

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa Kemal YILMAZ

**İMİNOFOSFİN PALADYUM(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, HECK VE SUZUKİ EŞLEŞME
REAKSİYONLARINDA KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İMİNOFOSFİN PALADYUM(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, HECK VE SUZUKİ EŞLEŞME
REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Mustafa Kemal YILMAZ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 07/05/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Selahattin SERİN
ÜYE

.....
Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011D9**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

İMİNOFOSFİN PALADYUM(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, HECK VE SUZUKİ EŞLEŞME REAKSİYONLARINDA KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa Kemal YILMAZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Yıl: 2014, Sayfa: 292
Jüri : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Osman SERİNDAG
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR

Bu çalışmada, fosfor ve azot dönor atomları içeren iminofosfin yapısında (2-(difenilfosfino)benziliden)-2-(triflorometil)anilin (**L1**), (2-(difenilfosfino)benziliden)-3-(triflorometil)anilin (**L2**), (2-(difenilfosfino)benziliden)-2-(metil)anilin (**L3**) ve (2-(difenilfosfino)benziliden)-3-(metil)anilin (**L4**) ligandları sentezlenerek Pd(COD)Cl₂ ile reaksiyonları sonucu paladyum(II) kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlerin her aşamasında elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P ve ¹⁹F NMR gibi tekniklerle aydınlatılmıştır. Paladyum(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri C-C eşleşme reaksiyonları olarak bilinen Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, kompleksler; bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonunda, farklı bazlar (K₂CO₃, Et₃N, NaOAc) ve farklı çözücüler (toluene, DMF, 1,4-dioksan) kullanılarak değişik sıcaklıklarda (80, 100, 120 ve 140 °C) test edilmişlerdir. Uygun baz (K₂CO₃), çözücü (1,4-dioksan) ve sıcaklık belirlendikten sonra ise 8 farklı aril bromür (aktif veya deaktif edilmiş) ve 14 farklı olefinin reaksiyonunda komplekslerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonunda ise kompleksler farklı bazlar (K₂CO₃, Et₃N, Na₂CO₃) ve farklı çözücüler (toluen, DMF, 1,4-dioksan) varlığında oda sıcaklığında (25 °C) test edilmişlerdir. Optimum koşullar belirlendikten sonra 18 farklı aril halojenür (aktif veya deaktif edilmiş) ile 3 farklı arilboronik asitin reaksiyonunda komplekslerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Katalitik etkinlikler arilhalojenüre göre ürün dönüşüm yüzdesi şeklinde gaz kromatografisi cihazı (GC) kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İminofosfin, Heck reaksiyonu, Suzuki reaksiyonu, Paladyum

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION IN HECK AND SUZUKI CROSS COUPLING REACTIONS OF IMINOPHOSPHINE PALLADIUM(II) COMPLEXES

Mustafa Kemal YILMAZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
Year: 2014, Pages: 292
Jury : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Osman SERİNDAG
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Prof. Dr. Selahattin SERİN
: Assist. Prof. Dr. Göktürk AVŞAR

Palladium(II) complexes containing phosphorus and nitrogen donor atoms (iminophosphine), dichlorido{N-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]-2-trifluoromethylaniline} palladium(II) **1**, dichlorido{N-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]-3-trifluoromethylaniline}palladium(II) **2**, dichlorido{N-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]-2-methylaniline}palladium(II) **3**, dichlorido{N-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]-3-methyl aniline} palladium(II) **4** have been successfully synthesized and fully characterized by FTIR and NMR (^1H , ^{31}P , ^{19}F , and ^{13}C) spectroscopy techniques. Furthermore, the catalytic performance of these Pd(II) complexes were investigated on Heck and Suzuki C-C coupling reactions. These iminophosphine-Pd(II) complexes were successfully applied as catalysts for Heck cross coupling reactions of activated and deactivated aryl bromides with styrene derivatives and several acrylates. The results showed that complexes **1**, **3**, and **4** were very catalytically active and exhibited high conversions but the complex **2** generally performed low catalytic activity. Additionally, the complexes successfully applied as catalysts for Suzuki cross coupling reactions of activated-deactivated aryl bromides and activated aryl chlorides with phenylboronic acid derivatives. The results demonstrated that all iminophosphine-palladium(II) complexes were catalytically highly active and the conversions for the Suzuki cross coupling reactions were excellent.

Key Words: Iminophosphine, Heck reaction, Suzuki reaction, Palladium

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince her konuda yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG ve Prof. Dr. Ramazan ESEN' e teşekkür ederim.

Laboratuvar imkânlarını kullanmam konusunda sonsuz destek veren ve çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunlarda maddi manevi her anlamda desteğini ve zamanını esirgemeyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Mustafa KELEŞ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde ve bu tezin oluşmasında yıllardır devam eden her türlü bilimsel, insani, maddi ve manevi yardımlarından dolayı Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR' a ve ayrıca yüksek lisans öğrencileri Seda TOPALLAR ve Simay ÖZDEMİR' e minnetlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında sıkıntı yaşadığım her konuda deneyimlerinden faydalandığım ve motive edici davranışları ile desteğini esirgemeyen dostum Mersin Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Öğretim Görevlisi Orhan ALTAN' a teşekkür ederim.

Tezim süresince her türlü imkânını kullandığım Osmaniye Korkut Ata Üniversitesine ve yönetimine, bilgilerinden fazlasıyla yararlandığım ve sayesinde çok fazla deneyim kazandığım Prof. Dr. Sabri ULUKANLI' ya, Arş. Gör. İdris KARAKAYA' ya ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans öğrencileri Ercan ÇİFÇİ, Duygu Melis EMİR, Mehmet MART ve Ahmet ÖZKER' e teşekkür ederim.

Son olarak saygıdeğer annem Emine YILMAZ, babam Mehmet YILMAZ ve bana babalık duygusunu yaşatacak olan sevgili eşim Sevilay YILMAZ' a anlayışlarından, manevi desteklerinden ve gösterdikleri fedakârlıklardan dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR	XVI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kataliz	1
1.2. C-C Çapraz Eşleşme Reaksiyonları.....	2
1.2.1. Kumada-Corriu C-C Eşleşme Reaksiyonu	8
1.2.2. Negishi C-C Eşleşme Reaksiyonu	9
1.2.3. Hiyama C-C Eşleşme Reaksiyonu.....	10
1.2.4. Stille C-C Eşleşme Reaksiyonu.....	11
1.2.5. Sonogashira C-C Eşleşme Reaksiyonu	13
1.2.6. Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonu	13
1.2.6.1. Suzuki Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması.....	17
1.2.7. Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu.....	21
1.2.7.1. Heck Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması	23
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOD.....	41
3.1. Materyal	41
3.1.1. Çözücüler.....	41
3.1.2. Sentezler Ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar	42
3.1.3. Kullanılan Genel Laboratuar Ekipmanları.....	48
3.1.4. Spektroskopik Ve Kromatografik Cihazlar.....	49
3.2. Metod.....	49
3.2.1. Ligandların Ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi İçin Gerekli Çıkış Maddelerinin Eldesi	50

3.2.1.1. Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) Bileşiminin Sentezi	50
3.2.1.2. Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) Sentezi	51
3.2.1.3. 2-(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi	51
3.2.2. Ligandların Ve Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi	52
3.2.2.1. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometil anilin, L1 Sentezi.....	52
3.2.2.2. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometil anilin, L2 Sentezi.....	53
3.2.2.3. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-metil anilin, L3 Sentezi	54
3.2.2.4. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-metil anilin, L4 Sentezi	54
3.2.2.5. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-triflorometilanilin} paladyum (II) K1 Sentezi	55
3.2.2.6. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3 triflorometilanilin} paladyum (II) K2 Sentezi	56
3.2.2.7. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin} paladyum(II) K3 Sentezi	57
3.2.2.8. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-metilanilin} paladyum(II) K4 Sentezi	58
3.2.3. Komplekslerin, Heck Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Olarak İncelenmesi Amacıyla Optimum Koşullarının Belirlenmesi	58
3.2.4. Komplekslerin Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulamaları	62
3.2.5. Komplekslerin Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Olarak İncelenmesi Amacıyla Optimum Koşullarının Belirlenmesi	67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	73
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	74
4.1.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, dffb Bileşiminin Karakterizasyonu.....	74
4.1.2. Ligandların FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	78
4.1.3. Ligandların ¹ H NMR Sonuçlarının İncelenmesi	79
4.1.4. Ligandların ³¹ P NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi	86
4.1.5. Ligandların ¹³ C NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	87
4.1.6. L1 ve L2 Ligandlarının ¹⁹ F NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	93
4.1.7. Ligandların DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	94
4.1.8. Pd(II) Komplekslerinin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	94

4.1.9. Pd(II) Komplekslerinin ^1H NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	95
4.1.10. Pd(II) Komplekslerinin ^{31}P NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi ...	102
4.1.11. Pd(II) Komplekslerinin ^{13}C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi ..	103
4.1.12. K1 ve K2 Komplekslerinin ^{19}F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	108
4.1.13. Pd(II) Komplekslerinin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi	109
4.2. Komplekslerin Çözünürlük Özellikleri	110
4.3. Komplekslerin Heck Eşleşme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi	110
4.4. Komplekslerin Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi	124
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	139
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	155
EKLER	156

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 2.1. Reddy ve grubunun yapmış oldukları Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*.....	30
Çizelge 2.2. Scrivanti ve grubunun çalıştıkları Suzuki eşleşme reaksiyonları*	31
Çizelge 2.3. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları.....	33
Çizelge 2.4. 4-bromoasetofenon ile stiren ve butil akrilat arasındaki Heck reaksiyonu sonuçları*	34
Çizelge 2.5. Aril bromür türevlerinin 1 katalizörü varlığında Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	34
Çizelge 2.6. Best ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları iminofosfin ligandları...	35
Çizelge 2.7. İminofosfin paladyum diklorit ve klorometil komplekslerinin sentezi	36
Çizelge 2.8. 2d katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	38
Çizelge 2.9. Bromobenzen ve fenil boronik asit arasındaki reaksiyona 2b, 2d, 2e ve 3d katalizörlerinin etkisi*.....	39
Çizelge 3.1. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları*.....	60
Çizelge 3.2. Aril bromür ve stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçları*	63
Çizelge 3.3. Aril bromür ve akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçları*	65
Çizelge 3.4. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	66
Çizelge 3.5. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	66
Çizelge 3.6. Bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu test sonuçları*	67

Çizelge 3.7. Aril bromür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	68
Çizelge 3.8. Aril bromür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	69
Çizelge 3.9. Aril bromür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	70
Çizelge 3.10. 2-bromo-6-metoksinaftalen ve 1-bromonaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	70
Çizelge 3.11. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile fenilboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	71
Çizelge 3.12. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile 2-naftalenboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	72
Çizelge 3.13. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile fenilboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	72
Çizelge 4.1. Ligandların FTIR ölçüm sonuçları	78
Çizelge 4.2. Komplekslerin FTIR ölçüm sonuçları	95
Çizelge 4.3. 2- ve 3-metilstiren ile aril bromür türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	114
Çizelge 4.4. Aril bromür ve stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	117
Çizelge 4.5. Aril bromür türevleri ve 2-, 3-, 4-metoksi stirenler arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	119
Çizelge 4.6. Aril bromür ve akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	121
Çizelge 4.7. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	122
Çizelge 4.8. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*	123
Çizelge 4.9. Aril bromür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	127

Çizelge 4.10. Aril bromür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	129
Çizelge 4.11. Aril bromür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	131
Çizelge 4.12. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	132
Çizelge 4.13. 1-bromonaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	133
Çizelge 4.14. Aril klorür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	134
Çizelge 4.15. Aril klorür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	135
Çizelge 4.16. Aril klorür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*	136

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Etilenin asetaldehite paladyum katalizli oksidasyonu	2
Şekil 1.2.	Çapraz eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi	2
Şekil 1.3.	Karbon-karbon çapraz eşleşme reaksiyonları	3
Şekil 1.4.	İminofosfin yapısında ligandlar	7
Şekil 1.5.	Kumada-Corriu C-C eşleşme reaksiyonu	8
Şekil 1.6.	<i>t</i> -bütoksi-4-vinilbenzen'in Kumada-Corriu eşleşmesi ile sentezi.....	8
Şekil 1.7.	Sterik engelli asimetrik biarillerin sentez reaksiyonu	9
Şekil 1.8.	Negishi eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi	9
Şekil 1.9.	Negishi C-C eşleşme reaksiyonu ile alkilarenlerin sentezi.....	10
Şekil 1.10.	Hiyama C-C eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi	11
Şekil 1.11.	Stille C-C eşleşme reaksiyonu	12
Şekil 1.12.	(+)-amphidinolide sentezinde kullanılan Stille eşleşme reaksiyonu.....	12
Şekil 1.13.	Sonagashira C-C eşleşme reaksiyonu için genel gösterim	13
Şekil 1.14.	Tazarotene isimli ilacın Sonogashira eşleşmesi ile eldesi.....	13
Şekil 1.15.	Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu.....	14
Şekil 1.16.	Suzuki eşleşme reaksiyonu ile E,Z-dien sentezi	14
Şekil 1.17.	Korupensamine A ve Hippadine bileşikleri	15
Şekil 1.18.	Bazı fosfin ligandları ve N-heterosiklik karbenler	15
Şekil 1.19.	Suzuki reaksiyonlarında kullanılan organoboranlar	16
Şekil 1.20.	Suzuki eşleşme reaksiyonunda kullanılan iyonik sıvılar	17
Şekil 1.21.	Suzuki eşleşme reaksiyonunun mekanizması	18
Şekil 1.22.	Yükseltgen katılma sırasında <i>trans</i> izomerin oluşumu	19
Şekil 1.23.	Transmetalasyon basamağına bazın etkisi	20
Şekil 1.24.	Heck C-C eşleşme reaksiyonunun gösterimi	21
Şekil 1.25.	Naproksen üretiminde Heck eşleşme reaksiyonu	23
Şekil 1.26.	Heck C-C eşleşme reaksiyonunun mekanizması	24
Şekil 1.27.	Ön aktivasyon basamağında Pd(0) türlerinin dengesi	25
Şekil 1.28.	Jutand tarafından önerilen Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenme mekanizması	25

