

**İKİ ÇEKİRDEKLİ Pd(II) KATALİZÖR SİSTEMİNİN SUZUKİ REAKSİYONU
ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Hülya KABA

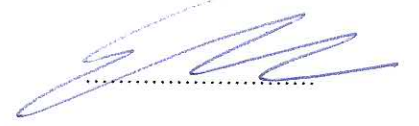
**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Eylül 2014**

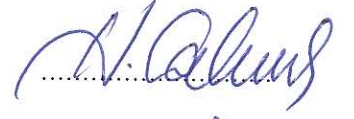
KABUL:

Hülya KABA tarafından hazırlanan "İKİ ÇEKİRDEKLİ Pd(II) KATALİZÖR SİSTEMİNİN SUZUKİ REAKSİYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 08/09/2014

Başkan: Yrd. Doç. Dr. M. Emre HANHAN
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Rıdvan BALDIK
Bülent Ecevit Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./..../2014



Prof. Dr. Şadi ŞEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Hülya KABA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İKİ ÇEKİRDEKLİ Pd(II) KATALİZÖR SİSTEMİNİN SUZUKİ REAKSİYONU ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Hülya KABA

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Murat Emre HANHAN

Eylül 2014, 81 sayfa

Paladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarından birisi olan Suzuki reaksiyonu aril ve vinil halojenürlerin/triflatların boronik asitler ile reaksiyonudur ve biaril sentezi için etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada iki dişli *N*-donör heterohalkalı ligandlar olan (N¹E, N⁵E)-N¹, N⁵-bis(piridin-2-ilmetilen)naftalen-1,5-diamin, (N¹E, N⁵E)-N¹, N⁵-bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin, (N¹E, N⁵E)-N¹, N⁵-bis(fenil(piridin-2-il)metilen))naftalen-1,5-diamin bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin Suzuki kenetlenme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve LC-MS teknikleriyle aydınlatılmıştır. Katalitik denemeler sonunda elde edilen ürünün dönüşümü HPLC cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Suzuki kenetlenme reaksiyonu, Schiff bazları, Paladyum

Bilim Kodu: 405.01.01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION THE EFFECT OF BINUCLEAR Pd(II) CATALYST SYSTEM ON SUZUKI REACTION

Hülya KABA

Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Thesis Advisor: Asst. Prof. Murat Emre HANHAN

September 2014, 81 pages

Suzuki reaction which is one of the palladium catalyzed cross coupling reaction is about the reaction between aryl and vinyl halogenes/triflates with boronic acids. This reaction is very effective to prepare biaryls. In the present study, bidentate *N*-donor heterocyclic ligands (N^1E , N^5E)- N^1 , N^5 -bis (piridin-2-ilmetilen)naftalen-1,5-diamin, (N^1E , N^5E)- N^1 , N^5 -bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin, (N^1E , N^5E)- N^1 , N^5 -bis(fenil(piridin-2-il)metilen))naftalen-1,5-diamin have been synthesized. Then, all of these compounds have been investigated to effect on Suzuki coupling reaction. The synthesized compounds have been characterized by using 1H NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, LC-MS and elemental analysis techniques. Product conversion after catalytic reaction was determined by using HPLC method.

Key Words: Suzuki coupling reaction, Schiff bases, Palladium

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sũresince danışmanlığımı yũrũten, yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Murat Emre HANHAN'a sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her konuda bana gũvenen, tez çalışmalarım boyunca en bũyũk desteği ve morali bana sağlayan, bu gũnlere gelmemde çok bũyũk emekleri olan anneme, babama ve kardeŐlerime sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım.

Yũksek Lisans çalışmam sũresince destek veren Bũlent Ecevit Üniversitesi Bilimsel ve Araştırma Projeleri Birimine (BAP 2013-72118496-08 nolu proje) teŐekkũr ederim.

Çalışmalarım sũresince desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, BE Fen Edebiyat Fakũltesi oğretim elemanlarına ve arkadaŐlarıma teŐekkũr ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 SCHIFF BAZLARI.....	1
1.1.1 Schiff Bazlarının Özellikleri	2
1.1.2 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması	3
1.1.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	4
1.2 KATALİZÖR NEDİR?	5
1.2.1 Homojen Katalizör.....	6
1.2.2 Heterojen Katalizör.....	7
1.3 PALADYUM KATALİZLİ ÇAPRAZ KENETLENME REAKSİYONLARI	8
1.3.1 Genel Mekanizma.....	8
1.3.2 Suzuki Reaksiyonu	10
1.3.3 Suzuki Kenetlenme Reaksiyonunun Mekanizması	11
1.3.3.1 Yükseltgen Katılma.....	12
1.3.3.2 Transmetalasyon	13
1.3.3.3 İndirgen Ayrılma.....	13
1.3.4 Suzuki Reaksiyonunu Etkileyen Reaksiyon Koşulları	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3.5 Bazı Katalizör Sistemlerinin Suzuki Reaksiyonu Üzerine Etkileri.....	15
BÖLÜM 2 DENEYSEL KISIM	19
2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	19
2.2 KULLANILAN CİHAZLAR	19
2.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	19
2.2.2 ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrofotometresi	19
2.2.3 Sıvı Kromatograf- Kütle Spektrometresi (LC/MS-MS)	19
2.2.4 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (HPLC)	20
2.2.5 Erime Noktası Tayin Cihazı.....	20
2.2.6 Elementel Analiz Cihazı	20
2.3 LİGANDLARIN SENTEZİ	20
2.3.1 Ligand 13 (HK-1) İçin Genel Yöntem.....	20
2.3.2.1 (N ¹ E, N ⁵ E)-N ¹ , N ⁵ -bis (piridin-2-ilmetlen)naftalen-1,5-diamin (HK-1) Sentezi.....	21
2.3.2 Ligand 14 (HK-2) İçin Genel Yöntem.....	21
2.3.2.1 (N ¹ E, N ⁵ E)-N ¹ ,N ⁵ -bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin (HK-2) Sentezi.....	22
2.3.3 Ligand 15 (HK-3) İçin Genel Yöntem.....	22
2.3.3.1 (N ¹ E, N ⁵ E)-N ¹ ,N ⁵ -bis(fenil(piridin-2-il)metilen))naftalen-1,5-diamin (HK-3) Sentezi.....	22
2.4 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	23
2.4.1 Bis(asetonitril)paladyum(II) klorür [PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂] ile Yapılan Deneyler	23
2.4.2 Paladyum(II) klorür (PdCl ₂) ile Yapılan Deneyler	24
2.4.3 Bis(Dimetilsülfoksit)paladyum(II) klorür [PdCl ₂ (DMSO) ₂] ile Yapılan Deney ...	24
2.5 Suzuki Reaksiyonu	25
2.5.1 Genel Yöntem.....	25
2.5.2 Boş Denemeler	25
2.5.3 Uygun Bazın Seçimi	25
2.5.4 Kalibrasyon Grafiklerinin Çizilmesi.....	25

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 3 SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER	27
3.1 SENTEZLENEN LİGANDLARIN KARAKTERİZASYONU	27
3.2 SUZUKİ REAKSİYONU İÇİN YAPILAN DENEMELER VE SONUÇLARI	32
3.2.1 Çözücünün Belirlenmesi	32
3.2.2 Sıcaklığın Ayarlanması	32
3.2.3 Baz Sisteminin Ayarlanması	33
3.2.4. Kullanılan Katalizör Sistemlerinin Suzuki Kenetlenme Reaksiyonuna Etkisi	34
KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı.....	1
1.2 N-alkil salisilaldimin metal komplekslerinin elde edilmiş reaksiyonu	1
1.3 Schiff bazı oluşumunda en sık kullanılan karbonil bileşikleri.	3
1.4 İmin oluşum mekanizması	4
1.5 Katalitik dönüşüm	5
1.6 Seçiciliğe ligand etkisi.....	7
1.7 Çapraz kenetlenme reaksiyonu genel mekanizması.....	9
1.8 Çapraz kenetlenme reaksiyonları	10
1.9 Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi.	11
1.10 Suzuki reaksiyonunun katalitik döngüsü	12
1.11 Yükseltgen katılma basamağı.	12
1.12 Paladyum kompleksinin izomerleşmesi	13
1.13 Transmetalasyon basamağı.	13
1.14 İndirgen ayrılma basamağı.....	14
1.15 Sentezlenen diimin ligandları.....	15
1.16 Piridilbenzamidin yapısı	16
1.17 Yeni di-2-piridil imin ligandları.....	17
2.1 Sentezlenen HK-1 ligandının gösterimi.	21
2.2 Sentezlenen HK-2 ligandının gösterimi.	21
2.3 Sentezlenen HK-3 ligandının gösterimi.	22
2.4 Kompleks sentezinin genel gösterimi.....	23
3.1 HK-1 ligandının kristal yapısı.....	28
3.2 HK-1 ligandının paket görünümü.	29
3.3 HK-2 ligandının kristal yapısı.....	30
3.4 HK-2 ligandının paket görünümü.	31
A.1 Bifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
A.2 4-metoksibifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	42
A.3 4-metilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	42
A.4 4-fenilfenol bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	43
A.5 4-asetilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	43
A.6 2-metilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.	44
B.1 HK-1 ligandının FT-IR spektrumu.....	47
B.2 HK-2 ligandının FT-IR spektrumu.....	48
B.3 HK-3 ligandının FT-IR spektrumu.....	49
C.1 HK-1 ligandının LC-MS spektrumu.....	53
C.2 HK-2 ligandının LC-MS spektrumu.....	54
C.3 HK-3 ligandının LC-MS spektrumu.....	55
D.1 HK-1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	59
D.2 HK-2 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	60
D.3 HK-3 ligandının ¹ H-NMR spektrumu.	61
E.1 HK-1 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.	65
E.2 HK-2 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.	66
E.3 HK-3 ligandının ¹³ C-NMR spektrumu.	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	6
1.2 Sentezlenen β -diimin ligandlarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi	15
1.3 Sentezlenen piridilbenzamidin ligandlarının Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerine etkisi	16
1.4 Suzuki reaksiyonunda kullanılan imin ligandları.....	17
2.1 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları	20
3.1 HK-1 ligandı kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonuna sıcaklık ile çözücü etkisi.	32
3.2 HK-1 ligandı kullanılarak Suzuki reaksiyonunun sıcaklık optimizasyonu.	33
3.3 HK-1 ligandı kullanılarak Suzuki reaksiyonunun baz optimizasyonu.	33
3.4 Katalizör sisteminin Suzuki reaksiyonuna etkisi	34
A.1 Bileşiklerin HPLC' de gelme süreleri.	41
A.2 Kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri.	44
F.1 HK-1 ligandının kristal verileri ve yapısı.	71
F.2 HK-1 ligandının atomik koordinatları ($x 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	72
F.3. HK-1'in bağ uzunlukları [A] ve bağ açıları [$^\circ$].	73
F.4 HK-1 ligandının anizotropik yer değiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	74
F.5 HK-1 ligandının hidrojen koordinatları ($x 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	75
F.6 HK-2 ligandının kristal verileri ve yapısı.	76
F.7 HK-2 ligandının atomik koordinatları ($x 10^4$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	77
F.8 HK-2 ligandının bağ uzunlukları [A] ve bağ açıları [$^\circ$].	78
F.9 HK-2 ligandının anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	79
F.10 HK-2 ligandının hidrojen koordinatları ($x 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($A^2 x 10^3$).....	80

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Ek A Kalibrasyon Grafiklerinin Çizilmesi	39
Ek B sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	45
Ek C Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları.....	51
Ek D Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları	57
Ek E Sentezlenen Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63
Ek F Kristal Verileri	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

δ	: Kimyasal kayma
μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
g	: Gram
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
R	: Alkil veya aril grubu
α	: Alfa
λ	: Dalga boyu
π	: Pi bağı
σ	: Sigma bağı
ν	: Frekans

KISALTMALAR

Cs_2CO_3	: Sezyum karbonat
DCM	: Diklormetan
DMF	: N,N-Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
e.n.	: Erime noktası
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier transformlu infrared spektrofotometresi
K_2CO_3	: Potasyum karbonat
LC-MS	: Sıvı kütle spektrometresi
m/z	: Kütle / Yük
MeCN	: Asetonitril

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

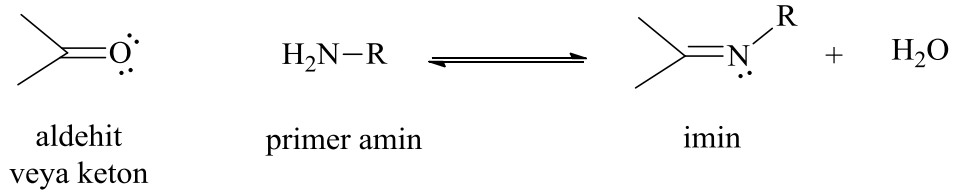
MeOH	:	Metanol
MgSO ₄	:	Magnezyum sülfat
Na ₂ CO ₃	:	Sodyum karbonat
NaOH	:	Sodyum hidroksit
NEt ₃	:	Trietilamin
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans
THF	:	Tetrahidrofur

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları, aldehit veya ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan ve yapılarında C=N bulunan yapılardır. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan karbon-azot çift bağına ise (-C=N-) azometin veya imin bağı denir. (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Schiff bazının oluşum reaksiyonu ve imin bağı (Solomons and Fryhle 2002).

Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bileşiğe azometin veya aldimin, keton ise oluşan bileşiğe imin veya ketimin adı verilir (Yankey 2010). Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff 1869). 1933 yılında ise Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır (Pfeiffer 1933). Salisilaldehit ile stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle, alkollü veya sulu-alkollü ortamda, az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metalleri ile geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-alkil salisilaldiminlerin metal kompleksleri elde edilmiştir (Pfeiffer 1933).

Şekil 1.2 N-alkil salisilaldimin metal komplekslerinin elde ediliş reaksiyonu (Pfeiffer 1933).

1.1.1 Schiff Bazlarının Özellikleri

Azometin grubundaki azot atomuna elektron verici alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artar. Azot atomunda –OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, alkil ya da aril süstitüentini taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı çok daha dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonu sonucu oluşan N-alkil veya N-aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı pek dayanıklı olmadığından özellikle düşük pH'larda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.

Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle elde edilebilir.

Schiff bazlarının elde edilmesinde hidrolize yatkın olmalarından dolayı reaksiyon susuz ortamda gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucu meydana gelen su, azeotrop oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken, reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Buradan diaril ve alkil-aril ketiminler hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı olduğu sonucu çıkarılabilir.

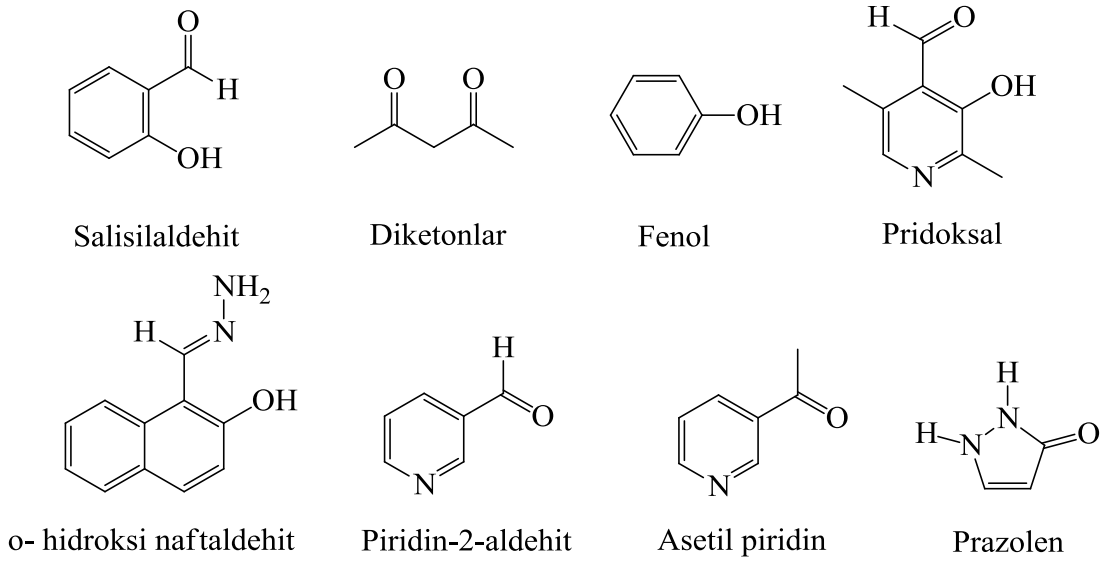
Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonunda, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet 1961).

Aldehitler primer aminlerle kolayca Schiff bazı verebilirler ancak ketonlardan Schiff bazı elde edilmesi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için reaksiyon sırasında açığa çıkan su ile azeotrop oluşturan bir çözücü seçilmesi, katalizör seçimi, uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığının seçimi gibi çok sayıda faktörün dikkate alınması

gerekmektedir. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazlarını elde edebilmek için, yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir (Billman ve Tai 1958; Patai 1970)

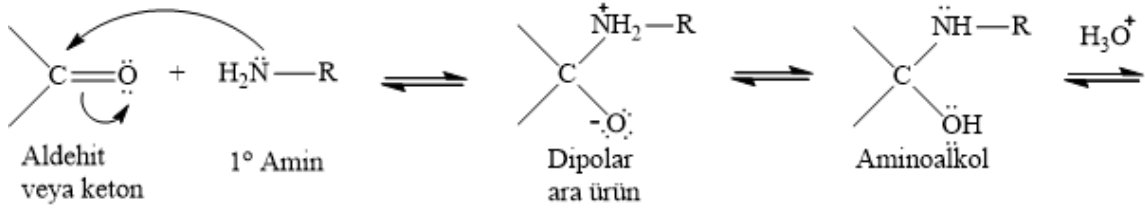
1.1.2 Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β diketonlar, fenoller, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, asetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve prüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler ve aminoasitlerdir (Şekil 1.2).



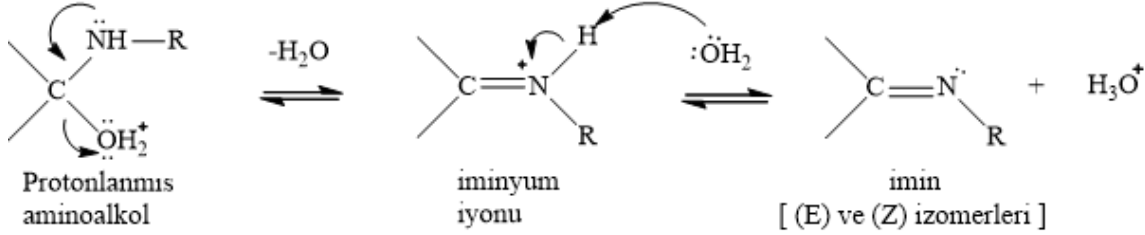
Şekil 1.3 Schiff bazı oluşumunda en sık kullanılan karbonil bileşikleri.

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizma dikkate alınırsa neden asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılır. Önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf ayrılan bir grubu (-OH), iyi ayrılan bir gruba (H₂O) çevirir. Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksekse tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi de önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyon derişimi çok az ise, tepkime yine yavaşlar; çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. En uygun koşul 4-5 arasındaki bir pH değeridir (Şekil 1.3) (Solomons and Fryhle 2002).



Amin karbonil grubuna katılarak bir dipolar düzgün dörtyüzlü ara ürün oluşturur.

Azotun oksijene molekül içi proton aktarımı aminoalkolü oluşturur.



Oksijenin protonlanması iyi ayrılan bir grup oluşturur. Bir su molekülünün kaybı iminyum iyonunu verir.

Bir protonun suya aktarılması imini oluşturur ve katalitik iyonu yeniden ortaya çıkarır.

Şekil 1.4 İmin oluşum mekanizması (Solomons and Fryhle 2002).

1.1.3 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Ligandlar, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π -orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup hem σ -donör hem de π -donör akseptör fonksiyonu göstermektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir (Dede 2007).

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesindeki ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik -OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli

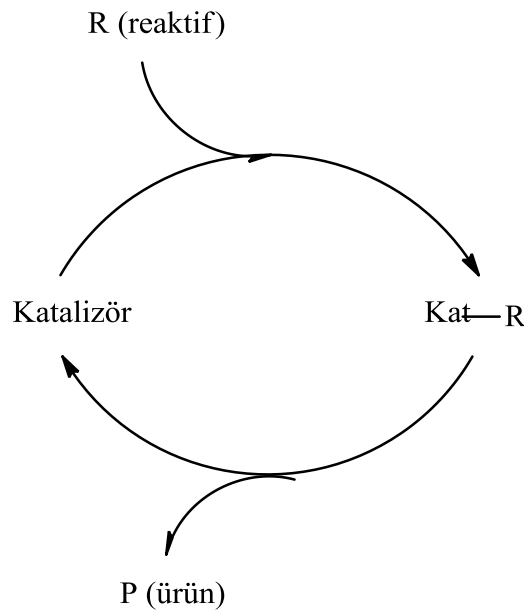
veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır (Canpolat 2003).

1.2 KATALİZÖR NEDİR?

Kataliz, kimyasal dönüşümlerde kilit rol oynar. Birçok endüstriyel sentez ve neredeyse bütün biyolojik reaksiyonlar katalizöre ihtiyaç duyarlar. Dahası kataliz, çevrenin korunmasında kullanılan en önemli teknolojidir (Hagen 2000).

