. Kompleks 1 ile ligandın in sitü olarak etkinliğini kıyaslanması.....	16
Çizelge 2.2. PNO ile Pt(II) ve Pd(II) komplekslerinin antimikrobiyal test sonuçları.....	17
Çizelge 2.3. 4-bromoasetofenon ve olefinin reaksiyonunda katalizör 1 'in etkisi.....	18
Çizelge 2.4. Farklı halojenürlere katalizörün etkisi	19
Çizelge 2.5. Arilhalojenür ile piperidin eşleşme reaksiyonları	20
Çizelge 2.6. İminofosfin paladyum diklorür ve paladyum klorometilin hazırlanması	20
Çizelge 2.7. Suzuki reaksiyonunda 2d katalizörü ile optimum koşullarını belirlenmesi.....	21
Çizelge 2.8. 2d katalizörü ile arilbromür ve fenil boronik asit arasındaki dönüşleri belirlenmesi	22
Çizelge 2.9. İminofosfin kompleksinin optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi.....	24
Çizelge 2.10. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarına in sitü olarak ligandın etkisi.....	24
Çizelge 2.11. Arilhalojenürler ile fenilboronik asitler arasında Suzuki reaksiyonları.....	25
Çizelge 2.12. 2-klorotoluen ve PhBF ₃ K reaksiyonunun optimum koşullarının belirlenmesi.....	26
Çizelge 2.13. Arilklorür ile arilBF ₃ K'ün Suzuki eşleşme reaksiyonu	27
Çizelge 3.1. 1 bileşiğinin analiz verileri.....	30
Çizelge 3.2. 2 bileşiğinin analiz verileri.....	31
Çizelge 3.3. 1a kompleksinin analiz verileri.....	32
Çizelge 3.4. 2a kompleksinin analiz verileri.....	33
Çizelge 4.1. Ligand ve komplekslerine ait ³¹ P NMR değerleri.....	38
Çizelge 4.2. Heck reaksiyonu optimum test sonuçları	39
Çizelge 4.3. Arilbromürlerin kloro ve bromo olefinlerin reaksiyon sonuçları	41

Çizelge 4.4. Arilbromür ve stiren türevlerinin reaksiyon sonuçları.....	42
Çizelge 4.5. 2-bromo-6-metoksi naftalen ve stiren reaksiyon sonuçları.....	43
Çizelge 4.6. Brombenzen ve fenilboronik asit arasındaki reaksiyonun optimum koşulları	45
Çizelge 4.7. Arilbromür ile 2-naftalen boronik asitin reaksiyon sonuçları.....	46
Çizelge 4.8. Arilbromür ile 4-bifenil boronik asitin reaksiyon sonuçları	47
Çizelge 4.9. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile aril boronik asitin reaksiyonu sonuçları.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı fosfin ligandlarının yapıları	1
Şekil 1.2. Asidik ortamda iminofosfin sentezi	2
Şekil 1.3. Amin ile aldehitin oda koşullarındaki reaksiyonu	3
Şekil 1.4. Negishi kenetlenmesi ile bir Pumiliotoxin sentezi.....	7
Şekil 1.5. Verimli bir Suzuki kenetlenmesi ile bir (+)-dynemicin sentezi.....	8
Şekil 1.6. İlaç endüstrisinde Prosulfuron® sentezi	8
Şekil 1.7. Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları.....	9
Şekil 1.8. Heck reaksiyon mekanizması	10
Şekil 1.9. Suzuki reaksiyon mekanizması.....	11
Şekil 2.1. 2-(2-(difenilfosfino)benzilamino)fenol sentezi.....	13
Şekil 2.2. PNO yapısında kompleks sentezi	14
Şekil 2.3. Pd(II)-iminofosfin sentezi.....	15
Şekil 2.4. PN yapısında kompleks sentezi	15
Şekil 2.5. PN yapısındaki katalizörün Suzuki reaksiyonunda etkinliğinin incelenmesi	16
Şekil 2.6. PNO yapısında üç dişli ligand ve metal kompleksinin sentezi.....	17
Şekil 2.7. PN-Pd(II) kompleksinin kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.8. 3-iminofosfin Pd katalizörü	19
Şekil 2.9. Suzuki–Miyaura reaksiyonunda kullanılan Pd-iminofosfin kompleksleri.....	23
Şekil 3.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit sentezi	29
Şekil 3.2. 1 Ligandının Sentezi	30
Şekil 3.3. 2 Ligandının Sentezi	31
Şekil 3.4. 1a kompleksinin sentezi.....	32
Şekil 3.5. 2a Kompleksinin Sentezi	33
Şekil 3.6. Heck C-C eşleşme reaksiyonu	34
Şekil 3.7. Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu.....	34
Şekil 4.1. Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu.....	38
Şekil 4.2. Arilbromürlerin kloro ve bromo olefinler ile Heck reaksiyonu.....	40

Şekil 4.3. Arilbromür ve stiren türevleri ile Heck reaksiyonu	42
Şekil 4.4. 2-bromo-6-metoksi naftalen ve stiren ile Heck reaksiyonu.....	43
Şekil 4.5. Brombenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu.....	44
Şekil 4.6. Arilbromür ile 2-naftalen boronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu.....	46
Şekil 4.7. Arilbromür ile 4-bifenil boronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu	47

SİMGELER ve KISALTMALAR

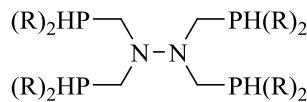
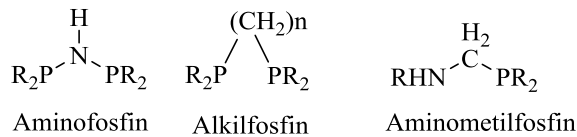
CDCl ₃	: Dötero kloroform
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: N,N-dimetilformamid
NMP	: N-metilpirolidon
CH ₂ Cl ₂	: Diklormetan
MeOH	: Metanol
EtOH	: Etanol
NEt ₃	: Trietilamin
GC	: Gaz kromatografisi
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
R	: Alkil
M _A	: Mol ağırlığı
M	: Metal
¹ H NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C NMR	: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
³¹ P NMR	: Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
mmol	: Milimol
g	: Gram
mg	: Miligram
ppm	: Milyonda bir birim
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
s.	: Saat
dk.	: Dakika
mL	: Mililitre
°C	: Santigrat derece
Δ	: Isı
δ	: Kimyasal kayma

1. GİRİŞ

Geçiş metal kompleksleri, sentezi uzun ve zor olan organik bileşiklerin elde edilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Özellikle endüstriyel açıdan önemli olan polimer kimyası, ilaç endüstrisi, gıda katkı maddeleri ve kozmetik gibi alanlarda sıkça reaksiyonu hızlandırmak ve yüksek verimle elde etmek için kullanılmaktadır [1-8].

1.1. Fosfinler ve PN Yapısındaki Ligandlar

İlaç ve kozmetik endüstrisinde, plastik sanayinde ve daha birçok katalizör kullanılan endüstrilerde en çok başvurulan ligandlardan biride fosfindir. Fosfinlerin genel formülleri PR_3 olup $R =$ alkil, aril veya hidrojenidir (PH_3 , (fosfin), PMe_3 (trimetilfosfin), PPh_3 (trifenilfosfin)), fosfitlerin genel formülleri ise $P(OR)_3$ olup her iki yapıda olduğu gibi fosfor üzerindeki bir çift eşleşmemiş elektron (dönor elektronlar) ile geçiş metaline koordine olmaktadır. Bir geçiş metaline bir fosfin ligandının bağlanabilme yeteneği genellikle onun sterik ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Sterik ve elektronik özellikleri değiştirilerek bir fosfin ligandının geçiş metalleri ile oluşturacağı komplekslerinin, katalitik reaksiyonlardaki aktivitesi ve seçiciliği arttırılabilir. Bu kompleksler tek dişli ligandlara göre daha kararlı kompleksler olup belirli bir ürünün katalizlenmesi açısından stereospesifik katalizörlerdir. Şekil 1.1’de ise birden fazla sayıda fosfor içeren çok dişli ligand örnekleri görülmektedir [9].

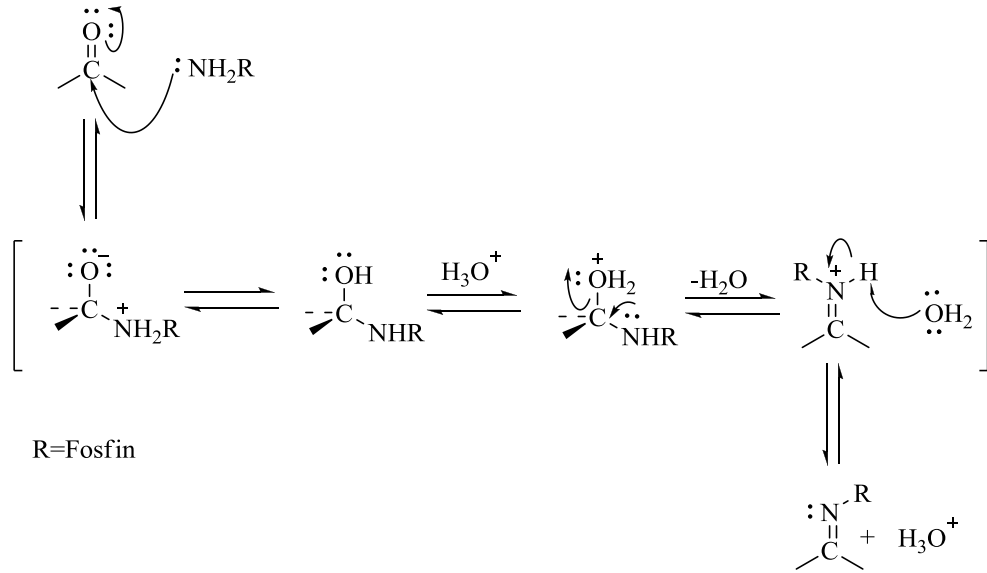


1,1,2,2-tetrakis((dialkilfosfino)metil)hidrazin

$R = -CH_3, -Ph,$

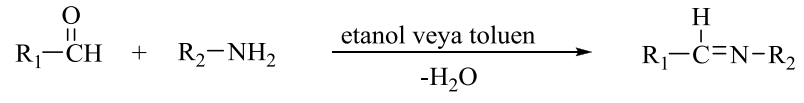
Şekil 1.1. Bazı fosfin ligandlarının yapıları

Sentezi hedeflenen ürünlerin istenilen miktarlarda düşük katalizör miktarı kullanılarak elde edilmesinde özellikle fosfin içeren ligandların farklı türevlerinin tasarlanması çalışmaları günden güne artmaktadır. Bunlara örnek olarak PN, PNO, NPN, PO yapısındaki ligandlar verilebilir [10-13]. PN ligandlarının sentezinin hem kolay hem de ucuz olması araştırmacıların ilgisini arttırmaktadır. İlk PN yapısındaki ligandlar (iminofosfin) 1978 yılında 2-difenilfosfinobenzaldehit ile alkil ve aminlerin kondenzasyonu sonucu sentezlenen iminofosfin bileşikleridir. İminofosfinler değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Yöntemlerden birisi, aldehit ve uygun primer aminin $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1/3) ortamındaki reaksiyonu sonucu elde edilmesidir. [14]. Bazı iminofosfin ligandlarının sentezinde ise ortam asitlendirilerek düşük olan reaksiyon verimi artırılabilir (Şekil 1.2) [15].



Şekil 1.2. Asidik ortamda iminofosfin sentezi

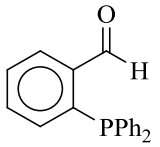
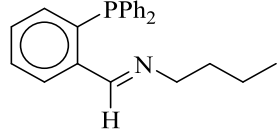
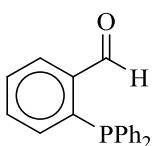
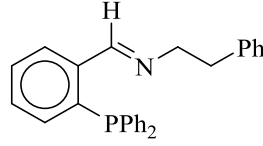
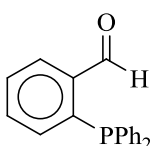
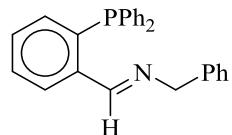
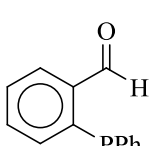
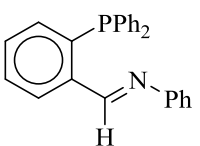
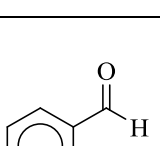
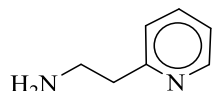
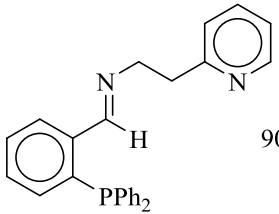
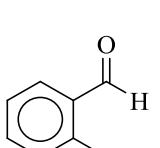
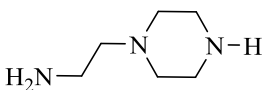
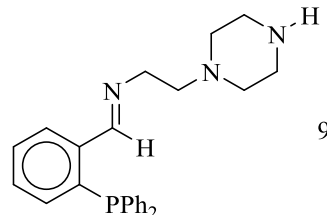
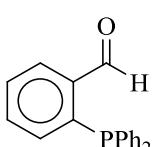
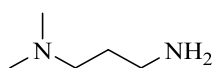
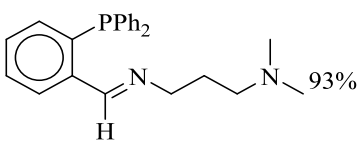
Diğer bir yöntem ise etil alkol veya metil alkolde çözünmüş amin ve aldehitin oda koşullarında reaksiyonu sonucu iminofosfinler elde edilmesidir (Şekil 1.3). Ayrıca çözücü olarak toluenin kullanıldığı reaksiyonlar da literatürde oldukça fazladır. Reaksiyonun ürünler yönüne doğru ilerlemesi için susuz toluen kullanılmaktadır [16].



Şekil 1.3. Amin ile aldehitin oda koşullarındaki reaksiyonu

2-difenilfosfinobenzaldehit ve farklı aminlerle oluşturulmuş iminofosfinlere örnek Çizelge 1.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit ve aminlerle oluşturulmuş PN tipi ligandlar

	Aldehit	Amin	P-N Ligandı
1		$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	 95%
2		$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Ph}$	 92%
3		$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ph}$	 94%
4		$\text{H}_2\text{N}-\text{Ph}$	 91%
5			 90%
6			 90%
7			 93%

1.2. Katalizör

Bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek hızını arttıran ve reaksiyon sonrasında kimyasal veya fiziksel yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere katalizör denir. Katalizörün reaksiyon üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Kataliz olayı aynı veya farklı fazda gerçekleşebilir. Katalizör ve substratlar aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve substratlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz).

1803 yılında Palas tarafından keşfedilen paladyum metali, önceleri metal kaplama ve değerli ziynet eşyalarında kullanılıyordu. 1959 yılında endüstri alanında Wacker prosesinin icadıyla modern paladyum kimyasına geçilmiş oldu. Alkenlerin $CuCl_2$ yerine $PdCl_2$ ile aldehitlere yükseltgenebilirliğinin keşfiyle bu metale olan ilgiyi katalizör olarak daha fazla artırmıştır [17].

Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre daha iyi kararlılık ve etkinlik göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi açısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen paladyum kompleksleri, toksit olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı hassasiyetleri azdır [18]. Organik kimyada karbon-karbon bağ oluşumunu gerektiren reaksiyonlar kuşkusuz oldukça önemlidir. Bu bağ oluşumu, basit yapılardan çok daha kompleks molekül yapılarına geçişte kilit rol oynamaktadır. Karbon-karbon bağ oluşumu yoluyla olan reaksiyonlarda kullanılan birkaç metalden biri de paladyumdur. Paladyum içeren organik reaksiyonlar, $Pd(II)$ tuzları ile oksidatif reaksiyon ve $Pd(0)$ kompleksleri ile katalitik reaksiyonlar olarak iki kısımda incelenebilir. $Pd(II)$ bileşikleri genellikle yükseltgeyici olarak, bazı reaksiyonlarda ise katalizör olarak görev alırlar. Paladyum kompleksleri ise her zaman katalizör olarak kullanılmaktadır [19,20].

1.3. Paladyum Katalizli Çapraz Kenetlenme Reaksiyonları

2010 Nobel Kimya ödülü, karbon-karbon bağlarının paladyum katalizörlüğünde çapraz kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonları yöntemlerinin geliştirilmesi ile ilgilidir. Karbon-karbon bağ oluşumunun önemi, daha önce bu alanda Nobel Kimya Ödülü verilmiş olması gerçeğiyle yansıtılır: Grignard reaksiyonu (1912), Diels-Alder reaksiyonu (1950), Wittig reaksiyonu (1979) ve olefin metatezi (2005) [21].

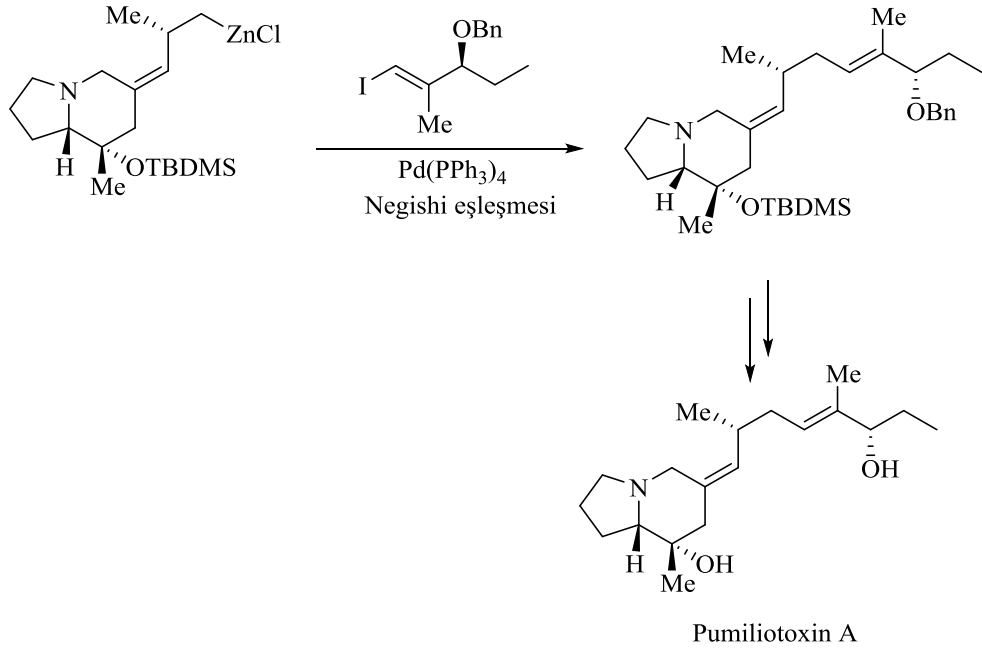
20. yüzyılın ikinci yarısında, geçiş metalleri, organik kimya alanında önemli bir rol oynamaya başlamış ve bu durum organik moleküller oluşturmak için geçiş metal katalizörlüğünde reaksiyonların gelişmesine yol açmıştır. Geçiş metallerinin, çeşitli organik bileşikler etkinleştirmek ve bu yolla yeni bağların oluşumunu katalize etmek gibi eşsiz bir yetenekleri vardır. Etilenin açık havada paladyum katalizörlüğünde asetaldehite oksitlenmesi organik kimyada Wacker Prosesi olarak bilinir [22]. Paladyum katalizörlüğünde karbonilasyon reaksiyonu karbon-karbon bağ oluşumlarında yeni ufukların açılmasını sağlamıştır.

1.4. Paladyum Katalizörlüğünde Çapraz Kenetlenmelerde Uygulama

Heck, Negishi ve Suzuki tarafından geliştirilen paladyum katalizörlüğünde C-C bağı oluşturan reaksiyonların, sentetik organik kimya üzerinde büyük bir etkisi olmuştur. Bu yöntemler sentetik organik kimya uygulamalarında, doğal ürünler ile çok sayıda karmaşık moleküllerin yapılarının eldesi ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin sentezinde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Heck reaksiyonu 100'den fazla doğal ürünün farklı sentezlerinde ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin eldesinde kullanılmaktadır. Heck reaksiyonuna ilk örnek, sekiz üyeli halka oluşturmak için Taxol[®] sentezinde kullanılmasıdır [23]. Diğer bir örnek ise morfin iskeletine sahip molekülün eldesinde Heck tipi kenetlenme reaksiyonu ve sonrasında birkaç adımda morfine dönüşümüdür [24].

Heck reaksiyonu steroidler [25] gibi diğer karmaşık organik moleküllerin sentezinde, ayrıca sitotoksik ve antitümör aktivite gösteren striknin [26] ile diterpenoid scopadulcic asit B31 sentezinde kullanılmıştır.

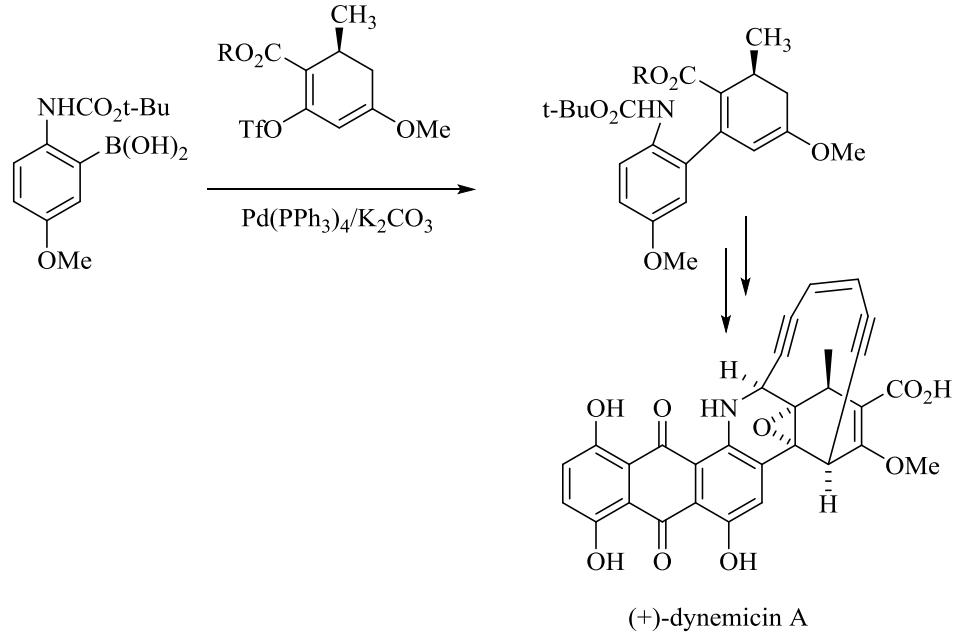
Negishi ve Suzuki reaksiyonları da sıklıkla doğal ürün sentezlerinde kullanılmıştır. Pumiliotoxin bir kurbağanın (Dendrobatidae) kendini savunması için kullandığı, derisinde bulunan zehirli bir alkaloiddir. Pumiliotoxin' in total sentezi için en önemli adımlardan biri Negishi kenetlenmesidir (Şekil 1.4) [27].



Şekil 1.4. Negishi kenetlenmesi ile bir Pumiliotoxin sentezi

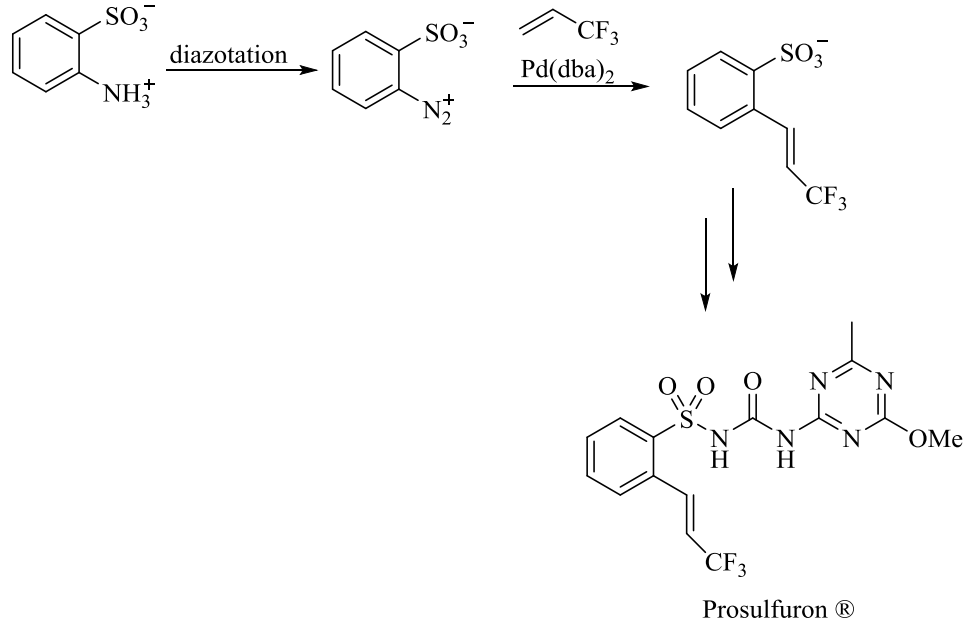
Güçlü doğal bir antitümör ajanı olan (+)-dynemicin'in sentezinin kilit noktası C-C bağ oluşum reaksiyonu olan Suzuki kenetlenmesi ile gerçekleştirilmesidir (Şekil 1.5) [28].

Paladyum katalizörlüğünde çapraz kenetlenme Heck reaksiyonu kullanımı son yıllarda büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için hızla artmaya başlamıştır. Buna sülfonil üreden yola çıkarak herbisit olan Prosulforon® sentezi, Ciba-Geigy tarafından geliştirilen bir proses ile büyük ölçekte üretilmesi örnek olarak verilebilir.