Şekil 1.29. Yükseltgen katılma ve <i>cis-trans</i> izomerizasyonu	26
Şekil 1.30. Alkil göçü sırasında bağlanmaya olefin üzerindeki elektron çekici ve elektron sağlayan grupların etkisi (A: elektron çekici grup (Heck, 1982) B: elektron sağlayan grup (Cabri, 1985)).....	26
Şekil 1.31. Baz kontrollü eliminasyon mekanizması	27
Şekil 2.1. Reddy ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksleri	29
Şekil 2.2. Scrivanti ve grubunun sentezlediği iminofosfin-Pd(0) kompleksleri	31
Şekil 2.3. Schultz ve grubunun sentezledikleri paladyum kompleksleri	32
Şekil 2.4. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu	32
Şekil 2.5. Model Heck reaksiyonu	33
Şekil 2.6. 4-bromotoluen ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu	36
Şekil 2.7. Diklorido{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}-paladyum (II) bileşiği.....	39
Şekil 3.1. Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen Heck reaksiyonu	59
Şekil 3.2. K1 katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu	61
Şekil 3.3. K2 katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu	61
Şekil 3.4. K3 katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu	62
Şekil 3.5. K4 katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu	62
Şekil 4.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, dffb bileşiği.....	74
Şekil 4.2. Aldehit protonunda P-H yarılmaması sonucu dubletin oluşması.....	75
Şekil 4.3. Fenil halkasındaki protonların integrasyonunun detaylı gösterimi.....	75
Şekil 4.4. Dffb bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu	76
Şekil 4.5. Dffb bileşiğinin ¹³ C NMR'ın da <i>ipso</i> - karbonunun dublete yarılmaması....	77
Şekil 4.6. Dffb bileşiğinin detaylı ¹³ C NMR spektrumu	77
Şekil 4.7. İminofosfinlerde fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin imin hidrojeni üzerine etkisi.....	79
Şekil 4.8. L1 ligandında <i>imin</i> protonuna ait dublet pik.....	80
Şekil 4.9. L1 ligandının aromatik protonlarına ait ¹ H NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.10. L2 ligandında <i>imin</i> protonuna ait dublet pik.....	81

Şekil 4.11. L2 ligandının aromatik protonlarına ait ^1H NMR spektrumu	81
Şekil 4.12. L3 ligandında imin protonuna ait dublet pik	82
Şekil 4.13. L3 ligandının aromatik protonlarına ait ^1H NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.14. L3 ligandındaki <i>-metil</i> hidrojenlerine ait singlet pik	83
Şekil 4.15. L4 ligandında imin protonuna ait dublet pik	84
Şekil 4.16. L4 ligandının aromatik bölgeyi gösteren ^1H NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.17. L4 ligandındaki <i>-metil</i> hidrojenlerine ait singlet pik	85
Şekil 4.18. L1, L2, L3 ve L4 ligandlarının ^{31}P NMR spektrumları	86
Şekil 4.19. L1 ligandının <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	87
Şekil 4.20. L1 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.21. L2 ligandının <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.22. L2 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	89
Şekil 4.23. L3 ligandının <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	90
Şekil 4.24. L3 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.25. L3 ligandının <i>-metil</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.26. L4 ligandının <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	92
Şekil 4.27. L4 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	92
Şekil 4.28. L4 ligandının <i>-metil</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	93
Şekil 4.29. L1 ve L2 ligandlarının ^{19}F NMR spektrumları	94
Şekil 4.30. K1 kompleksinin <i>imin</i> karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu	96
Şekil 4.31. K1 kompleksinin <i>fenil</i> protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu	97
Şekil 4.32. K2 kompleksinin <i>imin</i> karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu	97
Şekil 4.33. K2 kompleksinin <i>fenil</i> protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu	98
Şekil 4.34. K3 kompleksinin <i>imin</i> karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu	98
Şekil 4.35. K3 kompleksinin <i>fenil</i> protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu	99
Şekil 4.36. K3 kompleksinde <i>-metil</i> grubundaki protonlara ait ^1H NMR spektrumu	100

Şekil 4.37. K4 kompleksinin <i>imin</i> karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu	100
Şekil 4.38. K3 kompleksinin <i>fenil</i> protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu	101
Şekil 4.39. K4 kompleksinin <i>-metil</i> protonlarına ait ^1H NMR spektrumu	101
Şekil 4.40. L1, L2, L3 ve L4 ligandlarının ^{31}P NMR spektrumları	102
Şekil 4.41. K1 kompleksinin <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	103
Şekil 4.42. K1 kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	104
Şekil 4.43. K2 kompleksinin <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	104
Şekil 4.44. K2 kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.45. K3 kompleksinin <i>imin</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.46. K3 kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.47. K3 kompleksinin <i>-metil</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.48. K4 kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu.....	108
Şekil 4.49. K4 kompleksinin <i>-metil</i> karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu	108
Şekil 4.50. K1 ve K2 komplekslerinin ^{19}F NMR spektrumları.....	109
Şekil 4.51. Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen Heck reaksiyonu	111
Şekil 4.52. Heck eşleşme reaksiyonu analizlerinde kullanılan GC metodu.....	111
Şekil 4.53. Katalizör aktivitelerinin sıcaklıkla değişim grafiği.....	112
Şekil 4.54. Aril bromür türevleri	113
Şekil 4.55. Stiren türevleri	114
Şekil 4.56. Bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki model reaksiyon	124
Şekil 4.57. Suzuki eşleşme reaksiyonu analizlerinde kullanılan GC metodu	125
Şekil 4.58. Test reaksiyonlarına çözücü, baz ve katalizörün etkisi	125
Şekil 4.59. Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan aril halojenürler	126
Şekil 4.60. Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan boronik asit türevleri.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

OTf	: Triflat grubu
dppp	: Difenilfosfinopropan
kat.	: Katalizör
GC	: Gaz kromatografi
s	: Singlet
d	: Dublet
m	: Multiplet
DMSO- <i>d</i> ₆	: <i>Dötero</i> -dimetilsülfoksit
δ	: Kimyasal kayma
CDCl ₃	: <i>Dötero</i> -kloroform
NMR	: Nükleer magnetik rezonans spektroskopi
dffb	: 2-(difenilfosfino)benzaldehit
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
DMF	: Dimetil formamit
ArBr	: Aril bromür
dppf	: Difenilfosfino ferrosen
dba	: Dibenzilidenaseton
NMP	: 1-metil-2-pirolidon
THF	: Tetrahidrofuran
M	: Metal
OAc	: Asetat
TON	: Turnover number, çevrim sayısı (mol katalizör başına mol ürün)
S/C	: Substrat/katalizör
n-Bu ₄ NBF ₄	: n-tetrabutilamonyum tetrafloroborat
Bn	: Benzil
s.	: Saat
Et ₃ N	: Trietilamin
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan

1. GİRİŞ

1.1. Kataliz

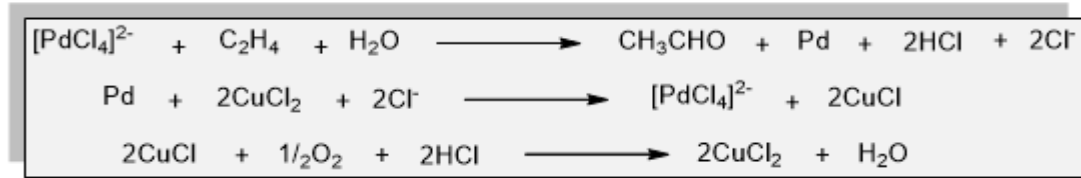
Katalizör, tüketilmeden bir kimyasal reaksiyonu hızlandıran madde anlamındadır. Katalizörün tepkime üzerindeki yaptığı bu değişikliğe ise *kataliz* adı verilir. Katalizörün ilk modern tanımı ise; 1894 yılında Wilhelm Ostwald tarafından “ürünlerde bir değişiklik yaratmadan reaksiyon hızını artıran madde” şeklinde yapılmıştır. Sonrasında ise; katalizörlerin etki mekanizmaları üzerinde yapılan çalışmalara öncülük eden Ostwald’a 1909 yılında Kimya dalında Nobel ödülü verilmiştir. Bunu takiben, yine katalizörler üzerine yaptıkları çalışmalarla; Haber (1918), Bergius ve Bosch (1931), Natta ve Ziegler (1963), Fischer ve Wilkinson (1973), Knowles, Noyori ve Sharpless (2001), Chauvin, Grubbs ve Schrock (2005) ve Ertl (2007) Nobel ödülü almaya hak kazanmışlardır.

Katalitik prosesler, substrat ve katalizörün aynı fazda bulunduğu durumda homojen kataliz, farklı fazlarda bulunduğu durumlarda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır. Homojen sistemlerde reaksiyon, çoğu zaman katalizör ve substrat bir sıvı içerisinde çözülerek gerçekleştirilir. Heterojen sistemlerde ise, katalizör substrattan farklı olarak genelde katı fazdadır ve katalizörün aktif merkezi tüm katı üzerine yayılmıştır.

Günümüzde, en az bir basamakta katalizöre ihtiyaç duyulan prosesler, tüm kimyasal madde üretim proseslerinin %80’lik bir kısmını oluşturmaktadır (Chiusoli, 2006). Bu sebeple katalizör üretimi ve kullanımı, kimya sanayiinin ve akademik araştırmaların oldukça önemli bir konusudur. Endüstriyel olarak kullanılan katalizörlerin çoğu; metaller, metal oksitler, metal sülfürler ve metal kompleksleri gibi, aslında inorganik katılar olup %70’i heterojen katalizör olarak işlev görmektedir (Gates, 1992).

Endüstride Wacker prosesi olarak bilinen etilenin asetik aside oksidasyonu sırasında $PdCl_2$ bileşiğinin kullanımı 1894 yılına dayanmaktadır (Smitd, 1959). Bundan daha önce ise, paladyum; karbonil bileşiklerinin hidrojenasyonunda heterojen katalizör olarak kullanılmıştır (Kolbe, 1871). Ancak daha sonraki yıllarda

paladyumun homojen katalizör olarak kullanımı, hem akademik hem de endüstriyel anlamda oldukça önem kazanmaya başlamıştır (Şekil 1.1.).

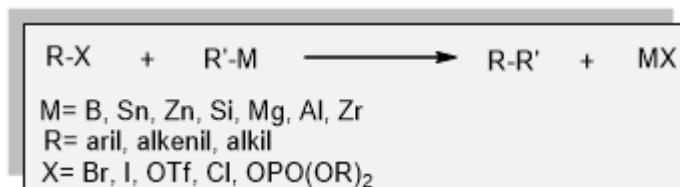


Şekil 1.1. Etilenin asetaldehite paladyum katalizli oksidasyonu

1960'lı yıllarda, paladyum katalizörlerinin önemi, Tsuji-Trost ve Heck-Mizoroki reaksiyonları olarak bilinen (Tsuji, 1965) C-C eşleşme reaksiyonlarında paladyum katalizörlerinin etkinliğinin keşfedilmesiyle daha da artmıştır. 1978 yılında Kalay' ın (Milstein, 1978) ve 1979 yılında Bor' un (Miyaura, 1979) kullanıldığı Negishi ve grubunun öncülüğünü yaptıkları çalışmalar paladyum katalizörlerinin bu alandaki önemini perçinlemiştir. Günümüzde; paladyum katalizli homojen eşleşme reaksiyonları yeni C-C ve C-heteroatom bağlarının oluşturulmasında standart bir metod haline gelmiştir.

1.2. C-C Çapraz Eşleşme Reaksiyonları

Çapraz eşleşme reaksiyonları; iki veya daha fazla organik bileşiğin metal katalizli eşleşmesi olarak tanımlanmakla birlikte (Bates, 2000), kullanılan nükleofilin, elektrofilin ve metal katalizörünün türüne göre değişiklik gösterirler (Şekil 1.2.).

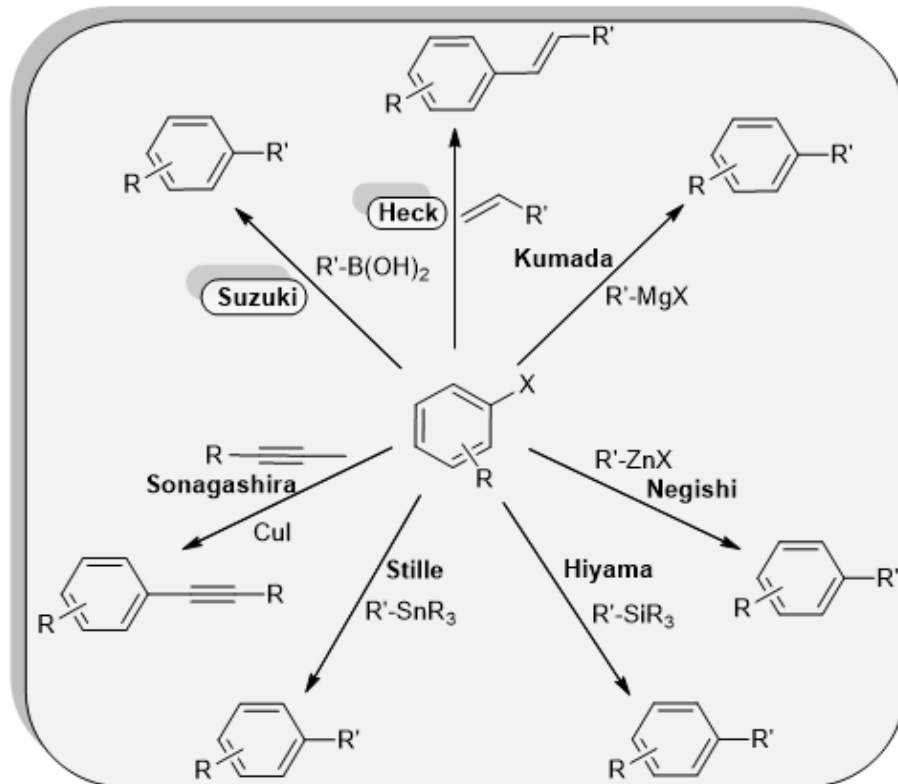


Şekil 1.2. Çapraz eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

Yeni C-C bağlarının oluşturulması amacıyla kullanılan çapraz bağlanma reaksiyonları; ilaçlar, vitaminler, tarım kimyasalları, doğal ürünlerin enantiyoseçici

sentezleri, boyar maddeler ve polimerler gibi ürünlerin eldesi için önemli birer basamaktırlar (Beller, 2004). Bu kimyasalların yüksek seçicilik ve yüksek enerji verimliliği ile üretimleri araştırmacıların başlıca hedeflerindendir. Her biri sektöründe oldukça fazla öneme ve satışa sahip çoğu kimyasal bu yolla üretilmektedirler. Örneğin, bir herbisit olan Prosulfuron (Heck) Novartis ilaç şirketi tarafından, ağrı ve iltihap tedavisi için kullanılan Naproxen (Heck) Albemarle şirketi tarafından, Terbafin (Sonagashira) Novartis tarafından, bir fungusit olan Boscalid (Suzuki) BASF grup tarafından ve antihipertansif ilaç olarak bilinen Losartan Merck grup tarafından yine eşleşme reaksiyonlarının kilit basamak olarak kullanıldığı bir sentez yolu ile üretilen popüler kimyasallardır.