Katalizör terimi, 150 yılı aşkın süre önce Berzelius tarafından bulunmuştur. Yıllar sonra 1895 yılında Ostwald, günümüzde kullanılan katalizör terimini bulmuştur. Ostwald' a göre katalizör “reaksiyonun hızını değiştiren ancak reaksiyondan girdiği gibi çıkan” maddedir. Bu tanımdan katalizörün reaksiyonun hızını arttırdığı gibi azaltabileceği yorumu da çıkartılabilir. Günümüzde katalizör terimi ise “reaksiyonun hızını arttıran ancak reaksiyona girdiği gibi çıkan” madde olarak kullanılmaktadır (Van Leeuwen 2004).

Her ne kadar katalizörün reaksiyona girdiği gibi çıktığı bilinse de katalitik reaksiyon sırasında katalizörün substratlara kimyasal bağ ile bağlandığı ve katalitik çevrimin bu şekilde yürüdüğü bilinmektedir. Bu döngüde reaktantlar, katalizörün bir ucundan bağlanır ve ürünler katalizörün diğer ucundan salınır. Basitçe katalitik döngü Şekil 1.5' te gösterilmiştir.



Şekil 1.5 Katalitik dönüşüm (Hagen 2000).

Teoride ideal bir katalizör, döngü süresince tükenmeyen katalizördür. Ancak katalitik döngü süresince çeşitli kimyasal değişikliklere uğradığı için etkinliğini kaybeder. Katalizörün, reaksiyonu hızlandırmaktan başka bir görevi daha vardır. Katalizörler kimyasal reaksiyonun seçiciliğini arttırabilirler. Bu, farklı katalizörler kullanarak aynı başlangıç maddesinden tamamen farklı ürünler elde edilebileceği anlamına gelmektedir (Hagen 2000).

Katalizörler genel hatları ile homojen katalizör ve heterojen katalizör olmak üzere ikiye ayrılır. Homojen ve heterojen katalizörün bazı özellikleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

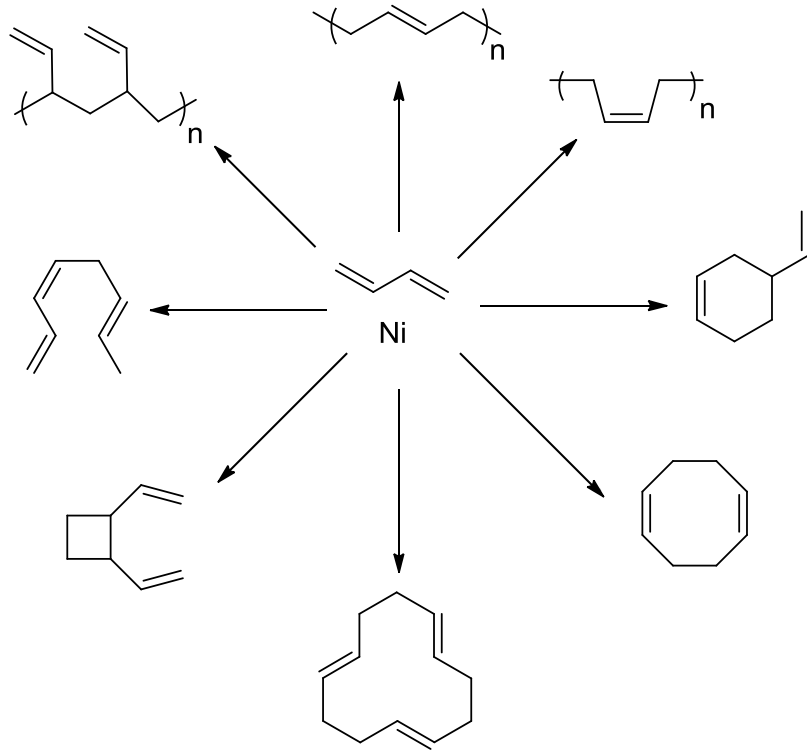
	Heterojen	Homojen
Katalizör oluşumu	Katı, genellikle metal veya metal oksiti	Metal kompleksleri
Kullanım şekli	Genellikle katalizör yatak olarak kullanılır.	Reaksiyon ortamında çözülür.
Çözücü	Genellikle kullanılmaz.	Genellikle kullanılır.
Seçicilik	Zayıftır.	Ayarlanabilir.
Kararlılık	Yüksek sıcaklıklarda kararlıdır.	Kararlılığı değişkenlik gösterir
Geri dönüşebilirlik	Kolaydır.	Zordur.

1.2.1 Homojen Katalizör

Homojen kataliz sisteminde, reaksiyonun gerçekleşmesi için kullanılan substratlar ile katalizör genellikle sıvı fazda bir arada bulunurlar ve reaksiyon ortamında çözündüklerinden bütün katalitik yüzeyler reaksiyon ortamında kullanılır. Homojen katalizde genel olarak organometalik metal kompleksleri katalizör olarak kullanılırlar. Organometalik bileşik, karbon – metal bağı içeren bileşiklere verilen genel isimdir.

Metal katalizörleri ile gerçekleştirilen homojen kataliz reaksiyonlarında ligand etkisi oldukça önemlidir. Tek bir metalin etrafındaki ligand sistemleri değiştirildiğinde sayısız farklı ürün

elde edilebilmektedir. Şekil 1.6' da bütadienin farklı nikel katalizörleri ile verdiği ürünler görülmektedir (Van Leewen 2004).



Şekil 1.6 Seçiciliğe ligand etkisi (Van Leewen 2004).

1.2.2 Heterojen Katalizör

Heterojen katalizde, tepkimeye giren maddeler ve katalizör ayrı fazda bulunurlar. Genellikle katalizör bir katıdır ve reaktantlar gaz veya sıvıdır (Van Leeuwen 2004). Heterojen katalizörler genellikle metal veya metal oksitleridir ve reaksiyonları seçimli değildir. Isıya ve basınca karşı hassas değildir bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Sadece yüzey atomları reaksiyon için kullanılır. Heterojen katalizörler genellikle seçicilik göstermezler. Homojen katalizörlerin seçicilik avantajı olmasına rağmen birçok endüstriyel proseste heterojen katalizör kullanılır. Çünkü heterojen katalizörün reaksiyon ortamından ayrılması oldukça kolaydır (Cole-Hamilton and Tooze 2006).

1.3 PALADYUM KATALİZLİ ÇAPRAZ KENETLENME REAKSİYONLARI

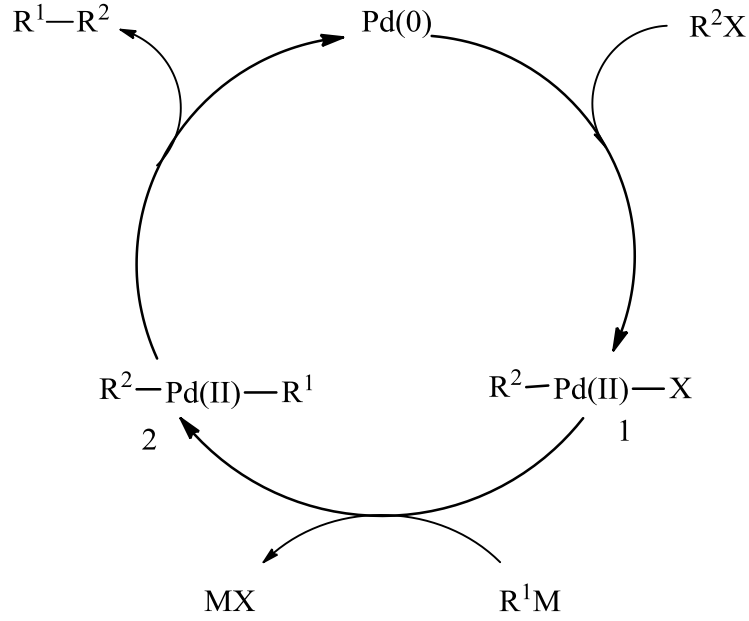
2010 Nobel Kimya Ödülü “organik sentezlerde paladyum-katalizli çapraz kenetlenmeleri” başlıklı konuyu geliştirmelerinden dolayı Delaware Üniversitesi’nden Prof. Richard F. Heck, Purdue Üniversitesi’nden Prof. Ei-ichi Negishi ve Hokkaido Üniversitesinden Prof. Akira Suzuki’ye verilmiştir (Astruc 2011).

Organik kimyada kenetlenme reaksiyonu, iki hidrokarbon parçasının bir metal katalizörü yardımı ile kenetlenmesi olarak ifade edilir. Bu reaksiyonlarda RM (R = organik kısım, M = metal merkezi) R’X gibi bir organik halojenür ile reaksiyona girerek karbon - karbon bağı R-R’ şeklinde oluşturur.

1.3.1 Genel Mekanizma

Organokalayların reaksiyonu ile gerçekleşen Stille reaksiyonu (Stille 1986) ve organoboron bileşikleriyle gerçekleştirilen Suzuki çapraz kenetlenme reaksiyonları (Miyaura and Suzuki 1995) bilinen en genel ve seçici palladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonudur.

Organometaliklerin çapraz kenetlenme reaksiyonu için Şekil 1.5’ te gösterildiği gibi üç temel basamak vardır. Bunlar sırasıyla yükseltgen katılma – transmetalasyon – indirgen ayrılma basamaklarıdır. Her adımda ligand değişimi gerçekleşir ve ara ürünler oluşur (ara ürün 1 ve 2). Bu ara ürünlerin varlığı spektroskopik analizler ile karakterize edilmiştir. Büyük çoğunlukla çapraz kenetlenme reaksiyonları Ni(0) , Pd(0) ve Fe(I) ile katalize edilir.

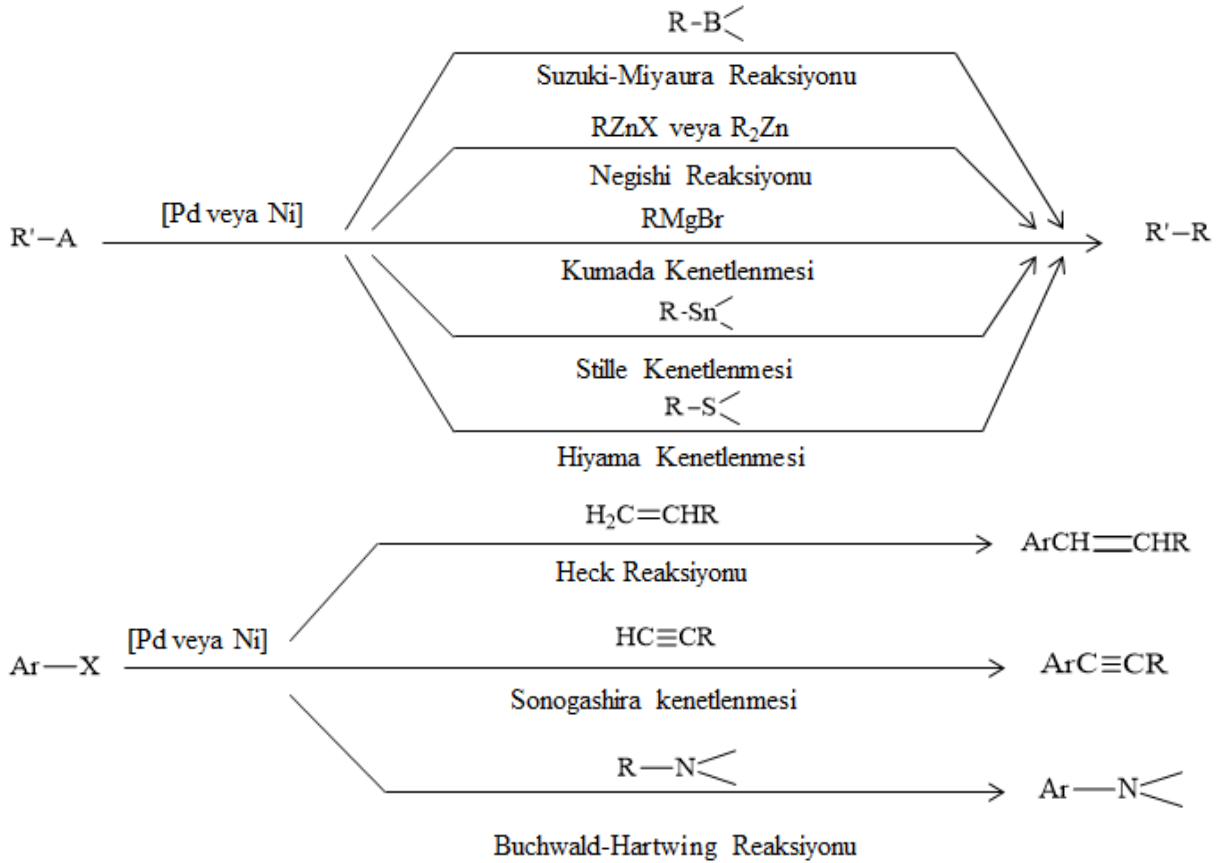


Şekil 1.7 Çapraz kenetlenme reaksiyonu genel mekanizması (Miyaura and Suzuki 1995).

Kararlı trans- σ -paladyum(II) kompleksini elde etmek için paladyum(0) kompleksine 1-alkenil, 1-alkinil, benzil ve aril halojenürler yükseltgen katılır. Bu reaksiyon allil ve benzil halojenürlerin inversiyonu ve alkenil halojenürlerin konfigürasyonu korunarak ilerler. β -hidrojenine sahip alkil halojenürler kenetlenme reaksiyonunda oldukça kullanışlıdır. Çünkü yükseltgen katılma basamağı en yavaştır ve σ -organopaladyum (II) ara ürününün β -hidrür eliminasyonu ile yarış halindedir.

Yükseltgen katılma basamağı katalitik döngünün hız belirleyici adımıdır. Aktiflik $I > OTf > Br \gg Cl$ sıralamasına göre artar. Elektron çeken grupların yakınlığı ile aktive olan aril ve 1-alkenil halojenürler oksidatif katılmada onların dönor gruplara oranla daha reaktiftir. Bu nedenle reaksiyonda 3-kloroenonlar gibi klorlu bileşiklerin çapraz kenetlenme reaksiyonuna izin verilir. Çapraz kenetlenme reaksiyonunda Pd(0) kompleksleri sıkça kullanılır. En çok kullanılan katalizör Pd(PPh₃)₄ (tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0))'dır. Fakat PdCl₂(PPh₃)₂ (bis(trifenilfosfin)paladyum(II)diklorür) ve Pd(OAc)₂ (paladyum(II)asetat) veya diğer fosfin ligandları da ayrıca kullanılır. Çünkü havada karalıdır ve kolaylıkla aktif Pd(0) komplekslerine indirgendikleri için çapraz kenetlenme reaksiyonunda kullanışlıdır. Dört fosfin ligandından daha az fosfin ligandı içeren paladyum kompleksleri ile tris(2,4,6-trimetoksifenil)fosfin gibi büyük grupları içeren paladyum kompleksleri genelde yükseltgen katılma basamaklarında son derece reaktiftir.

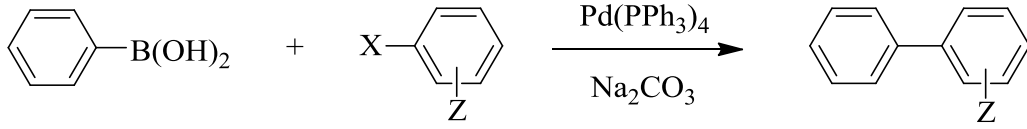
Yükseltgen katılma ve indirgen ayrılma basamakları oldukça iyi anlaşılmış olmasına rağmen transmetalasyon hakkında çok fazla bilgi yoktur. Çünkü transmetalasyon, bu basamakta kullanılan organometalik bileşiklere ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Literatürde birçok kenetlenme reaksiyonu vardır (Miyaura and Suzuki 1995). Şekil 1.6 da bilinen palladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonlarından bazıları verilmiştir (Pekel 2013).



Şekil 1.8 Çapraz kenetlenme reaksiyonları (Pekel 2013).

1.3.2 Suzuki Reaksiyonu

1979 yılında, A. Suzuki ve N. Miyaura 1-alkenilboranlar ile aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında tepkimeye girmeleri sonucu stereoseçici olarak arillenmiş (E)-alkenlerin sentezlendiği bulunmuştur (Kurti and Czako 2005). Palladyum katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonu organobor bileşikleri ve organik halojenürler arasında gerçekleşen ve karbon karbon bağ oluşumunu sağlayan etkili bir yöntemdir. Bu reaksiyon Suzuki çapraz-kenetlenme reaksiyonu olarak bilinir. Yaygın olarak poli-olefinler stirenler ve dallanmış bifenillerin sentezlenmesinde kullanılır.

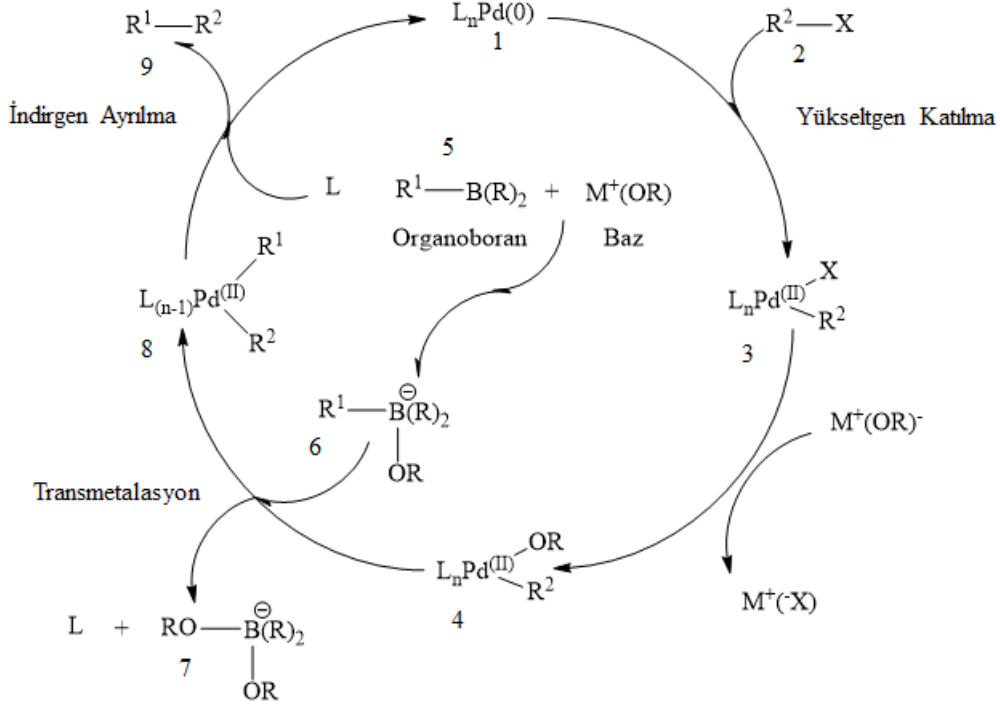


Şekil 1.9 Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi.

“Suzuki Kenetlenme” reaksiyonunun diğer kenetlenme (coupling) reaksiyonlarına göre bir takım avantajları vardır. Suzuki tepkimesi yumuşak reaksiyon şartlarında gerçekleşir, çok çeşitli fonksiyonel grupları tolere edebilir ve regio- ve stereoseçici olarak ilerler. Hatta reaksiyon sırasında oluşan inorganik yan ürünler toksik değildir ve reaksiyon karışımından kolayca uzaklaştırılabilirler.(Suzuki 1998). Başlangıçtaki organobor bileşiklerinin oluşumu ve kullanımı genellikle diğer organometallere oranla daha kolaydır. Ayrıca borun suda çözünebilen yan ürünleri diğer metallerin, özellikle kalayın, yan ürünlerine oranla daha kolay ayrılabilir ve daha az zehirlidir. Diğer bir önemli avantaj ise “Suzuki Kenetlenme” tepkimeleri, sterik engelli aromatik halkalarla kuşatılmış durumda olsalar bile, genellikle yüksek verimle gerçekleşir.

1.3.3 Suzuki Kenetlenme Reaksiyonunun Mekanizması

Suzuki reaksiyonunun mekanizması çapraz kenetlenme reaksiyonlarının mekanizmasına benzer şekilde yürür. Katalitik döngü üç adımda gerçekleşir. İlk adım organopaladyum türlerini oluşturmak için halojenürün paladyuma yükseltgen katılmasıdır. Reaksiyon, ortamdaki baz ile ara ürün 4 ü oluşturur ve transmetalasyon adımında organopaladyum türü 8 oluşumu ile devam eder. Daha sonra istenilen ürünün 9 indirgen ayrılmasıyla orijinal paladyum katalizörü 1 geri elde edilir ve katalitik döngü bu şekilde tamamlanır. Suzuki kenetlenmesi baz varlığında gerçekleşir. Ancak bazın rolü uzun süredir tam olarak anlaşılamamıştır. (Matos and Soderquist 1998, Amatore et al. 2011).

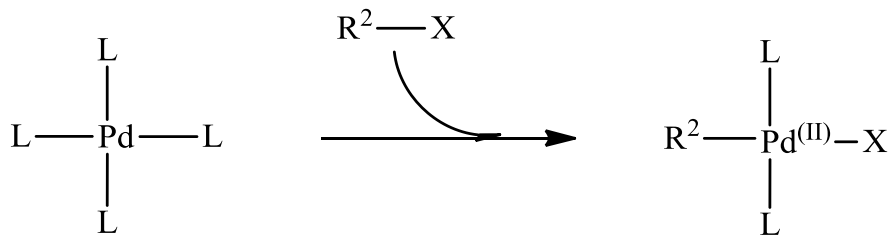


Şekil 1.10 Suzuki reaksiyonunun katalitik döngüsü (Kurti and Czako 2005).