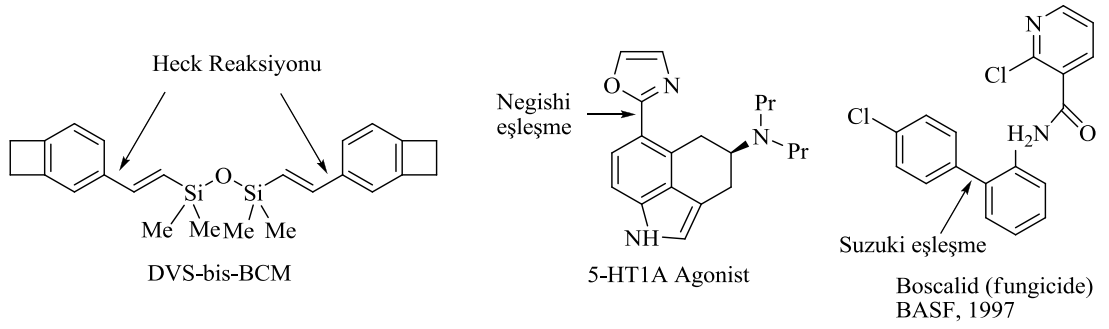
Şekil 1.5. Verimli bir Suzuki kenetlenmesi ile bir (+)-dynamycin sentezi

Prosulfuron'un sentez reaksiyonunun önemli bir basamağı olan diazonyum tuzu ara ürünü, olefin çiftleri ile Heck reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Şekil 1.6) [29].



Şekil 1.6. İlaç endüstrisinde Prosulfuron® sentezi

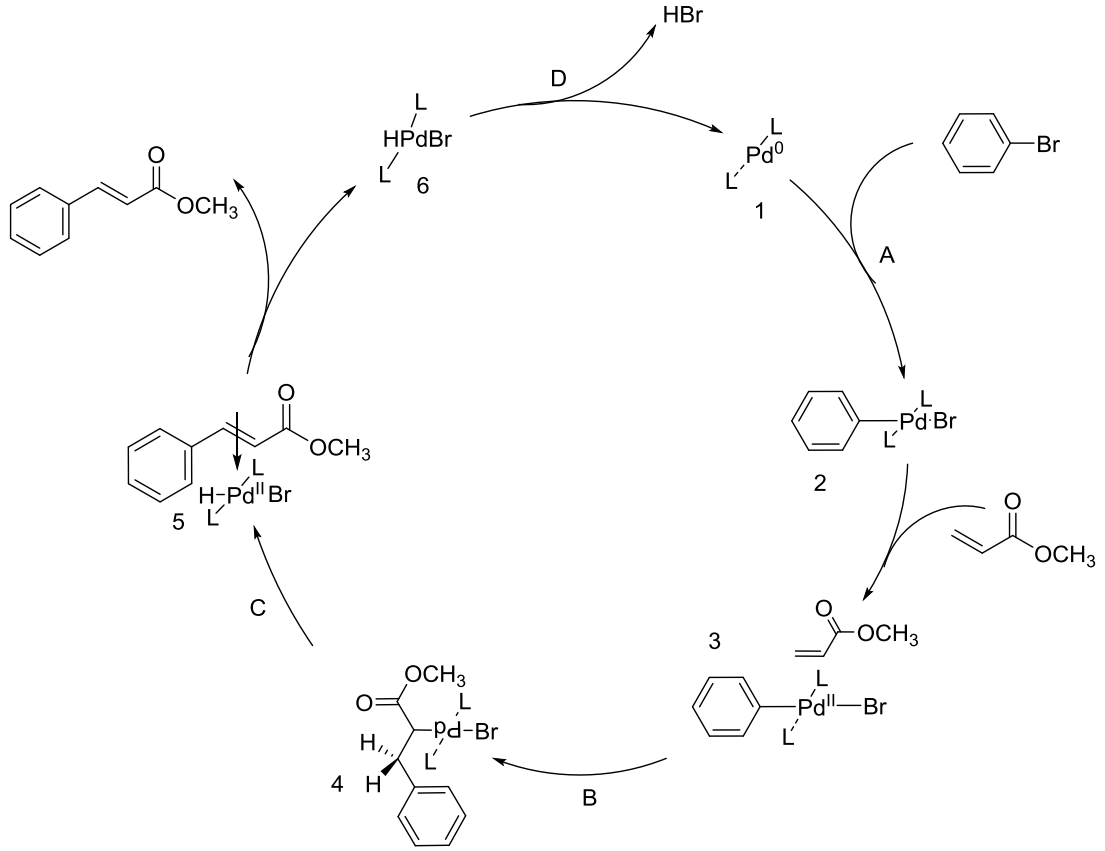
Anti-inflamatuar ilaç olan Naproksen ve astım ilacı Singulair, Heck reaksiyonu sonucu ilaç sanayinde üretilen diğer örneklerdendir. Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında Heck, Negishi ve Suzuki reaksiyonları kullanımının bazı örnekleri (DVS-bis-BCB (Cyclotene®) [30], 5-HT1A Agonist [31] ve Boscalid [32-34]) Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7. Spesifik kimyasalların endüstride hazırlanmasında paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları

1.5. Heck Reaksiyonu ve Mekanizması

1970’lerin başında Richard Heck ilk önce Hercule Şirketi’nde daha sonrada Dalware Üniversitesi’nde yaptığı çalışmalarda paladyum katalizli reaksiyonları ilk kez kullanmıştır. Reaksiyon, bir alkenin karbon-karbon çift bağındaki vinilik hidrojen ile haloalken veya haloarenlerin karbon gruplarının yer değiştirmesi Heck reaksiyonu olarak bilinir. Özellikle sentetik organik kimyada önemli bir yere sahip olan bu metot yer değiştirme reaksiyonları için sık kullanılan genel metotlardan birisidir (Şekil 1.8) [35].

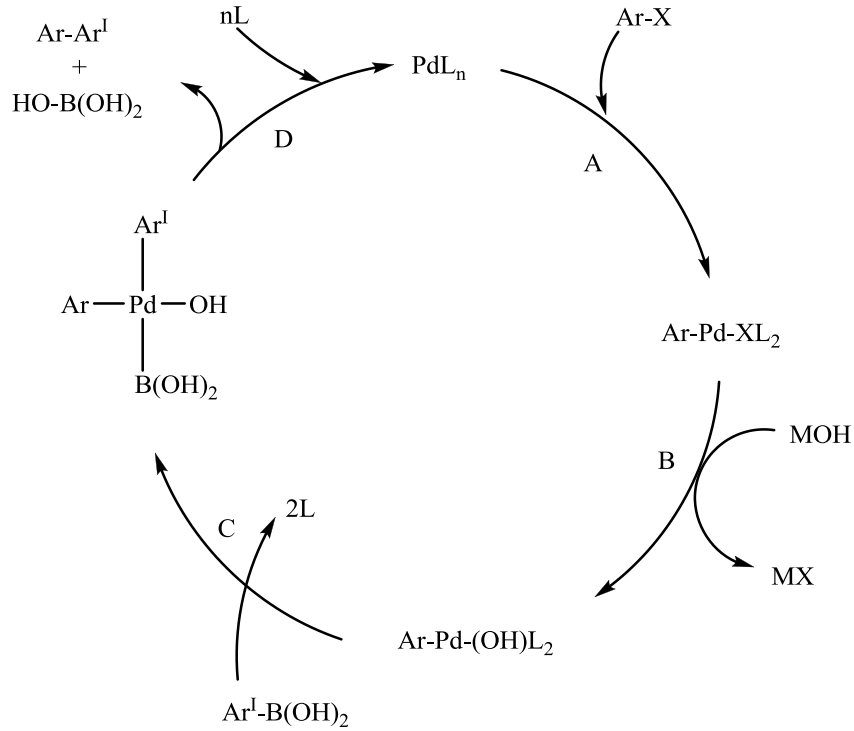


Şekil 1.8. Heck reaksiyon mekanizması

C-C çapraz kenetlenme (Heck reaksiyonu) genellikle Pd(0) geçiş metal kompleksleri ile gerçekleştirilmektedir. Aktif Pd(0), katalizlenen oksidatif bir organik halojenür RX ile reaksiyona girdiğinde reaksiyon başlar (A). Bu reaksiyon oluşumu ile bir organo paladyum bileşiği olan $RPdL_2X$ 'te Pd (0)'dan Pd (II)'ye yükseltgenir. Bu süreçte yeni bir paladyum-karbon bağı oluşur. Bir sonraki adımda olefin $RPdL_2X$ 'e koordine olur ve birbiri ile reaksiyon verebilecek konuma gelir. Paladyum üzerinde R grubu koordine olmuş olefinin karbonlarından biri göç eder ve paladyum olefinin diğer karbonuna bağlanır (B) ve böylece karbon-karbon bağı oluşumu ile çapraz kenetlenme gerçekleşmiş olur (C). Son olarak arilhalojenür ile farklı olefinler reaksiyona girerek β -eliminasyonu yoluyla yeni R grubu içeren olefinik yapı elde edilir. Bu adımda, kısa ömürlü $HPdX$ türleri Pd (0) vermek için HX kaybeder (D). Oluşan Pd (0) türleri artık başka bir katalitik döngüye girmek için hazır hale gelir [36].

1.6. Suzuki Reaksiyonu ve Mekanizması

1979 yılında, A. Suzuki ve N. Miyaura 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında reaksiyona girmeleri sonucu stereoseçici olarak arillenmiş (*E*)-alkenlerin sentezlendiğini bulmuşlardır. Suzuki reaksiyonu paladyum katalizörü varlığında bir aril boronik asit ile bir arilhalojenürün kenetlenmesi reaksiyonudur. Son zamanlardaki bilimsel gelişmelere paralel olarak bu yöntemin uygulama alanı büyük ölçüde genişlemiştir. Bu nedenle “Suzuki Coupling” kavramı artık aynı zamanda alkil, alkenil, aril, allil ve alkinil gruplarını da içermektedir. “Suzuki Coupling” metodunun diğer kenetlenme reaksiyonlarına göre bir takım avantajları vardır. Suzuki reaksiyonu ılıman şartlarda gerçekleşir ve çeşitli fonksiyonel gruplara uygulanabilir. Başlangıçtaki organobor bileşiklerinin oluşumu ve kullanımı genellikle diğer organometallere oranla daha kolaydır. Ayrıca borun suda çözünebilir yan ürünleri diğer metallerin, özellikle kalayın, yan ürünlerine oranla daha kolay ayrılabilir ve daha az zehirlidir. Diğer bir önemli avantaj ise “Suzuki Coupling” reaksiyonları, sterik engelli aromatik halkalarla da genellikle yüksek verimle gerçekleşmesidir [37,38].



Şekil 1.9. Suzuki reaksiyon mekanizması

Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonunun mekanizması diğer çapraz kenetlenme reaksiyonlarının katalitik döngüsüne benzer şekilde dört belirgin basamaktan oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma, metatez, transmetalleme ve indirgen ayrılma basamaklarıdır (Şekil 1.9). Yükseltgen katılma basamağında Pd(0) türleri organik halojenür ile Pd(II) oluşturacak şekilde yükseltgenir (A). Bu aynı zamanda reaksiyonun hız belirleyici basamağıdır. B basamağında paladyuma bağlı anyon, eklenen bazın anyonu ile yer değiştirir (metatez). C basamağında ise Pd(II) ile alkilborat kompleksi arasında transmetalleme gerçekleşir. Son olarak D basamağında da C-C σ bağının indirgen ayrılmasıyla yeniden Pd(0) elde edilir. Transmetalleme basamağında kullanılan bazın kesin rolü ve etkisi bilinmemesine karşın, transmetallemenin baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir [39].

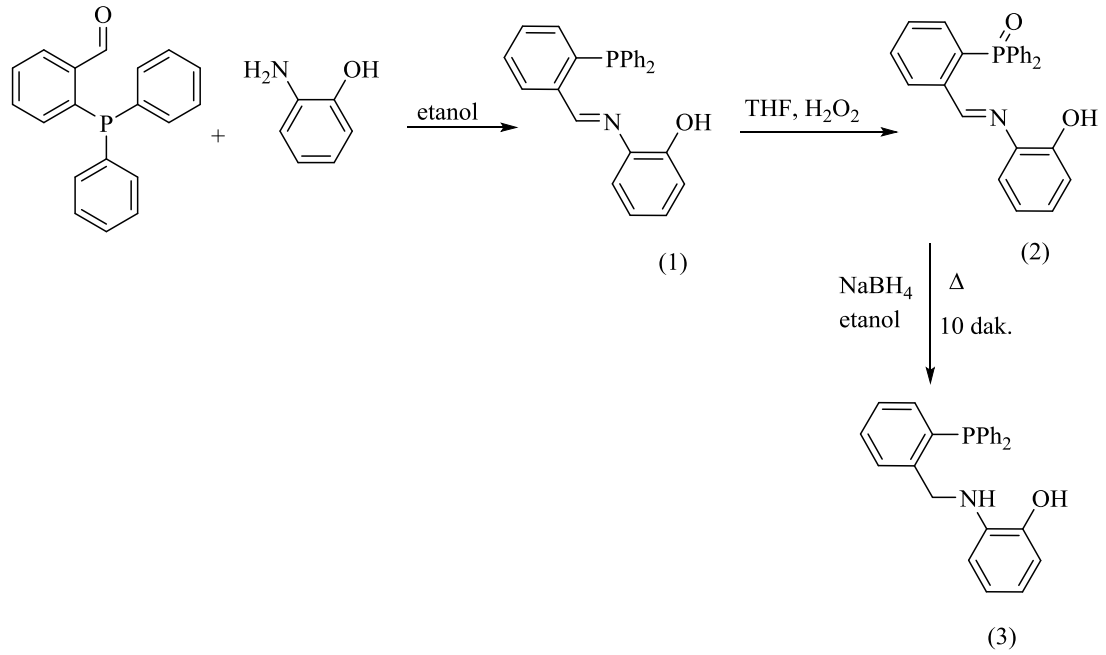
1.7. Katalizörün Hazırlanması ve Reaksiyon Koşulları

İn sitü olarak gerçekleştirilen Heck ve Suzuki reaksiyonlarında genellikle Pd(OAc)₂ ve Pd(dba)₂ gibi kompleksler kullanılmaktadır. Ligand olarak da bu tür reaksiyonlarda etkin olduğu bilinen fosfin, imin gibi ligandlar yer almaktadır. Reaksiyonda kullanılan katalizörün substrata oranı bu reaksiyonun en önemli hususlarından biridir. Bu anlamda literatür incelendiğinde substrat/katalizör oranı 1/100 ile 1/1.000.000 arasında olduğu bilinmektedir. Ayrıca organik fazda gerçekleşen bu reaksiyonlar katalizörün sulu fazda çözünmesi durumunda sulu ortamda da gerçekleştirilebilmektedir [40-42].

C-C bağ oluşum reaksiyonlarında (Heck, Suzuki v.b) baz kullanılmadığı takdirde proton ayrılması gerçekleşmediği için reaksiyon bazik ortamda olmak zorundadır. C-C eşleşme reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan K₂CO₃, K₃PO₄, NaOH, KOH, NEt₃, CsCO₃ ve NaOAc gibi bazlardır. Heck ve Suzuki reaksiyonlarında kullanılan çözücüler ise genellikle DMF, NMP, toluen, 1,4-dioksan, CH₃CN ve DMSO gibi polar aprotik çözücülerdir. Ayrıca Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarında bazın çözünürlüğünü arttırmak için organik çözücü hacmi kadar su kullanılmalıdır [43,44].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Abram ve ark. 2009 yılında yaptıkları çalışmada 2-aminofenol ve 2-difenilfosfino benzaldehiti etanollü ortamda reaksiyona sokarak PN yapısında Schiff bazını %93 verimle elde etmişlerdir (Şekil 2.1).

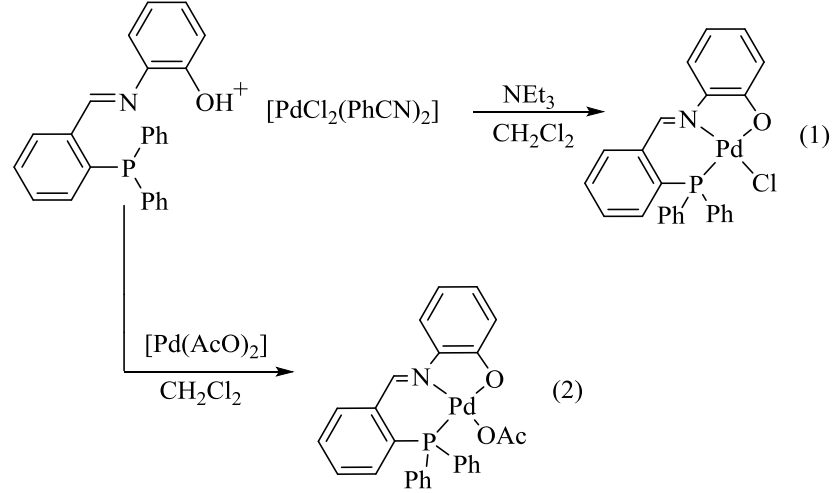


Şekil 2.1. 2-(2-(difenilfosfino)benzilamino)fenol sentezi

Elde edilen **1** bileşiğini yükseltgeyerek **2** bileşiğini (%95 verim) ve daha sonra NaBH₄ ile indirgeyerek **3** bileşiğini (%88 verim) sentezlemişlerdir. Sentezlenen PN yapısındaki ligandların karakterizasyonunu spektroskopik yöntemlerle analiz etmişlerdir. ³¹P NMR sonuçlarına göre **1** bileşiği -12.9 ppm, okside olmuş **2** ligandını 31.6 ppm ve indirgenen **3** bileşiğini -16.6 ppm'de gözlemlemişlerdir [45].

Serrano ve ark. 2002 yılında Şekil 2.2'de gösterildiği gibi sentezledikleri PNO yapısındaki ligandın bazik ortamda Pd(II) komplekslerini elde etmişlerdir. PNO yapısındaki ligand ile fenilsiyanyürlü Pd(II) bileşiğini bazik ortamda -OH protonunu kopararak PNO ligandı ile Pd(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Aynı ligand ile

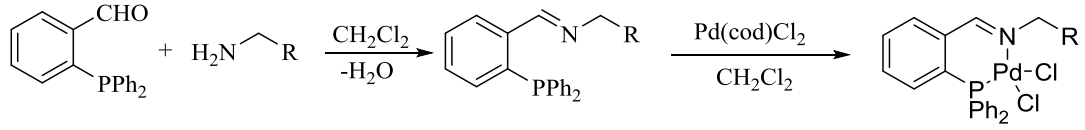
paladyum asetatı reaksiyona sokarak kolay ayrılabilen asetat içeren kompleks elde etmişlerdir.



Şekil 2.2. PNO yapısında kompleks sentezi

IR sonucunda **1** kompleksinin $-\text{C}=\text{N}$ bandının daha düşük dalga boyuna (1580 cm^{-1}) kaydığını rapor etmişlerdir. Klor içeren paladyum kompleksini AgClO_4 ile reaksiyona sokarak katyonik kompleks elde etmişlerdir. Bileşiklerin ^{31}P NMR piklerinin **1** bileşiği için 28,7, **2** bileşiği için 32.00 ppm'de yarıldığı görülmektedir. [46].

Smith ve ark. 2011 yılında farklı amin bileşikleri ile 2-difenilfosfinobenzaldehiti reaksiyona sokarak PN yapısında ligandlar sentezlemişlerdir. Elde ettikleri PN ligandlarının $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ ile reaksiyonu sonucu Pd(II) komplekslerini elde etmişlerdir (Şekil 2.3). 2-difenilfosfinobenzaldehitin ^{31}P NMR spektrumu -11.7 ppm iken bu piklerin, iminofosfin ligandı oluştuktan sonra -13.2 ve -13.9 ppm aralığında tek sinyal olarak oluştuğu tespit edilmiştir. Pd(II) kompleksi oluştuktan sonra ise 31.7 ppm olarak düşük alana kaymıştır. Ayrıca FT-IR sonucunda imin bağının 1626 ve 1630 cm^{-1} aralığında çıktığını belirtmişlerdir.

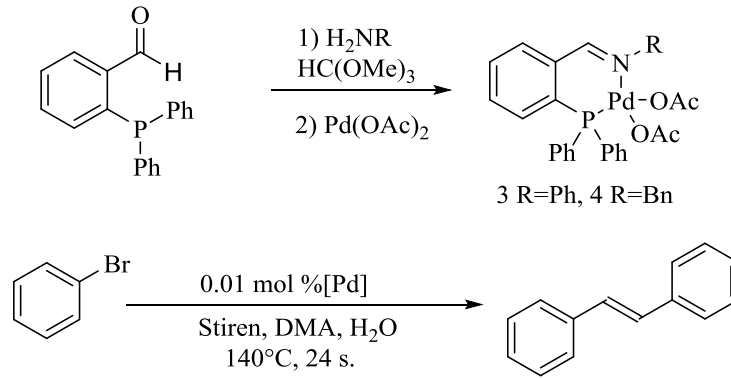


R= 3-piridil, 2-furil, Ph, 4-tolil

Şekil 2.3. Pd(II)-iminofosfin sentezi

Sentezledikleri iminofosfin-Pd(II) komplekslerini etilenin oligomerleşmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanmışlar ve reaksiyon süresi, sıcaklık ve basınç değişkenlerinin reaksiyon verimine etkisini incelemişlerdir. R= fenil grubunun olduğu Pd(II) katalizörü ile etilenin oligomerleşme reaksiyonunda C₄ pozisyonundaki karbondan %100 oranında bağlanma gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [47].

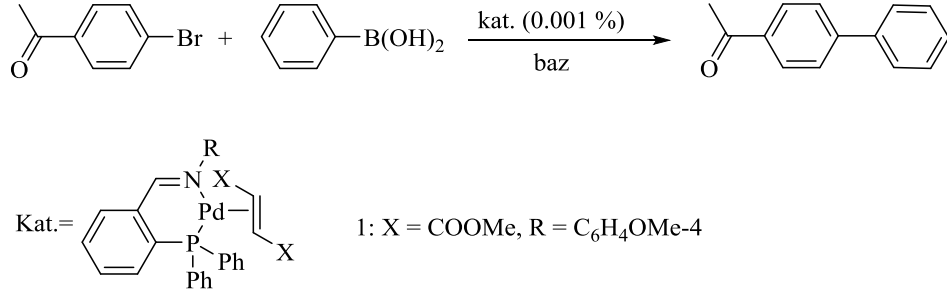
Pfaltz ve ark. 2004 yılında PN yapısında ligand sentezlemiş ve Pd(II) komplekslerini elde ederek Heck reaksiyonunda katalitik etkinliğini araştırmışlardır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. PN yapısında kompleks sentezi

Ortamın polaritesini ve kullanılan bazların çözünürlüğünü arttırmak için reaksiyon ortamına su ilave etmişlerdir. Beklenenin aksine susuz ortamda daha yüksek verimle *trans*-stilben elde etmişlerdir [48].

Scrivanti ve ark. 2005 yılında C-C bağ oluşumunu katalitik olarak PN yapısındaki ligand ve bu ligandın Pd(II) kompleksi ile incelemişlerdir (Şekil 2.5). Bu amaç için 90-110 °C sıcaklıklarda ve K₂CO₃'lü ortamda 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asitin Suzuki reaksiyonunu incelemişlerdir.



Şekil 2.5. PN yapısındaki katalizörün Suzuki reaksiyonunda etkinliğinin incelenmesi

Model reaksiyonu oluşturmak için yapılan testlerde sıcaklığın 110 °C, çözücünün toluen olduğu durumda katalizörün en etkin olduğunu tespit edilmiştir. Substrat/katalizör oranının 80000 olduğunda reaksiyon veriminin %99’la sonuçlandığı gözlenmiştir. Ligandın in situ olarak Pd(OAc)₂ ile katalitik aktivitesini kompleks ile kıyaslamak için arilbromür ile fenilboronik asitin C-C eşleşme reaksiyonunda denemişler ve komplekse göre oldukça düşük verim elde etmişleridir (Çizelge 2.1) [49].

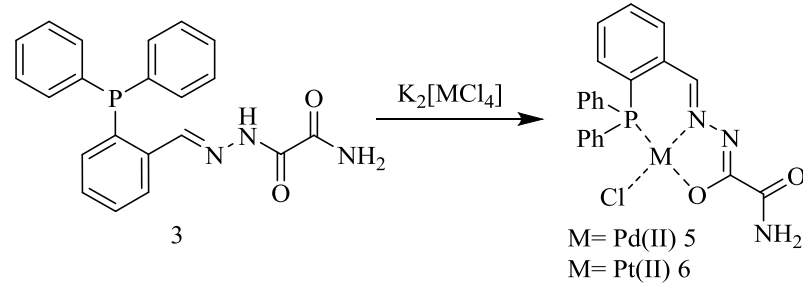
Çizelge 2.1. Kompleks 1 ile ligandın in situ olarak etkinliğini kıyaslanması

No	Katalizör	Arilbromür	Kompleks/Ligand oranı	P/Pd	Dönüşüm (%)
1	Kompleks 1	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	-	1:1	82
2	Kompleks 1	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	-	2:1	84
3	Pd(OAc) ₂	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	1	1:1	20
4	Pd(OAc) ₂	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	2	2:1	17
5	Pd(dba) ₂	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	1	1:1	52
6	Pd(dba) ₂	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	2	2:1	53
7	Kompleks 1	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	-	1:1	95
8	Pd(OAc) ₂	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	1	1:1	42
9	Pd(dba) ₂	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	1	1:1	50
10	Kompleks 1	C ₆ H ₅ Br	-	1:1	80
11	Pd(OAc) ₂	C ₆ H ₅ Br	1	1:1	18
12	Pd(dba) ₂	C ₆ H ₅ Br	1	1:1	27
13	Kompleks 1	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	-	1:1	68
14	Pd(OAc) ₂	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	1	1:1	22
15	Pd(dba) ₂	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	1	1:1	28

Reak. koş.: çözücü: toluen (12 mL), T: 110 °C, 2 s., katalizör: kompleks 1 (2×10⁻⁵ mmol), arilbromür (4.0 mmol), fenilboronik asit (6.0 mmol), baz: K₂CO₃ (8 mmol), [ArBr]/[Pd]:200,000, [asit]/[ArBr]=1.5, [baz]/[ArBr]=2.0 (mol/mol)

Fosfin ligandlarının antitümör, antibakteriyel ve antimikrobiyal uygulamalarına literatürde oldukça sık rastlanmaktadır.

Katanira ve ark. 2006 yılında yaptıkları çalışmada PNO yapısında üç dişli ligand sentezlemişlerdir (Şekil 2.6). Sentezledikleri PNO ligandının etanollü ortamda 79 °C’de kaynatarak suda çözünmüş $K_2[PdCl_4]$ ve $K_2[PtCl_4]$ ayrı ayrı reaksiyonu sonucu Pd(II) katalizörünü %80 ve Pt(II) katalizörünü %86 verimle elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu komplekslerin inhibitör aktivitesini *S. aureus*, *E. coli*, *S. enteritidis* ve *C. albicans* bakterilerinde test etmişlerdir.