Çapraz bağlama reaksiyonları genelde kullanılan organometalik substrata göre sınıflandırılır ve Grignard çapraz eşleşme (veya Kumada eşleşme reaksiyonu, $M = Mg$), Suzuki ($M = B$), Stille ($M = Sn$) ve Negishi reaksiyonu ($M = Zn$) gibi isimlerle bilinirler (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Karbon-karbon çapraz eşleşme reaksiyonları

Periyodik tabloda yer alan 85 metal arasından sadece birkaçı (Cu, Pd, Ni, Ag, Fe) çapraz eşleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bu tip reaksiyonlarda kullanılan metal sayısı çok az olmasına rağmen bunlar arasından paladyum metali en geniş kullanım alanına sahiptir (Bryan, 2010). Paladyum metalinin daha yüksek etkinlik göstermesinin muhtemel sebepleri aşağıda sıralanmıştır;

- § *Elektronegativite*; paladyum çok yüksek bir elektronegatifliğe sahip olduğundan (Pauling'e göre 2.20) karbonla (2.55) çok zayıf polarize olabilen bağlar oluşturur. Bunun sonucu olarak organopaladyum bileşikleri; epoksitler ve karboniller gibi polar fonksiyonel gruplarla çok yavaş reaksiyon verirler. Bu nedenle, kimyasal seçicilik gösterirler ve Grignard bileşiklerinde görülen yüksek reaktiviteyi tamamlayıcı özelliğe sahiptirler.
- § *Atom yarıçapı*; paladyum oldukça büyük hacme sahip ikinci sıra geçiş metalidir. Birinci sıra geçiş metalleri çok reaktif ve dolayısıyla düşük seçiciliğe sahip ve üçüncü sıra geçiş metalleri de çok kararlı ve dolayısı ile inert özellik gösterirlerken, paladyum bu büyüklüğünden dolayı reaktivite ve kararlılık arasındaki dengeyi iyi bir şekilde kurabilme özelliğine sahiptir.
- § *Oksidasyon basamağı*; paladyum “0” ve “+2” oksidasyon basamaklarını çok güçlü bir şekilde tercih eder ve bu iki oksidasyon basamağı arasındaki enerji farkı oldukça azdır. Bu durumun iki önemli sonucu vardır. Birincisi; tek elektron transferine müsaade etmeyeceği için yan ürün oluşumu sınırlanır, ikincisi; çapraz bağlanma reaksiyonları için önemli bir koşul olan iki elektron transferinin kolayca ve geri dönüşümlü olarak gerçekleşmesini sağlar.
- § *Elektronik konfigürasyon*; paladyum d^8 ve d^{10} elektronik dizilişini tercih ettiği için yumuşak bir metal merkezine sahiptir. Bunun sonucu olarak, yumuşak σ ve π donör ligandlara karşı yüksek afiniteye sahiptir. Bununla beraber; elektronik konfigürasyonuna bakıldığında katalitik döngü için gerekli olan boş ve dolu bağ yapmamış orbitalleri bulunmaktadır.

Bu özelliklere ek olarak; paladyumun düşük toksisiteye sahip olması, saklama koşullarının ve kullanımının kolay olması onu C-C eşleşme reaksiyonları için daha önemli hale getirmektedir.

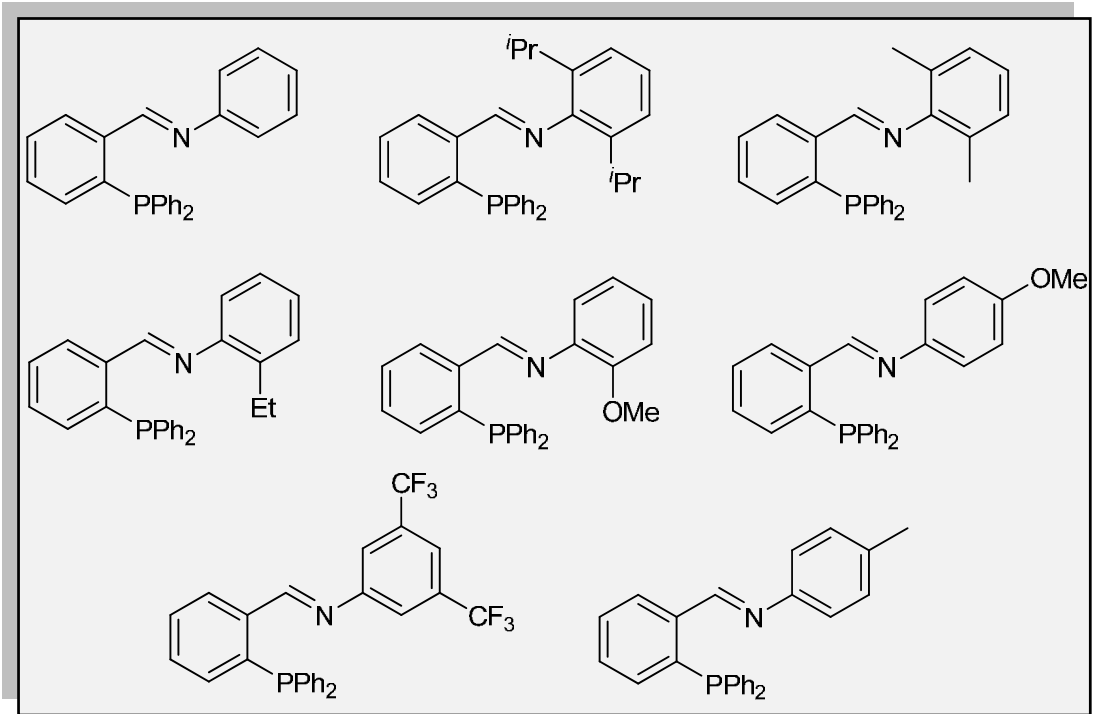
Paladyum metali ve kompleksleri yukarıda bahsedilen üstün özelliklerinden dolayı eşleşme reaksiyonları için oldukça etkili katalizörler olmakla birlikte konuyu bir de metalin çevresi bakımından incelemek gerekir. Eşleşme reaksiyonlarında kullanılan paladyum bileşiklerine bakıldığında, ilk olarak karşımıza çıkan; ligand içermeyen paladyum bileşiklerinin (PdCl_2 ve Pd(OAc)_2 gibi) kullanımıdır. Ancak bilindiği gibi ligandların bir veya birkaç donör atom üzerinden metale bağlanması metalin kimyasal davranışını önemli ölçüde etkiler. Bu ikinci sınıf bileşikler metalin elektronik ve sterik özelliklerini değiştirerek katalitik döngü sırasında gerçekleşen reaksiyonlarda metalin reaktivitesi üzerinde önemli rol oynar. Örneğin; fosfin (PR_3) ligandları Kumada-Corriu, Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura gibi homojen ortamda gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonlarında çok önemli bir yere sahiptir. Fosfinler, fosfor atomu üzerindeki bir çift elektronu kullanarak rahatlıkla paladyuma koordine olabilirler ve en önemlisi; fosfor atomuna bağlı grupların değiştirilmesi metal üzerindeki sterik etkiyi de değiştireceğinden, bu bir çift elektronun metal üzerindeki etkisi kolaylıkla ayarlanabilir. Ancak fosfinlerin havaya ve neme karşı oldukça duyarlı olmaları ve toksik özelliklerinden dolayı insanlara ve çevreye zarar vermeleri en önemli dezavantajları olarak söylenebilir. Ayrıca fosfinlerin bu özelliği farmasotik bileşiklerin sentezi sonrasında reaksiyon ortamından ayrılma zor ve pahalı bir süreç gerektirir (Richardson, 2010). Fosfor atomu yerine kükürt, azot veya hidrojenin geçirildiği ligandlarla oluşturulmuş paladyum kompleksleri de eşleşme reaksiyonlarında kullanılmaktadır ve günümüzde yüksek çevrim sayısına (TON) ve seçiciliğe sahip oldukça fazla paladyum katalizörü olduğu bilinmektedir (Arvela, 2005 ve Gruber, 2001).

Fosfin türevi hetero atomlu iki dişli ligandlar (P,N; P,O veya P,C donörleri içeren) arasından fosfor ve azot donörü içeren PN tipinde ligandlar, eşleşme reaksiyonlarında oldukça etkin olan paladyum komplekslerinin oluşturulmasında kullanıldığı gibi; allilik alkilasyon (Ruelke, 1996), olefinlerin oligomerizasyonu (Direnzo, 1996; Beuken, 1998), ikili veya üçlü C-C bağlarının hidrojenasyonu

(Bacchi, 1997) ve olefinlerin CO varlığında kopolimerizasyonu (Johnson, 1996; Aeby, 1999) gibi metal katalizli reaksiyonlarda da kullanılmaktadır. Bu PN tipindeki ligandlar arasında imin grubu içerenler (iminofosfin), katalitik döngüdeki metal değişimleri sırasında gerekli olan koordinasyon esnekliğini sağladıklarından dolayı eşleşme reaksiyonlarında daha fazla uygulama alanına sahiptir. Bu esneklik özelliği, yapılarında hem yumuşak (P) ve hem de sert (N) donör atomlar bulundurmalarından ve bu sayede metal merkezine (Pd veya Pt gibi) hem kuvvetli hemde zayıf bir şekilde bağlanmalarından kaynaklanmaktadır. Bu zayıf ve güçlü ligandları beraberce içeren difonksiyonel ligandlar yarı labil (hemilabile) karakterde ligandlar olarak bilinmektedir (Jeffrey, 1979; Bhattacharyya, 1998; Espinet, 1999; Reddy, 2002). Bu tip ligandlarda bulunan fosfor atomu π -alıcı özelliği ile metal merkezini düşük oksidasyon basamakları için kararlı hale getirirken, azot atomunun σ -verici özelliği ise metal merkezini katalitik döngü sırasında gerçekleşen yükseltgen katılma basamağı için daha aktif hale getirir. Bu elektronik asimetriklik, ligand üzerindeki donör atomların çevresinin değiştirilmesi ile daha etkili hale de getirilebilir. Örneğin; fosfor atomuna kendisinden daha elektronegatif bir atomun bağlanması fosfor atomunun elektron verme yeteneğini azaltırken π -alıcı özelliğinin artmasını sağlar (Slawin, 1996; Polosukhin, 2001). Diğer taraftan, bu tip ligandlar da imin gruplarının yapıda bulunması ligandın σ -verici özelliğini artırır (Zotto, 2007; Thibault, 2009). Ayrıca iminofosfin ligandları azot veya fosfor üzerindeki fonksiyonel gruplar üzerinde basit değişikliklerin yapılması ile sterik ve elektronik olarak farklı çevrelere sahip olmakta ve böylece bu tip ligandlarla oluşturulmuş kompleks bileşiklerin eşleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkinlikleri artırılabilir (Ghilardi, 1992).

İminofosfin ligandlarının sentezi ilk kez 1978 yılında Rauchfuss tarafından 2-(difenilfosfino)benzaldehit ile alkil veya aril aminlerin etanol içerisindeki kondenzasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Rauchfuss, 1978). Daha sonraki yıllarda ise; iminofosfin ligandları azot grubunun bağlı bulunduğu fenil halkası üzerinden farklı fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilmiş ve metal katalizli reaksiyonlardaki etkinlikleri incelenmiştir (Şekil 1.4.) (Reddy, 2002; Best, 2007).

İminofosfin ligandlarının sentezi fosfin sübstitüentli bir aldehit ile amin veya hidrazin türevi bileşiklerin kondenzasyonu ile gerçekleştirilebildiği gibi, bir fosfino-amin bileşiğinin bir aldehit ile reaksiyonu ile de gerçekleştirilebilmektedir. Bu reaksiyonlarda genel sıkıntı reaksiyon verimliliğinin düşük olmasıdır. Sentezlerde genellikle çözücü olarak; susuz DCM, metanol, etanol veya toluen gibi çözücüler tercih edilmektedir. Reaksiyonlar oda sıcaklığında veya geri soğutucu altında kaynayan karışım içerisinde gerçekleştirilebilmektedir. Bu tip bileşiklerin sentezinde en önemlisi, reaksiyon sırasında açığa çıkan suyun tutulması veya ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla reaksiyon ortamına $MgSO_4$ veya Na_2SO_4 gibi kurutucular eklenebilir ya da sudan daha az yoğun ve su ile karışmayan çözücüler kullanıldığında da (toluen gibi) Dean-Stark trap olarak bilinen bir aparat ile suyun ortamdan faz farkı yaratması sonucu ayrılarak denge reaksiyonunun ürünler yönüne kayması sağlanabilir ve böylece daha yüksek verimler elde edilebilir.



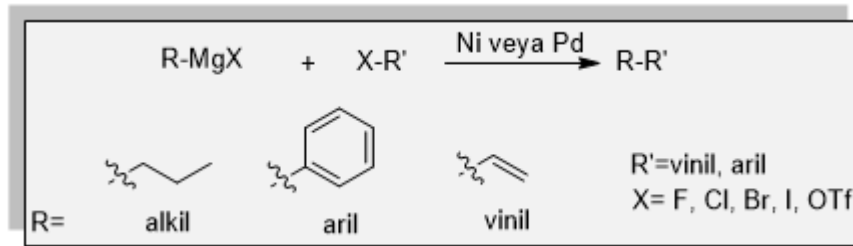
Şekil 1.4. İminofosfin yapısında ligandlar

İminofosfin ligandları ile oluşturulmuş paladyum komplekslerinin oldukça etkili bir şekilde kullanıldıkları C-C eşleşme reaksiyonları aşağıda açıklanmaktadır.

1.2.1. Kumada-Corriu C-C Eşleşme Reaksiyonu

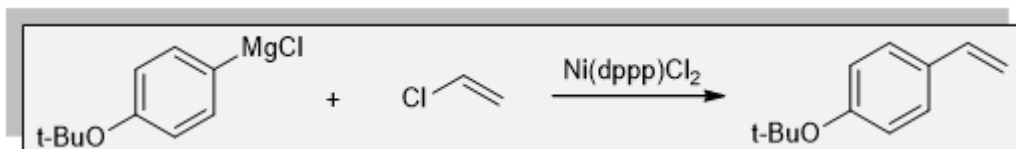
Kumada-Corriu eşleşme reaksiyonu, yeni karbon-karbon bağları oluşturulması amacıyla ilk olarak 1972 yılında Robert Corriu ve Makato Kumada'nın öncülüğünü yaptıkları grupların birbirinden bağımsız olarak rapor ettikleri paladyum veya nikel katalizörlüğünde gerçekleştirilmiş bir eşleşme reaksiyonudur.