1.3.3.1 Yükseltgen Katılma

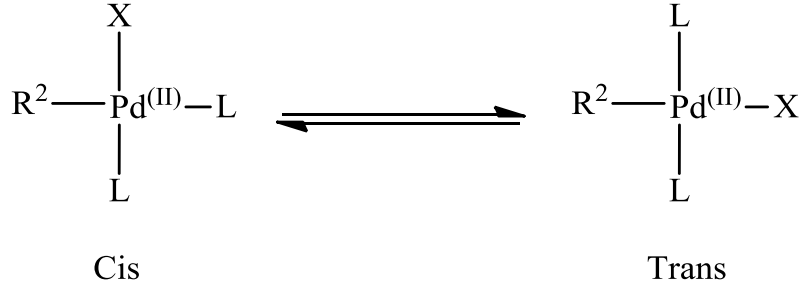
Yükseltgen katılma katalitik döngünün hız belirleyici basamağıdır. Aktiflik $I > OTf > Br \gg Cl$ sıralamasına göre artar (Miyaura and Suzuki 1995).

Bu adım sırasında paladyum katalizörü Pd(0) dan Pd(II) ye yükseltgenir. Paladyum katalizörü alkil halojenür ile organopaladyum kompleksini oluşturur. Yükseltgen katılma basamağında karbon-halojenür bağı kırılır ve paladyum R grubu ve halojenür ile yeni bir bağ oluşturur.



Şekil 1.11 Yükseltgen katılma basamağı.

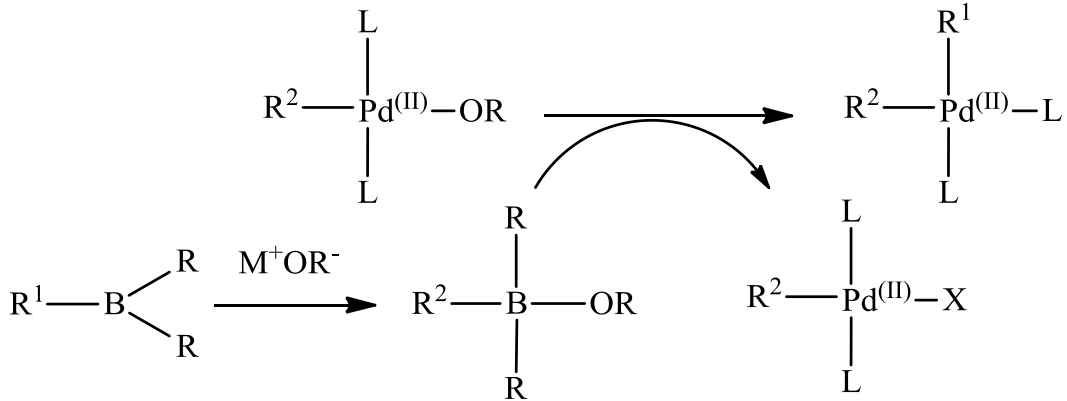
Yükseltgen katılmada başlangıçta cis-paladyum kompleksi oluşur ve hızlı bir şekilde cis-paladyum kompleksi trans-paladyum kompleksine izomerleşir (Casado and Espinet 1998).



Şekil 1.12 Paladyum kompleksinin izomerleşmesi (Casado and Espinet 1998).

1.3.3.2 Transmetalasyon

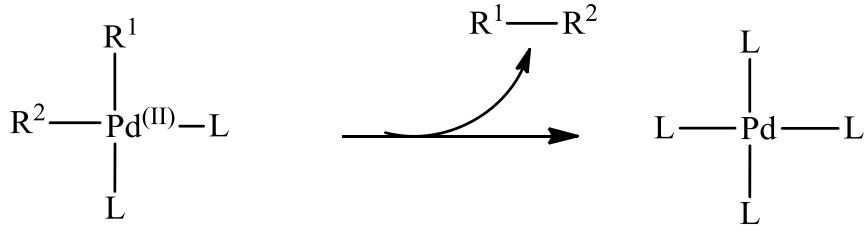
Organobor bileşikleri kovalent karakterdedir ve baz yokluğunda transmetalasyona girmezler. Transmetalasyon sırasındaki bazın rolü tam olarak çözülememiştir. Bor kompleksleri bazın negatif yüklü kısmı ile borun kuaternizasyonu sonucu oluşur (Matos and Soderquist 1998).



Şekil 1.13 Transmetalasyon basamağı.

1.2.3.3 İndirgen Ayrılma

Son adım indirgen ayrılma basamağıdır. İndirgen ayrılma basamağı gerçekleşmeden önce cis kompleksine izomerizasyonu gereklidir (Miyaura and Suzuki 1995). Bu basamakta paladyum(II) kompleksi ürünü elimine eder ve paladyum (0) katalizörü yeniden oluşur.



Şekil 1.14 İndirgen ayrılma basamağı.

1.3.4 Suzuki Reaksiyonunu Etkileyen Reaksiyon Koşulları

Suzuki reaksiyonunun mekanizması etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörlerden en önemlileri kullanılan baz katalizör ve çözücülerdir. Suzuki reaksiyonu genellikle THF veya dietileter gibi organik çözücülerde yapılır. Çünkü paladyum (0) ve paladyum (II) katalizörleri bu çözücülerde kararlıdır (Demertzi).

Diğer bir önemli faktör baz seçimidir. Baz seçimi oldukça önemlidir. Bunun nedeni bazın kenetlenme reaksiyonunun transmetalasyon basamağında kilit rol oynamasıdır. Suzuki reaksiyonunda, organopaladyum (II) halojenürleri ile organobor bileşikleri arasındaki transmetalasyon bor atomu üzerindeki organik grupların düşük nükleofilik özelliklerinden dolayı kolay gerçekleşmez. Bundan dolayı baz eklenerek bu grupların nükleofilik özellikleri artırılır. Yani transmetalasyonun baz vasıtasıyla elde edilen ve serbest boronik asitten daha elektrofilik olan dört koordinasyonlu borat anyonu ile kolaylaştığı düşünülmektedir. Yine transmetalasyon basamağında boronik asit ile paladyum (II) halojenür sterik engel yüzünden yavaş reaksiyona girer. Ortama NaOH, Ba(OH)₂ gibi kuvvetli bazların ilavesiyle reaksiyon hızı artar. Sterik engeli az ise zayıf bazlar kullanılabilir. En yüksek verim K₂CO₃, Cs₂CO₃, Na₂CO₃ gibi bazlar ile elde edilir. Organik baz olan trietilaminin Suzuki reaksiyon mekanizması üzerinde etkisi yoktur (Miyaura and Suzuki 1995, Liu et al. 2009). Katalizör olarak Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonunda fosfin ligandlarının çok etkili olduğu bulunmuştur. Bu ligandlar sterik engelli arilbromürlerin ve hatta düşük sıcaklıklarda ve katalizör yüklemelerinde arilborürlerin kullanımına izin verir. Fosfin ligandları hava ve neme karşı hassastır. Aynı zamanda fosfin ligandlarının zehirli olmasında ve ligand üzerinde modifikasyona izin vermemesinden dolayı son yıllarda fosfin içermeyen ligandlara ilgi çoğalmıştır. Fosfinsiz ligandlar hava ve neme karşı kararlıdır ve kullanımı daha kolaydır. Özellikle azot donör ligandları ve onların paladyum kompleksleri güçlü σ -verici yeteneklerinden dolayı mükemmel katalitik aktivite gösterirler. Piridin bağlı azot ligandları

ise karbon-karbon ve karbon-azot oluşum reaksiyonunda üstün katalitik performans gösterirler (Huang et al. 2012).

1.3.5 Bazı Katalizör Sistemlerinin Suzuki Reaksiyonu Üzerine Etkileri

2005 yılında Domin ve arkadaşları sentezledikleri β -diimin ligandlarını Heck, Suzuki ve Hiyama reaksiyonlarında kullanmışlardır (Şekil 1.12). İminlerin tek tek Suzuki reaksiyonu üzerine etkileri incelendiğinde 3 numaralı katalizörün reaksiyonu 3 saat 80 °C sıcaklıkta % 97 verim ile sonlandırdığını göstermişlerdir (Domin et al. 2005).

Çizelge 1.2 Sentezlenen β -diimin ligandlarının Suzuki reaksiyonu üzerine etkisi (Domin et al 2005).

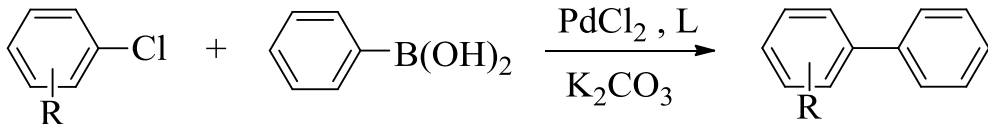
X	R	Katalizör	Verim (%)
Br	4-Me	PdCl ₂	18
Br	4-Me	PdCl ₂ , 1a	65
Br	4-Me	PdCl ₂ , 1b	80
Br	4-Me	PdCl ₂ , 2a	74
Br	4-Me	PdCl ₂ , 2b	73
Br	4-Me	PdCl ₂ , 3a	97
Br	4-Me	PdCl ₂ , 3b	96
Br	4-Me	PdCl ₂ , 4a	93
Br	4-Me	PdCl ₂ , 4b	76

Reaksiyon koşulları: 1.0 eşdeğer aril halojenür, 1.5 eşdeğer fenil boronik asit, 2.0 eşdeğer baz

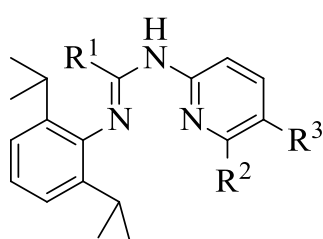
Şekil 1.15 Sentezlenen diimin ligandları.

2012 yılında Huang ve arkadaşları bir dizi piridilbenzamidin ligandlarını sentezlemişler ve sentezledikleri bu ligandları paladyum katalizli Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme reaksiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu incelemeler sonucunda 10 numaralı ligandın % 92 verimle geri dönüşümü sağladığı gözlenmiştir (Huang et al 2012).

Çizelge 1.3 Sentezlenen piridilbenzamidin ligandlarının Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerine etkisi (Huang et al 2012).

					
R	L	Pd (%mol)	T (°C)	t (saat)	Verim (%)
CN	5	1	110	4	79
CN	6	1	110	4	86
CN	7	1	110	4	84
CN	8	1	110	4	67
CN	9	1	110	4	90
CN	10	1	110	4	92

Reaksiyon Koşulları: 1.0 eşdeğer aril halojenür, 1.2 eşdeğer fenilboronik asit, 2.0 eşdeğer baz, 4 saat ve L/Pd: 1/1

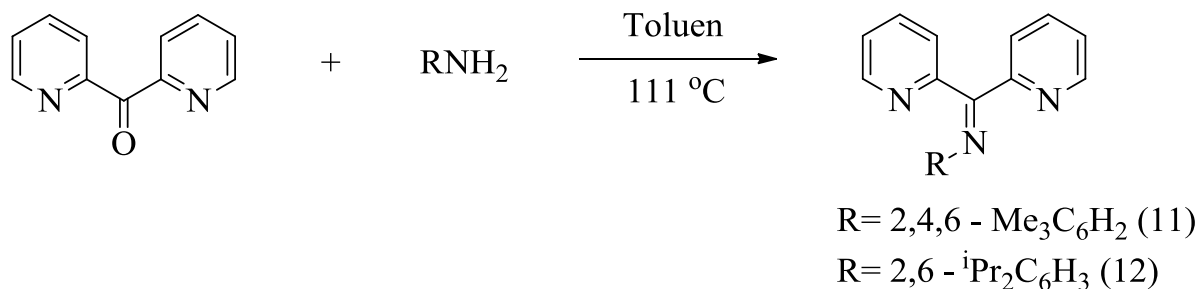


- (5) R¹= Ph, R²= H, R³= H
(6) R¹= p-CH₃OC₆H₄, R²= H, R³= H
(7) R¹= P-CH₃C₆H₄, R²= H, R³= H
(8) R¹= Ph, R²= H, R³= NO₂
(9) R¹=P-CH₃C₆H₄, R²= CH₃, R³= H
(10) R¹= Ph, R²= CH₃, R³= H

Şekil 1.16 Piridilbenzamidin yapısı (Huang et al 2012).

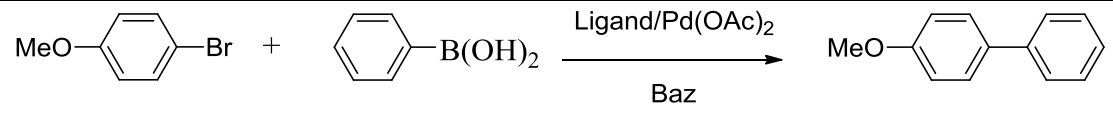
Bu sonuçlar çapraz kenetlenme reaksiyonunda, ligand üzerinde büyük ve elektron veren grupların bulunmasının etkili olduğunu göstermiştir. Özellikle, piridinde bulunan azot atomuna orto pozisyonda metil grubunun bağlı olması kenetlenme reaksiyonunu kolaylaştırmıştır (Huang et al 2012).

2009 yılında Yorke ve arkadaşları iki yeni di-2-piridil-imin olan; 2,4,6-trimetil-(di-2-piridilmetilen)anilin ve 2,6-di-isopropil-(di-2-piridilmetilen)anilin' i sentezlemişlerdir. Bu yeni ligandların Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerinde başarılı olduğunu göstermişlerdir (Yorke et al. 2009).



Şekil 1.17 Yeni di-2-piridil imin ligandları (Yorke et al. 2009).

Çizelge 1.4 Suzuki reaksiyonunda kullanılan imin ligandları (Yorke et al. 2009).

			
Çözücü	Baz	Ligand	Verim (%)
Toluen	K ₃ PO ₄	12	70
Toluen	K ₂ CO ₃	12	67
Toluen	Cs ₂ CO ₃	12	76
Dioksan	K ₃ PO ₄	12	82
Dioksan	K ₂ CO ₃	12	84
Dioksan	Cs ₂ CO ₃	12	99
Dioksan	Cs ₂ CO ₃	11	88

Reaksiyon koşulları: 1 mmol p-bromoanisol, 1.5 mmol fenilboronik asit, %2 mol Pd(OAc)₂, %2 mol ligand, 1.5 mmol baz

BÖLÜM 2

DENEYSEL KISIM

2.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar; 1,5-Naftalendiamin; 2-Piridin karboksialdehit; 2-Asetil piridin; 2-Benzoil piridin; Palladyum (II) klorür; Etilasetat; Hekzan; Toluen; Etanol; Formik asit; Metanol; Tetrahidrofuran; Kloroform; Dimetilsülfoksit; Diklorometan; Diethyl eter; Petrol eteri; Dimetilformamid; Asetonitril ve Aseton kimyasalları Merck, Alfa Easer, Aldrich, Fluca, Riedel firmalarından temin edilmiştir.

2.2 KULLANILAN CİHAZLAR

2.2.1 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Bu çalışmada Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

2.2.2 ^1H NMR ve ^{13}C NMR Spektrofotometresi

Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi, Fatih Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Laboratuvarı.

2.2.3 Sıvı Kromatograf- Kütle Spektrometresi (LC/MS-MS)

AB SCIEX 4000 Q TRAP Bülent Ecevit Üniversitesi, Merkezi Laboratuvarı.

2.2.4 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Cihazı (HPLC)

UV dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV), Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

Çizelge 2.1 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları (Kılıç 2011).

Sistem Parametreleri	Sistem Model ve Özellikleri
Enjeksiyon sistemi:	Thermo Finnigan AS 3000 Autosampler
Pompa sistemi:	Thermo Finnigan P1000
Degazör:	Thermo Finnigan SCM 1000
Dedektör:	Thermo Finnigan UV1000
Kontrol sistemi:	Thermo Finnigan SN 4000
Yazılım:	ChromQuest
Kolon:	Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4µm
Hareketli faz:	Asetonitril ve Su
Akış hızı:	1 mL/dak
Basınç:	1500-3000 psi
Sıcaklık:	Ortam sıcaklığı
Enjeksiyon miktarı:	20µL
Dalga boyu:	254 nm

2.2.5 Erime Noktası Tayin Cihazı

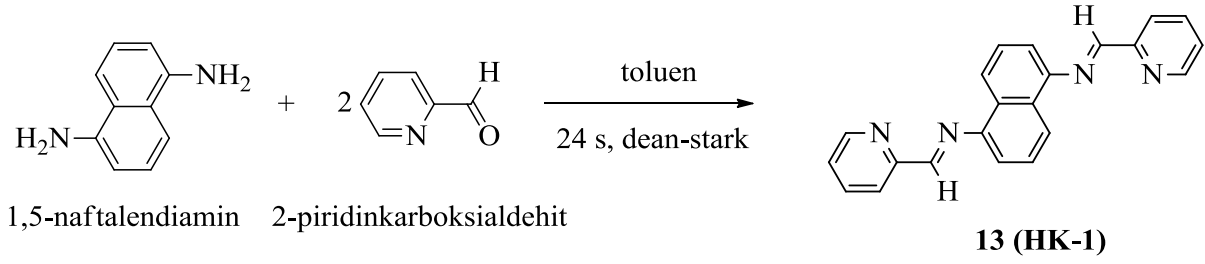
BÜCHI Melting point B-540, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü.

2.2.6 Elementel Analiz Cihazı

2.3 LİGANDLARIN SENTEZİ

2.3.1 Ligand 13 (HK-1) İçin Genel Yöntem

0.9 ml 2-piridinkarboksialdehit ve 0,74 g 1,5-naftalendiamin toluen (50 ml) içinde bir gün geri soğutucu altında Dean-Stark düzeneği kullanılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve ürün çökene kadar buzdolabında (+4 °C) bekletildi. Oluşan katı süzülükten sonra dietil eter ile yıkanarak (3 x 30 ml) vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.1 Sentezlenen HK-1 ligandının gösterimi.

2.3.2.1 (N¹E, N⁵E)-N¹, N⁵-bis (piridin-2-ilmetilen)naftalen-1,5-diamin (HK-1) Sentezi

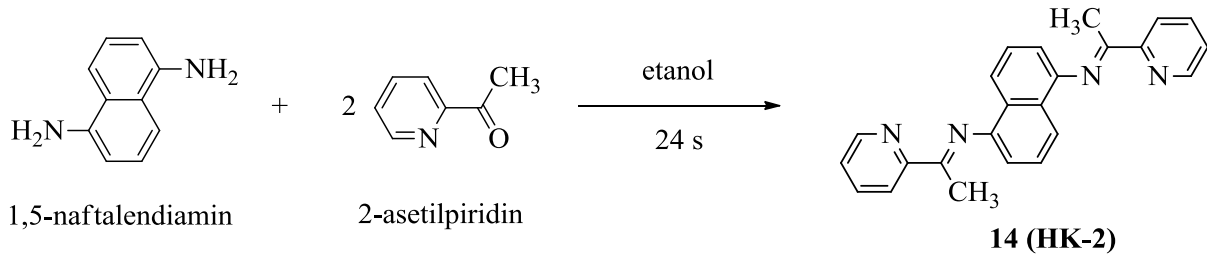
Verim %95; e.n. 250 °C; FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) 1621 (C = N); ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 8.76 (ikili pik, 1H), 8.73 (tekli pik, 1H), 8.42 (ikili pik, 1H), 8.31 (ikili pik, 1H), 7.88 (üçlü pik, 1H), 7.54 (üçlü pik, 1H), 7.42 (çoklu pik, 1H), 7.21 (ikili pik, 1H); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 160.9 (H-C=N), 154.7 (HC=N), 149.7 (HC=N), 148.0 (C-N), 136.7 (Ar-Ar), 129.4 (Ar-Ar), 126.1 (Ar-Ar), 125.3 (Ar-Ar), 122.6 (Ar-Ar), 122.0 (Ar-Ar), 113.6 (Ar-Ar). LC-MS (API-ES) m/z: 337.2. Anal. C₂₂H₁₆N₄ için,

Hesaplanan: C, 78.55; H, 4.79; N, 16.66

DeneySEL: C, 78.16; H, 4.68; N, 16.47

2.3.2 Ligand 14 (HK-2) İçin Genel Yöntem

0,93 ml 2-asetilpiridin ve 0,65 g 1,5-naftalendiamin formik asit ile birlikte etanol (50 ml) içinde bir gün geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra karışımın çözücüsü yaklaşık 10 ml kalana kadar uçuruldu ve ürün çökene kadar buzdolabında (+4 °C) bekletildi. Oluşan katı etanol ve dietil eter ile yıkanarak (3 x 30 ml) vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.2 Sentezlenen HK-2 ligandının gösterimi.