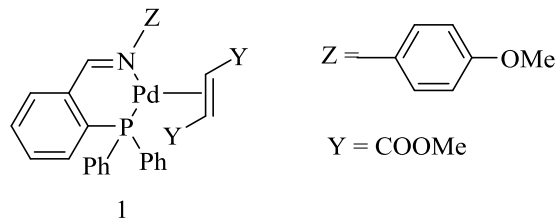
Şekil 2.6. PNO yapısında üç dişli ligand ve metal kompleksinin sentezi

Antimikrobiyal aktivitesini inceledikleri Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin ligand, $K_2[PdCl_4]$ ve $K_2[PtCl_4]$ ’dan daha etkin olduklarını tespit etmişlerdir (Çizelge 2.2) [50].

Çizelge 2.2. PNO ile Pt(II) ve Pd(II) komplekslerinin antimikrobiyal test sonuçları

Bileşik	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. enteritidis</i>	<i>C. albicans</i>
3	1.61	1.61	1.61	1.07
5	0.77	0.77	0.77	0.77
6	0.66	0.66	0.66	0.66
K_2PtCl_4	1.93	1.45	1.45	1.45
K_2PdCl_4	2.45	1.23	1.83	1.23
DMSO	-	-	-	-
Kontrol	0.57	1.14	1.14	1.93

Scrivanti ve ark. 2005 yılında sentezledikleri PN tipi ligandların Pd komplekslerini oluşturarak Heck reaksiyonundaki aktifliklerini incelemiştir (Şekil 2.7). İlk basamakta 4-bromoasetofen ile bütülaakrilatın reaksiyonunda, farklı çözücü (NMP, DMA, *o*-ksilen) ve farklı bazlar (NaOAc, Na₂CO₃, *n*-Bu₃N, K₂CO₃) deneyerek Heck reaksiyonunda sıcaklık 140 °C, çözücü NMP ve baz NaOAc optimum koşullar olarak belirlemiştir (Çizelge 2.3).



Şekil 2.7. PN-Pd(II) kompleksinin kimyasal yapısı

Çizelge 2.3. 4-bromoasetofenon ve olefinin reaksiyonunda katalizör **1**'in etkisi

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

Reak. koş.: 4-bromoasetofenon: 5.0 mmol, alken: 7.0 mmol, katalizör: 2.5×10⁻⁴ mmol
[ArBr]/[**1**]:20,000, çözücü: 5 mL, baz: 5.5 mmol

^a Naftalen internal standart olarak kullanılmıştır.

^b TON: substrat dönüşümü (%) / katalizör mol miktarı

^c Katalizör: 5.0×10⁻⁴ mmol; [ArBr]/[**1**]:10,000

Belirlenen optimum şartlarda farklı arilbromür ve alkenin reaksiyonlarını denemişler en iyi sonuç brombenzen ile stiren arasında 3 saatte %97,7 dönüşüm gözlemişlerdir (Çizelge 2.4, sıra 1) [51].

Çizelge 2.4. Farklı halojenürlere katalizörün etkisi

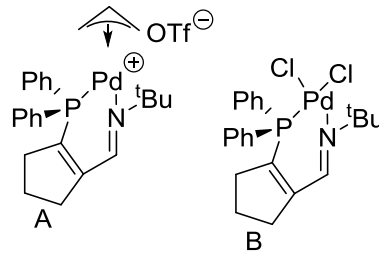
No	Aril bromür	Alken	Süre(s)	Dönüşüm (%) ^a	TON ^b
1	C ₆ H ₅ Br	Stiren	3	97.7	9700
2	C ₆ H ₅ Br	Bütilakrilat	5	49.4	4900
3	C ₆ H ₅ Br	Bütilakrilat	24	81.6	8200
4	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	Stiren	24	93.9	9400
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	Bütilakrilat	24	72.3	7200
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	Stiren	24	75.5 ^c	7500
7	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	Bütilakrilat	24	84.7 ^c	8500
8	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Stiren	24	2.3 ^c	230
9	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Bütilakrilat	24	1.5 ^c	150

Reak. koş.: Arilbromür: 5.0 mmol, alken: 7.0 mmol, katalizör: 5.0×10⁻⁴ mmol, [ArBr]/[I]: 10.000, çözücü: NMP (5 mL), baz: NaOAc (5.5 mmol), T:140 °C

^a Naftalen internal standart olarak kullanılmıştır.

^b TON: substrat dönüşümü (%) / katalizör mol miktarı

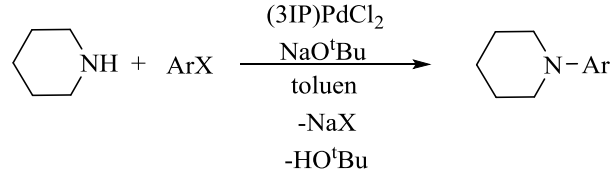
Schmidt ve ark. 2012 yılında sentezledikleri PN tipi ligandların 2 farklı Pd(II) kompleksini oluşturmuşlardır.



Şekil 2.8. 3-iminofosfin Pd katalizörü

Katyonik olmayan paladyum kompleksi (B) (Şekil 2.8) ile piperidinin farklı aril halojenürlerle olan reaksiyonunu katalitik olarak incelemişlerdir. En iyi dönüşümler %99 ile piperidinin iyodbenzen, brombenzen, *p*-MeC₆H₄Br, 3-bromopridin ve 1-bromonaftalen ile olan reaksiyonlarda olduğunu tespit etmişlerdir (Çizelge 2.5, sıra 2, 3, 4, 6 ve 7) [52].

Çizelge 2.5. Arilhalojenür ile piperidin eşleşme reaksiyonları

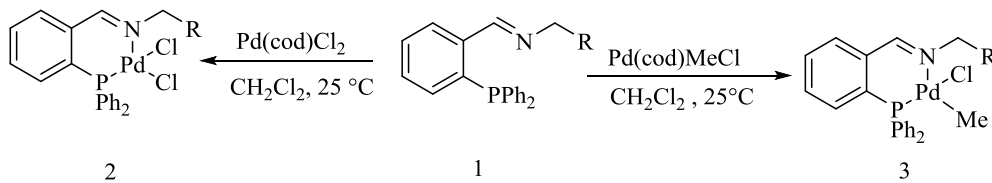


No	Arilhalojenür	Dönüşüm (%) ^a
1	C ₆ H ₅ Cl	40
2	C ₆ H ₅ I	99
3	C ₆ H ₅ Br	99
4	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ Br	99
5	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ Br	38
6	3-Bromopridin	99
7	2-Bromopridin	99
8	1-Bromonaftalen	49

Reak. koş.: Arilhalojenür (1.0 mmol), piperidin (1.2 mmol), NaO^tBu (1.4 mmol), (3IP)PdCl₂ (1 mol%), toluen (2 mL), 110 °C, 22 s.
^a Dönüşümler GC ile incelenmiştir.

Smith ve ark. 2012 yılında yaptığı çalışmada **1** numaralı ligand ile 2 farklı paladyum kompleksini (Pd(cod)Cl₂ (**2**) ve Pd(cod)MeCl (**3**)) ayrı ayrı reaksiyona sokarak PN tipi Pd(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Çizelge 2.6.).

Çizelge 2.6. İminofosfin paladyum diklorür ve paladyum klorometilin hazırlanması



R	Kompleks	Kompleks	Kompleks
Fenil	2a	1a	3a
4-tolil	2b	1b	3b
3-pridil	2c	1c	3c
2-tiyonil	2d	1d	3d
2-furil	2e	1e	3e

Elde edilen komplekslerin alınan ^1H NMR'ları sonucunda imine ait hidrojen pikleri ($-\text{CH}=\text{N}$) 8.80 ve 8.16 ppm'de görülmüştür. ^{31}P NMR spektrumları ise 38.3 ve 37.4 ppm'de tek sinyal olarak çıkmış olup ligandların negatif bölgedeki (-13.4 ve -14.5 ppm) ^{31}P NMR piklerinin kaybolduğunu ve metale koordine olduklarını rapor etmişlerdir. Ayrıca FT-IR sonucunda imin bağının dalga sayısını 1638 cm^{-1} civarında çıktığını belirtmişlerdir.

Sentezledikleri Pd(II) komplekslerinin katalitik aktivitesini Suzuki eşleşme reaksiyonlarında test etmişlerdir. Testlerde ilk olarak brombenzen ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyonda **2d** katalizörünü kullanarak optimum reaksiyon koşullarını belirlemişlerdir (Çizelge 2.7. sıra 2).

Çizelge 2.7. Suzuki reaksiyonunda **2d** katalizörü ile optimum koşullarını belirlenmesi

No	mol %Pd	Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Çözücü	Baz	Dönüşüm (%) ^a
1	0.1	85	3	Toluen	K ₂ CO ₃	94
2	0.1	100	3	Toluen	K ₂ CO ₃	97
3	0.1	110	3	Toluen	K ₂ CO ₃	98
4	0.1	140	2.5	Toluen	K ₂ CO ₃	100
5	1.0	100	3	Toluen	K ₂ CO ₃	91
6	5.0	100	3	Toluen	K ₂ CO ₃	72
7	0.1	100	1.5	Toluen	KOH	98
8	0.1	100	24	Toluen	NaOAc	42
9	0.1	100	24	Toluen	Na ₂ CO ₃	29
10	0.1	100	1.5	Toluen	Cs ₂ CO ₃	98
11	0.1	100	1.5	Toluen	NaOH	95
12	0.1	100	3	1,4-dioksan	K ₂ CO ₃	97
13	0.1	100	24	DMF	K ₂ CO ₃	95 ^c
14	0.1	100	24	Asetonitril	K ₂ CO ₃	52
15	0.1	100	24	Toluen	K ₂ CO ₃	4

Reak. koş.: arilhalojenür (5.0 mmol), fenilboronik asit (7.5 mmol), baz (10.0 mmol)

^a n-dekan internal standart olarak kullanılmıştır.

Optimum koşullarda farklı arilbromür ve fenil boronik asit arasındaki C-C eşleşme dönüşümleri incelemişlerdir. En yüksek dönüşümler Çizelge 2.8, sıra 4, 5, 6 ve 7'de görüldüğü gibi %100 olarak gerçekleşmiştir [53].

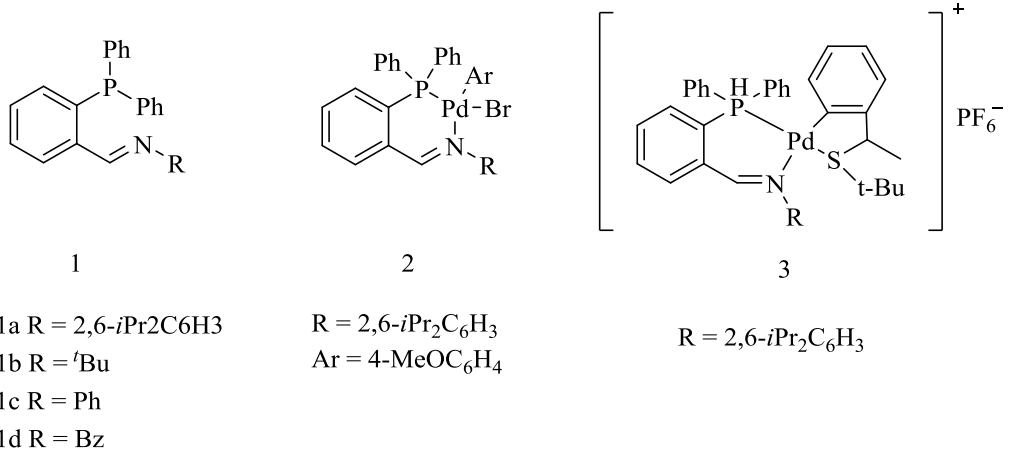
Çizelge 2.8. **2d** katalizörü ile arilbromür ve fenil boronik asit arasındaki dönüşleri belirlenmesi

No	Ar-X	Ar-B(OH) ₂	Mol %Pd	Süre	Dönüşüm (%)
1			0.1	3 s	66
2			0.1	24 s	27
3			0.1	3 s	97
4			0.1	50 d	100
5			0.1	50 d	100
6			0.1	2 s	100
7			0.1	1.5 s	100
8			0.1	24 s	15
9			0.1	24 s	6
10			0.1	24 s	63

Reak. koş.: arilhalojenür (5.0 mmol), fenilboronik asit (7.5 mmol), baz (10.0 mmol), çözücü (15 mL)

^a n-dekan internal standart olarak kullanılmıştır.

Monteiro ve ark. 2009 yılında PN yapısında 4 farklı imin ligandı sentezlemişler ve sentezledikleri **1a** ligandının [Pd(Ar)Br{(S)-BINAP}] ile reaksiyonu sonucu %87 verimle **2** kompleksini ve oluşan kompleksin KPF₆ ile reaksiyonu sonucu %70 verimle **3** kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 2.9). **2** ve **3** komplekslerinin alınan ¹H NMR sonucunda imine ait hidrojen pikleri (-CH=N) 8.06 ve 8.24 ppm’de görülmüştür. ³¹P NMR spektrumları ise 21.9 ve 30.39 ppm’de tek sinyal olarak çıkmış olup ligandın metale koordine olduğunu göstermiştir. Ayrıca FT-IR analizi sonucunda imin bağının dalga sayısını her iki kompleks için 1615 cm⁻¹’de çıktığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.9. Suzuki–Miyaura reaksiyonunda kullanılan Pd-iminofosfin kompleksleri

Sentezlemiş oldukları iminofosfin ligandlarını in sitü olarak Suzuki reaksiyonunda test etmişlerdir. Optimum şartları belirlemek için 4-bromotoluen ile fenilboronik asit reaksiyonunu referans alarak ideal şartları belirlemişlerdir. İdeal şartlar olarak KOH, dioksan ve Pd(OAc)₂:ligand = 1:1 oranını saptamışlardır. (Çizelge 2.9, sıra 14)

Çizelge 2.9. İminofosfin kompleksinin optimum reaksiyon koşullarının belirlenmesi

No	Ligand	Çözücü	Baz	Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Dönüşüm (%) ^a
1	PPh ₃	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	130	2	100
2	1b	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	130	2	100
3	PPh ₃	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	50	2	44
4	1b	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	50	2	96
5	PPh ₃	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	25	3	-
6	1b	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	25	3	-
7	1a	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	25	3	18
8	1b	Dioksan	Cs ₂ CO ₃	50	1	46
9	1b	Dioksan	CSF	50	1	30
10	1b	Dioksan	K ₃ PO ₄	50	1	22
11	1b	Dioksan	K ₂ CO ₃	50	1	36
12	1b	Dioksan	NaOAc	50	1	13
13	1b	Dioksan	KOH	50	1	99
14	1b	DMA	KOH	50	1	74
15	1b	DMF	KOH	50	1	72
16	1b	EtOH	KOH	50	1	69
17	1b	MeOH/THF	KOH	50	1	65
18	1b	MeCN	KOH	50	1	23
19	1b	PhMe	KOH	50	1	72

Reak. koş.: 4-bromotoluen (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), baz (1 mmol), Pd(OAc)₂ (1 mmol%), 1a veya 1b (1 mmol%), PPh₃ (2 mmol%), çözücü (4mL)

^a Dönüşüm GC ile analiz edilmiştir.

Çizelge 2.10. Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonlarına in situ olarak ligandın etkisi

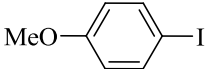
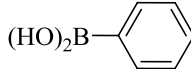
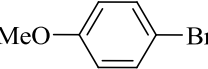
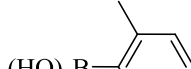
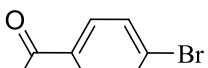
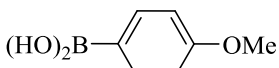
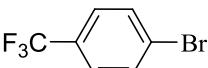
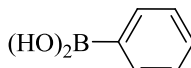
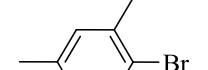
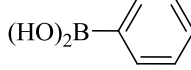
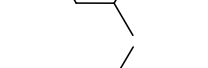
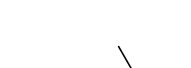
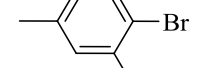
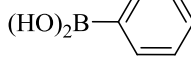
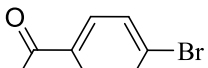
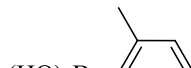
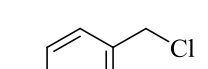
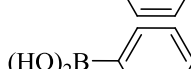
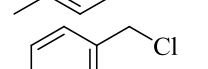
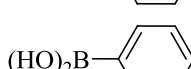
No	ArBr	Ligand	Pd (mol%)	Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Dönüşüm (%) ^a
1	4-MeOC ₆ H ₄ Br	1a	1	50	1	100
2	4-MeOC ₆ H ₄ Br	1b	1	50	1	99
3	4-MeOC ₆ H ₄ Br	1c	1	50	1	91
4	4-MeOC ₆ H ₄ Br	PPh ₂	1	50	1	66
5	4-AcC ₆ H ₄ Br	1a	1	25	16	100
6	4-AcC ₆ H ₄ Br	1a	0.1	25	16	10
7	4-AcC ₆ H ₄ Br	1a	0.2	50	16	100
8	4-AcC ₆ H ₄ Br	1a	0.1	50	16	82
9	4-AcC ₆ H ₄ Br	1a	0.02	50	16	19

Reak. koş.: Arilhalojenür (0.5 mmol), fenilboronik asit (0.75 mmol), KOH (1 mmol), Pd(OAc)₂ :ligand = 1:1, dioksan (4mL)

^a Dönüşüm GC ile analiz edilmiştir.

Belirlemiş oldukları optimum şartlar altında farklı arilbromür ve fenilboronik arasındaki reaksiyonda katalitik aktifliklerini incelemişler ve en iyi sonucu %98 ile elde etmişlerdir (Çizelge 2.11, sıra 1 ve 3) [54].

Çizelge 2.11. Arilhalojenürler ile fenilboronik asitler arasında Suzuki reaksiyonları

No	ArX	Ar-B(OH) ₂	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%) ^a
1			50	98
2			50	93
3			30	98
4			30	81
5			80	93
6			80	89
7			80	13
8			80	85
9			80	92
10			80	87

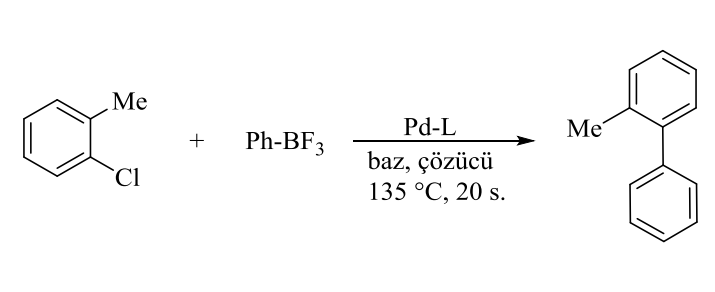
Reak. koş.: Aril veya benzil halojenür (1 mmol), arilboronik asit (1.5 mmol), KOH (2 mmol), Pd(OAc)₂ (1 mmol%), 1a (1 mmol%), dioksan (4mL), 16 s.

^a Dönüşüm GC ile analiz edilmiştir.

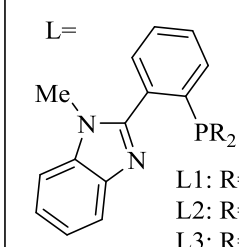
So ve ark. 2012 yılında fosfor ve azot içeren ligand sentezlemişlerdir. Elde ettikleri ligandların 2-klorotoluen ve PhBF₃K arasındaki reaksiyonda in situ olarak katalitik etkinliğini test etmiş ve reaksiyon için en ideal şartları belirlemişlerdir. Baz olarak

$K_3PO_4 \cdot H_2O$ ve çözücü olarak *t*-BuOH/toluen (1:1) sistemini optimum şartlar olarak belirlemişlerdir (Çizelge 2.12, sıra 7).

Çizelge 2.12. 2-klorotoluen ve $PhBF_3K$ reaksiyonunun optimum koşullarının belirlenmesi



L=



L1: R=Ph
L2: R= Cy
L3: R=*i*Pr

No	Pd kompleksi	Mol % Pd	M:L	Çözücü	Baz	Dönüşüm (%) ^a
1	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	<i>t</i> -BuOH	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	70
2	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	Toluen	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	16
3	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	DMF	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	16
4	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	<i>t</i> -Amil alkol	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	15
5	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	60
6	Pd(OAc) ₂	0.5	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	99
7	Pd(OAc) ₂	0.2	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	99
8	Pd(dba) ₂	0.2	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	34
9	Pd(dba) ₂	0.2	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	44
10	Pd(dba) ₂	0.2	1:3	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	55
11	Pd(dba) ₂	0.2	1:4	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	37
12	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	82
13	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	28
14	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	<i>t</i> -BuONa	12
15	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	Cs_2CO_3	10
16	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	K_3PO_4	56
17	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	CsF	3
18	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	K_2CO_3	49
19	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	Na_2CO_3	44
20 ^b	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	1
21 ^c	Pd(dba) ₂	0.1	1:2	<i>t</i> -BuOH/toluen (1:1)	$K_3PO_4 \cdot H_2O$	80

Reak. koş.: Pd-L2, 2-klorotoluen (1 mmol), $PhBF_3K$ (1.5 mmol), çözücü (3 mL), baz (3 mmol), 20s. 135 °C

^a Dönüşüm GC ile analiz edilmiştir

^b L1 ligand

^c L2 ligand

Belirlemiş oldukları optimum şartlar altında farklı arilklorür ile arilBF₃K arasındaki reaksiyonun katalitik aktivitesini incelemişler ve bu şartlar altında en iyi dönüşüm %99 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2.13, sıra 5 ve 12) [55].

Çizelge 2.13. Arilklorür ile arilBF₃K'ün Suzuki eşleşme reaksiyonu

No	ArCl	Ar-BF ₃ K	Mol % Pd	Dönüşüm (%)
		$Ar-BF_3K$		
		$\xrightarrow[\text{K}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}, 135^\circ\text{C}]{\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{L2}, t\text{-BuOH/toluen}}$		
1			0.2	94
2			0.2	98
3			0.2	98
4			0.2	79
5			0.05	99
6			0.05	92
7			0.05	85
8			0.05	80
9			0.05	98
10			0.05	99

Reak. koş.: Pd(dba)₂-L2=1:2, ArCl (1 mmol), ArBF₃K (1.5 mmol), K₃PO₄,H₂O (3 mmol), *t*-BuOH/toluen (1:1) (3 mL), 24s. 135 °C.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

IR Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer Spectrum 65FT
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 400MHz
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı
Erime Noktası cihazı	: Thermo Scientific 9200 Erime noktası

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve katalitik reaksiyonlar için kullanılan kimyasal maddeler:

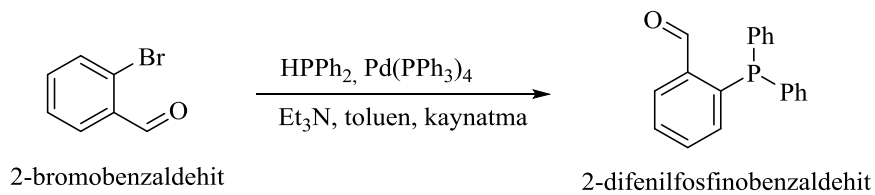
- Azot Gazı (N₂): % 99.99 saflıkta olup BOS firmasından temin edilmiştir.
- Çözücüler: Diklormetan (CH₂Cl₂), tetrahidrofuran (THF), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), toluen (C₇H₈), hekzan (C₆H₁₄), etil asetat (EtOAc), kloroform (CHCl₃), dietileter (C₂H₅OC₂H₅), ve aseton (C₃H₆O₂), ligandlar ve metal komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmış olup analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.
- N-metilpirolidon (NMP): Sigma firmasından temin edilmiştir.
- Ph₂PH (difenilfosfin): % 95 saflıkta olup 2-difenilfosfinobenzaldehit sentezi için Fluka firmasından temin edilmiştir.
- 2-bromobenzaldehit: % 98 saflıkta olup 2-difenilfosfinobenzaldehit sentezi için Fluka firmasından temin edilmiştir.
- 4-amino-3-metilfenol: % 99 saflıkta olup PN ligandının (1) için Sigma firmasından temin edilmiştir.
- 4-(2-aminoetil)fenol: % 99 saflıkta olup PN ligandının (2) için Sigma firmasında temin edilmiştir.
- Trietilamin (NEt₃): Analitik saflıkta Fluka firmasından temin edilmiştir.
- [Pd(cod)Cl₂]: ABCR firmasından temin edilmiştir.
- MgSO₄: Susuz magnezyum sülfat, kurutucu olarak kullanılmıştır.

- Heck reaksiyonu katalitik uygulamalarda kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar, stiren, 2-metilstiren, 3-metilstiren, 4-metilstiren, 2-klorostiren, 3-klorostiren, 4-klorostiren, 4-metoksistiren, 2-bromostiren, 3-bromostiren, 4-bromostiren, 2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 2-bromo-6-metoksinaftalen, brombenzen ABCR ve Sigma firmasından temin edilmiştir.
- Suzuki reaksiyonu katalitik uygulamalarda kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar, fenilboronik asit, 2-naftalen boronik asit, 4-bifenil boronik asit, 2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 2-bromo-6-metoksinaftalen, brombenzen ABCR ve Sigma firmasından temin edilmiştir.

3.3. Ligandlar ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi

Reaksiyonlar susuz çözücülerde ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen ligandların her ikisinin başlangıç maddesi olan 2-difenilfosfinobenzaldehit literatüre göre sentezlenmiştir [56]. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir.