Bu reaksiyonun en önemli avantajı organohalojenürler ile Grignard bileşiklerin doğrudan eşleşmesidir (Şekil 1.5.). Grignard reaktifleri ile alkil, vinil veya aril halojenürlerin doğrudan eşleşmesi çok ekonomik olmasına karşın bu reaksiyonlarda oldukça az sayıda fonksiyonel grubun kullanılabiliyor olması en önemli dezavantajıdır.



Şekil 1.5. Kumada-Corriu C-C eşleşme reaksiyonu

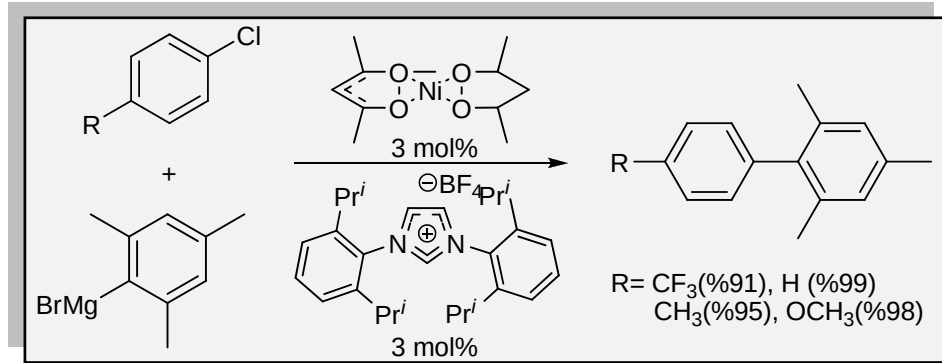
Diğer eşleşme reaksiyonlarının aksine aril ve vinil klorürler, bromür ve iyodürlü türevlerine göre Kumada-Corriu çapraz bağlanma reaksiyonlarında genel olarak daha yüksek aktivite gösterirler (Fujioka, 1976). Ayrıca bu reaksiyonlarda fosfinler, arsinler ve karbenler çok sık kullanılan yüksek aktiviteye sahip ligandlardır.



Şekil 1.6. *t*-bütoksi-4-vinilbenzen'in Kumada-Corriu eşleşmesi ile sentezi

Kumada eşleşme reaksiyonu endüstride stiren ve türevlerinin sentezinde (Şekil 1.6.), heterosiklik halojenürlerin türevlendirilmesinde ve sterik engelli

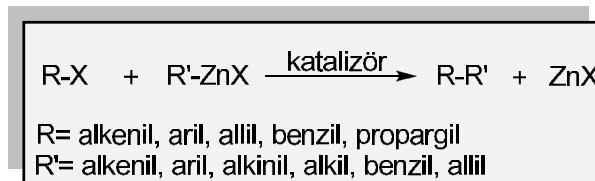
asimetrik biarillerin sentezinde etkili bir şekilde kullanılırlar (Şekil 1.7.) (Banno, 2002).



Şekil 1.7. Sterik engelli asimetrik biarillerin sentez reaksiyonu

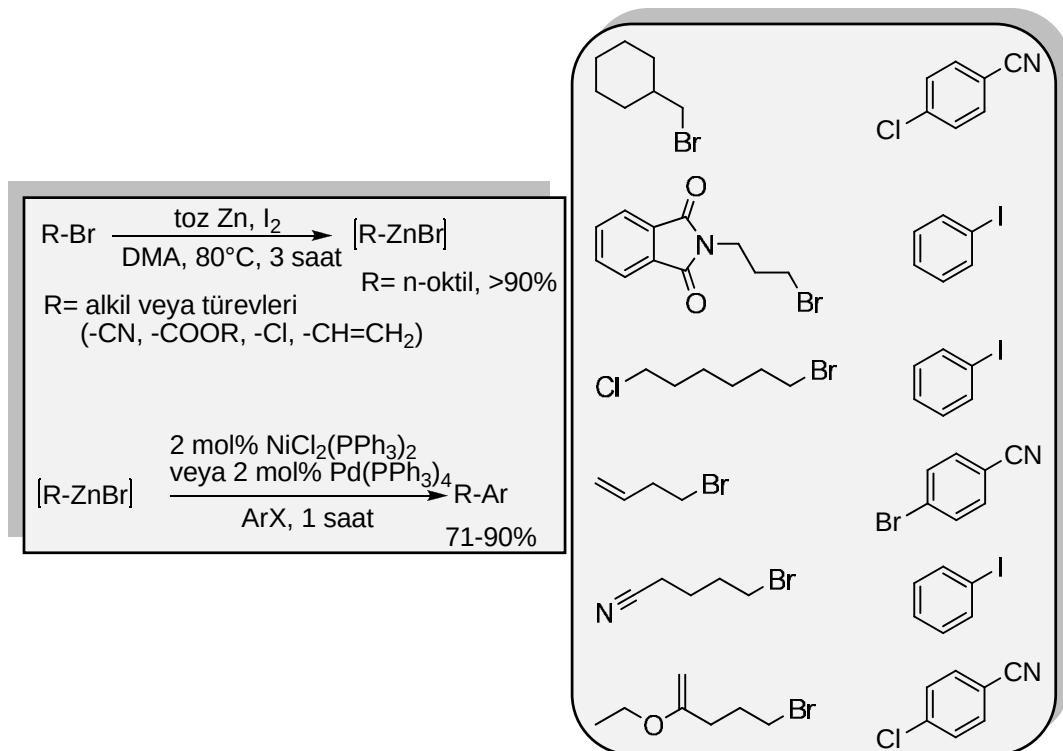
1.2.2. Negishi C-C Eşleşme Reaksiyonu

1977 yılında yayınlanan bu reaksiyon, organoçinko bileşiği ile halojenürlerin (vinil, aril, alil, benzil) Pd veya Ni katalizörlüğündeki eşleşmesi ile biarillerin sentezi şeklinde tanımlanmaktadır (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Negishi eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

Kumada eşleşme reaksiyonunda kullanılan Grignard bileşikleri yüksek reaktivitesinden ve neme duyarlı olmalarından dolayı yeni bileşikler arayışına girilmiş ve bu sorunu gidermek amacıyla Negishi ve grubu göreceli olarak daha düşük reaktiviteye sahip olan diğer organometalik bileşikler (Zr, Zn, Al) denemişlerdir.

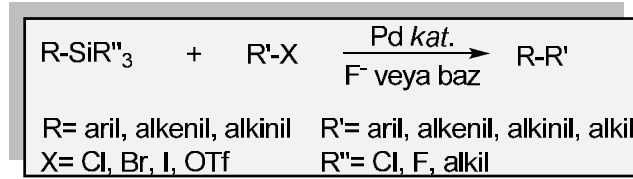


Şekil 1.9. Negishi C-C eşleşme reaksiyonu ile alkilarenlerin sentezi

Alkil çinko halojenürler N,N-dimetilasetamit içerisinde aktive edilmiş çinko metalinin alkil bromürlerle reaksiyonu ile kolay bir şekilde sentezlenebilmektedir. Daha sonra Ni veya Pd katalizli Negishi C-C eşleşme reaksiyonu ile alkilarenler çok yüksek verimlerle sentezlenebilir (Şekil 1.9.) (Huo, 2003).

1.2.3. Hiyama C-C Eşleşme Reaksiyonu

İlk kez 1988 yılında Tamejiro Hiyama ve Yasuo Hatanaka tarafından yayınlanan bu reaksiyon, organosilanlar ile aril, alkil, alkenil veya yalancı halojenürlerin, florür iyonu ya da baz varlığında paladyum katalizli C-C eşleşme reaksiyonudur (Şekil 1.10.). Florür iyonu bazlar yerine aktivasyonu sağlamak amacı ile kullanılmaktadır.



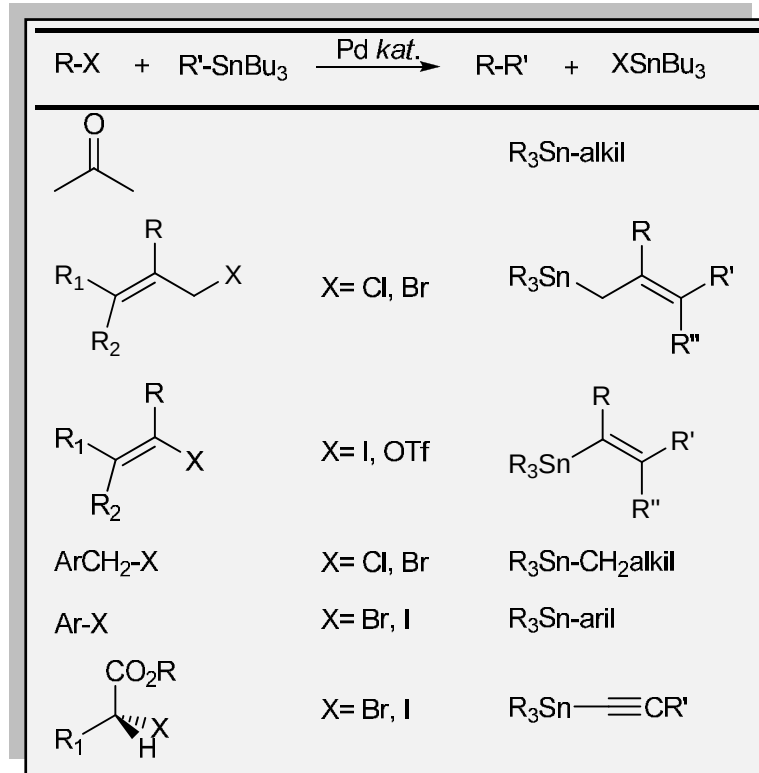
Şekil 1.10. Hiyama C-C eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

Bu reaksiyonda, F^- kaynağı olarak genelde tetra-n-butilamonyumflorür (TBAF) veya tris(dimetilamino)sülfonyumdiflorodimetilsilikat (TASF) kullanılır (Hatanaka, 1988).

1.2.4. Stille C-C Eşleşme Reaksiyonu

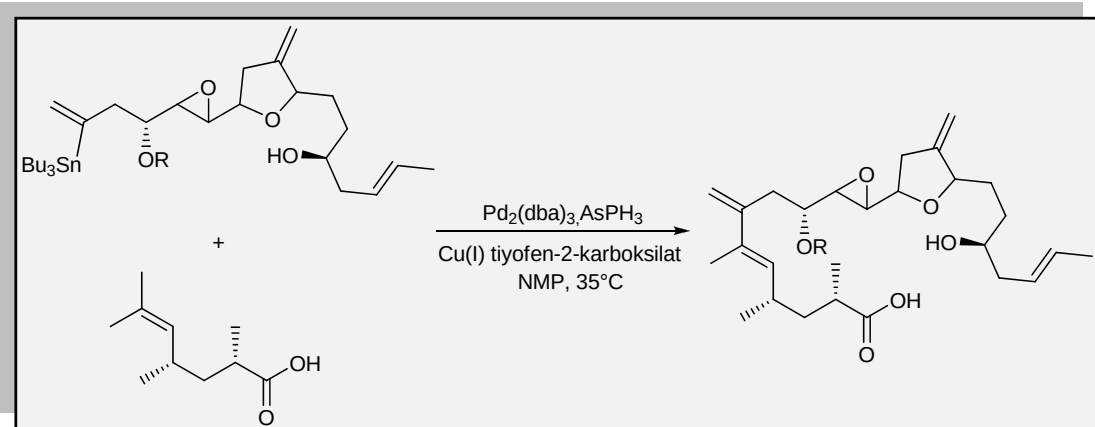
1977 yılında John Kenneth Stille ve David Milstein tarafından yayınlanan bu C-C eşleşme reaksiyonu organokalay bileşikler ile halojenürlerin paladyum katalizli reaksiyonu olarak bilinmektedir (Şekil 1.11.).

Bu eşleşme reaksiyonunun iki önemli avantajı vardır. Birincisi; organik halojenürler için oldukça az sınırlamaya sahip olması, ikincisi; havaya ve neme karşı duyarlı olan organokalay bileşiklerinin çok kolay bir şekilde sentezlenebilmesidir (ayrıca rahatlıkla destillenerek saflaştırılabilirler). En önemli dezavantajları ise, kalay bileşiklerinin toksik özelliğe sahip olması ve düşük polaritelerinden dolayı sudaki çözünürlüklerinin oldukça az olmasıdır. Bu nedenlerden dolayı Stille eşleşme reaksiyonu, organokalay bileşikler yerine boronik asit ve türevlerinin kullanıldığı Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarına göre daha az tercih edilen bir reaksiyondur.



Şekil 1.11. Stille C-C eşleşme reaksiyonu

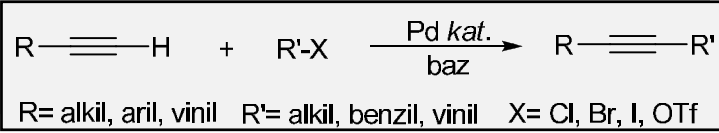
Bu eşleşme reaksiyonu; epoksit, alkol ve karboksilik asit ile olefinler varlığında başarılı bir şekilde uygulanır. Şekil 1.12' de verilen örnek (+)-amphidinolide sentezi sırasında Stille eşleşme reaksiyonunun kullanıldığı önemli bir adımdır (Williams, 2001).



Şekil 1.12. (+)-amphidinolide sentezinde kullanılan Stille eşleşme reaksiyonu

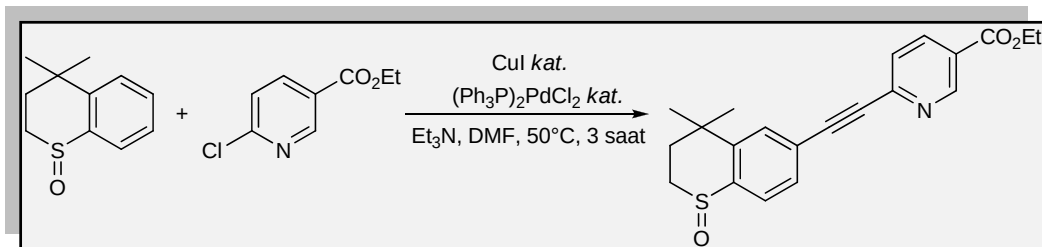
1.2.5. Sonogashira C-C Eşleşme Reaksiyonu

Kenkichi Sonogashira, Yasuo Tohda ve Nobue Hagihara tarafından 1975 yılında ilk olarak ortaya atılan terminal (uç) alkinlerle vinil veya aril halojenürlerin paladyum katalizörlüğündeki C-C eşleşme reaksiyonudur (Şekil 1.13). Bundan birkaç ay sonra yapılan çalışmalarda; reaksiyon ortamına yardımcı katalizör olarak eklenen CuI tuzunun reaksiyonu önemli ölçüde hızlandırdığı belirlenmiştir (Sonogashira, 1975).