2.3.2.1 (N¹E, N⁵E)-N¹,N⁵-bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin (HK-2) Sentezi

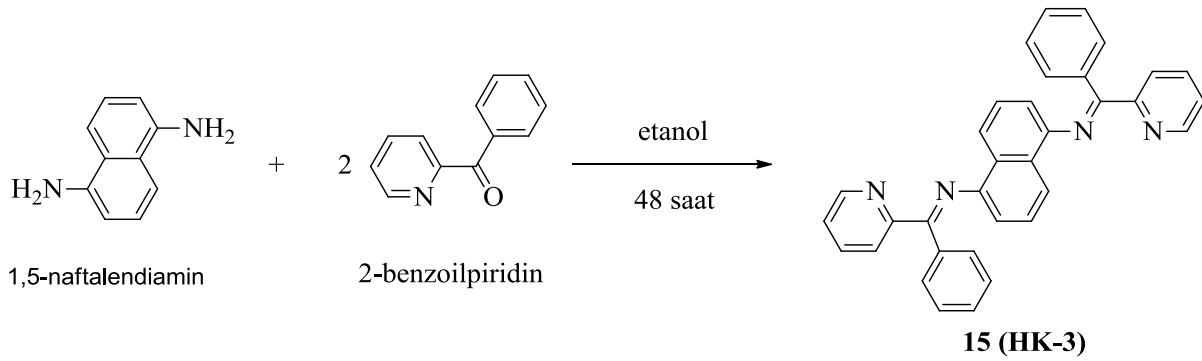
Verim %86; e.n. 219-220 °C; FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) 1634 (C = N); ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 8.71 (ikili pik, 1H), 8.48 (ikili pik, 1H), 7.84 (üçlü pik, 1H), 7.56 (ikili pik, 1H), 7.39 (çoklu pik, 2H), 6.83 (ikili pik, 1H), 2.37 (tekli pik, 3H), 7.21; ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 168.3 (C), 156.6 (C), 148.6 (CH=N), 147.6 (C), 136.5 (Ar-Ar), 126.5 (Ar-Ar), 125.5 (Ar-Ar), 125.0 (Ar-Ar), 121.6 (Ar-Ar), 119.3 (Ar-Ar), 113.8 (Ar-Ar), 16 (-CH₃). LC-MS (API-ES) m/z: 365.3. Anal. C₂₄H₂₀N₄ için,

Hesaplanan: C, 79.10; H, 5.53; N, 15.37

Deneyisel: C, 79.13; H, 5.52; N, 15.30

2.3.3 Ligand 15 (HK-3) İçin Genel Yöntem

1 g 2-benzoilpiridin ve 0,43 g 1,5-naftalendiamin formik asit ile birlikte etanol (50 ml) içinde bir gün geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra karışımın çözücüsü yaklaşık 10 ml kalana kadar uçuruldu ve ürün çökene kadar buzdolabında (+4 °C) bekletildi. Oluşan katı metanol ve dietil eter ile yıkanarak (3 x 30 ml) vakum altında kurutuldu.



Şekil 2.3 Sentezlenen HK-3 ligandının gösterimi.

2.3.3.1 (N¹E, N⁵E)-N¹,N⁵-bis(fenil(piridin-2-il)metilen))naftalen-1,5-diamin (HK-3) Sentezi

Verim %62; e.n. 232 °C; FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) 1611 (C = N); ¹H-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 8.69 (ikili pik, 1H), 8.60 (ikili pik, 1H), 8.30 (çoklu pik, 1H), 7.86 (çoklu pik, 3H), 7.69 (çoklu pik, 2H), 7.47 (çoklu pik, 3H), 7.36 (çoklu pik, 2H), 7.21 (çoklu pik, 1H), 7.14 (çoklu pik, 4H), 7.08 (ikili pik, 1H), 6.84 (çoklu pik, 1H), 6.48 (çoklu pik 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ , ppm): 168.3 (C), 167.0 (C), 157.1 (C), 155.1 (C), 149.2 (CH=N), 147.6 (C), 137.9 (Ar-Ar),

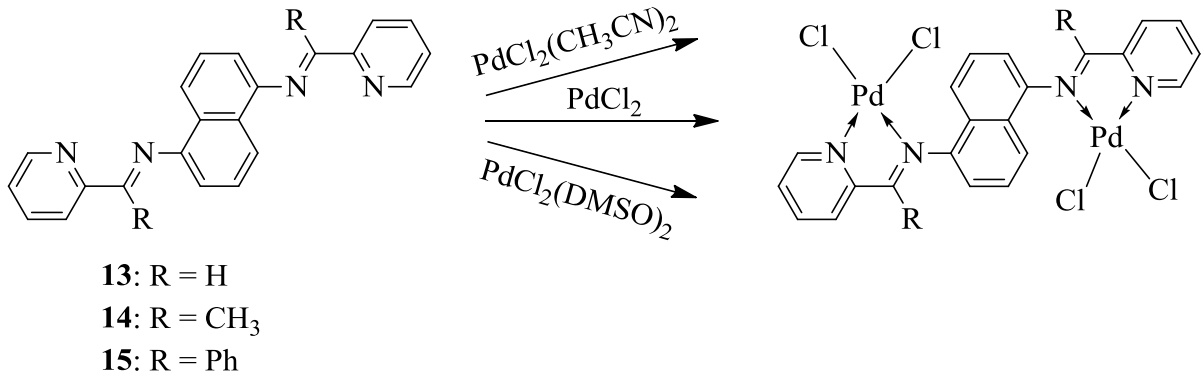
136.5 (Ar-Ar), 135.9 (Ar-Ar), 135.1 (Ar-Ar), 131.0 (Ar-Ar), 129.3 (Ar-Ar), 129.1 (Ar-Ar), 128.9 (Ar-Ar), 128.4 (Ar-Ar), 127.7 (Ar-Ar), 125.4 (Ar-Ar), 124.7 (Ar-Ar), 123.8 (Ar-Ar), 123.6 (Ar-Ar), 123.2 (Ar-Ar), 119.6 (Ar-Ar), 115.1 (Ar-Ar), 114.3 (Ar-Ar). LC-MS (API-ES) m/z: 490.5. Anal. C₃₄H₂₄N₄ için

Hesaplanan: C, 83.58; H, 4.95; N, 11.47

Deneysel: C, 83.83; H, 5.05; N, 11.10

2.4 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

(N¹E, N⁵E)-N¹, N⁵-bis (piridin-2-ilmetlen)naftalen-1,5-diamin (**HK-1**), (N¹E, N⁵E)-N¹,N⁵-bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin (**HK-2**) ve (N¹E, N⁵E)-N¹,N⁵-bis(1-(piridin-2-il)etiliden)naftalen-1,5-diamin (**HK-3**) ligandlarının paladyum komplekslerinin sentezi aşağıda açıklanan yöntemler ile yapıldı. Ancak, elde edilen komplekslerin çözünürlük problemlerinden dolayı analizleri gerçekleştirilemedi.



Şekil 2.4 Kompleks sentezinin genel gösterimi.

2.4.1 Bis(asetonitril)paladyum(II) klorür [PdCl₂(CH₃CN)₂] ile Yapılan Deneyler

Paladyum(II) klorür (PdCl₂) asetonitril (MeCN) içinde çözüldükten sonra çözelti 18 saat süreyle azot ortamında ve geri soğutu altında karıştırıldı (Mathews et al. 2004). 1 mmol ligand (**13-15**) ve 2 mmol PdCl₂(CH₃CN)₂ tetrahidrofuran (THF) içinde ayrı ayrı çözüldükten sonra oda sıcaklığında azot ortamında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin vakum altında çözücüsü uçuruldu ve oluşan katı metanol ve petrol eteri ile yıkandı.

2 mmol $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ' ün 15 mL diklorometan (DCM) içinde çözeltisi hazırlandı. 1 mmol ligand (**13-15**) 15 mL DCM içerisinde çözülerek damla damla $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ çözeltisine eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında azot ortamında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin vakum altında çözücüsü uçurularak elde edilen ürün metanol ve dietileter ile yıkandı (Eseola et al 2014).

1 mmol ligand (**13-15**) ve 2 mmol $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ THF içinde ayrı ayrı çözüldü. Ligand çözeltisi içine $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ çözeltisi damla damla eklendi. Azot ortamında 0 °C ve -76 °C' de yapılan iki ayrı deney 24 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çözeltinin vakum altında çözücüsü uçuruldu ve ürün metanol ve petrol eteri ile yıkandı.

2.4.2 Paladyum(II) klorür (PdCl_2) ile Yapılan Deneyler

2 mmol PdCl_2 70 mL MeCN içinde 70 °C' ye kadar ısıtılıp üzerine 1 mmol ligand (**13-15**) eklenip 1 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözelti 20 °C' ye kadar soğutuldu. Çözücü vakum altında 10 mL kalana kadar uçuruldu. Bunun üzerine 50 mL dietileter eklendi. Oluşan ürün 3x30 mL dietileter ile yıkandı (Asselt et al. 1997).

1 mmol ligand' ın (**13-15**) 20 mL MeCN çözeltisine 2 mmol PdCl_2 ' ün 20 mL MeCN çözeltisi damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat süreyle 70 °C' de ısıtıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra oluşan katı hekzan ile yıkandı (Shahnaz et al. 2013).

1 mmol ligand' ın (**13-15**) 20 mL MeCN çözeltisine 2 mmol PdCl_2 ' ün 15 mL MeCN çözeltisi damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı ve oluşan katı süzülüp hekzan ile yıkandı (Banik et al. 2012).

2.4.3 Bis(Dimetilsülfoksit)paladyum(II) klorür [$\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$] ile Yapılan Deney

1 mmol ligand' ın (**13-15**) 20 mL metanol (MeOH) çözeltisine 2 mmol $\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2$ ' ün 15 mL MeOH çözeltisi damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat süreyle kaynatıldı ve çözelti vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan katı metanol ve dietileter ile yıkandı.

2.5 Suzuki Reaksiyonu

2.5.1 Genel Yöntem

Suzuki reaksiyonunu gerçekleştirmek için katalizör sistemi kullanıldı. Kullanılan katalizör sistemi, ligand(**13-15**) / PdCl₂ den oluştu. 50 mL' lik vida kapaklı Şilenk tüpüne uygun oranlarda katalizör sistemi ilave edildikten sonra üzerine 5 mL N,N-dimetilformamid (DMF), 1 mmol aril bromür, 1.3 mmol aril boronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ ilave edildi ve reaksiyon karışımı önceden ayarlanmış uygun bir sıcaklıkta, ideal bir sürede karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve su ile seyreltikten sonra 20 mL diklorometan ile üç kere ekstraksiyon yapıldı. Sıvı faz ile organik faz ayırma hunisi yardımı ile ayrıldıktan sonra organik faz, MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve kurutulan karışım HPLC analizine gönderildi.

2.5.2 Boş Denemeler

Suzuki reaksiyonuna sentezlenen iminlerin etkisinin belirlenmesi için reaksiyon kabına katalizör sistemi hariç diğer tüm reaktifler konularak reaksiyon denendi. Reaksiyon sonunda herhangi bir dönüşüm gözlenmedi.

2.5.3 Uygun Bazın Seçimi

Suzuki reaksiyonunda baz seçimi oldukça önemlidir. Bu nedenle, Suzuki reaksiyonu üzerine olan etkilerini incelemek için K₂CO₃, Cs₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH ve NEt₃ baz olarak denendi.

2.5.4 Kalibrasyon Grafiklerinin Çizilmesi

Suzuki reaksiyonu sonucu elde edilmesi düşünülen ürünlerin yüzde dönüşüm miktarlarının tayin edilebilmesi için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri hazırlandı. Bu işlem için son ürünler olan bifenil, 4-metoksibifenil, 4-metilbifenil, 4-fenilfenol, 4-asetilbifenil ve 2-metilbifenil ticari olarak satın alındı ve satın alınan bu bileşiklerin her biri için 2 mL asetonitril çözeltisi içinden 100, 75, 50, 25, 10 ve 1.0 µg/mL lik çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler HPLC cihazı ile analiz edilerek pik alanına karşılık konsantrasyon grafikleri çizildi.

BÖLÜM 3

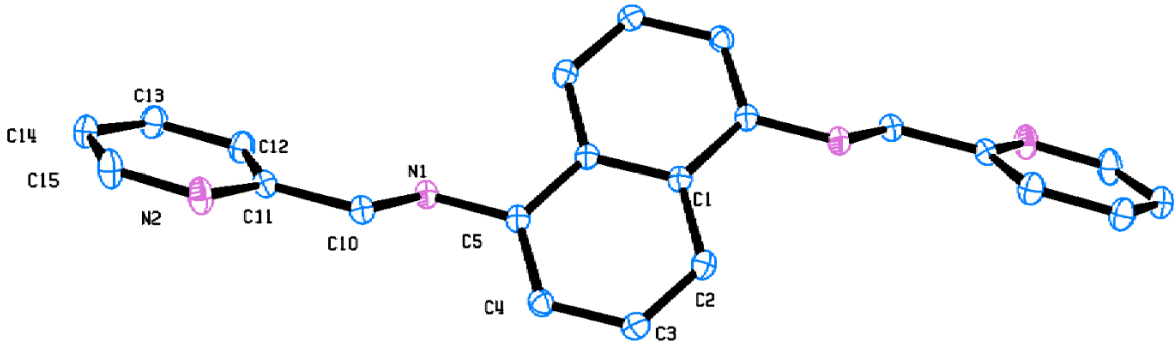
SONUÇ VE DEĞERLENDİRMELER

3.1 SENTEZLENEN LİGANDLARIN KARAKTERİZASYONU

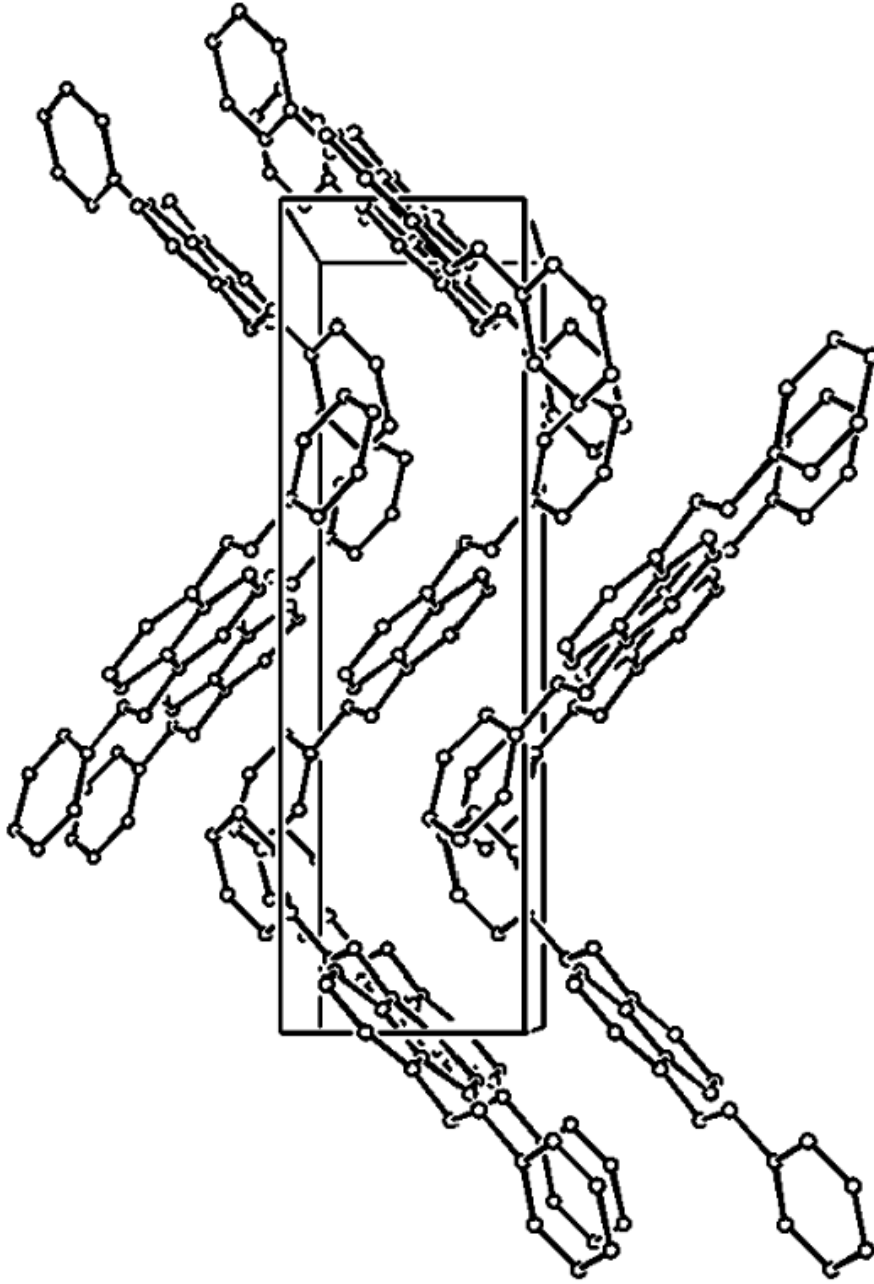
Bu çalışmada 1,5-naftalendiamin ve 2-piridinkarboksialdehit, 2-asetilpiridin ve 2-benzoilpiridin' den di-imin ligandları (**13-15**) sentezlendi ve karakterize edildi. Elde edilen bu ligandların paladyum kompleksleri, PdCl₂(CH₃CN)₂, PdCl₂ ve PdCl₂(DMSO)₂ gibi paladyum tuzları kullanılarak sentezlenmeye çalışıldı. Ancak, birçok deneme sonucu elde edilen kompleksler çözünürlük problemlerinden dolayı karakterize edilemedi. Sentezlenen iminlerin Suzuki kenetlenme reaksiyonuna etkilerinin incelenmesi için yapılan deney düzeneği vida kapaklı Schlenk tüpüdür. 50 mL' lik vida kapaklı Schlenk tüpüne uygun oranlarda katalizör sistemi ilave edildikten sonra 5 mL N,N-dimetilformamid, 1 mmol aril bromür, 1.3 mmol aril boronik asit ve 2 mmol K₂CO₃ ilave edildi ve reaksiyon karışımı önceden ayarlanmış uygun bir sıcaklıkta, ideal bir sürede karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve su ile seyreltikten sonra 20 mL diklorometan ile üç kere ekstraksiyon yapıldı. Sıvı faz ile organik faz ayırma hunisi yardımı ile ayrıldıktan sonra organik faz, MgSO₄ üzerinden kurutuldu ve kurutulan karışım HPLC analizine gönderildi. Sentezlenen di-imin ligandları elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ¹³C NMR ve LC-MS yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

HK-1 (13) ligandı, 1,5-naftalendiamin ve 2-piridinkarboksialdehit'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Koyu yeşil rengindedir. Uzun, kahverengi-sarı kristal yapısına sahip olan **HK-1**'in erime noktası 250 °C'dir. HK-1 ligandının elementel analiz değerleri, yapısı ve teorik değerleri ile uyum içindedir. Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansı 1621 cm⁻¹ de görülmektedir. Teorik olarak $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansının 1600-1700 cm⁻¹ de gelmesi beklenir. HK-1 ligandının molekül ağırlığı teorik olarak 336.39 g/mol'dür. Ligandın LC-MS spektrumları incelendiğinde molekül piki 337.2 m/z değerinde görülmüştür. Ligandın oluştuğunu gösteren en önemli yöntemlerden

biride $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisidir. **HK-1** ligandı için karakteristik imin protonunun rezonans piki $\delta 8.73$ ppm'de bir hidrojen singlet olarak gözlenmiştir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki proton sayısı da elde edilmek istenen üründeki proton sayısı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır. Diğer bir önemli yöntem ise $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisidir. Aynı şekilde **HK-1** ligandının imin karbonunun değeri 154 ppm'de gözlenmiştir ve elde edilmek istenilen ürünün karbon sayısı ile uyum içindedir. **HK-1**'in ayrıca tek kristal X-ışınları kırınım metodu ile yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 3.1). Bütün bu sonuçlar **HK-1** ligandının oluştuğuna dair bilgiler vermektedir. X-ışınları kırınım metodu ile aydınlatılan molekülün diğer verileri Ek Açıklamalar F bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



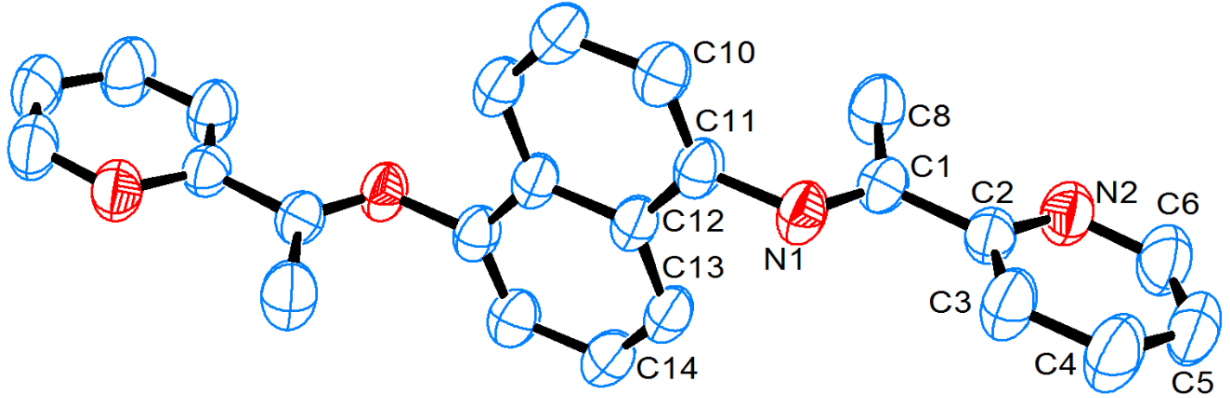
Şekil 3.1 HK-1 ligandının kristal yapısı.