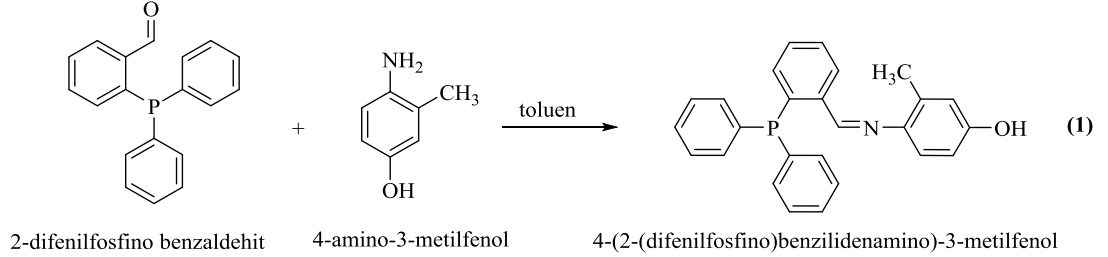
3.3.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit Sentezi



Şekil 3.1. 2-difenilfosfinobenzaldehit sentezi

2-bromobenzaldehit (3 mL, 25.8 mmol), difenilfosfin (6 mL, 35 mmol), tetrakis (trifenilfosfin)paladyum (210 mg, 0.20 mmol) ve NEt_3 (3.6 mL) susuz toluen ile geri soğutucu altında 10 saat kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda organik fazı almak için doymuş NH_4Cl ile (3x100 mL) yıkandı, 100 mL NaCl ile doymuş hale getirildi. Organik faz ayırma hunisinden ayrıldıktan sonra kolon kromatografisi ($\text{EtOAc}/\text{Hekzan}$, 1:15) ile madde saflaştırıldı.

3.3.2. 4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol (1) Sentezi



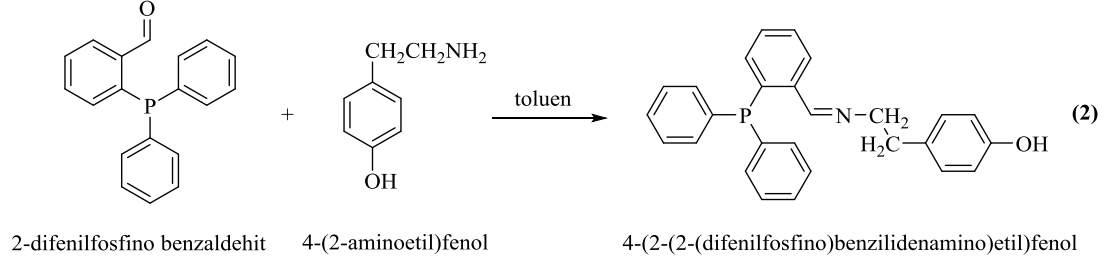
Şekil 3.2. 1 Ligandının Sentezi

2-difenilfosfinobenzaldehit (580 mg, 2.00 mmol) ve 4-amino-3-metilfenol (246 mg, 2.00 mmol) iki boyunlu bir balonda 30 mL kuru toluen içerisinde çözülerek azot gazı atmosferinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. 6 saat sonra tamamlanan reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Kalan katı 10 mL metanol ile çözülerek -10°C 'de kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün süzülde, soğuk metanol ile yıkandı. Elde edilen açık sarı ürün desikatörde vakum altında kurutuldu. Verim: %81 (644 mg) (M_A : 395.43 g/mol).

Çizelge 3.1. 1 bileşiminin analiz verileri

Elementel Analiz	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NOP}$
Hesaplanan (%)	C:78.97; H:5.61; N:3.54
Bulunan (%)	C:78.33; H:5.69; N:3.47
IR (KBr tablet),(cm^{-1})	3296 (OH), 3060 (CH_{AR}), 2967 (CH_3), 1620 ($-\text{C}=\text{N}$)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3),(δ :ppm)	9.36 (1H,OH), 8.86-8.88 (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.11-8.15 (1H, ArH), 7.39-7.52 (8H, ArH), 6.82-6.86 (1H, ArH), 7.21-7.28 (4H, ArH), 6.60-6.61 (1H, ArH), 6.50-6.51 (2H, ArH), 2.08 (3H, CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3),(δ :ppm)	156.46 ($-\text{CH}=\text{N}$), 155.47 (C-OH), 142.25, 139.76, 139.54, 137.90, 137.62, 136.88, 136.75, 134.27, 134.18, 133.91, 133.52, 131.03, 129.55, 129.37, 129.28, 128.84, 128.79, 118.42, 117.31, 113.66, 18.03($-\text{CH}_3$)
$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3),(δ :ppm)	-13.54
Erime Noktası	220°C

3.3.3. 4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol (2) Sentezi



Şekil 3.3. 2 Ligandının Sentezi

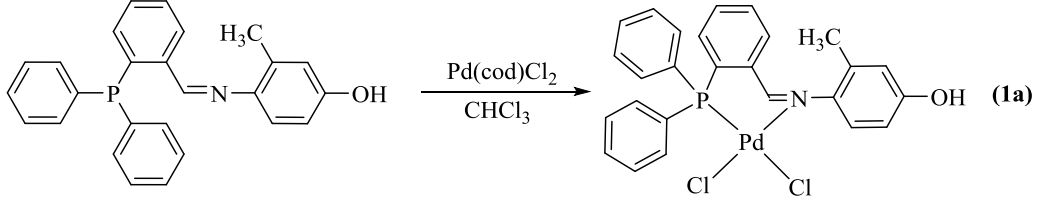
2-difenilfosfinobenzaldehit (580 mg, 2.00 mmol) ve 4-(2-aminoetil)fenol (274 mg, 2.00 mmol) iki boyunlu bir balonda 30 mL kuru toluen içerisinde çözülerek azot gazı atmosferinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. 6 saat sonra tamamlanan reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Kalan katı 10 mL metanol ile çözülerek -10 °C'de kristallenmeye bırakıldı. Çöken ürün süzüldü, soğuk metanol ile yıkandı. Elde edilen açık sarı katı ürün desikatörde vakum altında kurutuldu. Verim: %73 (600 mg) (M_A : 409.46 g/mol).

Çizelge 3.2. 2 bileşiğinin analiz verileri

Elementel Analiz	$C_{27}H_{24}NOP$
Hesaplanan (%)	C:79.20; H:5.91; N:3.42
Bulunan (%)	C:76.45; H:6.13; N:3.39
IR (KBr tablet),(cm^{-1})	3326 (OH), 3051 (CH_{AR}), 2924,2849(CH_2), 1636 (-C=N)
1H -NMR ($CDCl_3$),(δ :ppm)	8.88 (1H,OH), 7.95-8.00 (1H,-CH=N), 7.59-7.64 (1H,ArH), 7.36-7.52 (8H,ArH), 7.33 (1H,ArH), 7.31 (4H,ArH), 6.93-6.96 (2H,ArH), 6.68-6.70 (2H,ArH), 3.66-3.71 (2H,N- CH_2), 2.65-2.70 (2H,- CH_2)
^{13}C -NMR ($CDCl_3$),(δ :ppm)	160.95 (-CH=N), 154.74 (C-OH), 139.24, 139.01, 137.64, 137.39, 136.30, 136.18, 134.18, 133.92, 133.28, 130.94, 130.42, 129.81, 129.09, 128.96, 128.73, 128.63, 127.57, 127.52, 115.39, 63.06 (N- CH_2), 50.67, 36.41(CH_2 - CH_2)
^{31}P -NMR ($CDCl_3$),(δ : ppm)	-13.96
Erime Noktası	80 °C

3.3.4. [Paladyum(4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol)klorür]

(1a) Kompleksinin Sentezi



4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol

Şekil 3.4. **1a** kompleksinin sentezi

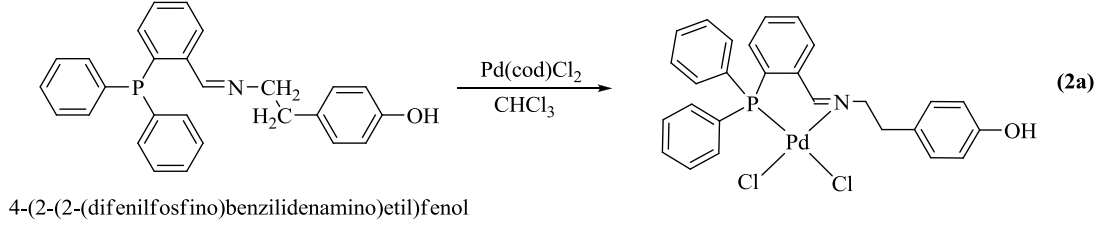
1 ligandı (200 mg, 0.51 mmol) 2 boyunlu bir balon içerisinde kloroformda çözülerek üzerine Pd(cod)Cl₂ (145 mg, 0.51 mmol) metal kompleksi eklendi ve azot gazı atmosferinde oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Elde edilen çözeltiliye dietiler eklenecek şekilde çöktürüldü, süzülen katı desikatörde vakum altında kurutuldu. Verim: %90 (260 mg) (M_A: 572.76 g/mol).

Çizelge 3.3. **1a** kompleksinin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₂ NO ₂ Pd
Hesaplanan (%)	C:54.52; H:3.87; N:2.45
Bulunan (%)	C:53.73; H:4.37; N:2.09
IR (KBr tablet),(cm ⁻¹)	3206 (OH), 3065 (CH _{AR}), 2979(CH ₃), 1624 (-C=N)
¹ H-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	9.48 (1H,OH), 8.58 (1H,-CH=N), 8.15-8.18 (1H,ArH), 7.58-7.96 (9H,ArH), 7.45-7.53 (4H,ArH), 6.73-6.76 (1H,ArH), 6.52-6.54 (2H,ArH), 2.08 (3H,CH ₃)
¹³ C-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	168.68 (-CH=N), 156.52 (C-OH), 144.42, 138.29, 138.18, 137.12, 136.91, 135.42, 134.40, 134.08, 133.93, 132.80, 132.77, 131.75, 129.74, 129.58, 126.96, 126.16, 125.00, 117.09, 112.66, 19.16 (-CH ₃).
³¹ P-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	28.87
Erime Noktası	256 °C

3.3.5. [Paladyum(4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol)klorür] (2a)

Kompleksinin Sentezi



Şekil 3.5. 2a Kompleksinin Sentezi

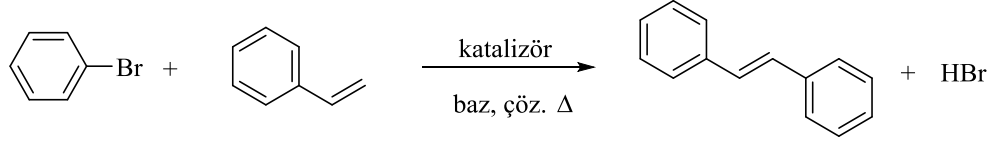
2 ligandı (200 mg, 0.49 mmol) 2 boyunlu bir balon içerisinde kloroformda çözülerek üzerine Pd(cod)Cl₂ (140 mg, 0.49 mmol) metal kompleksi eklendi ve azot gazı atmosferinde oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Elde edilen çözeltiliye dietileter eklenerek çöktürüldü, süzülen katı desikatörde vakum altında kurutuldu. Verim: %78 (223 mg) (M_A: 586.79 g/mol).

Çizelge 3.4. 2a kompleksinin analiz verileri

Elementel Analiz	C ₂₇ H ₂₄ Cl ₂ NOPPd
Hesaplanan (%)	C:55.27; H:4.12; N:2.39
Bulunan (%)	C:54.67; H:4.67; N:2.17
IR (KBr tablet),(cm ⁻¹)	3260 (OH), 3061 (CH _{AR}), 2941(CH ₂), 1635 (-C=N)
¹ H-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	9.12 (1H,OH), 8.49 (1H,-CH=N), 7.91-7.92 (1H,ArH), 7.56-7.85 (9H,ArH), 7.45-7.49 (4H,ArH), 6.76-6.79 (2H,ArH), 6.54-6.57 (2H,ArH), 4.43-4.45 (2H,N-CH ₂), 2.66-2.71 (2H,-CH ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	165.87 (-CH=N), 156.31 (C-OH), 137.31, 137.09, 136.92, 136.80, 134.23, 134.08, 134.01, 133.98, 133.65, 132.68, 129.92, 129.84, 129.46, 129.30, 127.88, 126.42, 125.62, 119.90, 115.59, 67.45 (N-CH ₂), 36.44 (CH ₂ -CH ₂).
³¹ P-NMR (CDCl ₃),(δ:ppm)	31.186
Erime Noktası	203 °C

3.4. Katalitik Reaksiyonlar

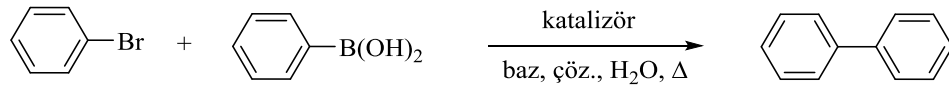
3.4.1. Heck Reaksiyonu



Şekil 3.6. Heck C-C eşleşme reaksiyonu

1a ve **2a** kompleksleri ile stiren ve türevleri (2-metilstiren, 3-metilstiren, 4-metilstiren, 2-klorostiren, 3-klorostiren, 4-klorostiren, 4-metoksistiren, 2-bromostiren, 3-bromostiren, 4-bromostiren) ve arilbromür (2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 2-bromo-6-metoksinaftalen ve brombenzen) arasındaki Heck reaksiyonunda katalitik etkinliklerine bakılmıştır. Reaksiyonda katalizör 0.01 mmol, stiren 1.0 mmol ve brombenzen ise 1.0 mmol olacak şekilde alınmıştır. Optimum koşullar için en etkin bazın potasyum karbonat, çözücünün NMP olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda potasyum karbonat ile ortam bazik hale getirilmiş ve çözücü olarak NMP kullanılmıştır. Reaksiyon 140 °C'de ve 16 saat süreyle geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Sonuçlar bulgular ve tartışmalarda da çizelgeler halinde verilmiştir.

3.4.2. Suzuki Reaksiyonu



Şekil 3.7. Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu

1a ve **2a** komplekslerinin katalitik aktivitesi fenilboronik asit türevi (2-naftalen boronik asit, 4-bifenil boronik asit) ve arilbromür (2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 4-bromoasetofenon, 4-bromobenzaldehit, 2-bromo-6-metoksinaftalen ve brombenzen) ile Suzuki reaksiyonunda incelenmiştir. Katalizör

0.01 mmol, fenilboronik asit 1.2 mmol ve brombenzen 1.0 mmol olacak şekilde alınmıştır. Optimum koşullar için en etkin bazın sodyum karbonat, çözücünün DMF olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda sodyum karbonat ile ortam bazik hale getirilmiş ve çözücü olarak DMF ve su kullanılmıştır. Reaksiyon 80 ve 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürünü kloroform ile ekstrakte edilerek sonuçlar gaz kromatografisinde analizi yapılmıştır. Sonuçlar bulgular ve tartışmalar da çizelgeler halinde verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR ve ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR spektrumları alınarak, miktar tayinleri ise elemental analiz cihazı ile yapılmıştır.

4.2. PN Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin FT-IR Değerlendirilmesi

Ligandların ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde amin içeren başlangıç maddelerinin 2-difenilfosfinobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu $-\text{C}=\text{N}$ piki bütün bileşiklerde $1620\text{-}1636\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmektedir (1620 1 , 1636 2 , 1624 1a , 1635 2a) Bu sonuç imin bağının oluştuğunu kanıtlamaktadır [57-59]. Sentezlenen yapılarda $-\text{OH}$ bulunmaktadır ve FT-IR'da bu pikler 1 , 2 , 1a ve 2a için sırası ile 3296 , 3326 , 3206 ve 3260 cm^{-1} 'de görülmektedir [11]. Ayrıca yapılarda bulunan aromatik $-\text{CH}$ pikleri 1 , 2 , 1a ve 2a için sırası ile 3060 , 3051 , 3065 ve 3061 cm^{-1} 'de, alifatik $-\text{CH}_3$ pikleri 1 ve 1a için 2967 ve 2979 cm^{-1} 'de ve alifatik $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ pikleri 2 ve 2a için 2924 ve 2941 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ligandların Pd(II)'ye koordine olduktan sonra FT-IR değerlerinin değişmesi ligandların metale koordine olduğunu göstermektedir.

4.3. ^{13}C , ^1H , ve ^{31}P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

4.3.1. Bileşiklerin ^1H NMR Değerlendirilmesi

Ligand ve komplekslerin ^1H -NMR sonuçları incelendiğinde de $-\text{CH}=\text{N}$ bağına ait pikler 1 , 2 , 1a ve 2a için sırası ile 8.86 , 7.95 , 8.58 ve 8.49 ppm 'de görülmektedir [60-62]. Bu da amin bileşiğinin 2-difenilfosfinobenzaldehit ile imin bağı oluşturarak ligandın oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 1 , 2 , 1a ve 2a bileşiklerinin $-\text{OH}$ bulundurması sebebiyle bu piklerin ^1H -NMR'da görülmesi gerekmektedir. ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde $-\text{OH}$ pikleri 1 , 2 , 1a ve 2a için sırası ile 9.36 , 8.88 , 9.48 ve 9.12 ppm 'de görülmektedir. Elde edilen bu değerler bileşiklerde $-\text{OH}$ pikinin

varlığını kanıtlamaktadır [63]. **1** ve **1a** yapısında bulunan alifatik CH₃ pikleri 2.08 ppm'de ve **2**, **2a** yapısındaki -CH₂-CH₂ pikleri ise 2.65-3.71 ppm'de [3.66-3.71 (2H,N-CH₂), 2.65-2.70 (2H,-CH₂)] görülmektedir [64,65]. Fenil halkalarına ait aromatik protonlara ait ¹H-NMR pikleri ise 8.18- 6.50 ppm arasında çoklu pik olarak gözlenmiştir [53,66].

4.3.2. Bileşiklerin ¹³C NMR Değerlendirilmesi

Ligand ve komplekslerin ¹³C-NMR sonuçları incelendiğinde de -CH=N bağına ait pikler **1**, **2**, **1a** ve **2a** için sırası ile 156.46, 160.95, 168.68 ve 165.87 ppm'de görülmektedir. Bu da amin bileşiğinin 2-difenilfosfinobenzaldehyt ile imin bağı oluşturarak ligandın oluştuğunu kanıtlamaktadır [50]. Ayrıca **1**, **2**, **1a** ve **2a** ligand ve komplekslerinin C-OH bulundurması sebebiyle bu piklerin ¹³C-NMR'da görülmesi gerekmektedir. ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde C-OH pikleri **1**, **2**, **1a** ve **2a** için sırası ile 155.47, 154.74, 156.52 ve 156.31 ppm'de görülmektedir. **1** ve **1a** yapısında bulunan CH₃ pikleri 18.03 ve 19.16 ppm'de ve **2**, **2a** yapısındaki -CH₂-CH₂- pikleri ise 36.41-67.45 ppm arasında [36.41-36.44 (CH₂-CH₂), 63.06-67.45 (N-CH₂)] görülmektedir. Fenil halkalarına ait karbonların ¹³C NMR pikleri ise 112.66-144.42 ppm [(142.25-113.66) **1**, (139.24-115.39) **2**, (144.42-112.66) **1a**, (137.31-115.59) **2a**] arasında gözlenmiştir [47].

4.3.3. Bileşiklerin ³¹P NMR Değerlendirilmesi

³¹P-NMR pikleri **1**, **2**, **1a** ve **2a** için sırası ile -13.54, -13.96, 28.87 ve 31.19 ppm arasında görülmektedir. Ligandların ³¹P NMR pikleri yüksek alanda metallerin ise düşük alanda olması ligandın metale bağlandığını göstermektedir. Ligandlarda bulunan fosfor üzerindeki elektronlar metale koordine olduğunda fosfor pikinin düşük alana kayması gerekmektedir [67].

NMR, FT-IR ve elementel analiz sonuçları incelendiğinde hedeflenen ligandların ve bu ligandların Pd(II) metal komplekslerinin oluştuğunu kanıtlamaktadır [68,69].

Çizelge 4.1. Ligand ve komplekslerine ait ³¹P NMR değerleri

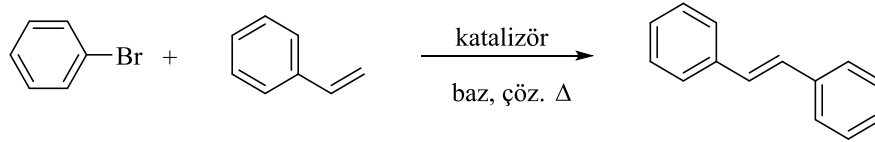
P NMR sonuçları (ligand ve Pd(II) kompleksleri)		
	δp (ppm)	Δδ (ppm) ^a
1	-13.54	-
2	-13.96	-
1a	28.87	42.41
2a	31.19	45.15

^a ³¹P Kimyasal Kayma Δδ (ppm)= δ(kompleks) – δ (ligand)

4.4. Komplekslerin Katalitik Uygulamaları

Pd(II) komplekslerinin Heck ve Suzuki reaksiyonlarında aktif oldukları bilinmektedir. Tez kapsamında sentezlenen iminofosfinler ve Pd(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri her iki reaksiyon koşullarında incelenmiştir.

4.4.1. Heck Reaksiyonu



Şekil 4.1. Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu

Pd(II) komplekslerinin Heck reaksiyonlarında katalitik uygulamasında ilk olarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde brombenzen ve stirenin reaksiyonunda farklı baz (NEt_3 , Na_2CO_3 , NaOAc ve K_2CO_3), farklı sıcaklık (80, 100, 120 ve 140 °C) ve farklı çözücü sistemleri (toluen, 1,4-dioksan, DMF ve NMP) denenerek reaksiyon bitiminde alınan örnekler GC ile analiz edilmiştir. GC sonuçları incelendiğinde en yüksek dönüşüm 140 °C'de K_2CO_3 varlığında ve NMP çözücüsünde %93 verimle gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu nedenle yapılan diğer katalitik testler (farklı aril halojenür ve stiren için) bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir [70,71].

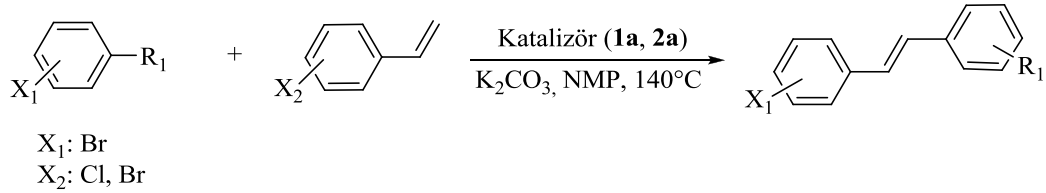
Çizelge 4.2. Heck reaksiyonu optimum test sonuçları

No	Çözücü	Baz	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%) ^a	No	Çözücü	Baz	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%) ^a
1	toluen	NEt ₃	80	1	33	NMP	NEt ₃	80	2
2	“	Na ₂ CO ₃	“	1	34	“	Na ₂ CO ₃	“	2
3	“	NaOAc	“	1	35	“	NaOAc	“	1
4	“	K ₂ CO ₃	“	3	36	“	K ₂ CO ₃	“	2
5	“	NEt ₃	100	1	37	“	NEt ₃	100	1
6	“	Na ₂ CO ₃	“	1	38	“	Na ₂ CO ₃	“	5
7	“	NaOAc	“	1	39	“	NaOAc	“	4
8	“	K ₂ CO ₃	“	50	40	“	K ₂ CO ₃	“	10
9	“	NEt ₃	120	32	41	“	NEt ₃	120	18
10	“	Na ₂ CO ₃	“	35	42	“	Na ₂ CO ₃	“	14
11	“	NaOAc	“	37	43	“	NaOAc	“	6
12	“	K ₂ CO ₃	“	19	44	“	K ₂ CO ₃	“	28
13	“	NEt ₃	140	3	45	“	NEt ₃	140	10
14	“	Na ₂ CO ₃	“	44	46	“	Na ₂ CO ₃	“	44
15	“	NaOAc	“	58	47	“	NaOAc	“	91
16	“	K ₂ CO ₃	“	18	48	“	K ₂ CO ₃	“	93
17	DMF	NEt ₃	80	1	49	dioksan	NEt ₃	80	1
18	“	Na ₂ CO ₃	“	1	50	“	Na ₂ CO ₃	“	10
19	“	NaOAc	“	1	51	“	NaOAc	“	2
20	“	K ₂ CO ₃	“	1	52	“	K ₂ CO ₃	“	5
21	“	NEt ₃	100	4	53	“	NEt ₃	100	1
22	“	Na ₂ CO ₃	“	3	54	“	Na ₂ CO ₃	“	3
23	“	NaOAc	“	3	55	“	NaOAc	“	2
24	“	K ₂ CO ₃	“	18	56	“	K ₂ CO ₃	“	20
25	“	NEt ₃	120	21	57	“	NEt ₃	120	5
26	“	Na ₂ CO ₃	“	20	58	“	Na ₂ CO ₃	“	4
27	“	NaOAc	“	16	59	“	NaOAc	“	5
28	”	K ₂ CO ₃	“	47	60	“	K ₂ CO ₃	“	35
29	“	NEt ₃	140	26	61	“	NEt ₃	140	2
30	“	Na ₂ CO ₃	“	34	62	“	Na ₂ CO ₃	“	2
31	“	NaOAc	“	26	63	“	NaOAc	“	3
32	“	K ₂ CO ₃	“	76	64	“	K ₂ CO ₃	“	10

Reak. koş.: Brombenzen (1 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, organik çözücü 2 mL, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve brombenzene göre yapılmıştır.

2 farklı katalizör (**1a**, **2a**) ile gerçekleştirilen Heck reaksiyonu kloro ve bromo stiren türevleri ile farklı pozisyonlarda brom bağlı aromatik bileşiklerle test edilmiştir (Çizelge 4.3).



Şekil 4.2. Arilbromürlerin kloro ve bromo olefinler ile Heck reaksiyonu

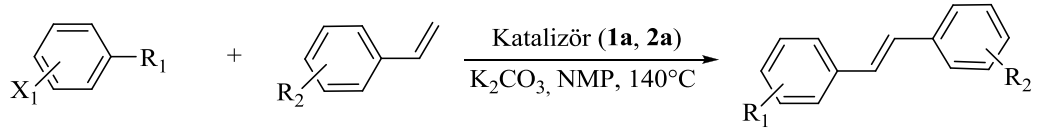
Yapılan GC analizleri sonucunda **1a** katalizöründe en yüksek dönüşüm %98 ile (Çizelge 4.3, sıra 3 ve 8) *p*-bromoasetofenon ile *orto* ve *meta* konumlarında olan kloro stiren reaksiyonunda ve en düşük dönüşüm ise %5 ile (Çizelge 4.3, sıra 30) brombenzen ve *p*-bromoasetofenon reaksiyonunda görülmüştür. **2a** katalizöründe en yüksek dönüşüm %99 ile (Çizelge 4.3, sıra 37) *m*-bromoasetofenon ile *m*-klorostiren arasındaki reaksiyonda ve en düşük dönüşüm ise %1'le (Çizelge 4.3, sıra 60) brombenzen ve *p*-bromoasetofenon reaksiyonunda görülmüştür.