Şekil 1.13. Sonogashira C-C eşleşme reaksiyonu için genel gösterim

Sonogashira C-C eşleşme reaksiyonu eczacılıkta oldukça fazla kullanılır. Örneğin; akne ve sedef hastalığının tedavisinde kullanılan Tazarotene isimli ilacın (Şekil 1.14) veya Parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan Altinicine veya SIB-1508Y ilaçlarının sentezinde yine bu sentez yoluna başvurulmaktadır (Novák, 2004).

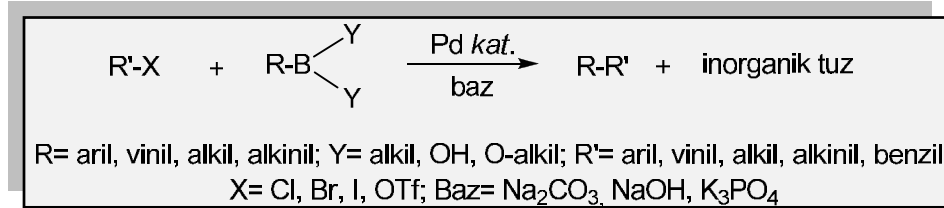


Şekil 1.14. Tazarotene isimli ilacın Sonogashira eşleşmesi ile eldesi

1.2.6. Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonu

Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu olarak bilinen Suzuki-Miyaura reaksiyonu; aril, vinil halojenür veya triflatların, aril veya vinil boronik asitlerle ya da boronat esterleri ile paladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonudur (Şekil 1.15.) (Kurti, 2005). Diğer eşleşme reaksiyonları ile kıyaslandığında daha çok sayıda

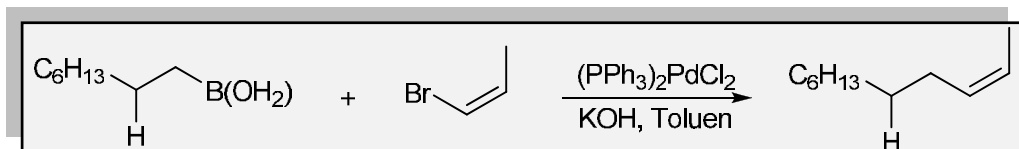
bileşiğin sentezi için kullanılmakta olduğu ve paladyum katalizli tüm eşleşme reaksiyonları içinde yaklaşık dörtte birlik bir paya sahip olduğu söylenebilir. Genellikle; olefin, poli-olefin, stiren ve bifenil türevlerinin sentezinde çok yaygın olarak kullanılır.



Şekil 1.15. Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu

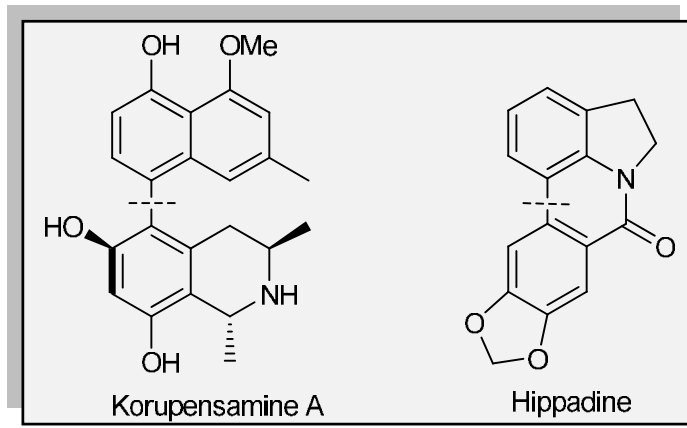
Bu reaksiyonun diğer eşleşme reaksiyonlarına göre oldukça popüler olmasının nedeni; organoboran bileşiklerinin kolayca sentezlenebiliyor olması, kararlı olmaları ve en önemlisi ürünler üzerinde herhangi bir toksik etkiye sahip olmamaları şeklinde yorumlanabilir. Son çeyrek yüzyıldaki çalışmalar göstermiştir ki; Suzuki eşleşme reaksiyonu C(sp²)-C(sp³) ve C(sp³)-C(sp³) bağlarının oluşturulmasında çok güçlü bir yöntemdir (Ishiyama, 1992). Bu nedenledir ki; 2010 yılında paladyum katalizli eşleşme reaksiyonları ile ilgili yaptıkları çalışmalardan dolayı Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi ve Akira Suzuki Kimya dalında Nobel ödülüne layık görülmüşlerdir.

Stille eşleşme reaksiyonunda olduğu gibi, Suzuki eşleşme reaksiyonunda da doymamış bileşiklerin geometrileri korunmaktadır, bu da bu tepkimeyi stereospesifik dienlerin sentezi için oldukça etkili bir yöntem haline getirmektedir. Örneğin Pd(0) katalizörlüğünde toluen içerisinde ve potasyum hidroksit varlığında E-vinilboronik asit ile Z-vinilbromürün eşleşme reaksiyonu sonucu konfigürasyonda herhangi bir değişiklik olmadan % 75 verimle E,Z-dien sentezlenebilmektedir (Şekil 1.16.).



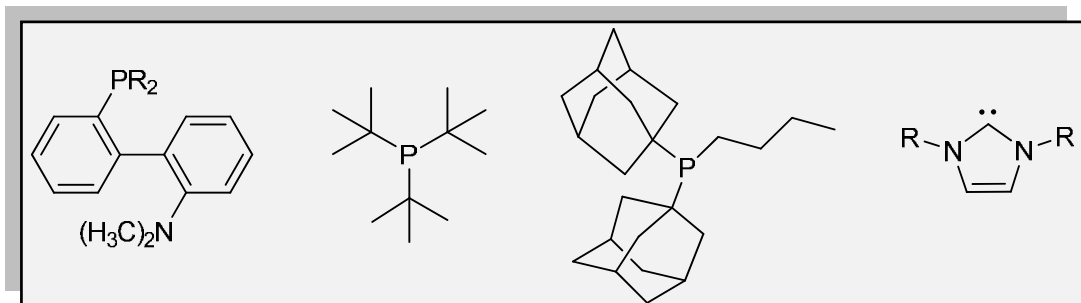
Şekil 1.16. Suzuki eşleşme reaksiyonu ile E,Z-dien sentezi

Ayrıca Suzuki eşleşme reaksiyonu endüstriyel anlamda da oldukça önemli bileşiklerin (insect pheromone (Rossi, 1981), (+)-dynemicin A (Myers, 1997), Flurbiprofen (Sha, 1981), Felbinac (Kohler, 1980) vs.) sentezinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak Suzuki C-C eşleşme reaksiyonunun kilit basamak olduğu bir prosesle Korupensamine A (Bringmann, 1999) ve Hippadine (Bringmann, 2000) sentezi de yapılmaktadır (Şekil 1.17.).



Şekil 1.17. Korupensamine A ve Hippadine bileşikler

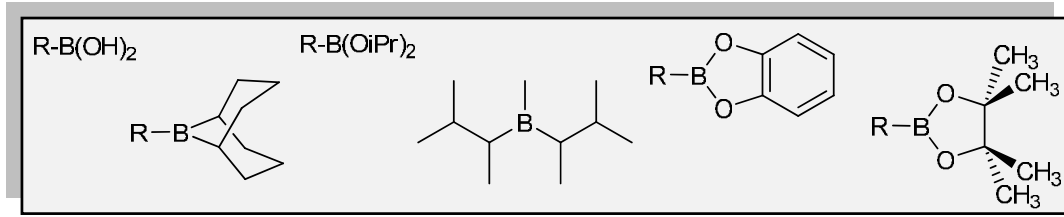
Suzuki eşleşme reaksiyonlarında, fosfin ligandları ve N-heterosiklik karbenler (NHC) ile oluşturulmuş katalizörlerle katalizlenen çok sayıda çalışma mevcuttur (Hillier, 2002). Her iki tip ligand da benzer elektronik özelliklere sahiptir, her ikisi de güçlü σ -verici ve zayıf π -alıcı ligandlardır. Ayrıca yüksek katalitik aktivite gösterirler ve yüksek kararlılığa sahiptirler (Şekil 1.18.).



Şekil 1.18. Bazı fosfin ligandları ve N-heterosiklik karbenler

Bu tip reaksiyonlarda kullanılan Pd bileşiklerine baktığımız zaman ise, üç farklı durum karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan ilki; ligandsız sistemlerdir (PdCl_2 veya Pd(OAc)_2 gibi) ve paladyum tuzları kullanılır. Diğeri ise; reaksiyonda Pd(0) ' a indirgenebilecek bir Pd(II) tuzu ile ligandların birlikte *in situ* olarak kullanımındır. Örneğin; $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 + \text{PPh}_3$, $\text{Pd(OAc)}_2 + \text{PPh}_3$ veya $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (sp^3 - sp^2 eşleşmesi için) ikili bileşikleridir. Sonuncusu ise; fosfin veya karbenlerle oluşturulmuş metal kompleksleridir ($\text{Pd(PPh}_3)_4$ gibi) (Goodson, 1998).

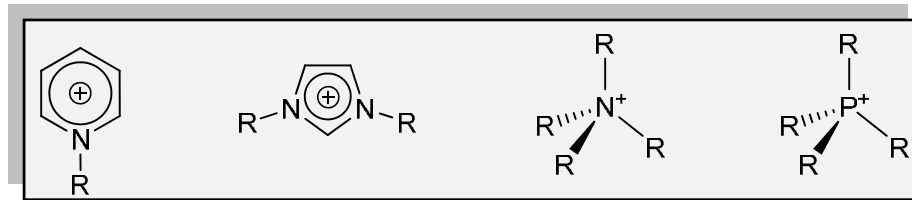
Bu reaksiyonda kullanılan organoboranlar, organik eşleşme bileşiğinin aktif paladyum merkezine transmetalasyon ile bağlanmasını sağlarlar ve genel olarak uygun organoboran bileşiğinin seçimi eşleşmede kullanılacak olan halojenür bileşiği ile olan uyumuna bağlıdır. Şekil 1.19.' da Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan organoboranlar verilmiştir (Molander, 2003).



Şekil 1.19. Suzuki reaksiyonlarında kullanılan organoboranlar

Suzuki eşleşme reaksiyonlarının diğer paladyum katalizli eşleşme reaksiyonlarına göre en üstün yönü; reaksiyonun hem sulu fazda, hem organik fazda, (DMF, NMP, 1,4-dioksan, toluen, THF, Eter) hem de bifazik (organik ve sulu faz) sistemler içerisinde gerçekleştirilebilmesidir (Casalnuovo, 1990). Ayrıca bifazik sistemler içerisinde; suyun yerine florlu çözücüler, iyonik sıvılar ve süperkritik akışkanların kullanımına da rastlanmaktadır. Florlu çözücüler ilk olarak Stille ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında DMF/ $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_{11}$ (perfluoro(methylcyclohexane)) bifazik sistemi kullanılarak denenmiştir. Florlu çözücülerin kullanımının en büyük dezavantajı bu çözücü sisteminde kullanılacak ligandların çözünürlüklerinin sağlanması amacı ile florlu gruplarla modifiye edilmesi gerekliliğidir. Bu ise oldukça zahmetli ve pahalı bir süreçtir. İyonik sıvılar, erime noktaları genellikle $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında olan organik katyonların tuzlarıdır (Şekil 1.20). İyonik sıvıların kullanımını

gerektiren eşleşme reaksiyonları oldukça pahalıdır ve bu sıvıların inorganik tuzlardan eldesi zordur. Ayrıca, iyonik sıvıların çevresel etkileri halen net olarak bilinmemektedir. Süperkritik akışkanlar; hem sıvı hem de gaz özelliği taşıyan, kritik sıcaklık ve kritik basınçlarının üzerinde sıcaklık ve basınca sahip olan maddelerdir. Bu akışkanlar içerisinde (CO₂, H₂O, NH₃ gibi) genel olarak süperkritik CO₂ kullanılmıştır. Ancak bu çözücü sisteminde de katalizörlerin çözünürlükleri konusunda zorluklarla karşılaşmaktadır (Nowothnick, 2010).