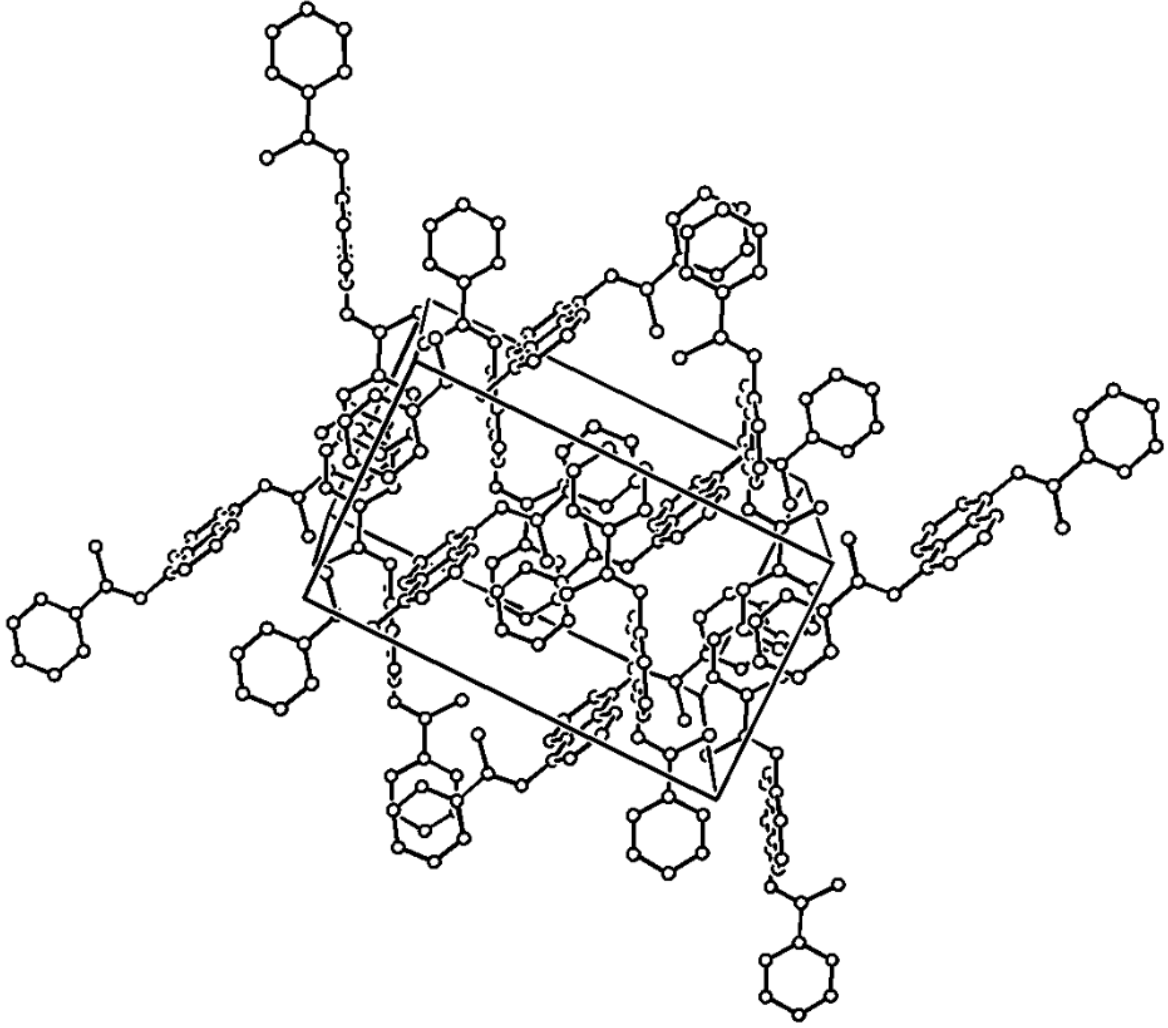
Şekil 3.2 HK-1 ligandının paket görünümü.

HK-2 (14) ligandı, 1,5-naftalendiamin ve 2-asetilpiridin'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Açık yeşil rengindedir. Uzun, kahverengi-sarı kristal yapısına sahip olan **HK-2**'nin erime noktası 219-220 °C'dir. **HK-2** ligandının elementel analiz değerleri, yapısı ve teorik değerleri ile uyum içindedir. Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansı 1634 cm^{-1} de görülmektedir. Teorik olarak $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansının $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$ de gelmesi beklenir. **HK-2** ligandının molekül ağırlığı teorik olarak 364.44

g/mol'dür. Ligandın LC-MS spektrumları incelendiğinde molekül piki 365.3 m/z değerinde temel pik olarak görülmüştür. Ligandın oluştuğunu gösteren en önemli yöntemlerden biride $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisidir. **HK-2** ligandı için karakteristik pik olan metil grubundaki üç protonun rezonans piki $\delta 2.38$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki proton sayısı da elde edilmek istenen üründeki proton sayısı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır. Diğer bir önemli yöntem ise $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisidir. Aynı şekilde **HK-2** ligandının metil grubundaki karbonun değeri 16 ppm'de gözlenmiştir ve elde edilmek istenilen ürünün karbon sayısı ile uyum içindedir. **HK-2**'nin ayrıca tek kristal X-ışınları kırınım metodu ile yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 3.3). Tüm bu sonuçlar **HK-2** ligandının oluştuğuna dair bilgiler vermektedir. X-ışınları kırınım metodu ile aydınlatılan molekülün diğer verileri Ek Açıklamalar F bölümünde ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 3.3 HK-2 ligandının kristal yapısı.



Şekil 3.4 HK-2 ligandının paket görünümü.

HK-3 (15) ligandı, 1,5-naftalendiamin ve 2-benzoilpiridin'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Sarı renktedir. **HK-3**'ün erime noktası 232 °C'dir. **HK-3** ligandının elementel analiz değerleri, yapısı ve teorik değerleri ile uyum içindedir. Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansı 1611 cm^{-1} de görülmektedir. Teorik olarak $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşim frekansının $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ de gelmesi beklenir. **HK-3** ligandının molekül ağırlığı teorik olarak 488.58 g/mol 'dür. Ligandın LC-MS spektrumları incelendiğinde molekül piki 490 m/z değerinde görülmüştür. Ligandın oluştuğunu gösteren en önemli yöntemlerden biride $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisidir. **HK-3** ligandı için karakteristik pik piridinde bulunan azot atomuna komşu olan hidrojenin proton rezonans piki $\delta 8.70\text{-}8.69$ ve $\delta 8.61\text{-}8.60$ ppm'de bir hidrojen dublet olarak gözlenmiştir ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki proton sayısı da elde edilmek istenen üründeki proton sayısı ile uyum içindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

Diğer bir önemli yöntem ise ^{13}C -NMR spektroskopisidir. Aynı şekilde **HK-3** ligandının piridindeki azot atomuna komşu karbonun değeri 168 ve 167 ppm'de gözlenmiştir ve elde edilmek istenilen ürünün karbon sayısı ile uyum içindedir. Tüm bu sonuçlar **HK-3** ligandının oluştuğuna dair bilgiler vermektedir.

3.2 SUZUKİ REAKSİYONU İÇİN YAPILAN DENEMELER VE SONUÇLARI

3.2.1 Çözücünün Belirlenmesi

Suzuki kenetlenme reaksiyonunda çözücü seçimi oldukça önemlidir. Bunun için bifenil referans olarak belirlendi. Bifenil'i elde etmek için gerçekleştirilen Suzuki Kenetlenme reaksiyonunda N,N-dimetilformamid ve asetonitril gibi farklı çözücüler kullanıldı. Farklı sıcaklıklar sonucu oluşan bifenil'in yüzde dönüşüm miktarları kalibrasyon grafiğinden hesaplandı. Çözücü olarak DMF kullanıldığında Çizelge 3.1'de gösterildiği gibi MeCN'e göre daha iyi verimler elde edilmiştir.

Çizelge 3.1 HK-1 ligandı kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki reaksiyonuna sıcaklık ile çözücü etkisi.

Deney No	Sıcaklık	Çözücü	Verim %
1	Oda sıcaklığı	DMF	1.0
2	Oda sıcaklığı	MeCN	2.4
3	Reflaks	DMF	37
4	Reflaks	MeCN	28

Reaksiyon koşulları: 1 mmol fenilbromür, 1.2 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 ve 0.05/0.1 mol % ($\text{PdCl}_2/\text{HK-1}$), 5 mL çözücü

3.2.2 Sıcaklığın Ayarlanması

Suzuki reaksiyonunda sıcaklıkta önemlidir. Bundan dolayı, DMF içinde farklı sıcaklıklarda Suzuki reaksiyonu gerçekleştirildi ve verimin en yüksek olduğu sıcaklık yapılacak tüm deneyler için referans kabul edildi. Sonuçlar Çizelge 3.3 te verilmiştir.

Çizelge 3.2 HK-1 ligandı kullanılarak Suzuki reaksiyonunun sıcaklık optimizasyonu.

Sıcaklık	Verim(%)
Oda sıcaklığı	0.5
60 °C	5
120 °C	27
150 °C	37

Reaksiyon koşulları: 1 mmol fenilbromür, 1.2 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs₂CO₃ 0.05/0.1 mol % (PdCl₂/HK-1) 5 mL DMF, 6 saat

3.2.3 Baz Sisteminin Ayarlanması

Suzuki reaksiyonunda doğru bazın seçimide önemlidir. Çünkü baz Suzuki reaksiyonunun transmetalasyon basamağında kilit rol oynar. Bu nedenle Suzuki reaksiyonu K₂CO₃, Cs₂CO₃, Na₂CO₃, NaOH ve NEt₃ gibi farklı bazlar kullanılarak denendi ve sonuçlar Çizelge 3.2 de özetlendi. En yüksek verim 6 saat sonunda Na₂CO₃ ile elde edildi. Bu nedenle Na₂CO₃ yapılan tüm deneylerde kullanılacak baz olarak belirlendi. Organik bir baz olan NEt₃ beklendiği gibi reaksiyon üzerinde bir etki göstermediği görüldü (Liu et al 2008).

Çizelge 3.3 HK-1 ligandı kullanılarak Suzuki reaksiyonunun baz optimizasyonu.

Deney No	Baz	Verim (%)
		6 saat
1	K ₂ CO ₃	37
2	Cs ₂ CO ₃	41
3	Na ₂ CO ₃	88
4	NaOH	38
5	NEt ₃	0.5

Reaksiyon koşulları: 1 mmol fenilbromür, 1.3 mmol fenilboronik asit, 2 mmol baz 0.05/0.1 mol % (PdCl₂/HK-1) 5 mL DMF, 6 saat, 150 °C

3.2.4. Kullanılan Katalizör Sistemlerinin Suzuki Kenetlenme Reaksiyonuna Etkisi

Çalışmanın temel amacı, kullanılan katalizör sisteminin Suzuki kenetlenme reaksiyonu üzerinde katalitik etkilerini incelemektir. Bu nedenle çeşitli aril bromürler ve arilboronik asitler reaksiyona sokuldu ve bifenil türevleri elde edildi. Yapılan deneyler sonucunda HK-3 ligandının dönüşümde HK-1 ve HK-2'ye göre daha aktif olduğu görüldü.

Çizelge 3.4 Katalizör sisteminin Suzuki reaksiyonuna etkisi

Deney No	X	Y	Verim (%)		
			HK-1 / PdCl ₂	HK-2 / PdCl ₂	HK-3 / PdCl ₂
1	H	H	98	84	99
2	4-OMe	H	78	67	88
3	H	4-Me	95	75	91
4	4-OH	H	84	80	85
5	4-COMe	H	67	49	96
6	2-Me	H	65	83	87

Reaksiyon Koşulları: 1 mmol aril bromür, 1.3 mmol arilboronik asit, 2 mmol Na₂CO₃, Katalizör sistemi (HK-1, HK-2, HK-3 / PdCl₂; 4 / 1).

KAYNAKLAR

- Amatore C** (2011) Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium Catalyzed Suzuki–Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base. *Chem. Eur. J.*, 17: 2492-2503.
- Asselt V R, Elsevier C J, Amatore C and Jutand A** (1997) Divalent Palladium and platinum Complexes Containing Rigid Bidentate Nitrogen Ligands and Electrochemistry of the Palladium Complexes. *Organometallics*, 16: 317-328.
- Astruc** (2011) The 2010 Chemistry Nobel Prize to R.F Heck, E. Negishi and A. Suzuki for palladium-catalyzed cross-coupling reactions. *Anal. Bioanal. Chem.*, 399: 1811-1814.
- Banik Biplab, Tairai A, Shahnaz N and Das P** (2012) Palladium(II) complexes with a potential N₄-type Schiff-base ligand as highly efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reactions in aqueous media. *Tetrahedron Lett.*, 53: 5627-5630.
- Bilman J H and Tai K M** (1958) Reduction of Schiff Bases. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds. *J. Org. Chem.*, 23 (4): 535-539.
- Canpolat E** (2003) İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Elazığ, 154.
- Casado A L and Espinet P** (1998) On the Configuration Resulting from Oxidative Addition of RX to Pd(PPh₃)₄ and the Mechanism of the cis-to-trans Isomerization of [PdRX(PPh₃)₂] Complexes (R=Aryl, X=Halide). *Organometallics*, 17: 954-959.
- Cole-Hamilton D J and Tooze R F** (2006) Catalyst Separation, Recovery and Recycling, Springer.
- Dede B** (2007) Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Isparta, 147.
- Demertzi D K** Palladium Homogeneous Catalysis: Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. Section of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemistry, 23.
- Domin D, Benito-Garagorri D, Mereiter K, Fröhlich J and Kirchner K** (2005) Synthesis and Reactivity of Palladium and Nicel β-Diimine Complexes: Application as Catalysts for Heck, Suzuki and Hiyama Coupling Reactions. *Organometallics*, 24 (16): 3957-3965.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Eseola A O, Geibig D, Görls H, Sun W H, Hao X, Woods J A O and Plass W** (2014) Palladium(II) complexes bearing 2-(1H-imidazol/oxazol-2-yl)-pyridines: Synthesis, structures and ligand effect in Suzuki-Miyaura cross-coupling. *J. Org. Chem.*, 754: 39-50.
- Hagen J** (2000) *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Huang Y T, Tang X, Yang Y, Shen D S, Tan C and Liu F S** (2012) Efficient pyridylbenzamidine ligands for palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction. *Appl. Organometal. Chem.*, 26: 701–706.
- Kılıç M S** (2012) Endüstriyel kaynaklı polisiklik aromatik hidrokarbonların biyoindikatör karayosunları ile araştırılması. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak*,104.
- Kurti L and Czako B** (2005) *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Academic Press, USA, 810.
- Liu P, Zhang W and He R** (2009) Preparation and catalytic properties of bis(imino)pyridine palladium(II) complexes as efficient catalysts for Suzuki cross-coupling reaction in water. *Appl. Organometal. Chem.*, 23: 135–139.
- Mathews C J, Smith P J and Welton T** (2004) N-donor complexes of palladium as catalysts for Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 214: 27-32.
- Matos K and Soderquist J H** (1998) Alkylboranes in the Suzuki-Miyaura Coupling: Stereochemical and Mechanistic Studies. *J. Org. Chem.*, 63: 461-470.
- Miyaura N and Suzuki A** (1995) Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.*, 95: 2457-2483.
- Patai S** (1970) *Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*. Wiley, New York, 360.
- Pekel Ö Ö** (2013) Organoboron Compounds and Their Uses in Organic Synthesis. *Sigma 31*, 477: 477-494.
- Pfeiffer P, Breith E, Lubbe E and Tsumaki T** (1933) Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzringe. *Annalen der Chemie.*, 503: 84.
- Pratt E F and Kamlet M J** (1961) Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *J. Org. Chem.*, 26(10): 4029-4031.
- Schiff H** (1869) Untersuchungen über Salicinderivate. *Annalen der Chemie.*, 150(2): 193-200.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Shahnaz N, Banik B and Das P** (2013) A highly efficient Schiff-base derived palladium catalyst for the Suzuki-Miyaura reactions of aryl chlorides. *Tetrahedron Lett.*, 54: 2885-2889.
- Solomons T W G and Fryhle C B** (2000) *Organik Kimya. Literatür Yayınları*, İstanbul, 1258.
- Stille J K** (1986) The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 25(6): 508-523.
- Suzuki A** (1999) Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles. 1995-1998. *J. Org. Chem.*, 576: 147-168.
- Van Leeuwen** (2004) *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*. Kluwer Academic Publishers, USA, 423.
- Yankey M** (2010) Imidazolyl- and Pyrazolyl-Salicylaldimine Transition Metal Complexes and Their Applications in Olefin Transformation Reactions. Faculty of Science, Chemistry, 167.
- Yorke J, Dent C, Decken A and Xia A** (2010) Synthesis, characterization and applications of novel di-2-pyridyl imine ligands. *Inorg. Chem. Commun.*, 13: 54-57.

EK AÇIKLAMALAR A
KALİBRASYON GRAFİKLERİNİN ÇİZİLMESİ

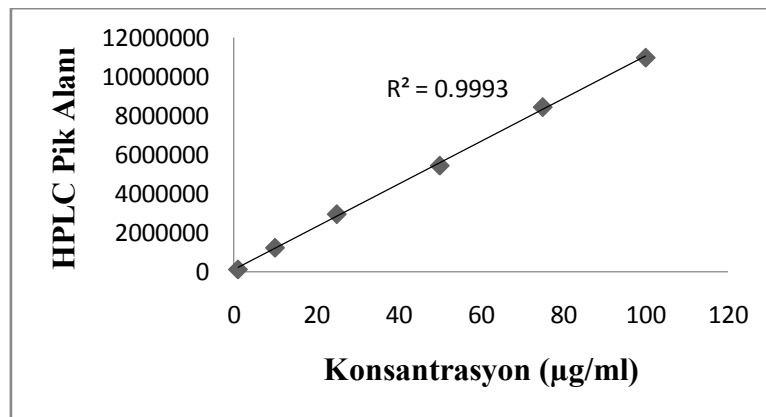
Kalibrasyon Grafiklerinin Hazırlanması

Suzuki reaksiyonu sonucu oluşan maddelerin dönüşüm miktarlarının hesaplanması için HPLC yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemde dönüşüm miktarlarının hesaplanması için ticari olarak satın alınan son ürünlerin kalibrasyon grafiklerinin önceden hazırlanması gerekir. Bu çalışmada Suzuki reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler sırasıyla bifenil, 4-metoksibifenil, 4-metilbifenil, 4-fenilfenol, 4-asetilbifenil ve 2-metilbifenildir. Ticari olarak satın alınan bu bileşiklerin her biri için 2 mL asetonitril çözeltisi içinde 100, 75, 50, 25, 10 ve 1.0 µg/mL lik çözeltileri hazırlanarak HPLC analizleri alındı ve pik alanına karşılık konsantrasyon grafikleri çizildi. Bileşiklerin HPLC de gelme süreleri Çizelge A.1' de verilmiştir.

Çizelge A.1 Bileşiklerin HPLC' de gelme süreleri.

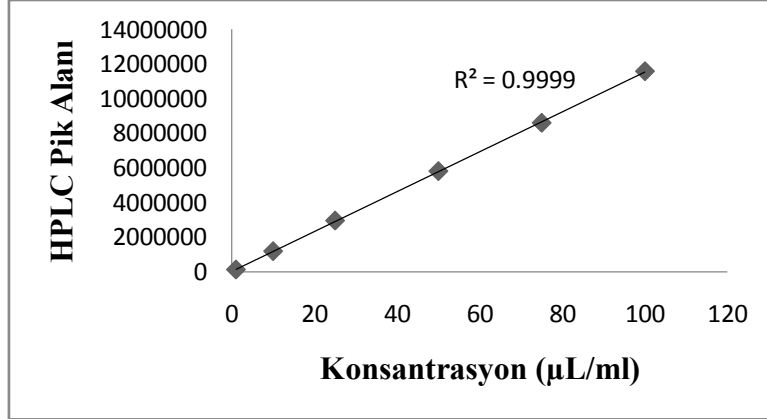
Bileşik	HPLC' de Alınma Zamanı (dakika)
Bifenil	12.81
4-metoksibifenil	12.01
4-metilbifenil	11.69
4-fenilfenol	09.12
4-asetilbifenil	11.72
2-metilbifenil	12.89

Bifenil bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.1).



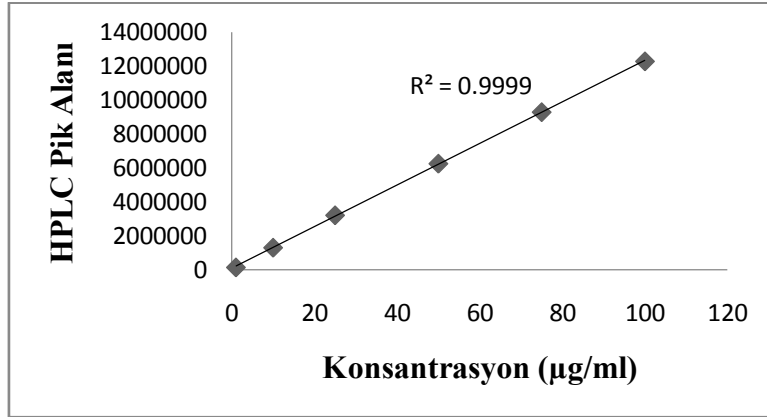
Şekil A.1 Bifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

4-metoksibifenil bileşiminin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.2).