Çizelge 4.3. Arilbromürlerin kloro ve bromo olefinlerin reaksiyon sonuçları

1a katalizörü					2a katalizörü				
No	X	R ₁	X ₂	Dönüşüm (%) ^a	No	X	R ₁	X ₂	Dönüşüm (%) ^a
1	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -Cl	93	31	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -Cl	42
2	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	96	32	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97
3	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98	33	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	92
4	<i>p</i> -Br	COH	“	88	34	<i>p</i> -Br	COH	“	45
5	Br	H	“	50	35	Br	H	“	85
6	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -Cl	62	36	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -Cl	72
7	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	96	37	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	99
8	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98	38	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	91
9	<i>p</i> -Br	COH	“	93	39	<i>p</i> -Br	COH	“	98
10	Br	H	“	58	40	Br	H	“	63
11	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -Cl	76	41	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -Cl	79
12	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	96	42	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98
13	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	94	43	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98
14	<i>p</i> -Br	COH	“	85	44	<i>p</i> -Br	COH	“	85
15	Br	H	“	87	45	Br	H	“	49
16	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -Br	72	46	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -Br	17
17	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	64	47	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	46
18	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	93	48	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	36
19	<i>p</i> -Br	COH	“	85	49	<i>p</i> -Br	COH	“	10
20	Br	H	“	10	50	Br	H	“	6
21	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -Br	76	51	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -Br	50
22	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	90	52	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97
23	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97	53	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98
24	<i>p</i> -Br	COH	“	60	54	<i>p</i> -Br	COH	“	97
25	Br	H	“	12	55	Br	H	“	5
26	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -Br	72	56	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -Br	64
27	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	83	57	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97
28	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	88	58	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	78
29	<i>p</i> -Br	COH	“	86	59	<i>p</i> -Br	COH	“	90
30	Br	H	“	5	60	Br	H	“	1

Reak. koş.: Arilbromür (1 mmol), stiren türevleri (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol) ve katalizör (0.01 mmol), 2 mL NMP, sıcaklık 140 °C, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve arilbromüre göre yapılmıştır.



Şekil 4.3. Arilbromür ve stiren türevleri ile Heck reaksiyonu

Çizelge 4.4. Arilbromür ve stiren türevlerinin reaksiyon sonuçları

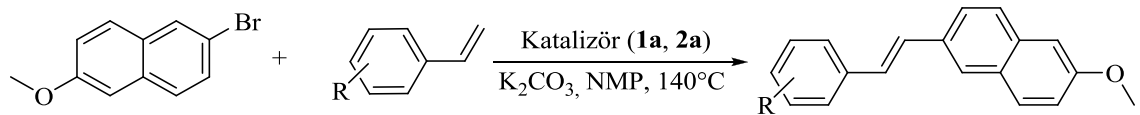
1a Katalizörü					2a Katalizörü				
No	X	R ₁	R ₂	Dönüşüm (%) ^a	No	X	R ₁	R ₂	Dönüşüm (%) ^a
1	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -CH ₃	72	21	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -CH ₃	70
2	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	96	22	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98
3	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97	23	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	95
4	<i>p</i> -Br	COH	“	91	24	<i>p</i> -Br	COH	“	56
5	Br	H	“	60	25	Br	H	“	61
6	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -CH ₃	61	26	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>m</i> -CH ₃	84
7	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	89	27	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97
8	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97	28	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	97
9	<i>p</i> -Br	COH	“	90	29	<i>p</i> -Br	COH	“	89
10	Br	H	“	35	30	Br	H	“	62
11	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -CH ₃	88	31	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>p</i> -CH ₃	40
12	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98	32	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	98
13	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	99	33	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	91
14	<i>p</i> -Br	COH	“	97	34	<i>p</i> -Br	COH	“	89
15	Br	H	“	78	35	Br	H	“	96
16	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -OCH ₃	33	36	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	<i>o</i> -OCH ₃	1
17	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	95	37	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	“	89
18	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	81	38	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	“	96
19	<i>p</i> -Br	COH	“	42	39	<i>p</i> -Br	COH	“	56
20	Br	H	“	95	40	Br	H	“	92

Reak. koş.: Arilbromür (1 mmol), stiren türevleri (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, 2 mL NMP, sıcaklık 140 °C, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve arilbromüre göre yapılmıştır.

Arilbromürler değiştirilmeden bromlu ve klorlu stirenin yerine metil ve metoksi stirenle reaksiyon test edildiğinde **1a** katalizöründe en yüksek dönüşüm %99 ile (Çizelge 4.4, sıra 13) *p*-bromoasetofenon ile *p*-metilstiren arasında ve en düşük

dönüşüm ise %33 ile (Çizelge 4.4, sıra 16) *o*-bromoasetofenon ile *o*-metoksistiren reaksiyonunda görülmüştür. **2a** katalizöründe en yüksek dönüşüm %98 ile (Çizelge 4.4, sıra 22 ve 32) *m*-bromoasetofenon ile *o*-metilstiren ve *p*-metilstiren arasındaki reaksiyonda ve en düşük dönüşüm ise %1'le (Çizelge 4.4, sıra 36) *o*-bromoasetofenon ile *o*-metoksistiren reaksiyonunda görülmüştür.



Şekil 4.4. 2-bromo-6-metoksi naftalen ve stiren ile Heck reaksiyonu

Stiren türevlerinin 2-bromo-6-metoksinaftalen ile olan reaksiyonunda ise **1a** katalizöründe en yüksek %99 ile (Çizelge 4.5, sıra 10) *o*-metoksi stiren ve en düşük dönüşüm %17 ile (Çizelge 4.5, sıra 6) *p*-bromostiren reaksiyonunda görülmektedir. **2a** katalizöründe en yüksek dönüşüm %84 ile (Çizelge 4.5, sıra 18) *m*-metilstiren ve en düşük dönüşüm %16 ile (Çizelge 4.5, sıra 14) *o*-bromostiren reaksiyonunda görülmüştür.

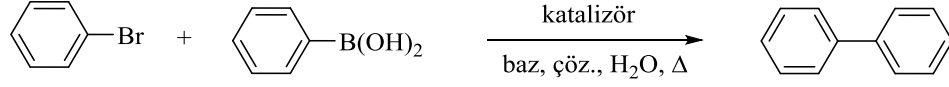
Çizelge 4.5. 2-bromo-6-metoksi naftalen ve stiren reaksiyon sonuçları

1a Katalizörü			2a Katalizörü		
No	R	Dönüşüm (%) ^a	No	R	Dönüşüm (%) ^a
1	<i>o</i> -Cl	38	11	<i>o</i> -Cl	60
2	<i>m</i> -Cl	70	12	<i>m</i> -Cl	56
3	<i>p</i> -Cl	92	13	<i>p</i> -Cl	79
4	<i>o</i> -Br	27	14	<i>o</i> -Br	16
5	<i>m</i> -Br	32	15	<i>m</i> -Br	23
6	<i>p</i> -Br	17	16	<i>p</i> -Br	28
7	<i>o</i> -CH ₃	57	17	<i>o</i> -CH ₃	61
8	<i>m</i> -CH ₃	72	18	<i>m</i> -CH ₃	84
9	<i>p</i> -CH ₃	95	19	<i>p</i> -CH ₃	77
10	<i>o</i> -OCH ₃	99	20	<i>o</i> -OCH ₃	37

Reak. koş.: Arilbromür (1 mmol), stiren türevleri (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), 0.01 mmol katalizör, 2 mL NMP, sıcaklık 140 °C, zaman 6 s.

^aAnalizler GC'de ve arilbromüre göre yapılmıştır.

4.4.2. Suzuki Reaksiyonu



Şekil 4.5. Brombenzen ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu

Heck reaksiyonunda olduğu gibi Pd(II) komplekslerinin Suzuki reaksiyonunda katalitik etkinliğini belirleyebilmek için ilk olarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde brombenzen ve fenilboronik asit reaksiyonunda farklı baz (NEt₃, Na₂CO₃, NaOAc ve K₂CO₃), farklı sıcaklık (80, 100, 120 ve 140 °C) ve farklı çözücü sistemleri (toluen, 1,4-dioksan, DMF ve NMP) denenmiştir ve reaksiyon sonunda alınan örnekler GC ile analiz edilmiştir. GC sonuçları incelendiğinde 80 °C’de verimin sadece NMP çözücü sisteminde düşük olduğu ve diğer çözücü sistemlerinde yüksek çıktığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.6).

Optimum koşulları belirlemek için yapılan test reaksiyonlarında Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi 80 °C’de Na₂CO₃ varlığında ve DMF çözücüsünde dönüşüm %99 ile oldukça yüksek çıkmıştır. Bu nedenle yapılan diğer katalitik testler bu koşullar altında gerçekleştirilmiştir Genel olarak katalizörlerin kısa zamanda ve düşük sıcaklıkta etkin olması gerektiğinden daha yüksek sıcaklık denenmemiş olup 80 °C ve 25 °C’de farklı arilhalojenür ve boronik asit türevlerinde katalitik denemeler gerçekleştirilmiştir.

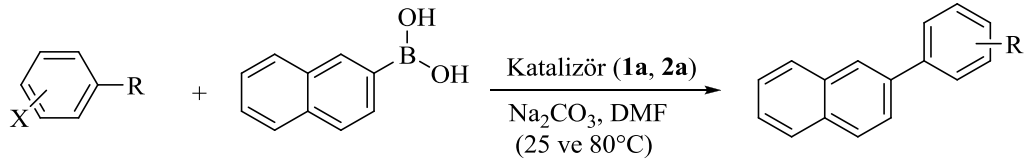
Çizelge 4.6. Brombenzen ve fenilbromik asit arasındaki reaksiyonun optimum koşulları

No	Çözücü	Baz	°C	Dönüşüm (%) ^a	No	Çözücü	Baz	°C	Dönüşüm (%) ^a
1	toluen	NEt ₃	80	38	33	NMP	NEt ₃	80	1
2	“	Na ₂ CO ₃	“	75	34	“	Na ₂ CO ₃	“	1
3	“	NaOAc	“	37	35	“	NaOAc	“	1
4	“	K ₂ CO ₃	“	74	36	“	K ₂ CO ₃	“	1
5	“	NEt ₃	100	36	37	“	NEt ₃	100	1
6	“	Na ₂ CO ₃	“	93	38	“	Na ₂ CO ₃	“	1
7	“	NaOAc	“	95	39	“	NaOAc	“	1
8	“	K ₂ CO ₃	“	95	40	“	K ₂ CO ₃	“	1
9	“	NEt ₃	120	41	41	“	NEt ₃	120	1
10	“	Na ₂ CO ₃	“	80	42	“	Na ₂ CO ₃	“	1
11	“	NaOAc	“	92	43	“	NaOAc	“	1
12	“	K ₂ CO ₃	“	99	44	“	K ₂ CO ₃	“	1
13	“	NEt ₃	140	44	45	“	NEt ₃	140	1
14	“	Na ₂ CO ₃	“	99	46	“	Na ₂ CO ₃	“	1
15	“	NaOAc	“	89	47	“	NaOAc	“	1
16	“	K ₂ CO ₃	“	98	48	“	K ₂ CO ₃	“	1
17	DMF	NEt ₃	80	98	49	dioksan	NEt ₃	80	98
18	“	Na ₂ CO ₃	“	99	50	“	Na ₂ CO ₃	“	95
19	“	NaOAc	“	84	51	“	NaOAc	“	95
20	“	K ₂ CO ₃	“	98	52	“	K ₂ CO ₃	“	97
21	“	NEt ₃	100	99	53	“	NEt ₃	100	98
22	“	Na ₂ CO ₃	“	99	54	“	Na ₂ CO ₃	“	96
23	“	NaOAc	“	99	55	“	NaOAc	“	97
24	“	K ₂ CO ₃	“	99	56	“	K ₂ CO ₃	“	99
25	“	NEt ₃	120	99	57	“	NEt ₃	120	99
26	“	Na ₂ CO ₃	“	99	58	“	Na ₂ CO ₃	“	99
27	“	NaOAc	“	99	59	“	NaOAc	“	91
28	”	K ₂ CO ₃	“	99	60	“	K ₂ CO ₃	“	98
29	“	NEt ₃	140	99	61	“	NEt ₃	140	98
30	“	Na ₂ CO ₃	“	99	62	“	Na ₂ CO ₃	“	94
31	“	NaOAc	“	99	63	“	NaOAc	“	99
32	“	K ₂ CO ₃	“	99	64	“	K ₂ CO ₃	“	99

Reak. koş.: Brombenzen (1 mmol), fenilbromik asit (1.2 mmol), baz (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, organik çözücü /su , 2/2 mL, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve brombenzene göre yapılmıştır.

80 °C’de dönüşüm yüksek çıkması katalizörün oda koşullarında da denenmesi gerektiğini göstermiştir. 2 farklı katalizör (**1a**, **2a**) ile gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonunda 2-naftalen boronik asit (Çizelge 4.7) ve 4-bifenil boronik asit (Çizelge 4.8) farklı pozisyonlarda brom bağlı aromatik bileşiklerle test edilmiştir.



Şekil 4.6. Arilbromür ile 2-naftalen boronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu

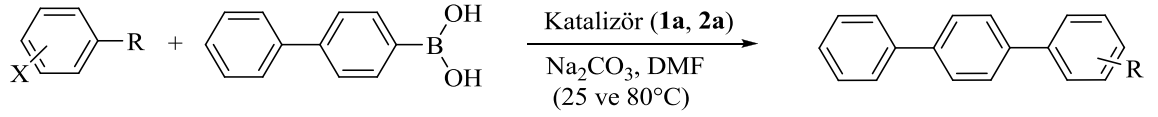
Yapılan GC analizleri sonucunda 2-naftalen boronik asit ile arilbromür arasındaki Suzuki reaksiyonunda **2a** katalizörü ile en yüksek dönüşüm %98 ile (Çizelge 4.7, sıra 8) *p*-bromoasetofenon reaksiyonuyla ve en düşük dönüşüm %2 ve 9 ile (Çizelge 4.7, sıra 6) *o*-bromoasetofenon reaksiyonunda belirlenmiştir. **1a** katalizörü ile en yüksek dönüşüm %77 ve 79 ile (Çizelge 4.7, sıra 4) *p*-bromobenzaldehit reaksiyonunda ve en düşük dönüşüm %53 ve 55 ile (Çizelge 4.7, sıra 2) *m*-bromoasetofenon ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. Arilbromür ile 2-naftalen boronik asitin reaksiyon sonuçları

No	Katalizör	X	R	Dönüşüm (%) ^a	
				25 °C	80 °C
1	1a	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	60	65
2	“	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	55	53
3	“	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	69	68
4	“	<i>p</i> -Br	COH	79	77
5	“	Br	H	65	68
6	2a	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	2	9
7	“	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	10	63
8	“	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	98	98
9	“	<i>p</i> -Br	COH	85	91
10	“	Br	H	49	46

Reak. koş.: Arilbromür (1 mmol), 2-naftalen boronik asit (1.2 mmol), baz (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, organik çözücü /su , 2/2 mL, zaman 6 s.

^aAnalizler GC’de ve arilbromüre göre yapılmıştır.



Şekil 4.7. Arilbromür ile 4-bifenil boronik asit arasındaki Suzuki reaksiyonu

Yapılan GC analizleri sonucunda 4-bifenil boronik asit ile arilbromür arasındaki Suzuki reaksiyonunda **2a** katalizörü ile en yüksek dönüşüm %99 ile (Çizelge 4.8, sıra 8 ve 9) *p*-bromoasetofenon ve *p*-bromobenzaldehit ile olan reaksiyonlarda ve en düşük dönüşüm %4 ile (Çizelge 4.8, sıra 6) *o*-bromoasetofenon reaksiyonunda tespit edilmiştir. **1a** katalizörü ile en yüksek dönüşüm %74 ve 92 ile (Çizelge 4.8, sıra 4) *p*-bromoasetofenon reaksiyonunda ve en düşük dönüşüm %12 ve 15 ile (Çizelge 4.8, sıra 1) *o*-bromoasetofenon ile tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. Arilbromür ile 4-bifenil boronik asitin reaksiyon sonuçları

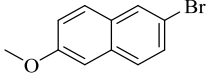
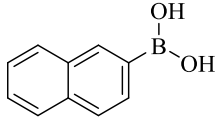
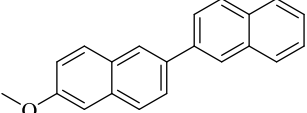
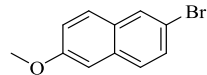
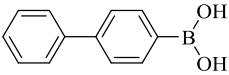
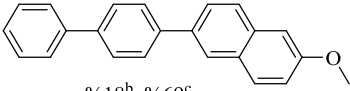
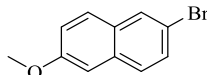
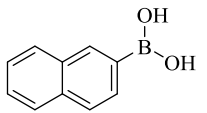
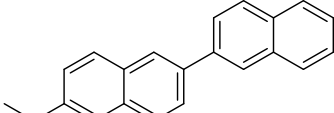
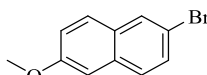
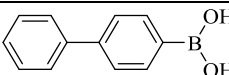
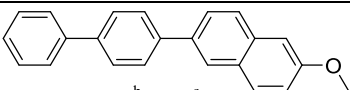
No	Katalizör	X	R	Dönüşüm (%) ^a	
				25 °C	80 °C
1	1a	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	12	15
2	“	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	25	74
3	“	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	47	67
4	“	<i>p</i> -Br	COH	74	92
5	“	Br	H	60	87
6	2a	<i>o</i> -Br	CO(CH ₃)	4	20
7	“	<i>m</i> -Br	CO(CH ₃)	15	76
8	“	<i>p</i> -Br	CO(CH ₃)	99	91
9	“	<i>p</i> -Br	COH	99	99
10	“	Br	H	87	67

Reak. koş.: Arilbromür (1 mmol), 4-bifenil boronik asit (1.2 mmol), baz (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, organik çözücü /su, 2/2 mL, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve arilbromüre göre yapılmıştır.

2-bromo-6-metoksinaftalen ile 2-naftalen boronik asit ve 4-bifenil boronik asit arasındaki reaksiyonlarda katalizörün etkinliği incelendiğinde yapılan GC analizleri sonucunda en iyi dönüşüm **2a** katalizörü ile % 91 ve **1a** katalizöründe ise %69 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.9, sıra 2 ve 3).

Çizelge 4.9. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile aril boronik asitin reaksiyonu sonuçları

No	Katalizör	2-bromo-6-metoksinaftalen	ArB(OH) ₂	Ürün ve Dönüşüm (%) ^a
1	1a			 %39 ^b %30 ^c
2	“			 %18 ^b %69 ^c
3	2a			 %32 ^b %91 ^c
4	“			 %42 ^b %76 ^c

Reak. koş.: 2-bromo-6-metoksinaftalen (1 mmol), arilboronik asit (1.2 mmol), baz (1.2 mmol) ve 0.01 mmol katalizör, organik çözücü /su , 2/2 mL, zaman 6 s.

^a Analizler GC’de ve 2-Bromo 6-metoksinaftalene göre yapılmıştır.

^b 25°C’de gerçekleşen reaksiyon dönüşümleri.

^c 80° C’de gerçekleşen reaksiyon dönüşümleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 2-difenilfosfinobenzaldehitten yola çıkarak yumuşak baz olan fosfor ve sert baz olan azot donör atomları içeren (PN tipi) fosfin türevi 4-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)-3-metilfenol (**1**) ve 4-(2-(2-(difenilfosfino)benzilidenamino)etil)fenol (**2**) ligandları ve bu ligandların Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen ligand ve Pd(II) kompleksleri FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. **1** ve **2** ligandlarının ^{31}P -NMR spektrumlarında incelendiğinde -13.54 ve -13.96 ppm'de çıkmıştır. Pd(II) komplekslerinde ise bu değerlerin düşük alana kaydıkları belirlenmiştir (28.87 ppm (**1a**) ve 31.19 ppm (**2a**)). Ayrıca ^1H -NMR [8.86 (**1**), 7.95 (**2**), 8.58 (**1a**), 8.49 (**2a**) ppm] ve FT-IR [1620 (**1**), 1636 (**2**), 1624 (**1a**), 1635 (**2a**) cm^{-1}] değerleri incelendiğinde ligandlarda -CH=N varlığı görülmektedir. Bu sonuç 2-difenilfosfinobenzaldehit ile aminlerin imin bağı oluşturarak sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Metal ile ligandın reaksiyonu sırasında ani renk değişimi oluşması ve bu renklerin literatürdeki renklerle uyumlu olması metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca elementel analiz, NMR ile FT-IR sonuçları, ligand ve metal komplekslerinin sentezlendiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen komplekslerin katalitik uygulamaları stiren ve arilbromür türevlerinin C-C eşleşme reaksiyonunda (Heck), fenilboronik asit ve arilbromür türevlerinin C-C eşleşme reaksiyonları (Suzuki) incelenmiştir.

Heck reaksiyonunda **1a** ve **2a** kompleksinin potasyum karbonat bazında, NMP çözücüsünde %99 ile reaksiyonu katalizlediği gözlenmiştir (Çizelge 4.3 sıra 37, Çizelge 4.4 sıra 13 ve Çizelge 4.5 sıra 10). Heck reaksiyonu için gerekli ortam sıcaklığı 80-140 °C'dir. Suzuki reaksiyonunda **1a** kompleksinin sodyum karbonat bazında, DMF çözücüsünde %79 ile reaksiyonu katalizlediği (Çizelge 4.7 sıra 4) ve **2a** kompleksinin ise %99 etkin olduğu görülmüştür (Çizelge 4.8 sıra 8, 9). Suzuki

reaksiyonu için gerekli ortam sıcaklığı 20-140 °C aralığındadır. Belirlenen şartlarda yapılan denemeler sonucunda sentezlenen her iki kompleksin Heck ve Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarında iyi katalizörler olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu tezde sentezlenen kompleksler daha farklı organik reaksiyonlarda (Sonogashira, Negishi) katalitik olarak denenebilir. Ayrıca iminofosfinlerin farklı metal kompleksleri (Rh(I), Pt(II)) sentezlenerek hidrojenasyon ve hidroformilasyon gibi reaksiyonlarda katalitik olarak test edilebilirler.

KAYNAKLAR

- [1] Balue, J., Bayon, J.C., Hydroformylation of styrene catalyzed by a rhodium thiolate binuclear catalyst supported on acationic exchange resin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137, 193, 1999.
- [2] Leadbeater, N.E., Marco, M., Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis, *Chem. Rev.*, 102, 3217-3274, 2002.
- [3] Ghosh, A., Kumar, R., Efficient heterogeneous catalytic systems for enantioselective hydrogenation of carbonyl compounds, *Journal of Catalysis*, 228, 386-396, 2004.
- [4] Zhao, F., Ma, S., Wang, H., Gao K., Nickel complexes catalyzed heck reaction of iodobenzene and methyl acrylate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, 17-20, 2006.
- [5] Ding, K., Zhao, B., Peng, X., Wang, Z., Xia, C., Modular chiral bidentate design, synthesis, and application in catalytic asymmetric hydroformylation reactions, *Chem. A Eur. J.*, 14, 7847-7857, 2008.
- [6] Pereira, M.M., Peixoto, A.F., Silva, A.M. S., Foca, C.M., Bayon, J.C., Moreno, M.J.S.M., Beja, A.M., Paixao, J.A., Silva, M.R., Hydroformylation of hindered double bonds of natural products with rhodium catalysts: The effect of 3-acetoxy substituent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 121-129, 2007.
- [7] Zhao, F., Ikushima, Y., Chatterjee, M., Sato, O., Arai, M., Hydrogenation of an α,β -unsaturated aldehyde catalyzed with ruthenium complexes with different fluorinated phosphine compounds in supercritical carbon dioxide and conventional organic solvents *The Journal of Supercritical Fluids*, 27, 65-72, 2003.
- [8] Keleş, M., Keleş, T., Serindağ, O., Yaşar, S., Özdemir, İ., Hydrogenation of acetophenone and its derivatives with 2-propanol using aminomethylphosphine ruthenium catalysis, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 185, 165-170, 2010.
- [9] Lapointe, A. M., Parallel synthesis of aminomethylphosphine ligands, *Journal of Combinatorial Chemistry*, 1, 101-104, 1999.