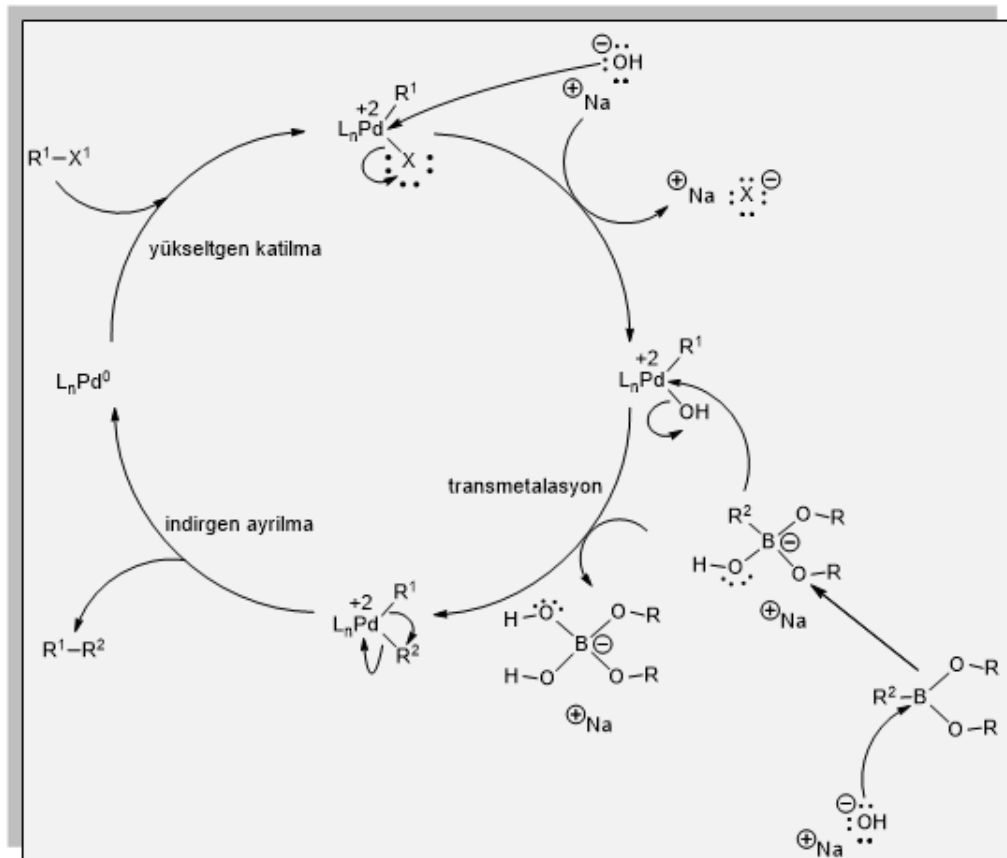
Şekil 1.20. Suzuki eşleşme reaksiyonunda kullanılan iyonik sıvılar

Suzuki eşleşmesinde reaksiyon hızı, genel anlamda halojenür üzerindeki ayrılan grupla ilişkilidir (Ar-I>Ar-Br>Ar-OTf>>Ar-Cl). Bu reaksiyonda aril klorürler, genellikle elektron çekici gruplarla aktive edildikleri zaman yüksek miktarda ürün oluşumuna neden olurlar, bu durum ise hem kolay elde edilebilen hem de diğer aril halojenürlere göre oldukça ucuz olan aril klorürler için arzu edilmeyen bir durumdur (Grushin, 1994). Ancak son birkaç yıldır yapılan çalışmalar incelendiğinde; elektron sağlayıcı gruplarla deaktive edilmiş aril klorürlerin bile, tek dişli, sterik engelli ve elektronca zengin fosfinlerle oluşturulmuş ligandlar vasıtasıyla, yüksek ürün dönüşümleri verdiği görülmektedir. Bu durumun ligandların katalitik eşleşme mekanizması üzerine olan etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Saito, 1997, Grushin, 1994).

1.2.6.1. Suzuki Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması

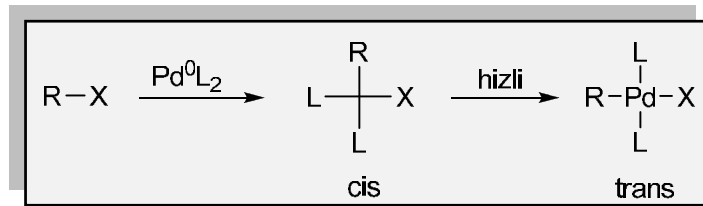
Suzuki eşleşme reaksiyonu üç aşamalı bir mekanizma üzerinden yürümektedir. Bu aşamalar; yükseltgen katılma (1), transmetalasyon (2) ve indirgen ayrılma (3) şeklinde incelenmektedir (Şekil 1.21.). Eşleşme reaksiyonlarında Pd(0) veya Pd(II) bileşikleri kullanılmaktadır. Aşağıda verilen mekanizma Pd(0) bileşiğine

aril halojenürün yükseltgen katılması ile başlamaktadır. Yükseltgen katılmadan evvel ön aktivasyon basamağı olarak bilinen basamakta ilk olarak 14 elektronlu aktif $Pd(0)L_2$ bileşiğinin oluşturulması gereklidir ve bu sebeple paladyum üzerinde iki boş koordinasyon bölgesi olmalıdır. Eğer katalizleme işlemi sırasında kullanılan paladyum metali $Pd(PPh_3)_4$ veya $Pd_2(dba)_3$ komplekslerinde olduğu gibi yüksüz ise, bu koordinasyon boşluğu gözlemci ligand olarak adlandırılan bir veya iki ligandın yapıdan ayrılması ile sağlanır (Larhed, 2002, Brase, 1998, Beletskaya, 2000). Paladyum metali +2 yüklü ise ve $Pd(OAc)_2$ veya $PdCl_2$ gibi tuzu şeklinde kullanılıyorsa ortama trifenilfosfin gibi bir ligandın aşırısı eklenerek indirgeme işlemi gerçekleştirilir (Amatore, 1995). Ligandsız sistemlerde ise, indirgeme işlemi ortamda bulunan olefin (Trost, 1985, Heck, 1969), baz olarak kullanılan amin (McCrindle, 1983) veya çözücü (tetrabutylamoniyumklorür gibi) (Carlström 1992, He, 2008) ile sağlanır.



Şekil 1.21. Suzuki eşleşme reaksiyonunun mekanizması

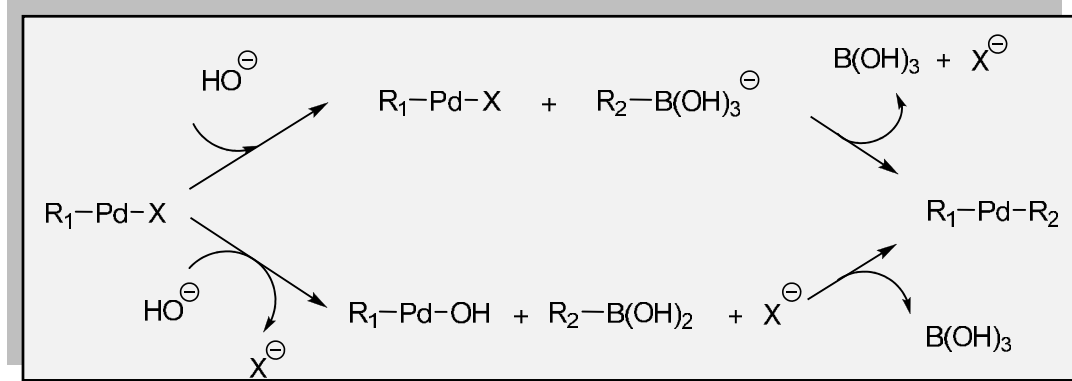
Yükseltgen katılma; aktif Pd(0) bileşiğinin; alkenil, alkinil, allil veya aril halojenürlerin C-X bağına yükseltgenerek katılmasıdır. Bu esnada, Pd(0) bileşiği Pd(+2)' ye yükseltgenerek 4 koordinasyonlu *cis*-organopaladyum kompleksi oluşur ve ardından hızlı bir şekilde kararlı *trans*- formuna dönüşür (Şekil 1.22.). Bu reaksiyon sırasında triflat ve halojenürlerin aktivite sırası $I > OTf > Br >> Cl$ şeklinde değişir ve bu da C-X bağlarının ayrışma enerjilerinin (C-Br 339 kJ/mol ve C-Cl 402 kJ/mol) büyüklüğü ile açıklanabilir (Hedegus, 1994). Reaksiyon hızı, metal üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak nükleofilik karakterinin artmasını sağlayan fosfinler gibi σ -verici elektronca zengin ligandlarla oluşturulmuş komplekslerle arttırılabildiği gibi; halojenürlü bileşikler, elektron çekici gruplar ile aktive edilerek de (CX bağı zayıflatılarak) arttırılabilir. (Beletskaya, 2000, Hedegus, 1999, Suzuki, 1998).



Şekil 1.22. Yükseltgen katılma sırasında *trans* izomerin oluşumu

Transmetalasyon; allil, vinil ve aril gibi bir organik grubun bir metalden diğerine aktarımı aşamasıdır. Transmetalasyonun gerçekleşmesi için kullanılan baş grup metalinin (Bor), koordinasyon bileşiğindeki metalden daha elektropozitif olması gerekir. Ayrıca daha da önemlisi, ortamda bir baz olmadan organobor bileşiği aktif hale gelemez ve böyle bir durumda da transmetalasyona uğrayamaz. Bu yüzden Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan bazın etkisini incelemek gerekir. Literatürler incelendiğinde, baz etkisi kesin olarak bilinmemekle birlikte iki farklı amaca hizmet ettiği düşünülmektedir. Bunlardan ilki; baz varlığında (pH>9) hidroksit iyonu, organobor bileşiğini $[R^2-B(OH)_3]^-$ oluşturmak üzere boronik asite (pKa~9.7) bağlanır ve bu durum aril grubun nükleofilitesinin artmasına neden olur, bu da transmetalasyon basamağının gerçekleşmesini kolaylaştırır (Wallow, 1994, Norrild, 1995). İkincisi; organopaladyum bileşiğinin koordinasyon küresinden halojenin

ayrılması ve yerine hidroksit iyonunun bağlanması sonucu daha aktif $R^1\text{-Pd-OH}$ türünün oluşması durumudur. Özetle, baz varlığında kovalent karakteri yüksek organobor bileşiği transmetalasyon basamağı için gerekli nükleofilitesi yüksek türlere dönüşmektedir. Bahsedilen iki yol Şekil 1.23.' de verilmiştir.



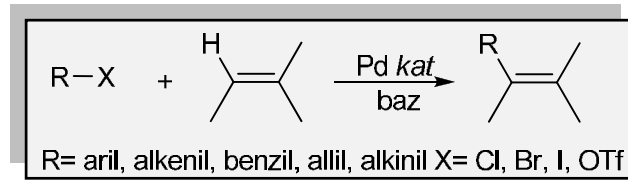
Şekil 1.23. Transmetalasyon basamağına bazın etkisi

İndirgen ayrılma; yükseltgen katılma aşamasının tam tersidir. Bu aşamada iki metal ligand bağı kırılır ve yeni bir ligand-ligand bağı oluşurken metal katalitik döngü öncesindeki formuna indirgenir. Yükseltgen katılma aşamasını zorlaştıran termodinamik etkenler, tam aksine indirgen ayrılma basamağını hızlandırırlar. Bu etkilerin sonucu olarak; birinci sıra geçiş metalleri ikinci sıra metallerine göre, ikinci sıra geçiş metalleri de üçüncü sıra metallerine göre indirgen ayrılma aşamasında daha etkili olmaktadır ve yine yükseltgen katılma aşamasında bahsedilenin aksine elektronca fakir ligandlar ile indirgen ayrılma aşaması daha hızlı gerçekleşir. Aynı şekilde büyük hacimli ligandlarla oluşturulmuş kompleksler sterik engeli daha az olanlara göre daha yavaş reaksiyon verirler.

Suzuki reaksiyonu sırasında yeni karbon-karbon bağları oluşum hızı genel olarak aril-aril>alkil-aril>n-propil-n-propil>etil-etil>metil-metil sırası ile azalır (Miyaura, 1995).

1.2.7. Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu

Heck C-C eşleşme reaksiyonu adıyla bilinen Heck-Mizoroki reaksiyonu; paladyum katalizörü ve bir baz varlığında, aril veya vinil halojenürlerin süstitüe alkenlerle olan ve yeni C-C bağlarının oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonudur (Şekil 1.24.). 1970'lerin başında Tsutomu Mizoroki (Mizoroki, 1971) ve Richard F. Heck (Heck, 1972) tarafından birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilen bu reaksiyon günümüzde; hidrokarbonların, yeni polimerlerin, ilaçların, tarım kimyasallarının ve boyaların eldesi gibi alanlarda çok geniş kullanım alanına sahiptir (Brase, 1998, Beletskaya, 2000).



Şekil 1.24. Heck C-C eşleşme reaksiyonunun gösterimi

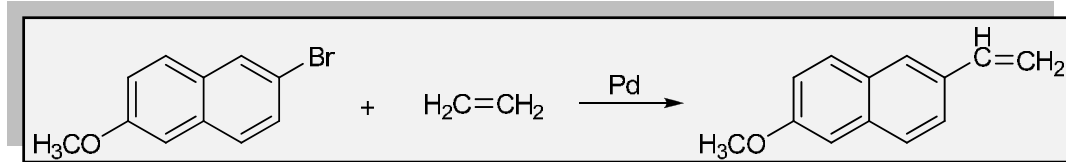
Diğer C-C eşleşme reaksiyonlarının aksine Heck eşleşme reaksiyonu, aril veya vinil halojenürler üzerinde bulunan; amin, hidroksit, karboksi, aldehit, keton, ester, siyano ve nitro gibi reaktif grupların varlığında bile gerçekleşebilmektedir. Bu reaksiyonda kullanılan aril veya vinil halojenürlerin reaktivitesi $\text{Cl} < \text{Br} < \text{OTf} < \text{I}$ sırası ile değişmektedir ve beklenildiği gibi aril halojenür bağlarının ayrışma enerjileri ile uyum içerisindedir. Aril veya vinil florürler ise, bilindiği gibi; var olan çoğu katalizör için reaktivitesi düşük birer substrattırlar. Diğer C-C eşleşme reaksiyonlarında da olduğu gibi, halojenürler arasından aril klorürler hem daha ucuz olmaları hem de bromür ve iyodür türevlerine göre daha kolay elde edilebiliyor olmaları açısından fazlaca tercih edilmektedirler. Ancak C-Cl bağının ayrışma enerjisinin diğer halojenürlere göre göreceli olarak yüksek oluşu, eşleşme reaksiyonlarının ilk basamağı olan yükseltgen katılma aşamasının gerçekleşmesi için güç bir durumdur. Bu yüzden yapılan çalışmalar, aril veya vinil klorürleri daha aktif hale getirebilecek ve daha yüksek substrat/katalizör (S/C) oranına sahip yeni katalizörlerin sentezi yönündedir (Fitton, 1971).

Heck reaksiyonlarında; elementel paladyum, paladyum tuzları (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gibi) ve paladyum(0) kompleksleri ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gibi) kullanıldığı gibi paladyum(II) tuzları (PdCl_2) ile ligandların (PPh_3 gibi) ayrı ayrı reaksiyon ortamına eklenerek reaksiyonun katalizlendiği *in situ* çalışmalara da etkin bir şekilde rastlanmaktadır. Paladyum metali, Heck reaksiyonu için oldukça fazla tercih edilen bir metaldir. Öte yandan, diğer geçiş metalleri arasından nikel de; paladyuma göre 500 kat daha ucuz ve kolay erişilebilir olması açısından, Heck reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Ancak nikel katalizli ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) olefin ve aril halojenür reaksiyonları, şu ana dek sadece birkaç araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Ma, 2006).

Heck reaksiyonlarında kullanılan ligandlara bakıldığında, trifenilfosfin ve BINAP önemli bir yer tutmaktadır. Heck ve Spencer nedenini tam olarak açıklayamamakla birlikte, katalizörün stabilitesini arttırmak amacı ile fosfin ligandlarının gerekliliğini vurgulamışlardır. Ancak fosfin ligandları; pahalıdır, toksik özellik gösterirler ve kolaylıkla oksitlenebilmektedirler. Bu yüzden; endüstride büyük ölçekli çalışmalar için; bu tip ligandlar, çok düşük miktarda katalizör kullanılarak istenilen ürünlere yüksek dönüşümler alınabilecek şekilde dizayn edilmelidirler. Bunun yanı sıra, paladasiklik katalizörlerin (Selvakumar, 2002) ve Pd-karben komplekslerinin de (Herrmann, 1995) kullanımına sıkça rastlanmaktadır.