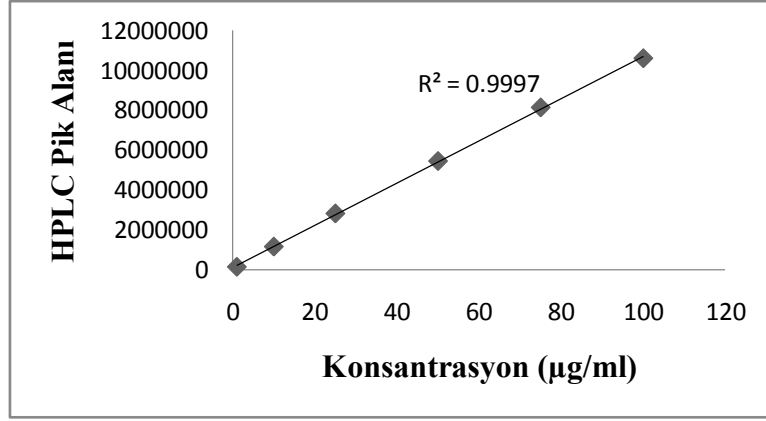
Şekil A.2 4-metoksibifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

4-metilbifenil bileşiminin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.3).



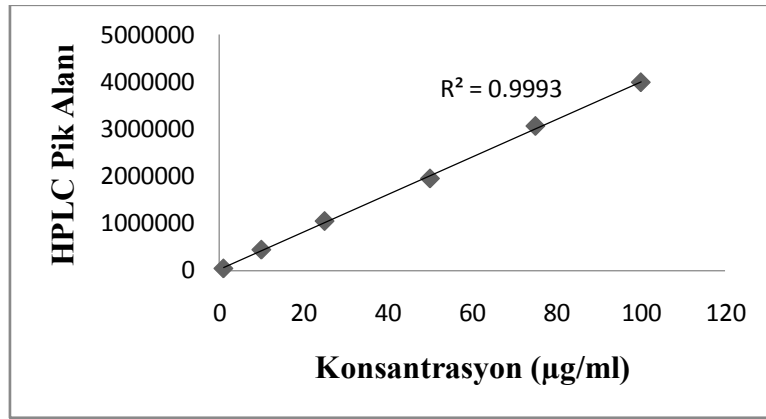
Şekil A.3 4-metilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

4-fenilfenol bileşiminin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.4).



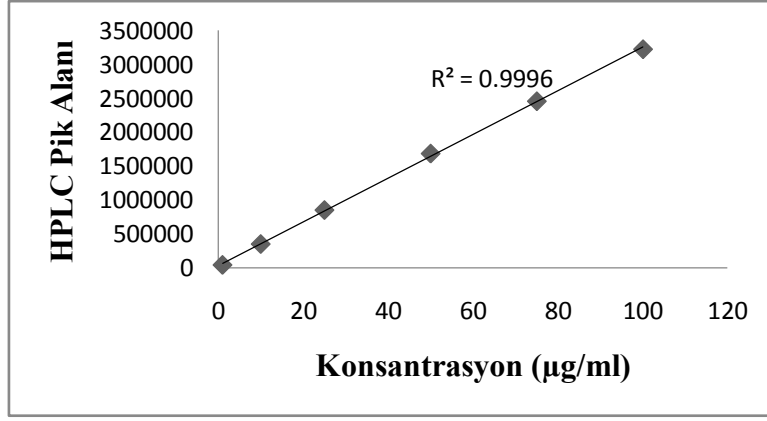
Şekil A.4 4-fenilfenol bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

4-asetilbifenil bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.5).



Şekil A.5 4-asetilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

2-metilbifenil bileşiğinin farklı konsantrasyonlarda HPLC analizleri yapıldı ve analizler sonucu elde edilen pik alanları konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildi (Şekil A.6).



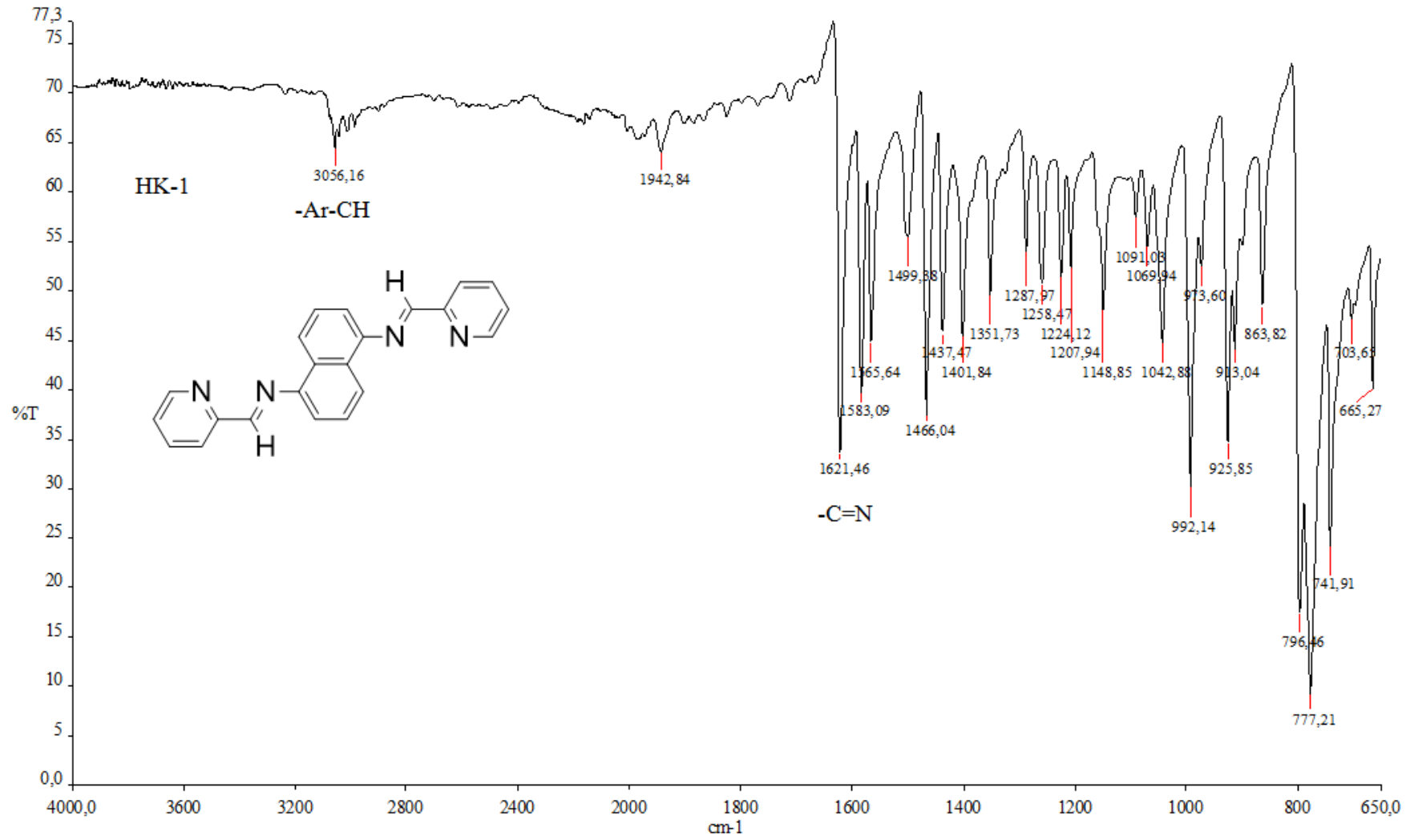
Şekil A.6 2-metilbifenil bileşiği için çizilen kalibrasyon grafiği.

Çizilen grafiklerin R^2 değerleri Çizelge A.2' de verilmiştir.

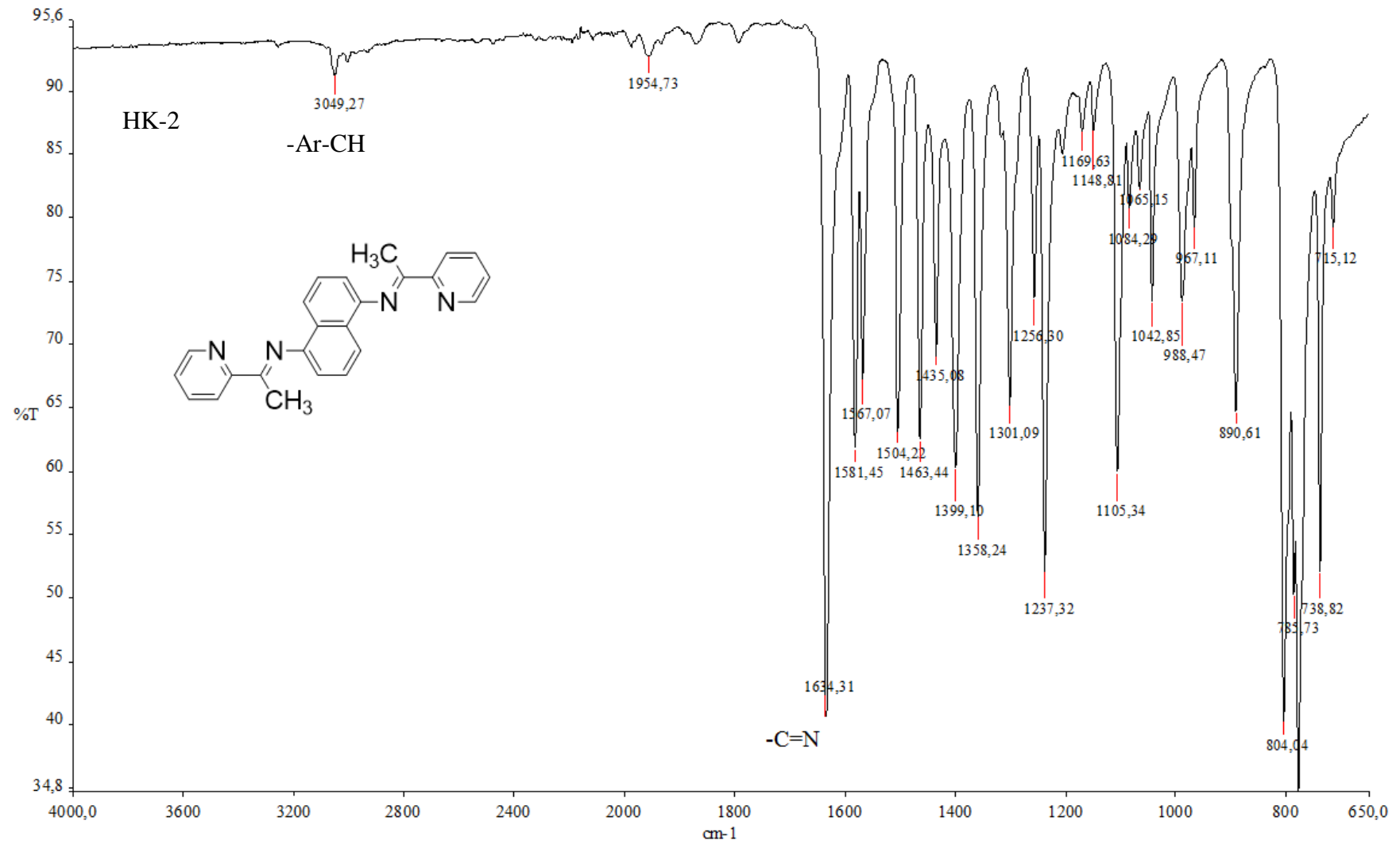
Çizelge A.2 Kalibrasyon grafiklerinin R^2 değerleri.

Bileşik	R^2 Değeri
Bifenil	0,9993
4-metoksibifenil	0,9999
4-metilbifenil	0,9999
4-fenilfenol	0,9997
4-asetilbifenil	0,9993
2-metilbifenil	0,9996

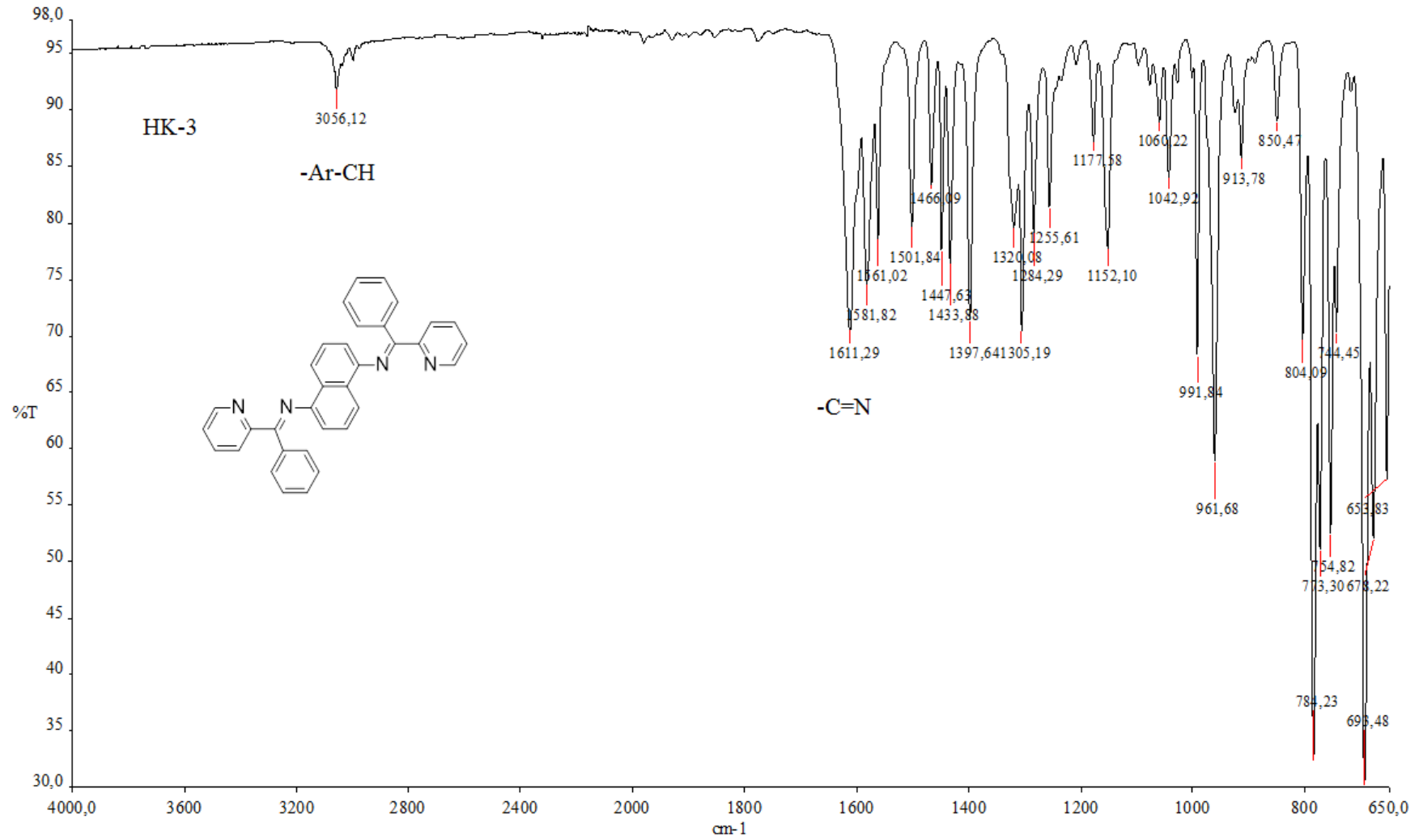
EK AÇIKLAMALAR B
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



Şekil B.1 HK-1 ligandının FT-IR spektrumu.

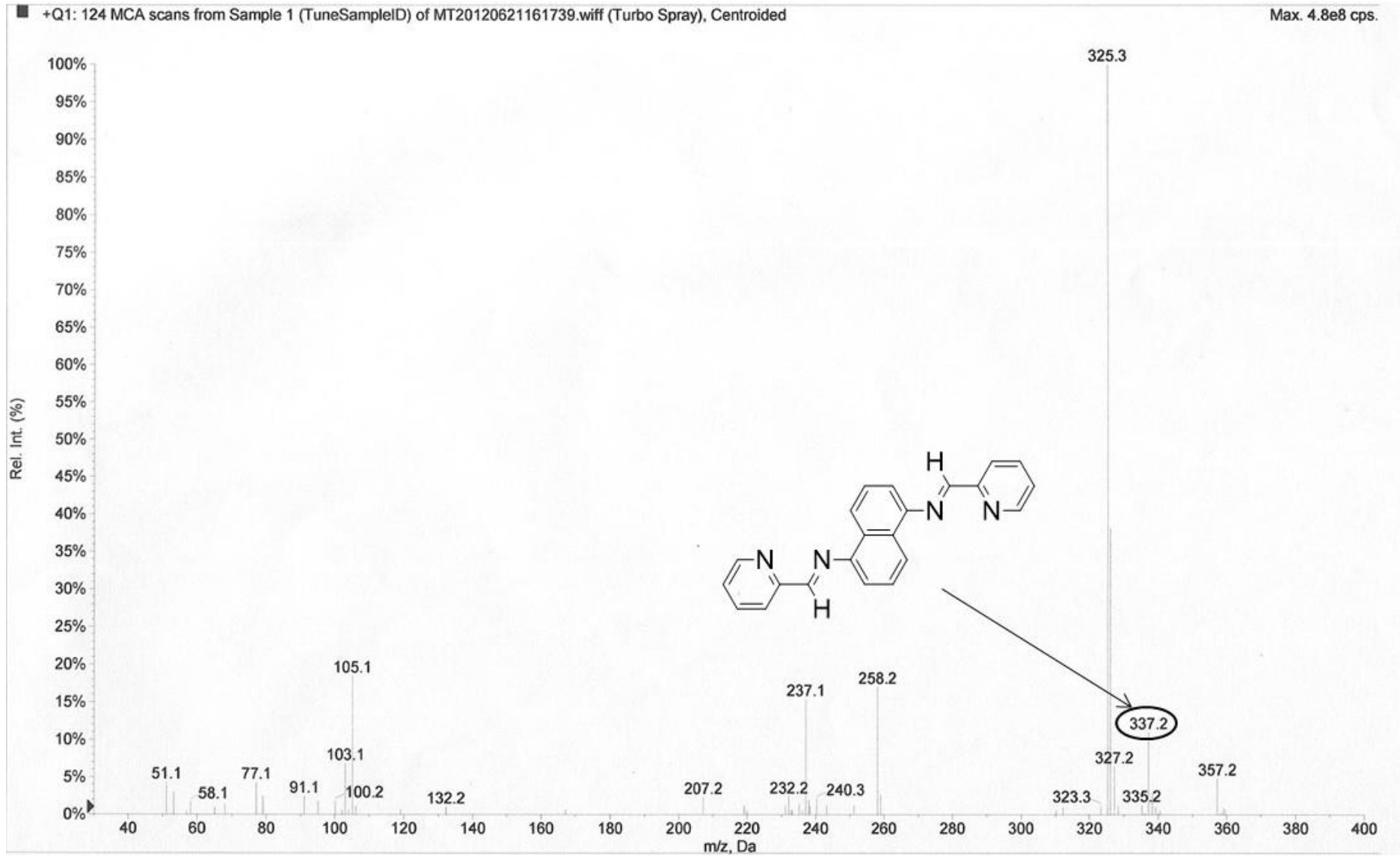


Şekil B.2 HK-2 ligandının FT-IR spektrumu.