- [10] Liu, Y., Cai, Y., Lu, Y., He, M., Wan, Q., Efficient heck reactions catalyzed by a palladium/diol-imidazolium salt in aerial atmosphere, *Catalysis Communications*, 9, 1209-1213, 2008.
- [11] Kwong, H.L., Lee, W.S., Lai, T.S., Wong, W.T., Ruthenium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation based on chiral P, N, O Schiff base ligands and crystal structure of a ruthenium (II) complex bearing chiral P, N, O Schiff base ligands, *Inorganic Chemistry Communications* 2, 66-69, 1999.
- [12] Feringa, B.L., Ligtenbarg, A.G.J., Beuken, E.K., Meetsma, A., Veldman, N., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., New mono- and di-nuclear complexes of Pd(II), Pt(II) and Ni(II) of PNNP ligands with a 2,2-biaryl bridging unit, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 263-270, 1998.
- [13] Noyori, R., Gao, J.X., Ikariya, T., A Ruthenium(II) complex with a c_2 -symmetric diphosphine/diamine tetradentate ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones, *Organometallics*, 15, 1087-1089, 1996.
- [14] Antonaroli, S., Crociani, B., Preparation and reactions of palladium(0)-olefin complexes with iminophosphine ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 560, 137-146, 1998.
- [15] Pelagatti, P., Bacchi, A., Carcelli, M., Costa, M., Fochi, A., Ghidini, P., Leporati, E., Masi, M., Pelizzi, C., Pelizzi, G., Palladium(II) complexes containing a P,N chelating ligand: Part III. Influence of the basicity of tridentate hydrazonic ligands on the hydrogenating activity of unsaturated C-C bonds, *Journal of Organometallic Chemistry*, 583, 94-105, 1999.
- [16] Shirakawa, E., Yoshida, H., Takaya, H., An iminophosphine-palladium catalyst for cross-coupling of aryl halides with organostannanes, *Tetrahedron Lett.*, 38, 3759-3762, 1997.
- [17] Livingstone S.E., In *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol 3, J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, (Eds), pp. 1237-1238, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- [18] Cornils, B., Herrmann, W. A., Schlögl, R., Wong, C., *Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

- [19] Çelik, C., Heterobisiklik sistemlerin çeşitli reaksiyonları, izoindolin sentezleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 236, 2007.
- [20] Miyaura, N., Suzuki, A., Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds, *Chemical Reviews*, 95, 2457-2483, 1995.
- [21] “Kimya nobel ödülleri 1901-2013” Erişim adresi: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates, Erişim Tarihi: 25.07.2013.
- [22] Heck, R.F., Arylation, Methylation, and Carboxyalkylation of Olefins by Group VIII Metal Derivatives”, *Journal of the American Chemical Society*, 90, 5518-5542, 1968.
- [23] Danishefsky, S.J., Masters, J.J., Young, W.B., Link, J.T., Snyder, L.B., Magee, T.V., Jung, D.K., Isaacs, R.C.A., Bornmann, W.G., Alaimo, C.A., Coburn, C.A., Grandi, M. J. Di, Total Synthesis of Baccatin III and Taxol, *Journal of the American Chemical Society*, 118, 2843-2859, 1996.
- [24] Hong, C.Y., Kado, N., Overman, L.E., Asymmetric synthesis of either enantiomer of opium alkaloids and morphinans. Total synthesis of (-)- and (+)-dihydrocodeinone and (-)- and (+)-morphine, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 11028-11029, 1993.
- [25] Zhang, Y., Wu, G.Z., Agnel, G., Negishi, E. I., One-step construction of fused tricyclic and tetracyclic structures from acyclic precursors via cyclic carbopalladation, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 8590, 1990.
- [26] Rawal, V.H., Iwasa, S., A short, stereocontrolled synthesis of strychnine, *The Journal of Organic Chemistry*, 59, 2685-2686, 1994.
- [27] Hirashima, S., Aoyagi, S., Kibayashi, C., Total synthesis of pumiliotoxins A and 225F, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 9873-9874, 1999.
- [28] Garg, N.K., Caspi, D.D., Stoltz, B.M., The Total Synthesis of (+)-Dragmacidin F, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 9552-9553, 2004.
- [29] Baumeister, P., Seifert, G., Steiner, H., European Patent EP584043, 1994.

- [30] Schrock, A.K., U.S. Patent US4812588, 1989.
- [31] Anderson, B.A., Becke, L.M., Booher, R.N., Flaugh, M.E., Harn, N.K., Kress, T.J., Varie, D.L., Wepsiec, J.P., Application of palladium(0)-catalyzed processes to the synthesis of oxazole-containing partial ergot alkaloids, *The Journal of Organic Chemistry*, 62, 8634-8639, 1997.
- [32] Eicken, K., Rang, H., Harreus, A., Götz, N., Ammermann, E., Lorentz, G., Strathmann, S., German Patent DE19531813, 1997.
- [33] Eicken, K., Rack, M., Wetterich, F., Ammermann, E., Lorentz, G., Strathmann, S., German Patent DE19735224, 1999.
- [34] Rouhi, A. M., Suzuki-coupling chemistry takes hold in commercial practice, from small-scale synthesis of screening compounds to industrial production of active ingredients, *Chemical & Engineering News*, 82(36), Sept. 6, 49-58, 2004.
- [35] Argon, E., Eldeniz, H., Kepek, S., Heck reaksiyonları furilamin ile imin sentezi ve palladyum katalizli reaksiyonlar, Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Araştırma Projesi, Niğde, 53, 2003.
- [36] Schmidt, A.F., Smirnov, V.V., The mechanism of the palladium hydride β -elimination step in the Heck reaction, *Kinetics and Catalysis*, vol. 44(4), 518-523, 2003.
- [37] Suzuki, A., Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, *Journal of Organometallic Chemistry*, 576 147-168, 1999.
- [38] Suzuki, A., Cross-coupling reactions via organoboranes, *Journal of Organometallic Chemistry*, 653, 83-90, 2002.
- [39] Mora, M., Sanchidrian, C. J., Ruiz, J. R., Suzuki cross-coupling reactions over Pd(II)-hydrotalcite catalysis in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 285, 79-83, 2008.
- [40] Guo, Q. X., Cui, X., Li, J., Liu, L., 1,3-dicarbonyl compounds as phosphine-free ligands for Pd-catalyzed Heck and Suzuki reactions, *Chinese Chemical Letters*, 18, 625-628, 2007.

- [41] Balakrishna, M. S., Punji, B., Ganesamoorthy, C., Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium complex of an inexpensive phosphinite, 2-diphenylphosphinoxynaphthyl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259, 78-83, 2006.
- [42] Joshaghani, M., Faramarzi, E., Rafiee, E., Daryanavard, M., Xiao, J., Baillie, C., Efficient Suzuki cross-coupling reactions using bulky phosphines, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259, 35-40, 2006.
- [43] Hong, E.F., Patil, A.S., Weng, C.M., Huang, P.C., Convenient and efficient Suzuki-miyaura cross-coupling reactions catalyzed by palladium complexes containing N,N,O-tridentate ligands, *Tetrahedron*, 65, 2889-2897, 2009.
- [44] Xi, C., Chen, W., Wu, Y., Highly active Pd(II) catalysts with pyridylbenzoimidazole ligands for the Heck reaction, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 4381-4388, 2007.
- [45] Abram, U., Barandov, A., Heterofunctionalized phosphines derived from (2-formylphenyl) diphenylphosphine and their reactions with oxorhenium (V) complexes, *Polyhedron*, 28, 1155-1159, 2009.
- [46] Serrano, J. L., Sanchez, G., Momblona, F., Garcia, L., Perez, E., Perez, J., Lopez, G. G., New palladium(II) complexes with a tridentate PNO ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, 55(8), 917-923, 2002.
- [47] Smith, G. S., Mogorosi, M. M., Mahamo, T., Moss, J. R., Mapolie, S. F., Slootweg, J. C., Lammertsma, K., Neutral palladium(II) complexes with P,N Schiff-base ligands: Synthesis, characterization and catalytic oligomerisation of ethylene, *Journal of Organometallic Chemistry*, 696, 3585-3592, 2011.
- [48] Pfaltz, A., Schultz, T., Schmees, N., Palladium(II) complexes with P, N- and C, N-ligands as catalysts for the Heck reaction, *Applied Organometallic Chemistry*, 18, 595-601, 2004.
- [49] Scrivanti, A., Beghetto, V., Matteoli, U., Antonaroli, S., Marini, A., Crociani, B., Catalytic activity of H₂-(olefin)palladium(0) complexes with iminophosphine ligands in the Suzuki-Miyaura reaction. Role of the olefin in the catalyst stabilization, *Tetrahedron*, 61, 9752-9758, 2005.

- [50] Andjelkovic, K., Radulovic, V., Bacchi, A., Pelizzi, G., Sladic, D., Brceski, I., Synthesis, structure and antimicrobial activity of complexes of Pt(II), Pd(II) and Ni(II) with the condensation product of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and semioxamazide, *Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly*, 137, 681-691, 2006.
- [51] Scrivantia, A., Bertoldinia. M., Matteolia. U., Beghettoa V., Antonarolib, S., Marinib, A., Crocianib, B., Highly efficient Heck olefin arylation in the presence of iminophosphine–palladium(0) complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 235, 12-16, 2005.
- [52] Schmidt, J.A.R., Samblanet, D.C., Efficient catalytic aryl amination of bromoarenes using 3-iminophosphine palladium(II) chloride, *Journal of Organometallic Chemistry*, 720, 7-18, 2012.
- [53] Smith, G.S., Mahamo, T., Mogorosi, M.M., Moss, J.R., Mapolie, S.F., Slootweg, J.C., Lammertsma, K., Neutral palladium(II) complexes with P, N Schiff-base ligands: Synthesis, characterization and application as SuzukiMiyaura coupling catalysts, *Journal of Organometallic Chemistry*, 703, 34-42, 2012.
- [54] Monteiro, A.L., Nobre, S.M., Pd complexes of iminophosphine ligands: A homogeneous molecular catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions under mild conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313, 65-73, 2009.
- [55] So, C.M., Wong, S.M., Chung, K.H., Luk, C.H., Lau, C.P., Kwong, F.Y., P, N-type benzimidazolyl phosphine ligands for the palladium-catalyzed Suzuki coupling of potassium aryltrifluoroborates and aryl chlorides, *Tetrahedron Letters* 53, 3754–3757, 2012.
- [56] Laue, S., Greiner L., Wöltinger, J., Liese, A., Continuous application of chemzymes in a membrane reactor: asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343(6-7), 711–720, 2001.
- [57] Jeffrey, J.C., Rauchfuss, T.B., Tucker, P.A., Metal complexes of diiminodiphosphines. structural and reactivity patterns, *Inorganic Chemistry*, 19, 3306-3315, 1980.

- [58] Rulke, R.E., Kaasjager, V.E., Wehman, P., Elsevir, C.J., Leeuwen, P.W.N.M., Vrieze, K., Stable Palladium(0), Palladium(II), and Platinum(II) complexes containing a new, multifunctional and hemilabile phosphino-imino-pyridyl ligand: synthesis, characterization, and reactivity, *Organometallics*, 15, 3022-3031, 1996.
- [59] Crochet, P., Gimeno, J., Borge, J., Garcia-Granda, S., Novel ruthenium(II) complexes containing imino- or aminophosphine ligands for catalytic transfer hydrogenation, *New Journal of Chemistry*, 27, 414-420, 2003.
- [60] Reddy, K.R., Surekha, K., Lee, G.-H., Peng, S.-M., Chen, J.-T., Liu, S.-T., Study of insertion of olefins and/or carbon monoxide into phosphine–Imine Palladium Methyl Complexes, *Organometallics*, 20, 1292-1299, 2001.
- [61] Wang, C., Friedrich, S., Youkin, T.R., Li, R.T., Grubbs, R.H., Bansleben, D.A., Day, M.W., Neutral nickel(II)-based catalysts for ethylene polymerization, *Organometallics*, 17, 3149-3151, 1998.
- [62] Lavery, A., Nelson, S.M., Dinuclear intermediates in the oxidation of pendant olefinic groups of palladium(II)-co-ordinated Schiff-base ligands, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 615-620, 1984.
- [63] Flower, K.R., Alder, M.J., Cross, W.I., Pritchard, R.G., Azo-phosphine containing complexes of Group 6 metal carbonyls: crystal and molecular structure of $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{1-(4\text{-ethylphenylazo})-6\text{-diphenylphosphino-phthalen-2-ol}\}]^1$, *Journal of Organometallic Chemistry*, 568, 279-285, 1998
- [64] Bravo, J., Castro J., Fontan, G.S., Martinez, R.M.C., Albertin, G., Antoniutti, S., Manera, A., Preparation of hydride complexes of ruthenium with bidentate phosphite ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 5481-5491, 2007.
- [65] Kunz, P.C., Thiel, I., Noffke, A.L., Reiß, G.J., Mohr, F., Spingler, B., Ruthenium piano-stool complexes bearing imidazole-based PN ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 697, 33-40, 2012.
- [66] Gavrilov, K.N., Korostylev, A.V., Bondarev, O.G., Lyubimov, S.Y., Kovalevsky, A.Y., Petrovskii, P.V., Davankov, V.A., New palladium(II)

complexes of (N,N-dimethylamino)alkoxy-1,3,2-oxazaphospholidine ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 303, 1-6, 2000.

- [67] Keleş, M., Yılmaz, M.K., Palladium(II) complexes with aminomethylphosphine ligands as catalysts for the Heck reaction, *Heteroatom Chemistry*, 23, 466-471, 2012.
- [68] Serindağ, O., Aydın, Z., Keleş, M., Synthesis of palladium complexes with bis(diphenylphosphinomethyl)amino ligands: A catalyst for the Heck reaction of aryl halide with methyl acrylate, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 1951-1955, 2007.
- [69] Garrau P.E., Delta R-ring contributions to phosphorus-31 NMR parameters of transition-metal-phosphorus chelate complexes, *Chemical Reviews*, 81, 229-266 1981.
- [70] Smith, R.C., Bodner, C.R., Earl, M.J., Sears, N.C., Hill, N.E., Bishop, L.M., Sizemore, N., Hehemann, D.T., Bohn, J.J., Protasiewicz, J.D., Suzuki and Heck coupling reactions mediated by palladium complexes bearing trans-spanning diphosphines, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 477-481, 2005.
- [71] Pramick, M.R., Rosemeier, S.M., Beranek, M.T., Nickse, S.B., Stone, J.J., Stockland, R.A., Baldwin, S.M., Kastner, M.E., Coupling of aryl halides with aryl boronic acids with $P(C_6H_5)(2-C_6H_4Cl)_2$ as the supporting ligand, *Organometallics*, 22, 523-528, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ercan ÇİFÇİ

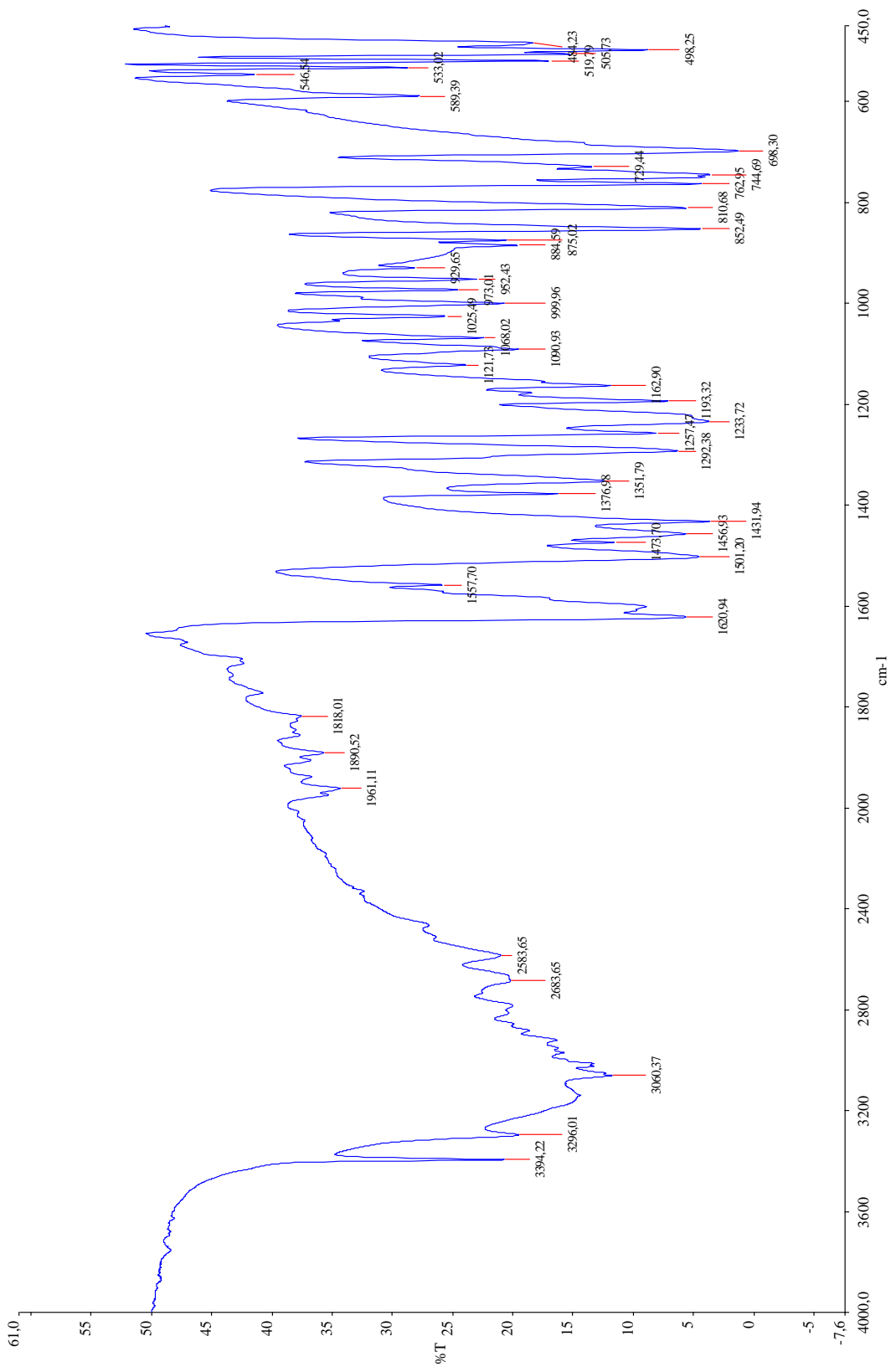
Doğum Tarihi : 10/01/1989

E-Posta Adresi : ercan547@hotmail.com

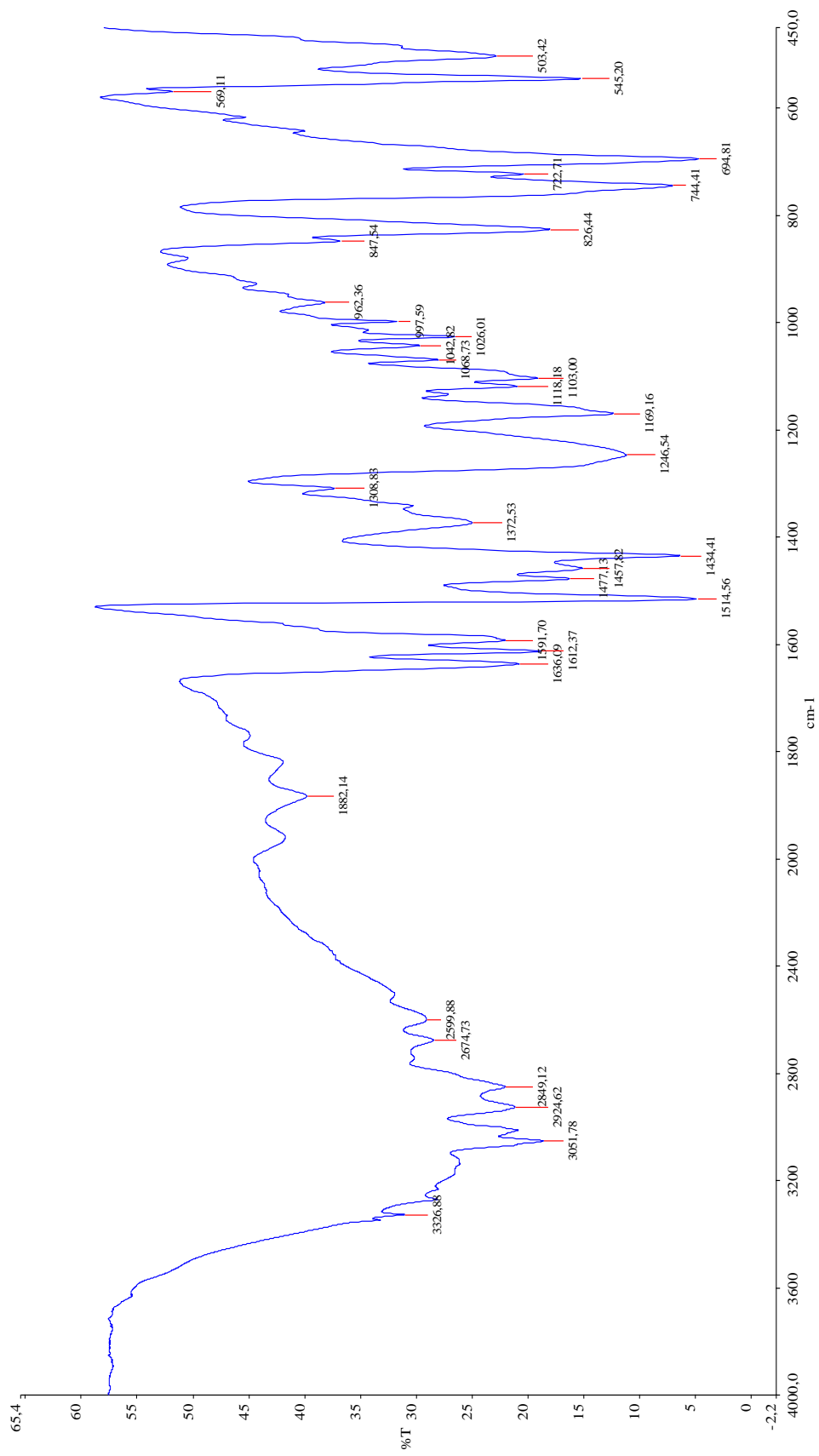
Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lise	Fen	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2005
Lisans	Kimya	Çukurova Üniversitesi	2011