Heck reaksiyonlarında kullanılan çözücüler genelde; asetonitril, dimetilsülfoksit, N-metilpirolidon veya dimetilasetamid gibi polar aprotik ve σ -dönör özelliğe sahip çözücülerdir. Bunlar gibi genel organik çözücülere alternatif olarak geliştirilen çözücü sistemleri ise; süperkritik çözücüler (Kayaki, 2000), iyonik sıvılar (Gordon, 2001), su (Botella, 2004) ve bifazik sistemlerdir (Williams, 2001). Reaksiyon sıcaklığı (genelde fosfin ligandları ile $<100^\circ\text{C}$) ve süresi ise, genel anlamda organik halojenürün aktivitesine ve kullanılan katalizörün etkinliğine bağlıdır. Bu eşleşme reaksiyonu aynı zamanda, stereoseçici özelliğe sahiptir ve eşleşme sırasında büyük hacimli gruplar çifte bağın trans konumlarına yerleşmeyi tercih ederler. Heck reaksiyonu endüstriyel olarak, naproxen üretiminde ve güneş koruyucularda bulunan oktilmetoksisinnamat bileşiğinin sentezi sırasında kullanılmaktadır. Örneğin; Naproxen üretiminde Heck reaksiyonu, bromonaftalen

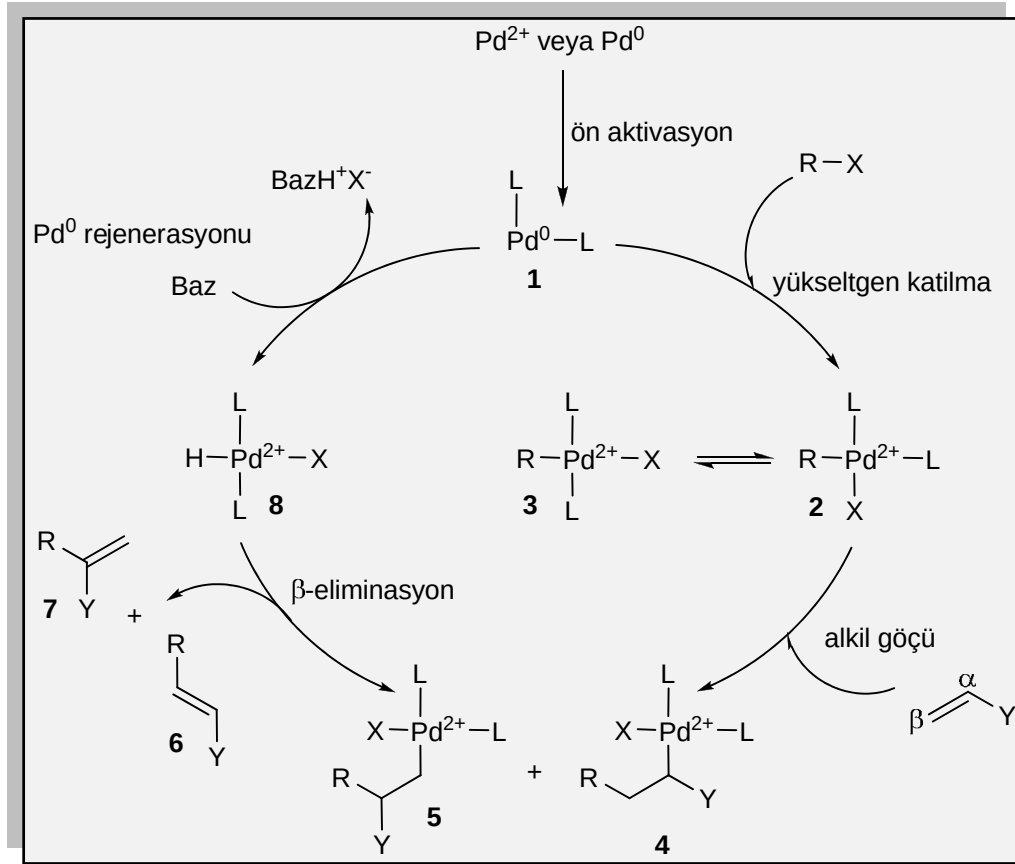
türevi bir bileşik ile etilen grubunun eşleşmesi sırasında kullanılmaktadır (De Vries, 2001) (Şekil 1.25).



Şekil 1.25. Naproksen üretiminde Heck eşleşme reaksiyonu

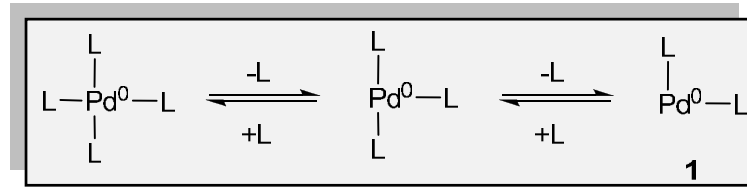
1.2.7.1. Heck Eşleşme Reaksiyonunun Mekanizması

Heck tarafından önerilen ve hala kabul gören Heck reaksiyonu genel mekanizması Şekil 1.26.' da verilmiştir. Buna göre; katalitik döngü bir Pd(II) tuzunun veya Pd(0) kompleksinin katalitik olarak aktif 14 elektronlu bir Pd(0) kompleksine dönüşümü olarak bilinen ön aktivasyon aşaması ile başlar (ön aktivasyon işlemi Suzuki eşleşme reaksiyonu için bahsedildiği gibidir). Ardından bu kararsız Pd(0) kompleksi aril, vinil veya alkenil halojenürlerin yükseltgen katılması ile Pd⁺² ye dönüşür. Daha sonra paladyum, olefinle birlikte bir π kompleksi oluşturur ve *syn* katılma sonucu *visinal* karbonlarından biri σ bağı ile paladyuma bağlanır. Bir sonraki β ayrılma reaksiyonu ile de, paladyum hidrür kompleksi oluşur ve son olarak baz, indirgen ayrılma ile bu kompleksten hidrojen halojenürü koparır ve tekrar Pd(0) oluşur. Heck reaksiyonunun genel mekanizması olarak bahsedilen bu beş farklı basamak aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



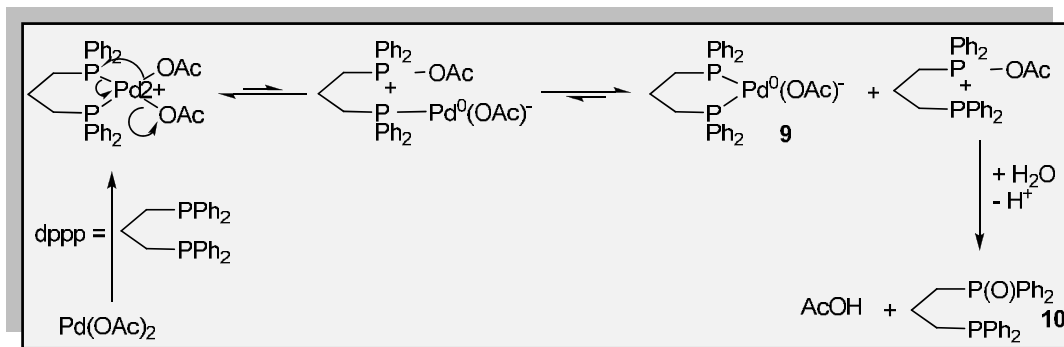
Şekil 1.26. Heck C-C eşleşme reaksiyonunun mekanizması

Ön aktivasyon basamağı; kararsız ve katalitik olarak aktif 14 elektronlu $Pd(0)$ kompleksinin oluşturulmasından ibarettir. Bu amaçla $Pd(0)$ kompleksi, Suzuki eşleşme reaksiyonu mekanizmasında da anlatıldığı gibi daha kararlı ve kolay ulaşılabilir $Pd(II)$ tuzlarından ($Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$), $Pd(II)$ komplekslerinden ($PdCl_2(PPh_3)_2$ gibi) veya daha az kararlı $Pd(0)$ komplekslerinden ($Pd_2(dba)_3$, $Pd(PPh_3)_4$ gibi) elde edilebilirler (Brase, 1998). $Pd(II)$ tuzları kullanıldığında reaksiyon ortamına PPh_3 gibi bir ligand ilavesi ile aktif $Pd(0)$ kompleksi oluşturulabilir (Ozawa, 1992, Mandai, 1993). Ligandsız çalışmalarda ise, aminler (McCrindle, 1983) ya da daha genel olarak olefinler (Trost, 1985) veya çözücüler (Carlström, 1992) bu indirgeme görevini üstlenirler. Bu aşamada, 14 elektronlu $Pd(0)$ kompleksi ile 4 koordinasyonlu 18 elektronlu $Pd(0)$ kompleksinin dengede olduğu varsayılmaktadır (Fauvarque, 1981, Negishi, 1986) (Şekil 1.27).



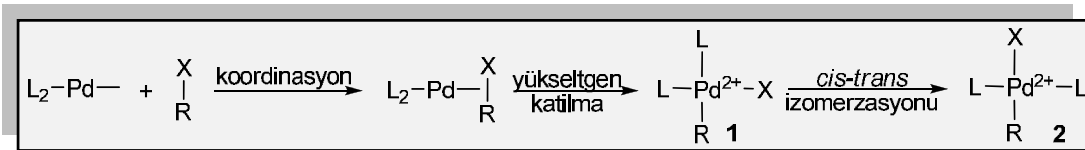
Şekil 1.27. Ön aktivasyon basamağında Pd(0) türlerinin dengesi

Jutand ve arkadaşları bu indirgeme prosesi için, Pd(OAc)₂'ın iki dişli bir fosfin ligandı (dppp) ile reaktif anyonik Pd(0) kompleksini **9** ve dppp' nin okside formunu **10** oluşturduğunu belirlemişlerdir. Bu araştırmayı; n-Bu₄NBF₄ içeren DMF çözücüsü ortamında 2/1 oranında dppp/Pd ve trietilamin kullanarak iyodobenzen ile yapmışlardır. Jutand ve arkadaşlarının bu indirgeme işlemi için önerdikleri mekanizma Şekil 1.28' de verilmiştir (Amatore, 2001).



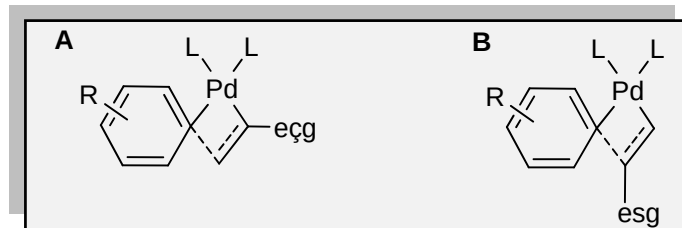
Şekil 1.28. Jutand tarafından önerilen Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenme mekanizması

Yükseltgen katılma; Heck reaksiyonunun hız belirleyen basamağı olduğu için oldukça önemlidir. Bu basamakta; tetrahedral Pd(0) kompleksi, R-X bağına yükseltgenerek katılır ve kare düzlem yapıda *cis*-RPd(II)XL₂ **2** kompleksi oluşur. Ardından bu kompleks, (L, tek dişli bir ligand ise) termodinamik olarak daha kararlı *trans* izomerine **3** dönüşür (eğer ligand; iki veya daha çok dişli ise, izomerizasyon görülmez) (Stille, 1977, Negishi, 1982, Amatore, 1990) (Şekil 1.29.). Güçlü R-X bağlarından dolayı bu basamak Heck reaksiyonu için hız belirleyici basamaktır. Bu nedenledir ki, daha aktif Pd(0) kompleksini oluşturmak amacıyla ortama tek, iki veya daha çok dişli ligandlar ilave edilir ve dolayısıyla bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin düşürülmesi sağlanır (Jeffery, 1996).



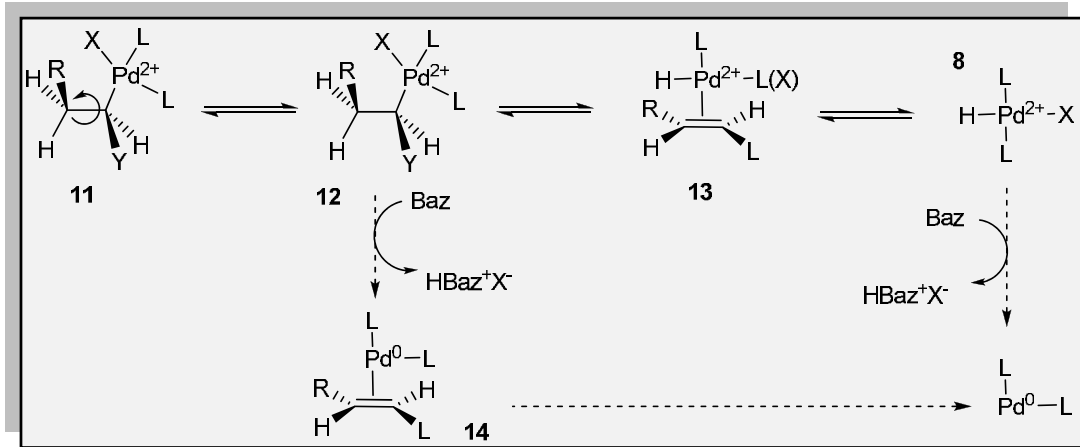
Şekil 1.29. Yükseltgen katılma ve *cis-trans* izomerizasyonu

Alkil göçü; Heck reaksiyonunda stereoseçiciliğin, bölgesel seçiciliğin ve aynı zamanda substrat seçiciliğinin gerçekleştiği basamaktır (Heck, 1982, Cabri, 1985, Thom, 1978, Samsel, 1984). Burada nötral veya anyonik bir ligand olarak düşünülen olefin, Pd(II)' ye koordine olur. Böylece bir π -kompleksi oluşur ve bununla birlikte *syn* katılma gerçekleşir (Şekil 1.26. ve Şekil 1.30.). Bu katılma ile α karbonuna saldırı sonucu **5**, β karbonuna saldırı sonucu da **4** oluşur ve bu iki ara ürün arasında hem olefin hem de çözücü tarafından etkilenen elektronik ve sterik bir denge söz konusudur.