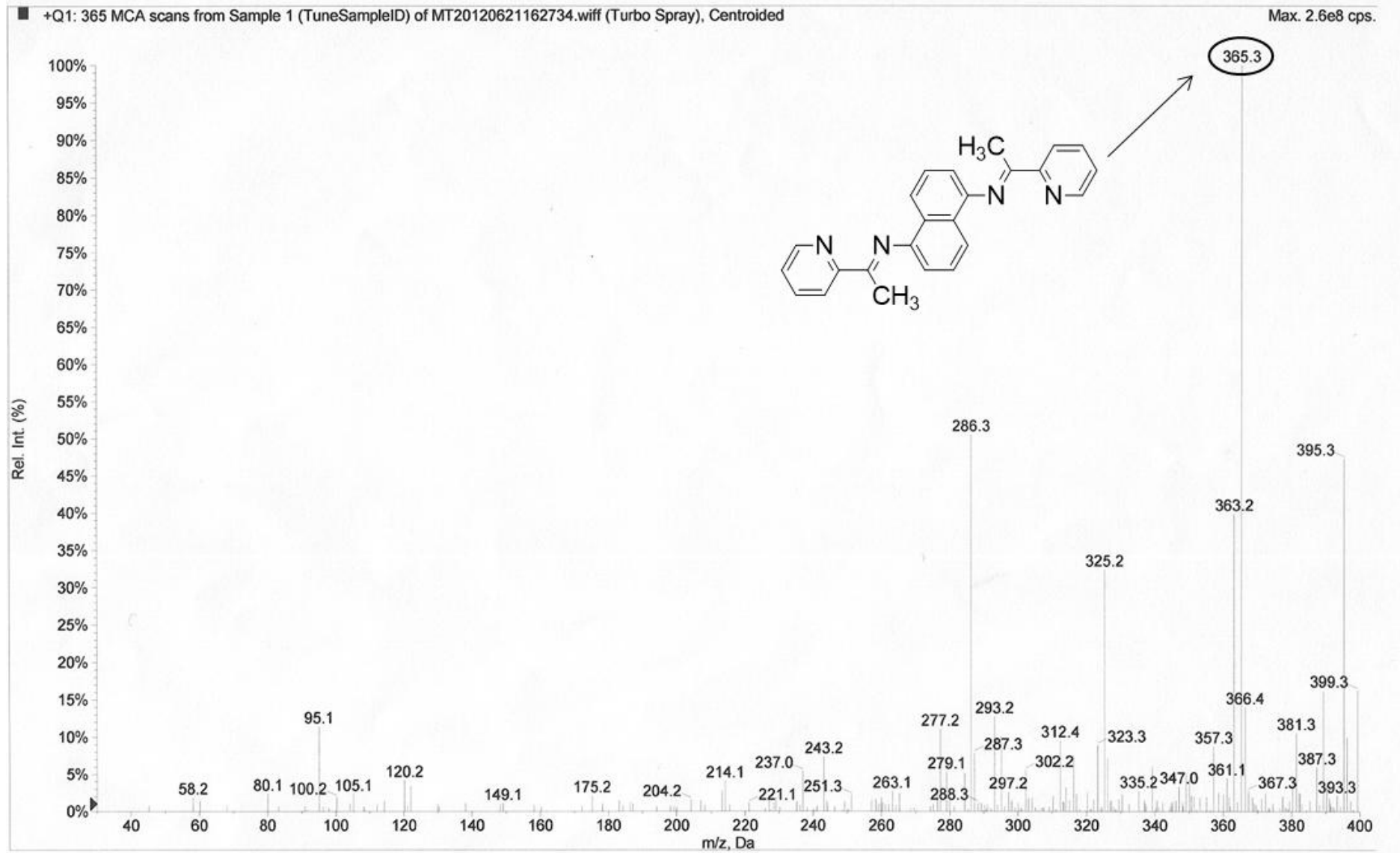


Şekil B.3 HK-3 ligandının FT-IR spektrumu.

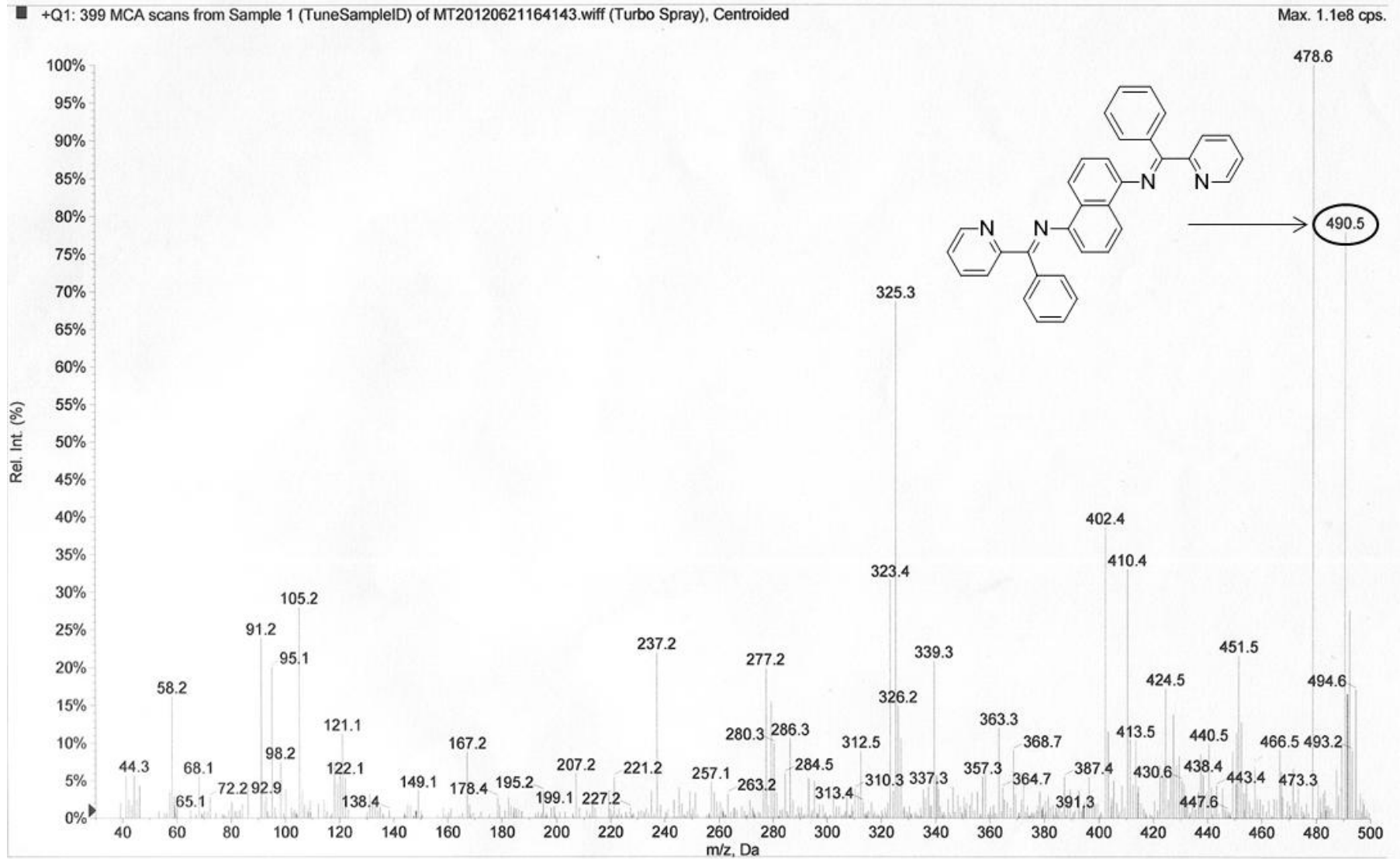
EK AÇIKLAMALAR C
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN LC-MS SPEKTRUMLARI



Şekil C.1 HK-1 ligandının LC-MS spektrumu.

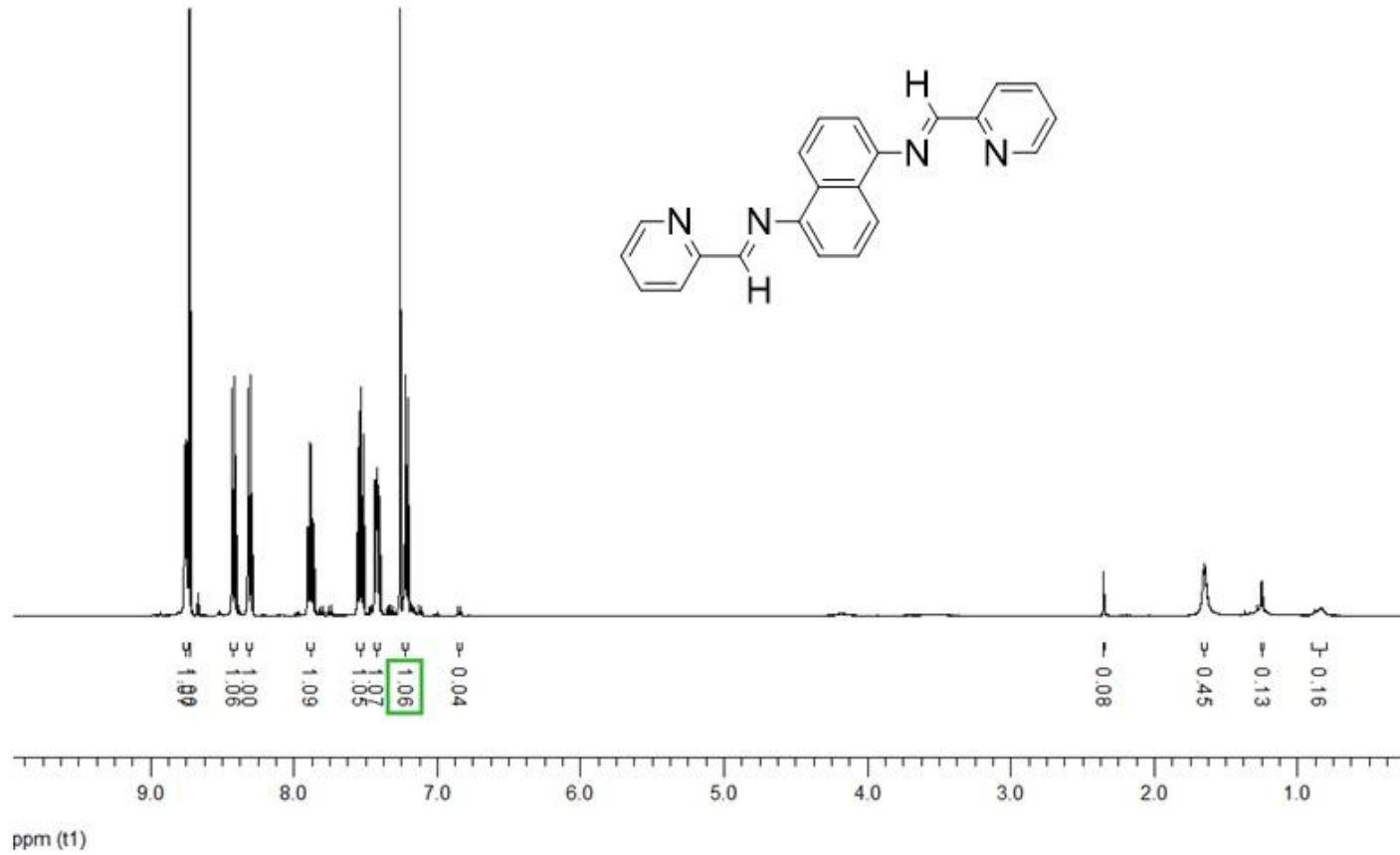


Şekil C.2 HK-2 ligandının LC-MS spektrumu.

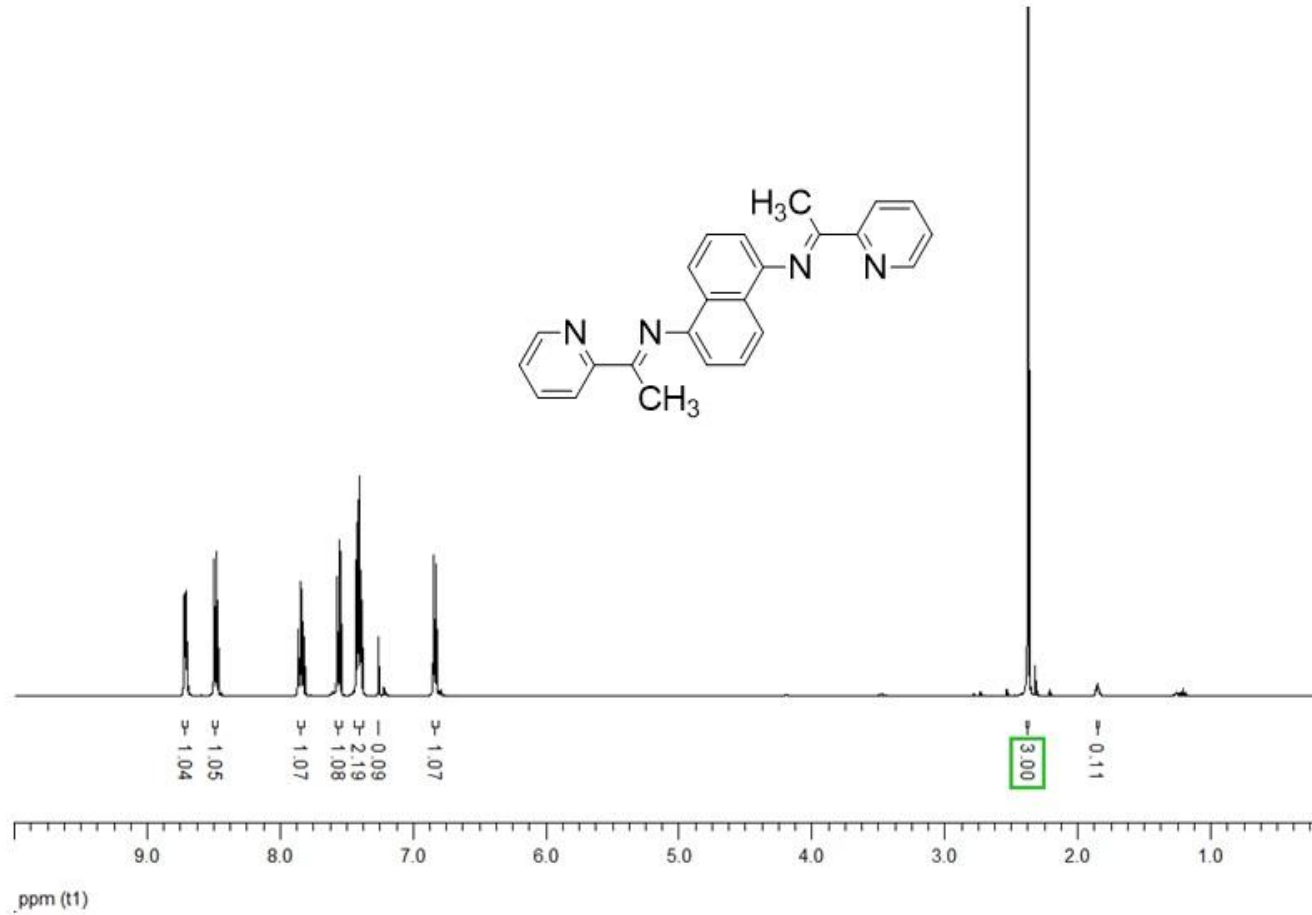


Şekil C.3 HK-3 ligandının LC-MS spektrumu.

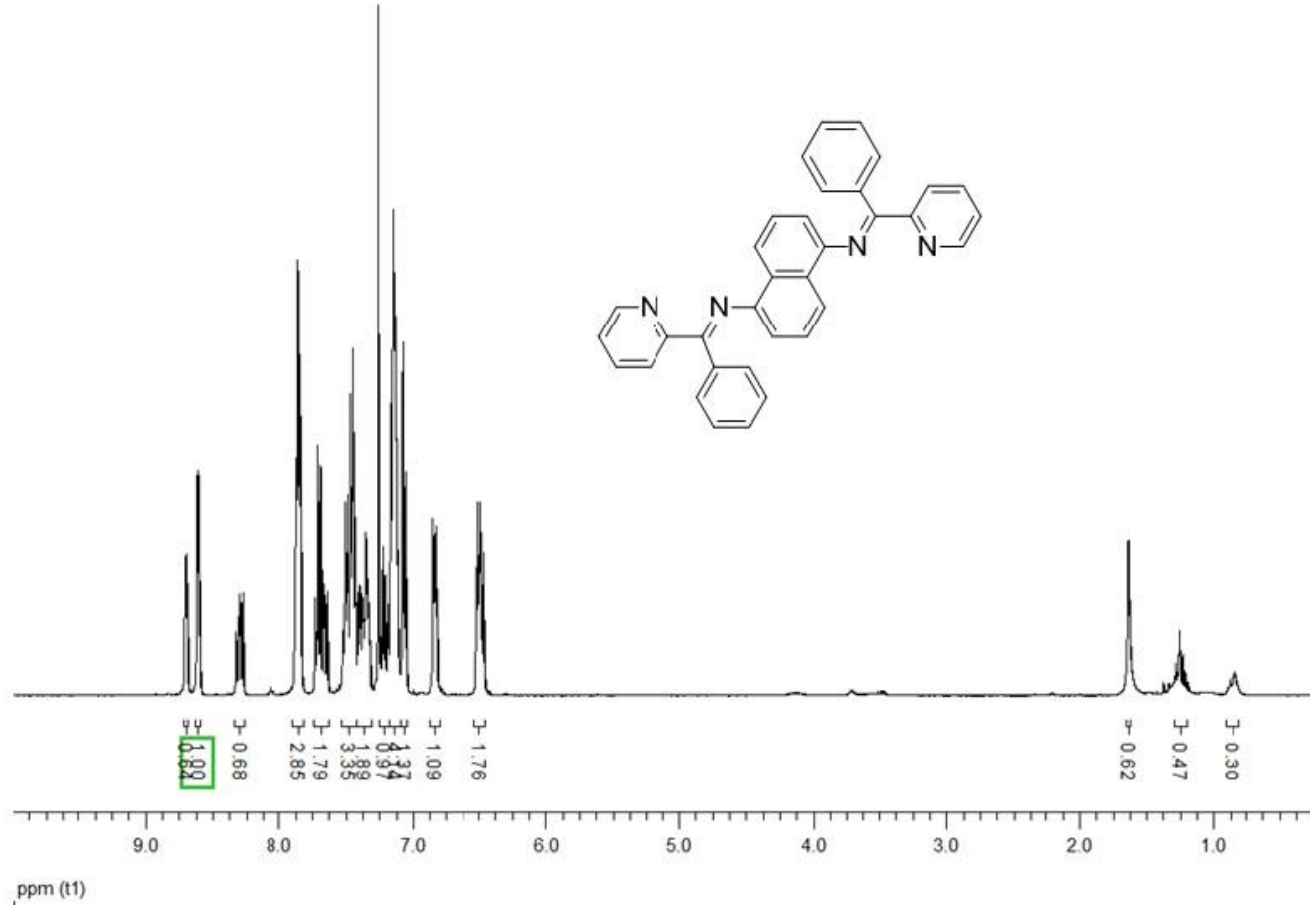
EK AÇIKLAMALAR D
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI



Şekil D.1 HK-1 ligandının ¹H-NMR spektrumu.