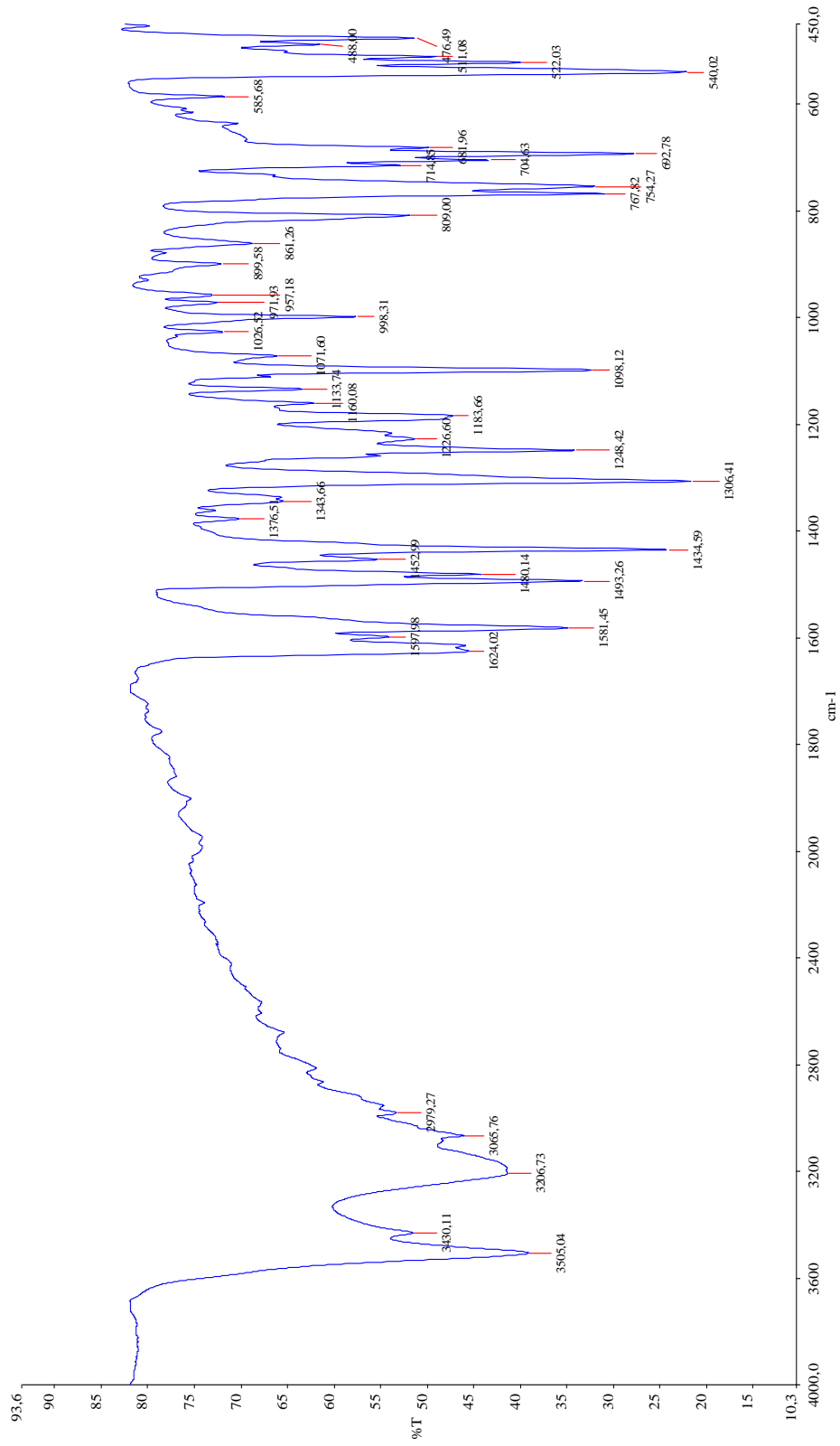
EKLER



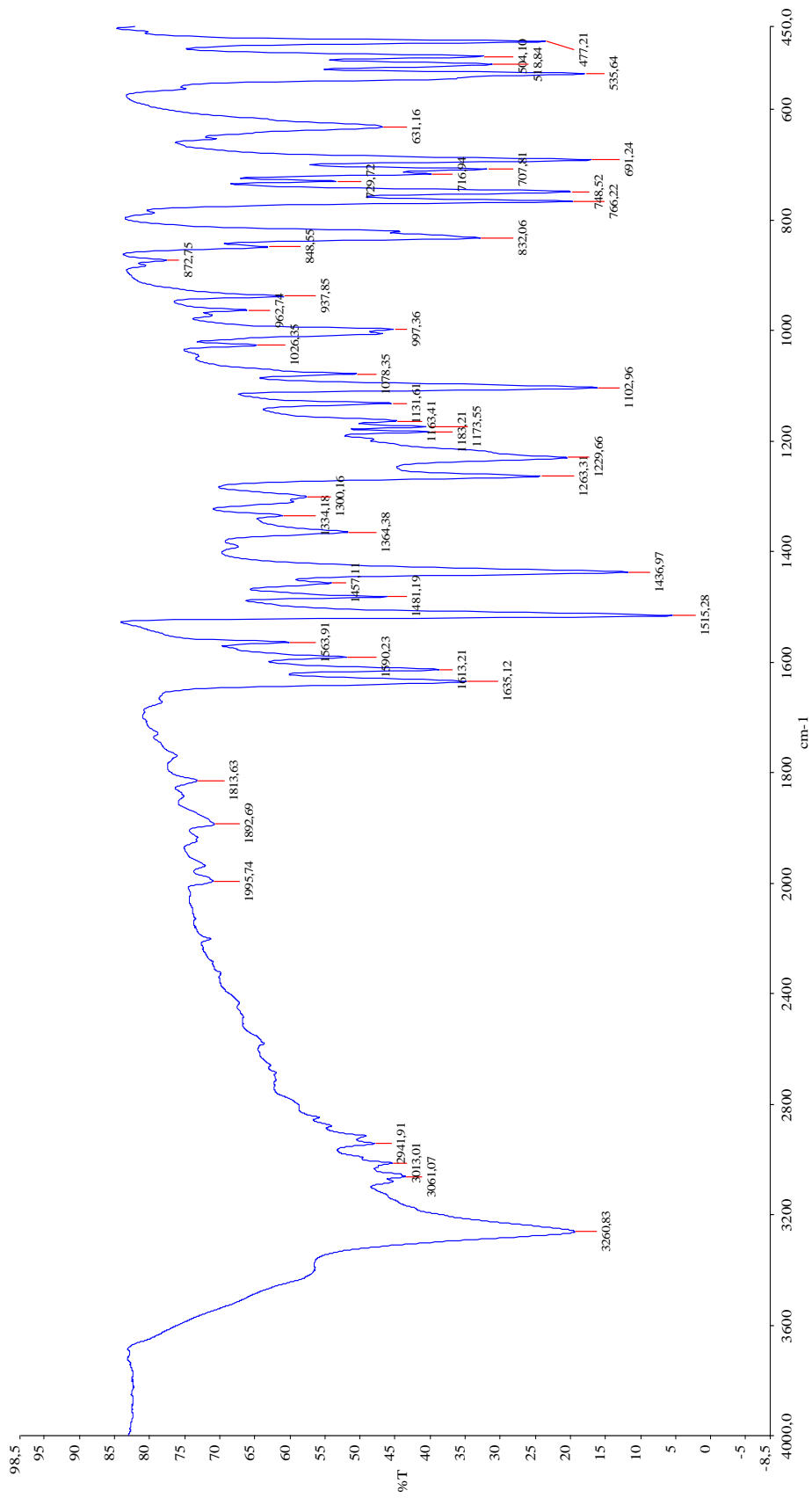
Ek 1. 1 ligandının FT-IR Spektrumu



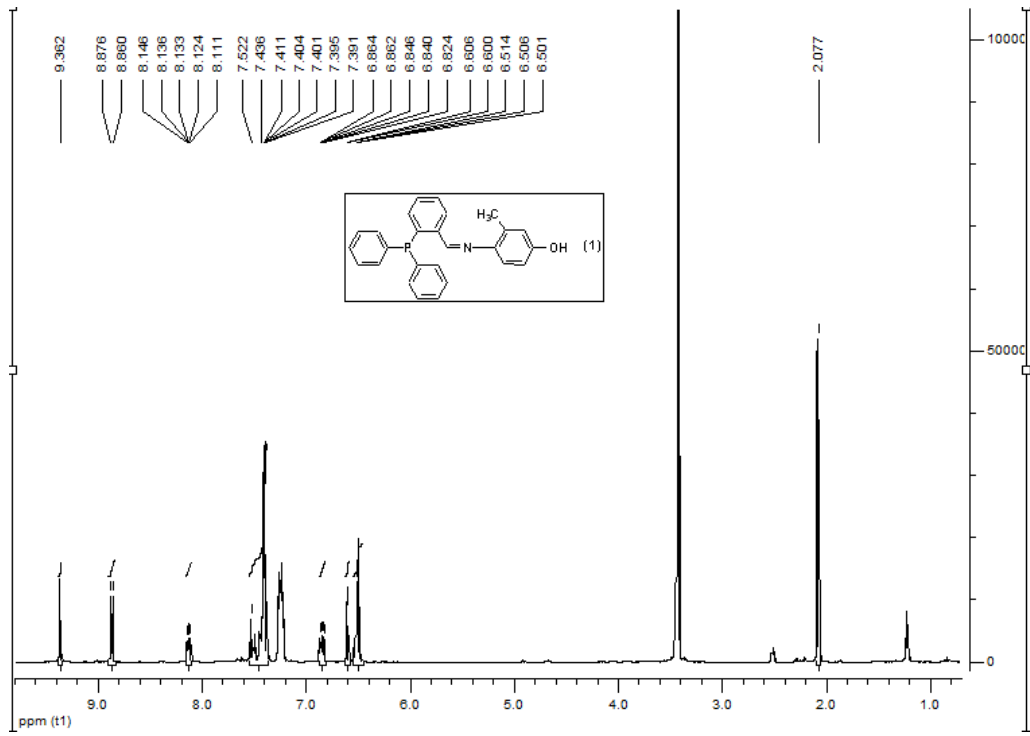
Ek 2. 2 ligandının FT-IR Spektrumu



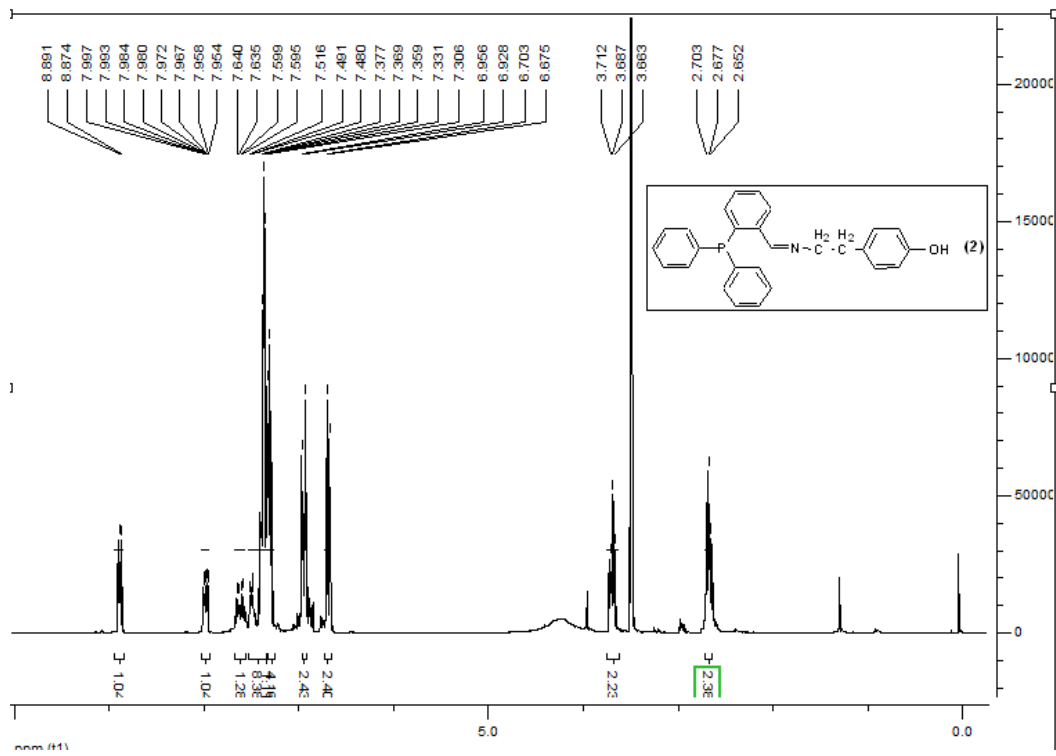
Ek 3. 1a kompleksinin FT-IR Spektrumu



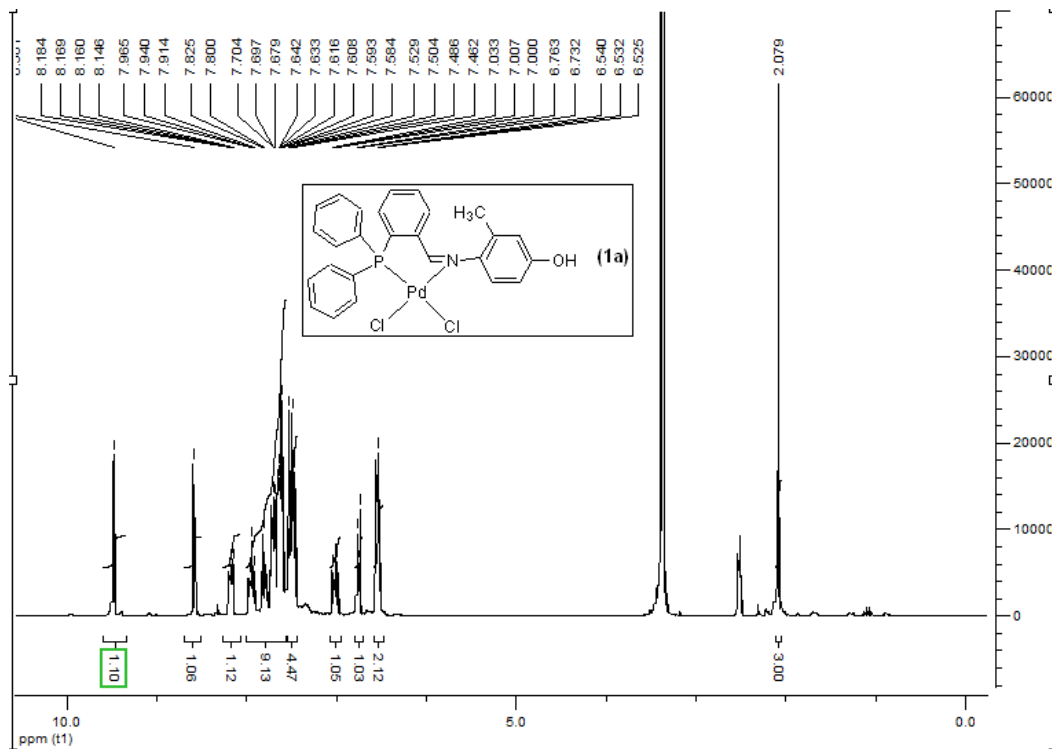
Ek 4. 2a ligandının FT-IR Spektrumu



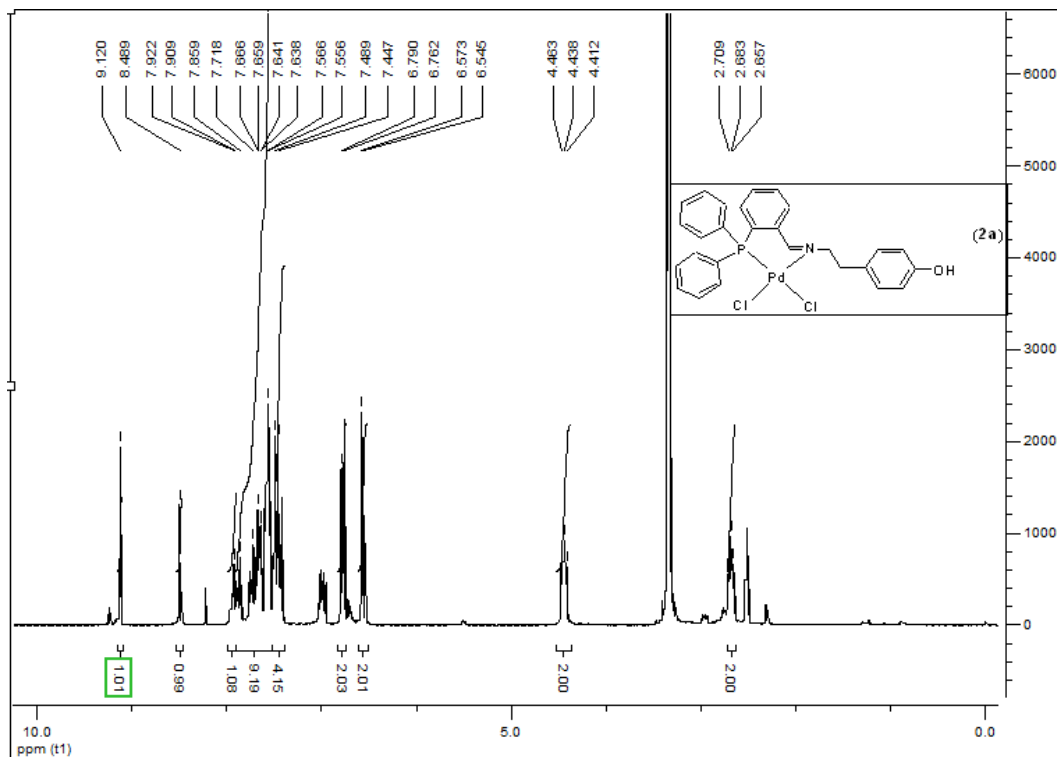
Ek 5. 1 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



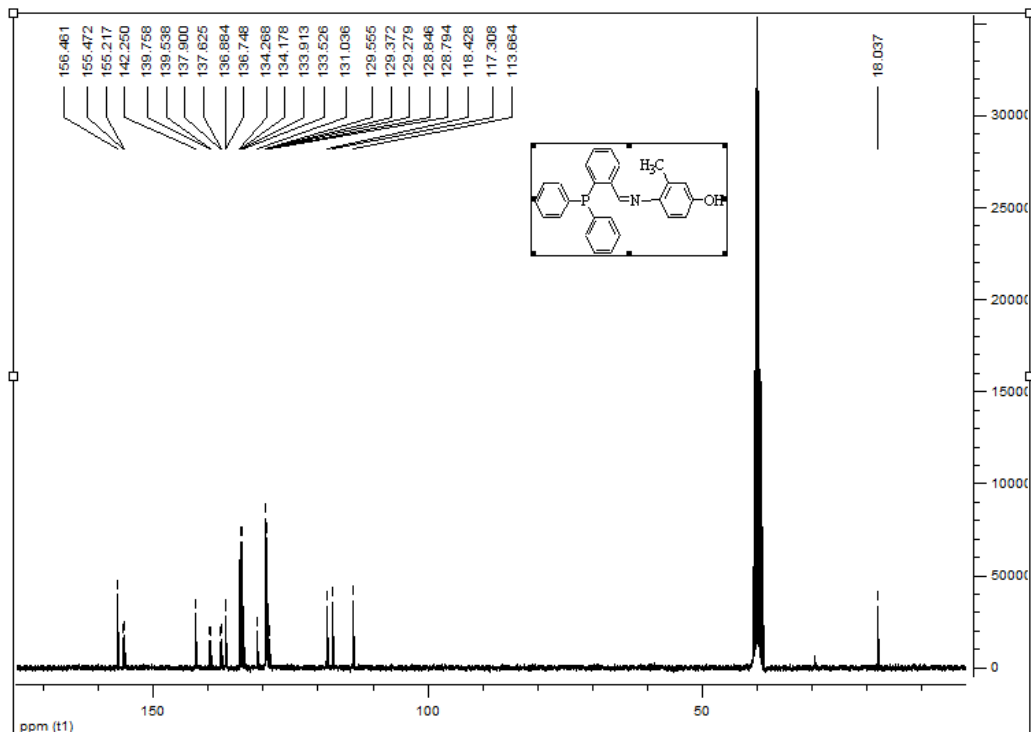
Ek 6. 2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



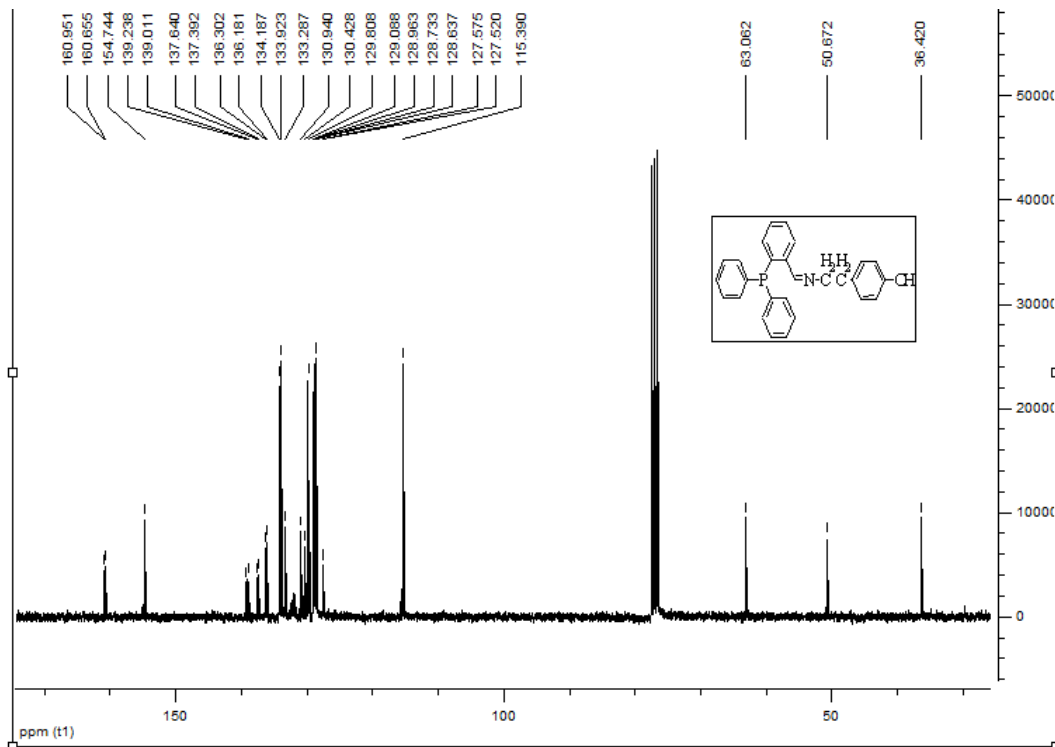
Ek 7. **1a** kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



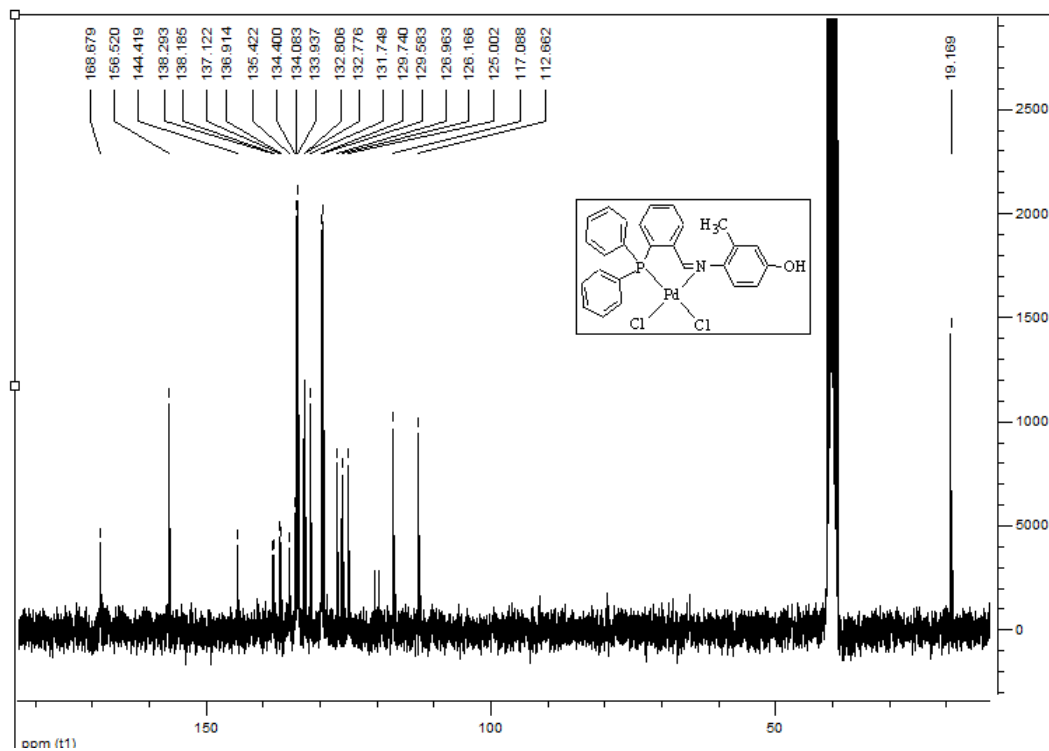
Ek 8. **2a** kompleksinin ¹H-NMR spektrumu



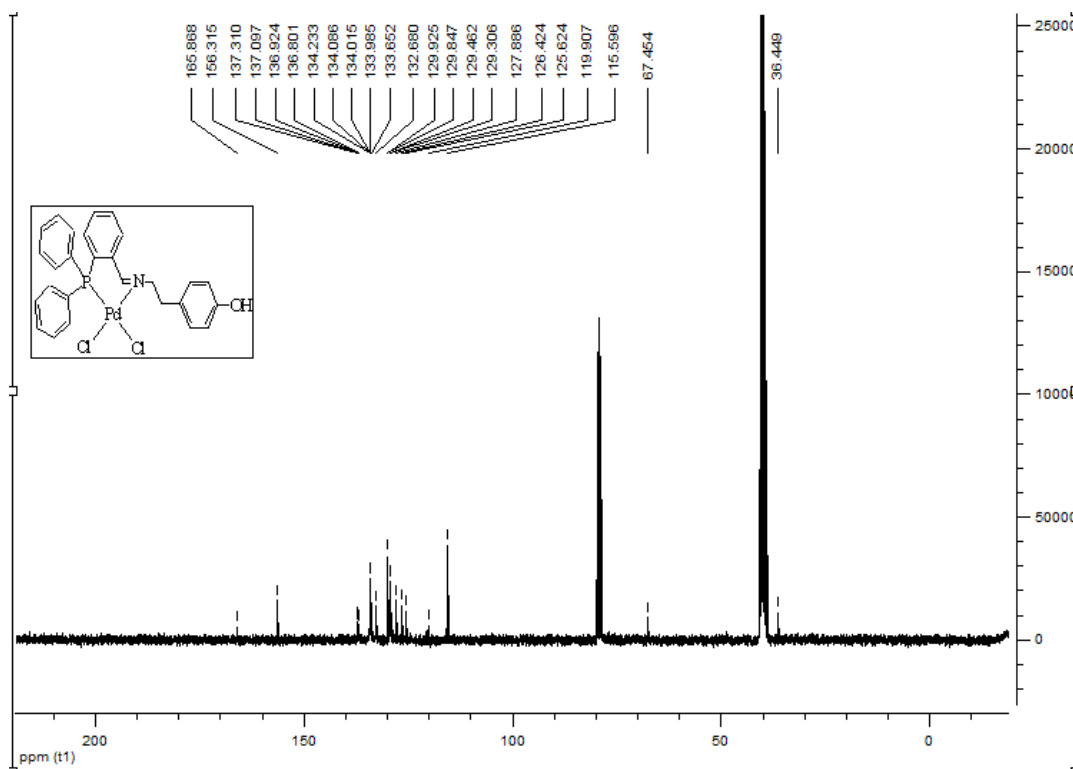
Ek 9. 1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



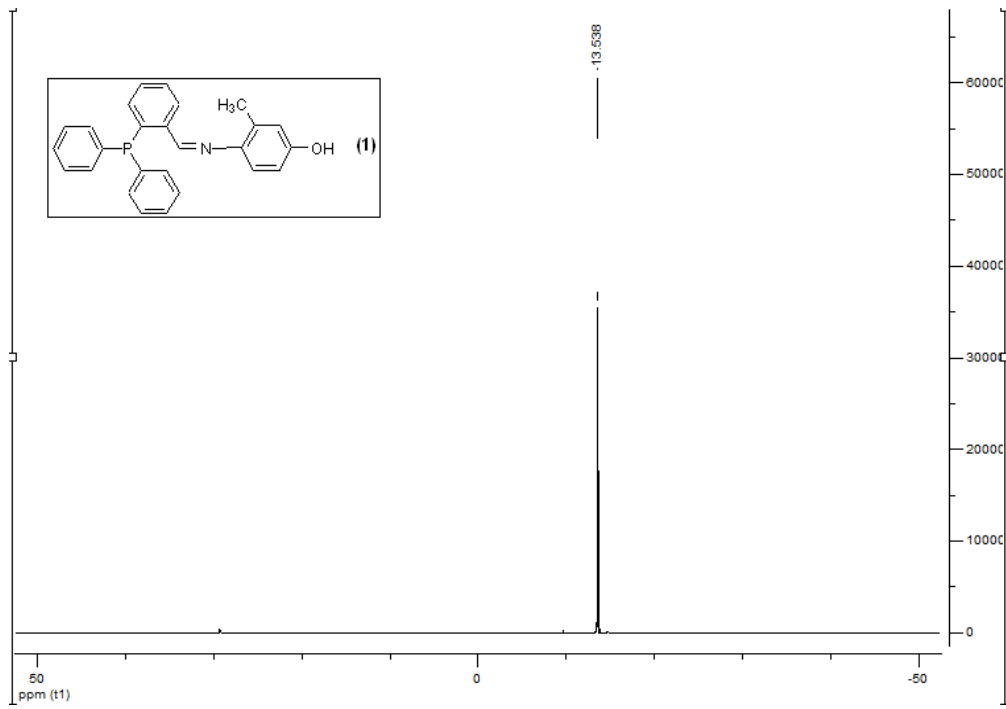
Ek 10. 2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu



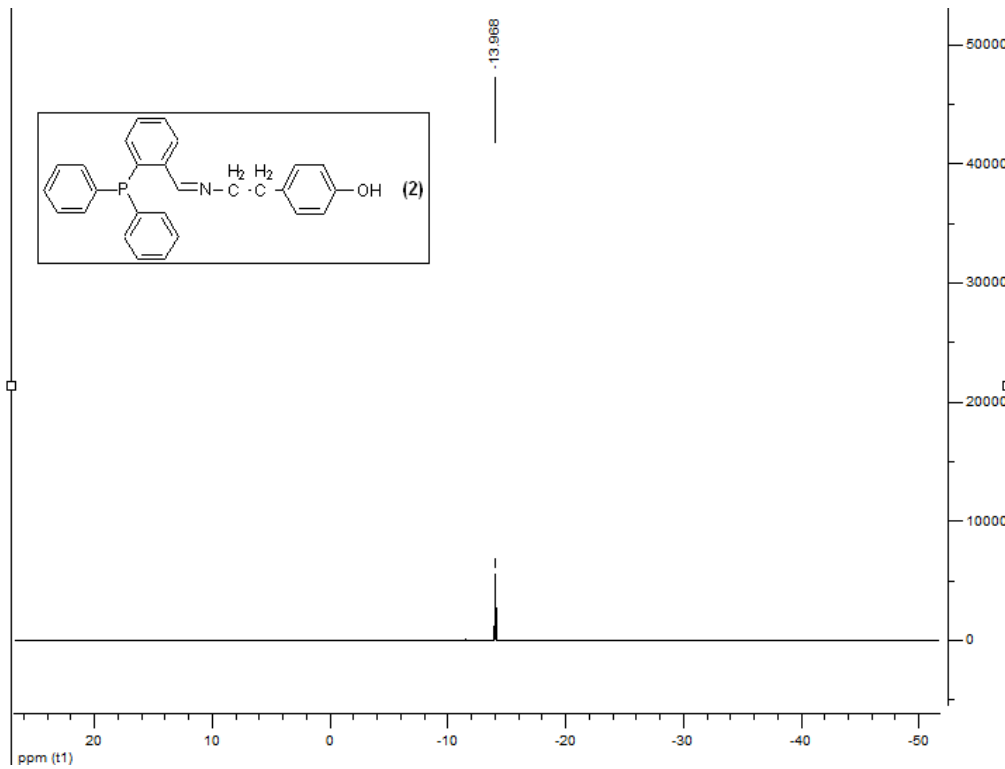
Ek 11. **1a** kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



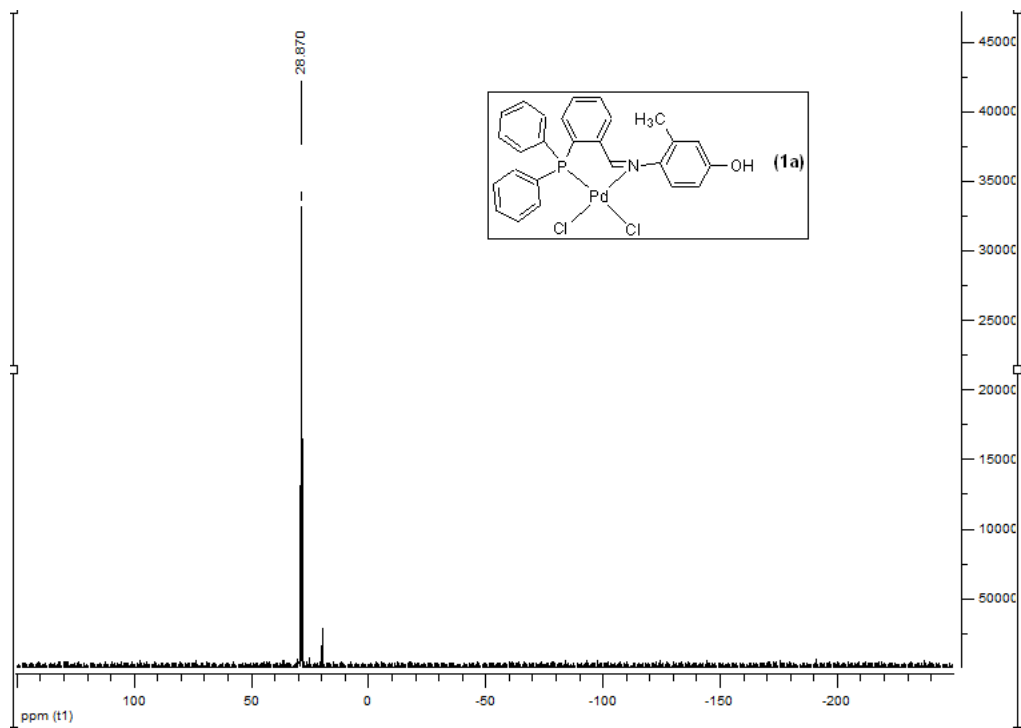
Ek 12. **2a** kompleksinin ^{13}C -NMR spektrumu



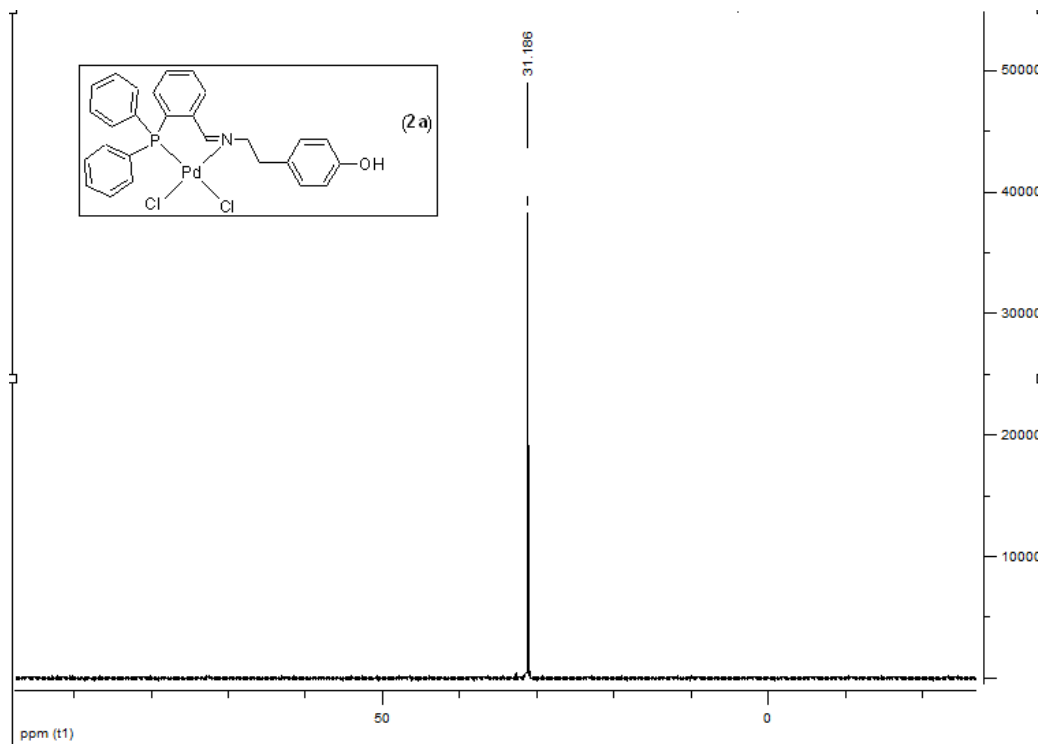
Ek 13. **1** ligandının ^{31}P -NMR spektrumu



Ek 14. **2** ligandının ^{31}P -NMR spektrumu

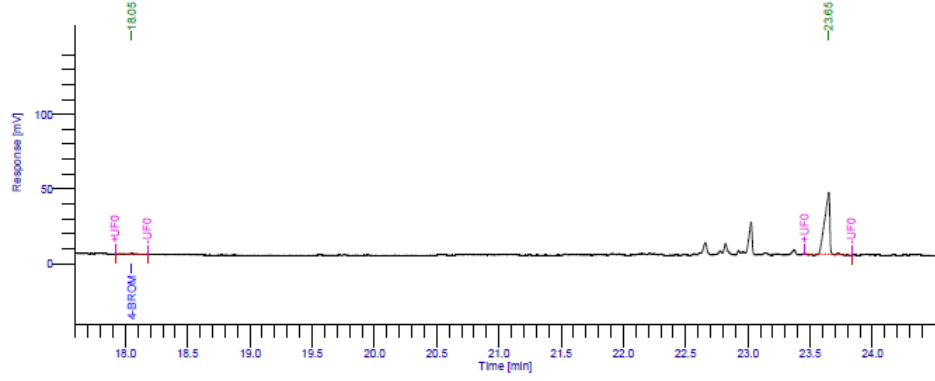


Ek 15. **1a** kompleksinin ³¹P-NMR spektrumu



Ek 16. **2a** kompleksinin ³¹P-NMR spektrumu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck90=4bromoasetofenon=2klorostiren.seq

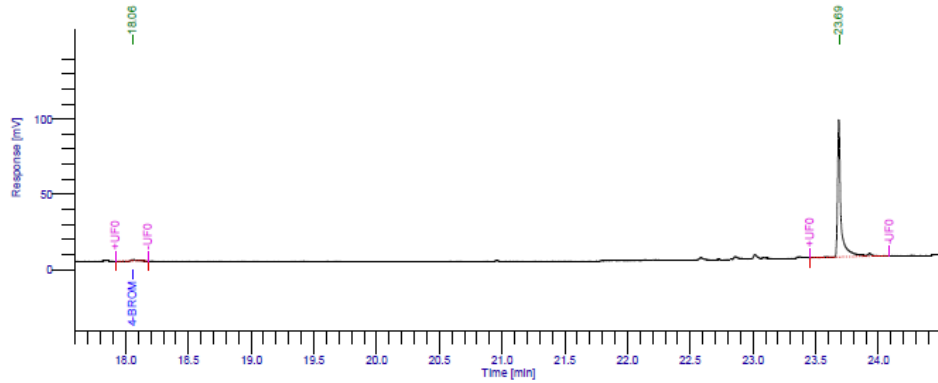


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.051	4-bromoasetofenon	1762.84	371.25	1.45
23.651		119872.64	41626.47	98.55
		121635.48	41997.72	100.00

Ek 17. 4-bromoasetofenon ile 2-klorostiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck96=4bromoasetofenon=3klorostiren=split30.seq

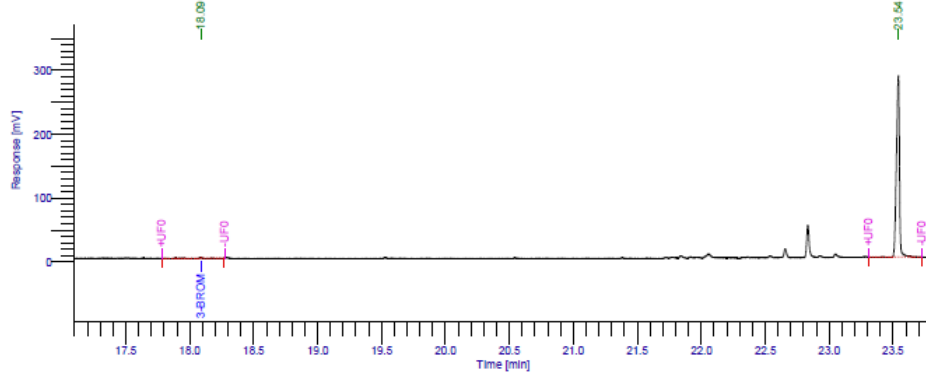


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.056	4-bromoasetofenon	3274.40	925.08	1.85
23.685		173862.70	91132.02	98.15
		177137.10	92057.09	100.00

Ek 18. 4-bromoasetofenon ile 3-klorostiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck155=3bromoasetofenon=3klorostiren=split10=tiramin.seq

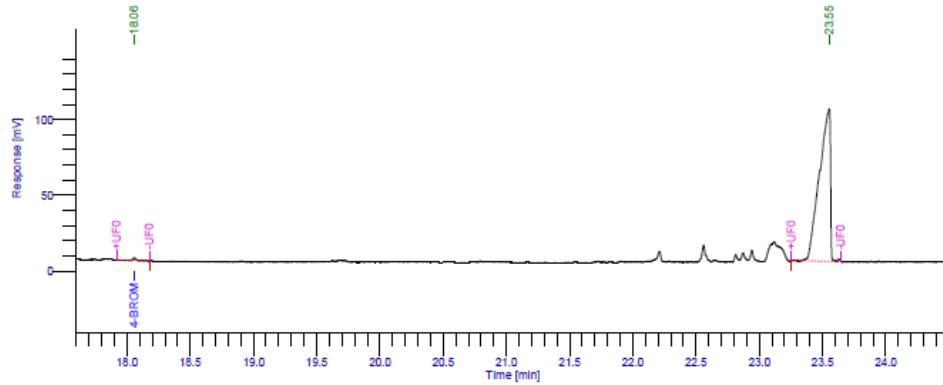


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.087	3-bromoasetofenon	2023.56	412.52	0.42
23.541		474284.62	283972.41	99.58
		476308.18	284384.93	100.00

Ek 19. 3-bromoasetofenon ile 3-klorostiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck84=4bromoasetofenon=4metilstiren.seq

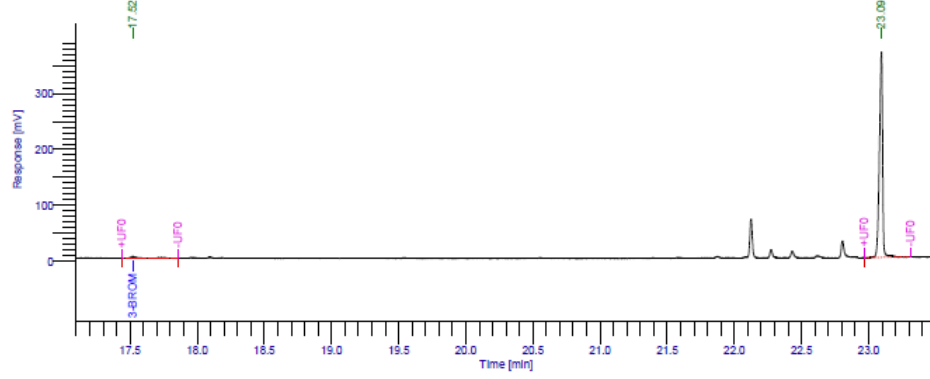


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.058	4-bromoasetofenon	3186.05	1645.34	0.52
23.553		610226.00	100481.15	99.48
		613412.06	102126.50	100.00

Ek 20. 4-bromoasetofenon ile 4-metilstiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck131=3bromoasetofenon=2metilstiren=split10=tiramin.seq

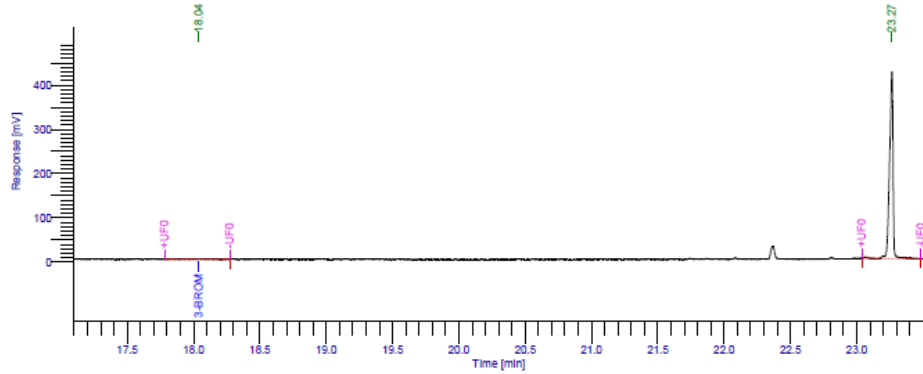


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.523	3-bromoasetofenon	11897.42	3161.47	1.93
23.095		604420.09	366891.75	98.07
		616317.51	370053.23	100.00

Ek 21. 3-bromoasetofenon ile 2-metilstiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck143=3bromoasetofenon=4metilstiren=split10=tiramin.seq

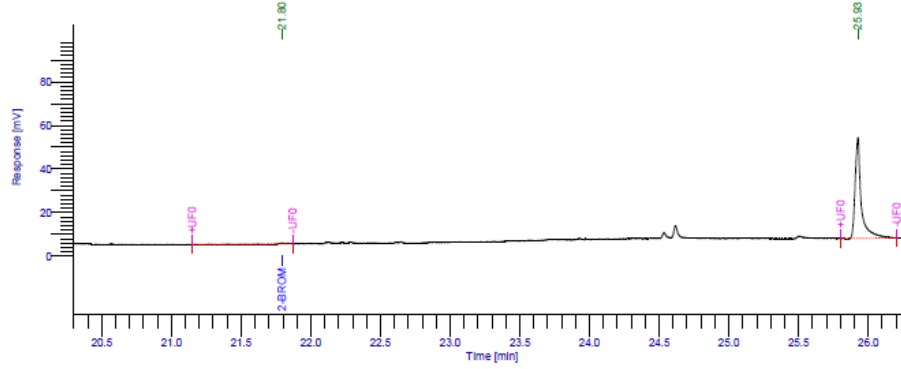


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.041	3-bromoasetofenon	11983.06	1442.65	1.54
23.265		767025.03	422125.64	98.46
		779008.08	423568.28	100.00

Ek 22. 3-bromoasetofenon ile 4-metilstiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck110=2bromo6metoksinaftalin=4metoksistiren=split30.seq

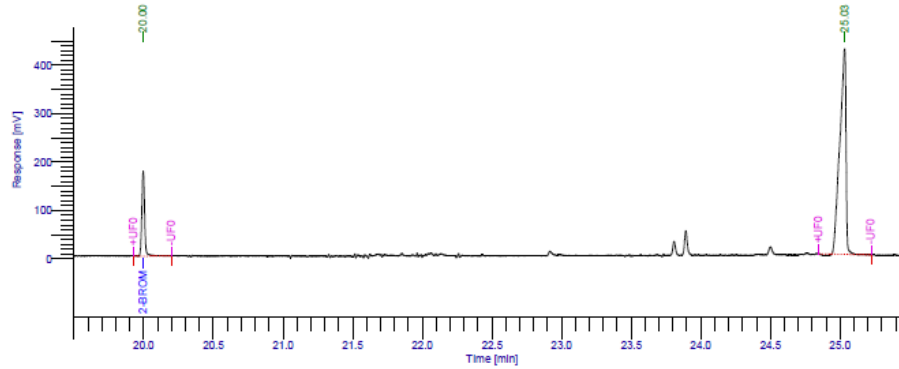


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
21.796	2-bromo-6-metoksinaftalen	1332.60	313.41	0.93
25.925		141290.59	46301.46	99.07
		142623.19	46614.87	100.00

Ek 23. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile 4-metoksistiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\Heck140=2bromo6metoksinaftalin=3metilstiren=split10=tiramin.seq

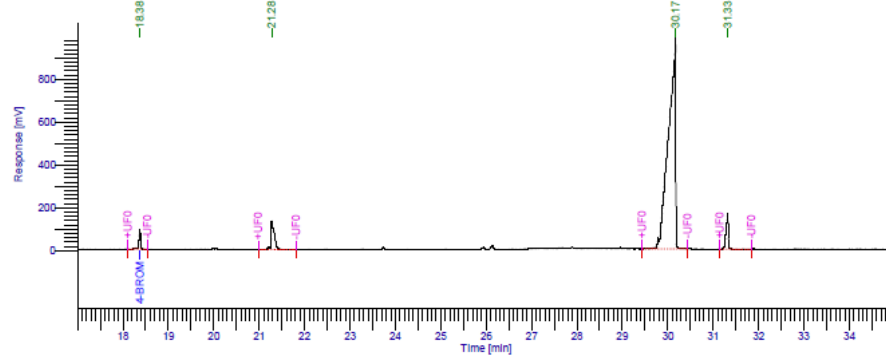


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
19.996	2-bromo-6-metoksinaftalen	248467.73	175793.04	15.86
25.033		1318094.04	424343.32	84.14
		1566561.77	600136.36	100.00

Ek 24. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile 3-metilstiren reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SzuukiA67=4bromoasetofenon=2naftalenBA.seq

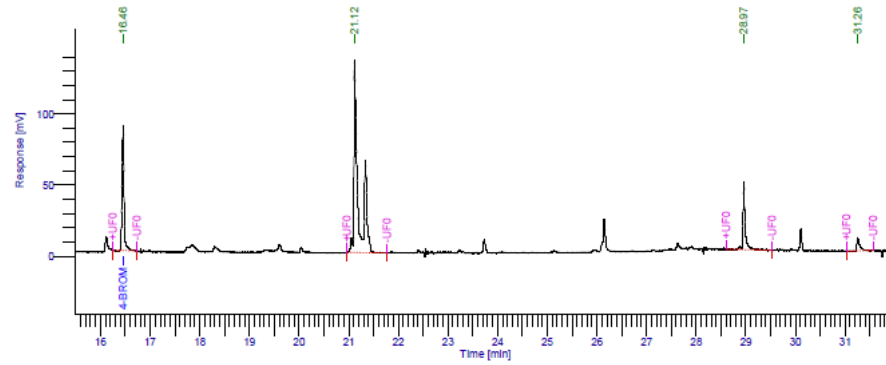


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.377	4-Bromo Asetofenon	252825.86	89688.89	2.05
21.277		676792.96	134150.29	5.48
30.171		10856777.86	986195.14	87.89
31.327		566652.05	165296.89	4.59
		12353048.72	1375331.21	100.00

Ek 25. 4-bromoasetofenon ile 2-naftalen boronik asit reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SuzukiA80=4bromobenzaldehit=2naftalenBA.seq

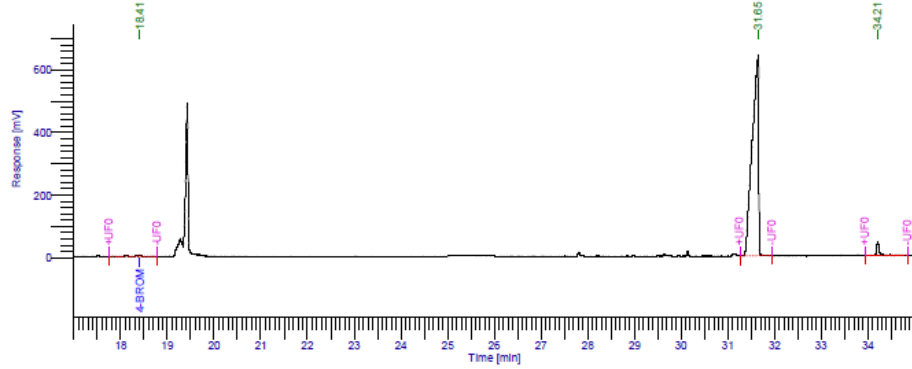


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.456	4-bromobenzaldehit	253754.46	87147.77	21.09
21.117		768403.24	134898.65	63.87
28.965		144673.89	47542.13	12.03
31.259		36218.65	9375.64	3.01
		1203050.25	278964.20	100.00

Ek 26. 4-bromobenzaldehit ile 2-naftalen boronik asit reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SuzukiA73=4bromoasetofenon=4bifenilBA.seq

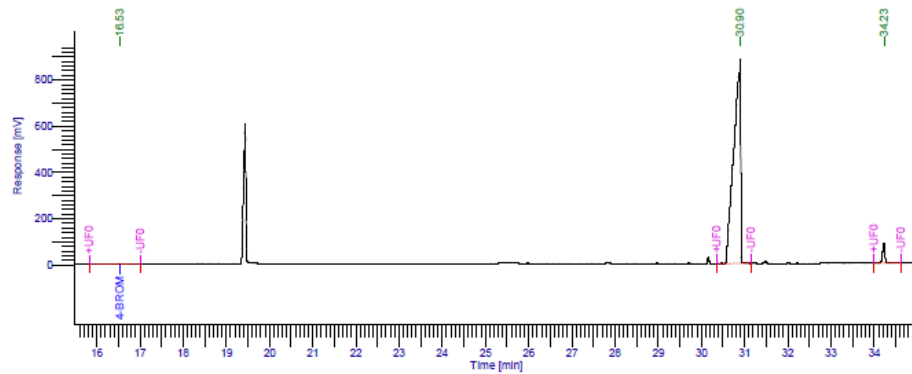


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.412	4-Bromo Asetofenon	35559.72	4545.58	0.56
31.651		6159093.54	641906.87	96.99
34.213		155884.90	41642.20	2.45
		6350538.16	688094.66	100.00

Ek 27. 4-bromoasetofenon ile 4-bifenil boronik asit reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SuzukiA74=4bromobenzaldehit=4bifenilBA.seq

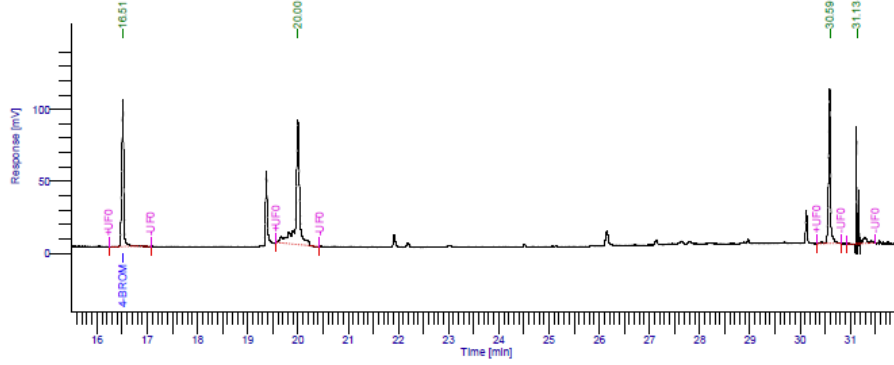


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.534	4-bromobenzaldehit	3633.58	790.07	0.04
30.904		9591469.80	882566.64	96.54
34.227		340550.83	86148.90	3.43
		9935654.21	969505.61	100.00

Ek 28. 4-bromobenzaldehit ile 4-bifenil boronik asit reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SuzukiA86=4bromobenzaldehit=4bifenilBA.seq

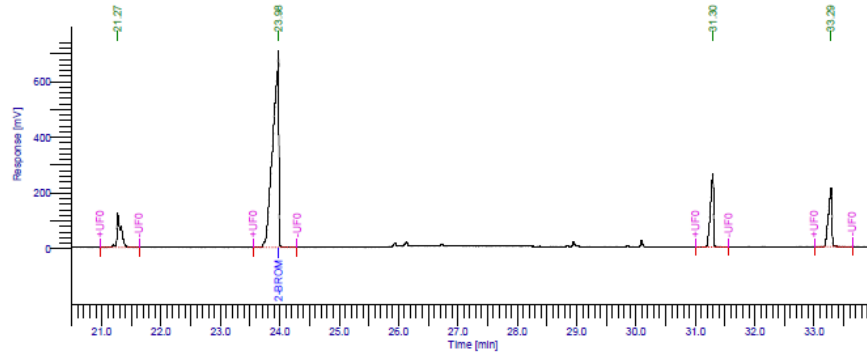


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.515	4-bromobenzaldehit	291540.10	101730.02	25.35
20.000		452682.60	86069.37	39.37
30.593		296728.88	107465.69	25.80
31.129		108973.86	81136.15	9.48
		1149925.43	376401.24	100.00

Ek 29. 4-bromobenzaldehit ile 4-bifenil boronik asit reaksiyonun GC sonucu

Result File :
Sequence File :
C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\SuzukiA69=2bromo6metoksinaftalin=2naftalenBA.seq



Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
21.267		600662.49	124997.30	8.11
23.977	2-bromo-6metoksinaftalen	4987330.50	704344.72	67.33
31.296		947667.72	264530.43	12.79
33.285		872144.73	210395.71	11.77
		7407805.44	1304268.16	100.00

Ek 30. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile 2-naftalen boronik asit reaksiyonu GC sonucu