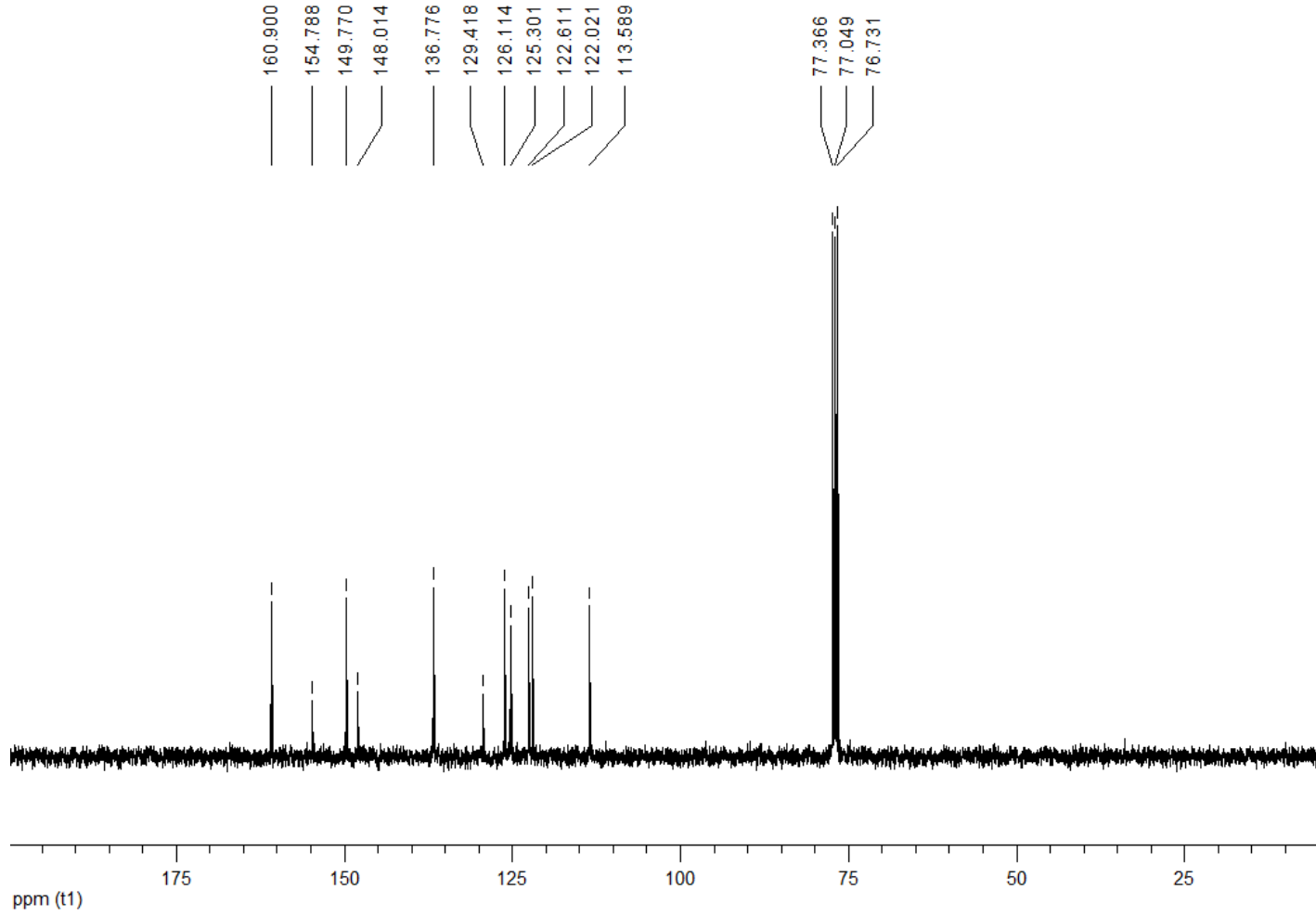


Şekil D.2 HK-2 ligandının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

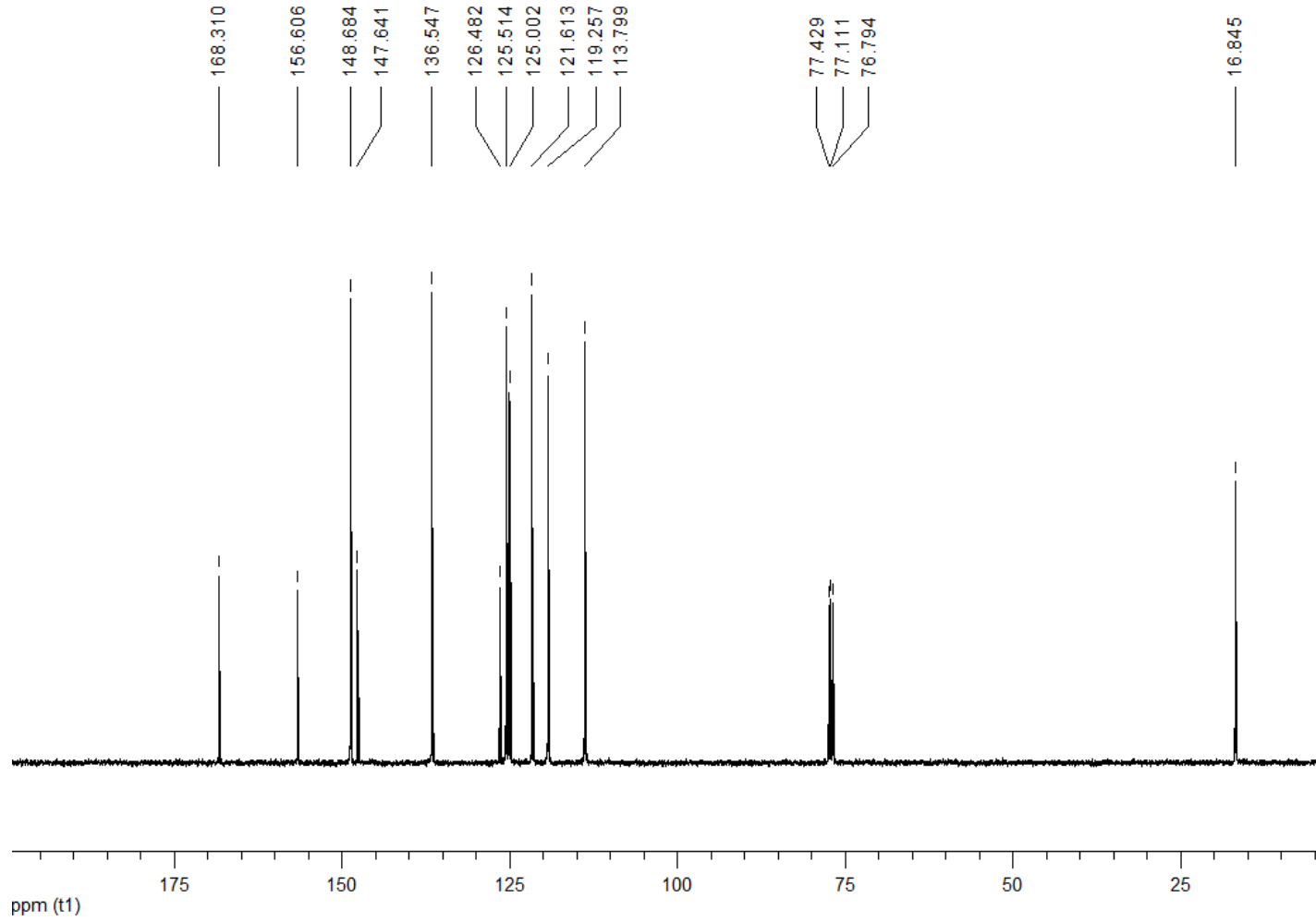


Şekil D.3 HK-3 ligandının ¹H-NMR spektrumu.

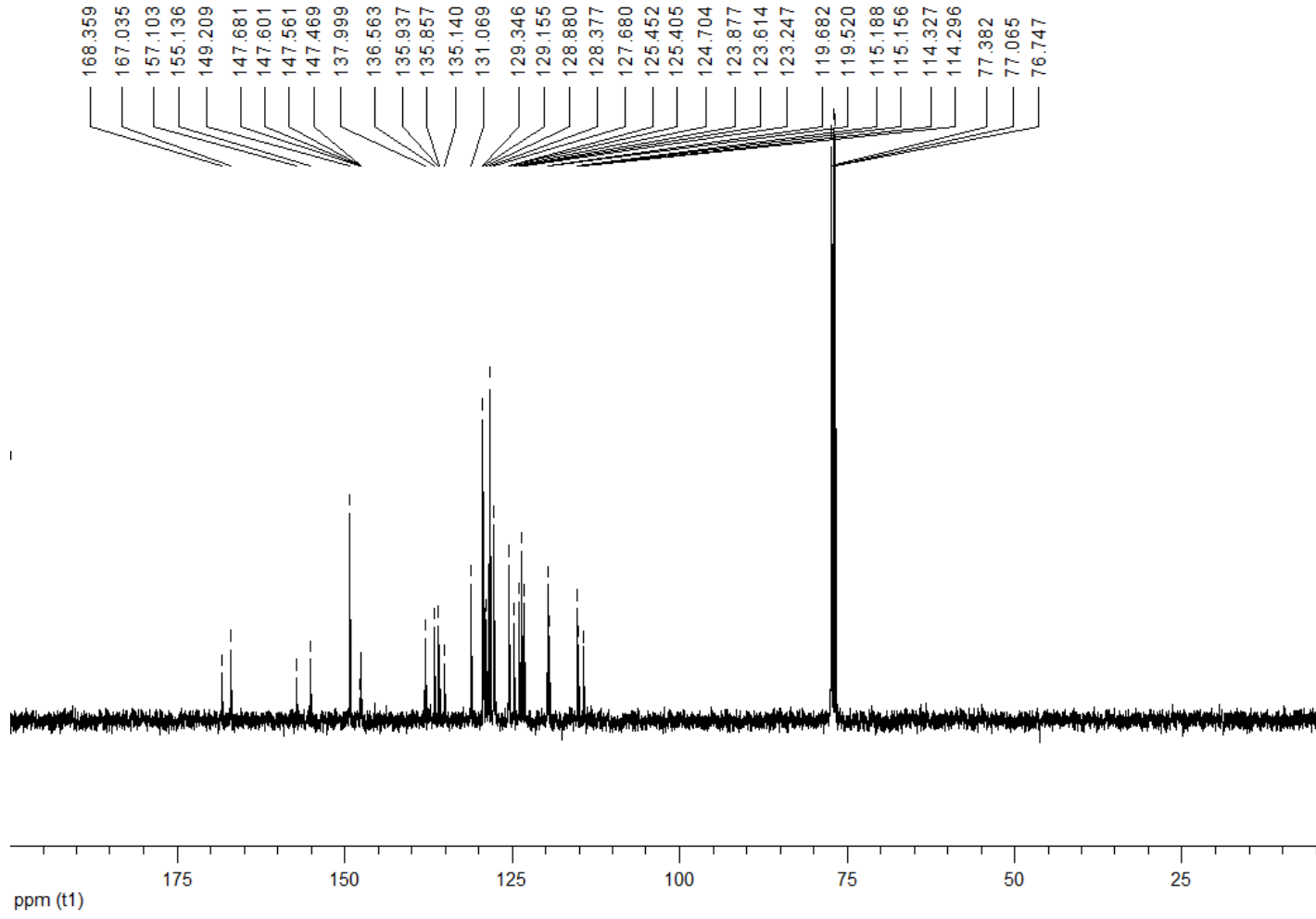
EK AÇIKLAMALAR E
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³C-NMR SPEKTRUMU



Şekil E.1 HK-1 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil E.2 HK-2 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil E.3 HK-3 ligandının ^{13}C -NMR spektrumu.

**EK AÇIKLAMALAR F
KRİSTAL VERİLERİ**

Çizelge F.1 HK-1 ligandının kristal verileri ve yapısı.

Bileşik	HK-1
Deneyisel formül	$C_{22}H_{16}N_4$
Molekül ağırlığı	336.39
Sıcaklık	293(2) K
Dalga boyu	0.71073 Å
Kristal sistemi, uzay grubu	Triclinic, P1
Birim hücre boyutları	a = 4.9365(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16.9306(6) Å $\beta = 91.895(2)^\circ$ c = 10.1299(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Hacim	846.17(6) Å ³
Z, Hesaplanan yoğunluk	2, 1.320 Mg/m ³
Absorpsiyon düzeltmesi	0.081 mm ⁻¹
F(000)	352
Kristal boyutu	0.1 x 0.1 x 0.1 mm
θ Aralığı	2.41 - 27.55°
İndis aralıkları	-5 ≤ h ≤ 6, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 12
Toplanan / Bağımsız yansımalar	5495 / 1951 [R(int) = 0.0316]
Tamamı $\theta=27.55^\circ$	99.6 %
Absorpsiyon düzeltmesi	Yok
Rafinasyon yöntemi	F ² ye dayalı tam matris en küçük kareler
Data / baskı / parametreler	1951 / 0 / 150
Uyum derecesi (GOOF)	1.080
Son R indisleri [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1281
R indisleri (tüm data)	R1 = 0.0661, wR2 = 0.1419
Largest diff. peak and hole	0.221 ve -0.230 e.Å ⁻³

Çizelge F.2 HK-1 ligandının atomik koordinatları ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U (eq)
N(1)	12698(2)	1004(1)	7706(1)	43(1)
N(2)	8424(3)	1189(1)	4846(1)	56(1)
C(11)	9718(3)	1449(1)	5941(1)	42(1)
C(1)	15839(2)	-290(1)	10314(1)	37(1)
C(5)	14349(3)	406(1)	8293(1)	39(1)
C(4)	16138(3)	-33(1)	7591(1)	44(1)
C(10)	11522(3)	867(1)	6600(1)	43(1)
C(12)	9288(3)	2196(1)	6454(2)	52(1)
C(2)	17673(3)	-725(1)	9557(1)	43(1)
C(3)	17815(3)	-596(1)	8232(2)	47(1)
C(15)	6666(4)	1685(1)	4250(2)	63(1)
C(14)	6138(3)	2435(1)	4692(2)	56(1)
C(13)	7479(3)	2695(1)	5810(2)	56(1)

Çizelge F.3. HK-1'in bağ uzunlukları [A] ve bağ açıları [°].

N(1)-C(10)	1.2661(16)
N(1)-C(5)	1.4175(16)
N(2)-C(11)	1.3360(17)
N(2)-C(15)	1.3373(18)
C(11)-C(12)	1.386(2)
C(11)-C(10)	1.4740(18)
C(1)-C(2)	1.413(2)
C(1)-C(1)#1	1.421(2)
C(1)-C(5)#1	1.4308(18)
C(5)-C(4)	1.371(2)
C(5)-C(1)#1	1.4308(18)
C(4)-C(3)	1.4070(19)
C(12)-C(13)	1.377(2)
C(2)-C(3)	1.3636(19)
C(15)-C(14)	1.373(2)
C(14)-C(13)	1.366(2)
C(10)-N(1)-C(5)	118.74(12)
C(11)-N(2)-C(15)	116.97(12)
N(2)-C(11)-C(12)	122.45(12)
N(2)-C(11)-C(10)	114.89(11)
C(12)-C(11)-C(10)	122.58(12)
C(2)-C(1)-C(1)#1	119.48(15)
C(2)-C(1)-C(5)#1	121.80(11)
C(1)#1-C(1)-C(5)#1	118.71(15)
C(4)-C(5)-N(1)	122.71(12)
C(4)-C(5)-C(1)#1	120.07(12)
N(1)-C(5)-C(1)#1	117.18(12)
C(5)-C(4)-C(3)	120.44(13)
N(1)-C(10)-C(11)	122.04(12)
C(13)-C(12)-C(11)	119.11(13)
C(3)-C(2)-C(1)	120.31(12)

Çizelge F.3 (devam ediyor).

C(2)-C(3)-C(4)	120.97(13)
N(2)-C(15)-C(14)	124.08(14)
C(13)-C(14)-C(15)	118.45(14)
C(14)-C(13)-C(12)	118.94(14)
Simetri kodları: #1 -x+3,-y,-z+2	

Çizelge F.4 HK-1 ligandının anizotropik yer değiştirme parametreleri ($A^2 \times 10^3$).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	45(1)	41(1)	42(1)	4(1)	-5(1)	-2(1)
N(2)	77(1)	46(1)	44(1)	-2(1)	17(1)	6(1)
C(11)	47(1)	42(1)	38(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
C(1)	35(1)	35(1)	41(1)	0(1)	-5(1)	-7(1)
C(5)	39(1)	35(1)	42(1)	2(1)	-6(1)	-6(1)
C(4)	45(1)	48(1)	40(1)	2(1)	-1(1)	-5(1)
C(10)	46(1)	40(1)	42(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
C(12)	57(1)	47(1)	50(1)	-4(1)	-11(1)	2(1)
C(2)	41(1)	41(1)	48(1)	1(1)	-6(1)	1(1)
C(3)	44(1)	48(1)	49(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(15)	80(1)	59(1)	48(1)	3(1)	-23(1)	6(1)
C(14)	59(1)	53(1)	55(1)	10(1)	-9(1)	8(1)
C(13)	62(1)	43(1)	62(1)	-1(1)	-5(1)	7(1)

Anizotropik yerdeğiştirme faktörü: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Çizelge F.5 HK-1 ligandının hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(4)	16330(30)	65(9)	6654(15)	51(4)
H(2)	18890(30)	-1101(9)	10019(14)	50(4)
H(10)	11680(30)	352(9)	6120(13)	47(4)
H(14)	4830(30)	2746(10)	4266(14)	58(4)
H(13)	7120(30)	3212(11)	6148(17)	74(5)
H(3)	19050(40)	-891(10)	7697(16)	66(5)
H(12)	10340(30)	2364(9)	7187(15)	59(4)
H(15)	5640(30)	1472(10)	3488(18)	74(5)

Çizelge F.6 HK-2 ligandının kristal verileri ve yapısı.

Bileşik	HK-2	
Deneyisel formül	$C_{24}H_{20}N_4$	
Molekül ağırlığı	364.44	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalga boyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi, Uzay grubu	Monoclinic, I 2/a	
Birim hücre boyutları	$a = 14.5042(4) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 8.7480(4) \text{ Å}$	$\beta = 97.764(3)^\circ$.
	$c = 15.1377(6)$	$\gamma = 90^\circ$.
Hacim	$1903.11(13) \text{ Å}^3$	
Z, Hesaplanan yoğunluk	4, 1.272 Mg/m ³	
Absorpsiyon katsayısı	0.077 mm^{-1}	
F(000)	768	
Kristal boyutu	0.1 x 0.1 x 0.1 mm	
θ aralığı	2.73 - 27.55°.	
İndis aralıkları	$-18 \leq h \leq 18, -8 \leq k \leq 11, -19 \leq l \leq 19$	
Toplanan/Bağımsız yansımalar	3683 / 2185 [R(int) = 0.0163]	
Tamamı $\theta=27.55$	99.0 %	
Absorpsiyon düzeltmesi	Yok	
Rafinasyon yöntemi	F^2 , ye dayalı tam matris en küçük kareler	
Data / Baskı / parametreler	2185 / 0 / 163	
Uyum derecesi (GOOF)	1.125	
Son R indisleri [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1637	
R indisleri (tüm data)	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1823	
Ekstinksiyon katsayısı	0.020(5)	
Largest diff. peak and hole	0.172 ve -0.166 e.Å ⁻³	

Çizelge F.7 HK-2 ligandının atomik koordinatları ($\times 10^4$) ve eşdeğer izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
N(1)	6507(1)	417(2)	1709(1)	54(1)
C(12)	7468(1)	-1772(2)	2283(1)	47(1)
C(11)	6578(1)	-1054(2)	2113(1)	50(1)
C(1)	6349(1)	523(2)	861(1)	48(1)
N(2)	6230(1)	2168(2)	-421(1)	62(1)
C(13)	8279(1)	-1096(2)	2031(1)	52(1)
C(10)	5810(2)	-1741(2)	2373(1)	58(1)
C(14)	9116(2)	-1830(2)	2196(1)	58(1)
C(3)	6326(2)	3378(2)	1004(2)	65(1)
C(2)	6298(1)	2092(2)	471(1)	49(1)
C(8)	6209(2)	-812(3)	242(1)	68(1)
C(6)	6204(2)	3566(3)	-786(2)	73(1)
C(5)	6227(2)	4894(3)	-304(2)	78(1)
C(4)	6289(2)	4800(3)	609(2)	80(1)

Çizelge F.8 HK-2 ligandının bağ uzunlukları [Å] ve bağ açıları [°].

N(1)-C(1)	1.276(2)
N(1)-C(11)	1.423(2)
C(12)-C(13)	1.413(2)
C(12)-C(11)	1.428(3)
C(12)-C(12)#1	1.431(3)
C(11)-C(10)	1.369(3)
C(1)-C(8)	1.494(3)
C(1)-C(2)	1.493(2)
N(2)-C(6)	1.340(3)
N(2)-C(2)	1.342(2)
C(13)-C(14)	1.366(3)
C(10)-C(14)#1	1.408(3)
C(14)-C(10)#1	1.408(3)
C(3)-C(4)	1.377(3)
C(3)-C(2)	1.382(3)
C(6)-C(5)	1.370(4)
C(5)-C(4)	1.375(4)
C(1)-N(1)-C(11)	119.43(15)
C(13)-C(12)-C(11)	122.18(16)
C(13)-C(12)-C(12)#1	119.4(2)
C(11)-C(12)-C(12)#1	118.4(2)
C(10)-C(11)-N(1)	120.44(18)
C(10)-C(11)-C(12)	120.41(17)
N(1)-C(11)-C(12)	119.09(16)
N(1)-C(1)-C(8)	124.43(16)
N(1)-C(1)-C(2)	117.22(16)
C(8)-C(1)-C(2)	118.35(16)
C(6)-N(2)-C(2)	116.96(18)
C(14)-C(13)-C(12)	120.37(17)
C(11)-C(10)-C(14)#1	120.57(19)
C(13)-C(14)-C(10)#1	120.82(18)

Çizelge F.8 (devam ediyor)

C(4)-C(3)-C(2)	119.0(2)
N(2)-C(2)-C(3)	122.65(17)
N(2)-C(2)-C(1)	115.89(16)
C(3)-C(2)-C(1)	121.46(16)
N(2)-C(6)-C(5)	123.9(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(2)

Simetri kodları: #1 -x+3/2,-y-1/2,-z+1/2

Çizelge F.9 HK-2 ligandının anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ($A^2 \times 10^3$).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	76(1)	37(1)	48(1)	5(1)	9(1)	3(1)
C(12)	68(1)	36(1)	37(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
C(11)	72(1)	36(1)	44(1)	0(1)	9(1)	1(1)
C(1)	54(1)	40(1)	51(1)	2(1)	9(1)	3(1)
N(2)	80(1)	54(1)	52(1)	8(1)	4(1)	-3(1)
C(13)	73(1)	38(1)	47(1)	5(1)	13(1)	-5(1)
C(10)	68(1)	48(1)	60(1)	3(1)	12(1)	1(1)
C(14)	70(1)	50(1)	57(1)	4(1)	17(1)	-8(1)
C(3)	93(2)	43(1)	59(1)	6(1)	11(1)	4(1)
C(2)	52(1)	45(1)	50(1)	6(1)	6(1)	3(1)
C(8)	102(2)	50(1)	52(1)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(6)	100(2)	62(1)	56(1)	18(1)	3(1)	-5(1)
C(5)	102(2)	52(1)	77(2)	23(1)	0(1)	-3(1)
C(4)	118(2)	44(1)	76(2)	7(1)	8(1)	2(1)

Anizotropik yer değiştirme faktörü: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

Çizelge F.10 HK-2 ligandının hidrojen koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(8A)	6770	-1407	291	90(17)
H(8B)	6059	-452	-360	87(16)
H(8C)	5710	-1434	396	106(19)
H(8E)	5589	-789	-73	80(30)
H(8F)	6301	-1743	577	60(20)
H(8D)	6649	-761	-178	60(20)
H(13)	8239(14)	-90(30)	1767(14)	60(6)
H(10)	5197(15)	-1250(30)	2282(15)	67(6)
H(14)	9698(17)	-1370(30)	2029(16)	76(7)
H(3)	6380(15)	3240(30)	1670(17)	73(7)
H(6)	6173(19)	3540(30)	-1400(20)	94(8)
H(5)	6223(16)	5890(30)	-636(17)	81(7)
H(4)	6280(20)	5760(30)	1040(20)	128(11)

ÖZGEÇMİŞ

Hülya Kaba 1986 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazanarak üniversite öğrenimine başladı. Temmuz 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Halen aynı anabilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Yeni mahalle 540 Sokak No:1 Daire:11
34250 Gaziosmanpaşa / İSTANBUL

Tel : (542) 452 09 38
(212) 618 98 97

E-posta : hulya.kabaa@gmail.com