Şekil 1.30. Alkil göçü sırasında bağlanmaya olefin üzerindeki elektron çekici ve elektron sağlayan grupların etkisi (A: elektron çekici grup (Heck, 1982) B: elektron sağlayan grup (Cabri, 1985))

β-Eliminasyon basamağında; alkil paladyum bileşiği **11**, stereoseçici ayrılma yoluyla serbest olefini elde etmek için kendi içinde dönerek **12** bileşiğini oluşturur (Şekil 1.31.). *β*-hidrit ayrılma basamağı termodinamik olarak *trans*- izomer lehinedir ve geri dönüşümlüdür (Heck, 1982, Brase,1998). Ayrıca *β*-hidrit kompleksinden **13**, olefinin ayrışması yavaştır ve çifte bağın metale tekrar koordine olması gerçekleşebilir (Spencer, 1982, Larock, 1989).



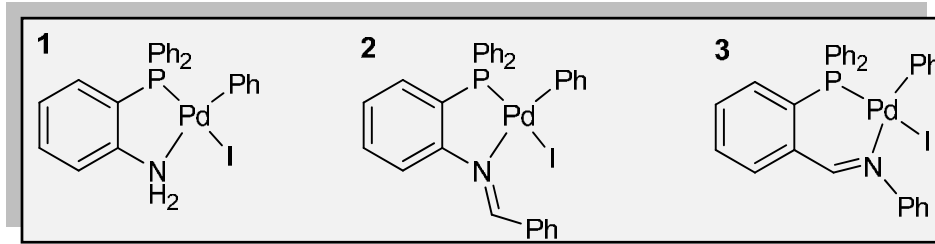
Şekil 1.31. Baz kontrollü eliminasyon mekanizması

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

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürler incelenerek, fosfor ve azot donor atomları içeren iminofosfin yapısında ligandlarla oluşturulmuş metal komplekslerine ve eşleşme reaksiyonlarındaki uygulamalarına ait çalışmalar arasından seçilmiş olanları aşağıda özetlenmiştir.

Reddy ve arkadaşları 2000 yılında yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.1.' de yapıları verilen Pd(II) komplekslerini, P ve N karışık donorlu ligandlarla sentezlemişler, 2 ve 3 no' lu kompleks bileşiklerin yapılarını da X-Ray analizi ile aydınlatarak kare düzlem yapıda olduklarını belirlemişlerdir.



Şekil 2.1. Reddy ve grubunun sentezlediği PN yapısındaki paladyum(II) kompleksleri

Sentezledikleri bu kompleks bileşikleri, farklı Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini belirlemek amacıyla, ilk olarak; olefin olarak metil akrilat ve stireni, aril halojenür olarak da fenil iyodürü seçerek test etmişlerdir. En yüksek katalitik etkinliğin; 1-metil-2-pirolidon çözücüsü içerisinde, Et₃N bazı varlığında, 110-130 °C sıcaklık aralığında elde edildiği belirlenmiştir. Çizelge 2.1.' de verilen dönüşüm yüzdelerine bakıldığında, fenil iyodür ve metil akrilat arasında gerçekleştirilen reaksiyonda, 2 numaralı katalizörün 1 ve 3 numaralı katalizöre göre daha düşük etkinlik gösterdiği belirtilmiştir. Bu düşük katalitik etkinliğin, 2 no' lu katalizörün sterik düzenlenmesinden kaynaklandığı belirtilmektedir. En uygun reaksiyon şartları belirlendikten sonra, bahsedilen kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri; aril halojenür olarak; 4-bromoasetofenon, 4-bromonitrobenzen ve bromobenzen seçilerek incelenmiştir. 2 No' lu katalizör varlığında; 4-bromoasetofenon (bromobenzene göre C-Br bağı daha aktif) ile metil

akrilat arasında gerçekleştirilen reaksiyonda, 10^5 gibi oldukça yüksek bir TON değeri elde ettikleri bildirilmiştir. Ayrıca katalizör etkinliklerinin karşılaştırılması amacıyla; **1** ve **2** nolu metal kompleksleri yerine, bu kompleksleri oluşturan **L1** ve **L2** ligandları ve $\text{Pd}(\text{dba})_2$ varlığında *in situ* olarak 3 farklı çalışma yapılmış (Çizelge 2.1. Sıra 18, 19 ve 20) ve reaksiyon sırasında katalizörlerin bozunarak paladyum siyahı oluşturduğu ve bu nedenle de düşük dönüşümler elde edildiği belirtilmiştir (Reddy, 2000).

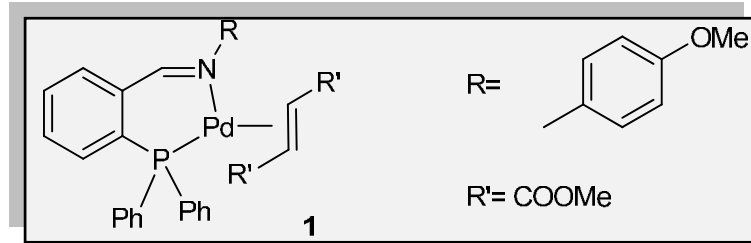
Çizelge 2.1. Reddy ve grubunun yapmış oldukları Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

	ArX (mmol)	Alken	Katalizör	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün (%) (TON)
1	PhI (10)	MA (15)	1 (3.5×10^{-5})	21	120	100 (285700)
2	PhI (50)	MA (75)	1 (3.5×10^{-5})	137	120	55 (785700)
3	PhI (10)	stiren (15)	1 (3.5×10^{-5})	22	120	36 (102800)
4	PhI (10)	MA (15)	2 (3.5×10^{-5})	22	120	53 (151400)
5	PhI (50)	stiren (75)	2 (3.5×10^{-4})	48	130	80 (114800)
6	PhI (10)	MA (15)	3 (3.5×10^{-5})	22	130	100 (285700)
7	PhI (10)	MA (15)	3 (3.5×10^{-5})	22	110	100 (285700)
8	PhI (50)	MA (75)	3 (3.5×10^{-5})	168	130	80 (1142800)
9	bap (10)	MA (15)	2 (3.5×10^{-4})	94	140	43 (12285)
10	bap (10)	MA (15)	2 (3.5×10^{-4})	94	140	100 (285700)
11	bap (10)	stiren (15)	2 (3.5×10^{-4})	97	140	100 (285700)
12	bap (10)	MA (15)	1 (3.5×10^{-4})	70	130	100 (285700)
13	bap (10)	stiren (15)	1 (3.5×10^{-4})	95	130	40 (11428)
14	bap (10)	MA (15)	3 (3.5×10^{-4})	70	120	50 (14285)
15	bap (10)	MA (15)	2 (3.5×10^{-5})	70	140	35 (100000)
16	bnb (10)	stiren (15)	2 (3.5×10^{-3})	60	130	26 (744)
17	PhBr (10)	MA(15)	2 (3.5×10^{-3})	72	140	10 (571)
18	PhI (50)	MA (75)	$\text{Pd}(\text{dba})_2 + \mathbf{L2}$ (3.5×10^{-2})	21	130	57 (814)
19	PhI (10)	stiren (15)	$\text{Pd}(\text{dba})_2 + \mathbf{L2}$ (3.5×10^{-2})	91	130	65 (185)
20	bap (10)	stiren (15)	$\text{Pd}(\text{dba})_2 + \mathbf{L1}$ (1.0×10^{-1})	147	130	43 (43)

*Reaksiyon koşulları: Baz: Et_3N , Çözücü: 1-metil-2-pirolidon, bap: 4-bromoasetofenon, bnb: 4-bromonitrobenzen, MA: metil akrilat.

Scrivanti ve arkadaşları 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, bir iminofosfin-Pd(0) kompleksi (Şekil 2.2.) sentezlediklerini ve bu kompleksin Suzuki

eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliğini incelediklerini belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, Çizelge 2.2.' de verilmektedir.



Şekil 2.2. Scrivanti ve grubunun sentezlediği iminofosfin-Pd(0) kompleksleri

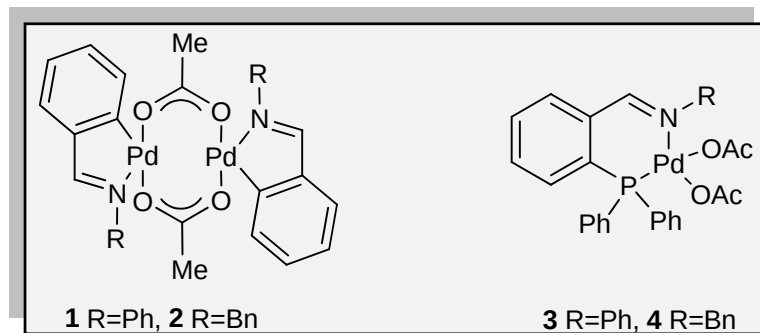
1 Katalizörü varlığında; 4-bromoasetofenon ile fenilboronik asit arasında gerçekleşen reaksiyonda, tam bir kimyasal seçicilikle tek ürün oluştuğunu ve bu ürününde beklenildiği gibi 1-bifenil-4-il-etanon olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca 110 °C' de, 4-bromoasetofenon/katalizör molar oranı 200000/1 iken 2 saat gibi kısa bir sürede %82' lik bir dönüşüm aldıklarını belirterek, aril bromür üzerinde elektron çekici bir grup bulunmasının reaksiyon oranının artmasına neden olduğunu vurgulamışlardır (Scrivanti, 2004).

Çizelge 2.2. Scrivanti ve grubunun çalıştıkları Suzuki eşleşme reaksiyonları*

	Aril bromür	Boronik asit	1 (mmol)	[ArX]/[1]	Süre (saat)	Ürün (%)
1	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Cl	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	8x10 ⁻⁴	5000	24	6
2	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Cl	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻²	200	26	17
3	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	4-ClC ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	60
4	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	4-ClC ₆ H ₅ B(OH) ₂	1x10 ⁻⁴	40000	4	100
5	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	99
6	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻⁵	200000	2	82
7	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	100
8	4-CF ₃ C ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻⁵	200000	2	95
9	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	100
10	C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻⁵	200000	2	80
11	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	100
12	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻⁵	200000	2	76
13	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	100
14	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	2x10 ⁻⁵	200000	2	68
15	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	C ₆ H ₅ B(OH) ₂	5x10 ⁻⁵	80000	2	48

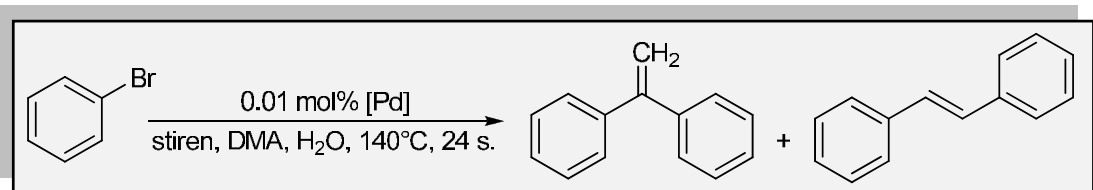
*Reaksiyon koşulları: çözücü: Toluene(12 mL), ArX: 4.0 mmol, Baz:K₂CO₃ Baz/[ArX]: 2.0, Boronik asit: 6 mmol Boronik asit/[ArX]: 1.5, T: 110 °C.

Schultz ve arkadaşları 2004 yılında yapmış oldukları bir çalışmada; fosfinli ve fosfinsiz olmak üzere farklı yapılarda paladyum kompleksleri sentezlemişlerdir. Şekil 2.3.' de verilen bu paladyum komplekslerinden ilk ikisi; asetat köprülÜ, dimerik yapıda ve kare düzlem geometride paladasiklik bileşikler iken, diğerleri iminofosfin ligandları ile oluşturulmuş komplekslerdir. X-Ray analizleri ile şelat yapıdaki bu iminofosfin ligandlarının, P ve N dÖnÖr atomları üzerinden Pd(II) merkezine koordine olduklarını belirtmişlerdir.



Şekil 2.3. Schultz ve grubunun sentezledikleri paladyum kompleksleri

Yapılarını aydınlattıkları bu paladyum komplekslerinin katalitik etkinliklerini, bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonunda incelemişlerdir (Şekil 2.4.). Ayrıca katalizörlerin performansları üzerine suyun etkisini araştırmışlardır.



Şekil 2.4. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu

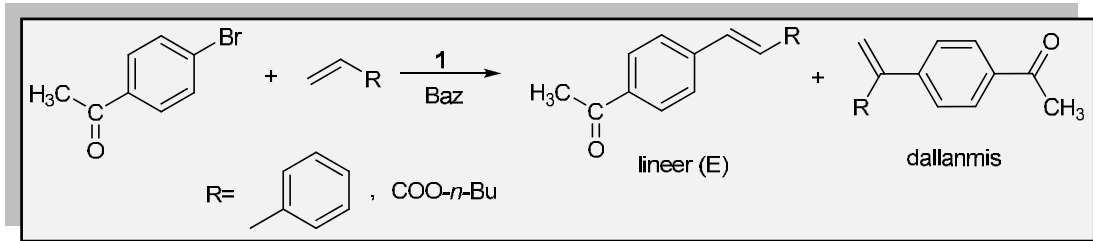
Bu çalışmalar neticesinde; susuz koşullarda, **1** ve **2** no' lu paladasiklik komplekslerin **3** ve **4** no' lu iminofosfin-Pd(II) kompleksleri ile benzer aktivite gösterdiklerini, ancak sulu ortamda; **3** ve **4** no' lu komplekslerin aktivitelerinin azaldığını belirtmişlerdir. Uygulama sonuçları Çizelge 2.3.' de verilmiştir (Schultz, 2004).

Çizelge 2.3. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları

Katalizör	H ₂ O (mol.L ⁻¹)	Dönüşüm (%)	Ürün	
			1,1-difeniletan	<i>trans</i> -stilben
1	-	97	7	90
1	2.5	97	8	89
2	-	97	8	90
2	2.5	99	7	90
3	-	89	6	74
3	2.5	26	1	17
4	-	97	7	88
4	2.5	84	6	75

Scrivanti ve arkadaşları 2005 yılında yayınladıkları bir çalışmada; Şekil 2.2.'de verilen iminofosfin-Pd(0) komplekslerinin katalitik etkinliğini, aril bromürler ile stiren ve butil akrilat gibi olefinlerle Heck eşleşme reaksiyonlarında incelemiştir.

1 Katalizörünün katalitik etkinliğini belirlemek amacıyla, model reaksiyon olarak; 4-bromoasetofenon ile stiren arasındaki eşleşme reaksiyonu seçmişler ve optimum reaksiyon şartlarını belirlemişlerdir (Çizelge 2.4.).



Şekil 2.5. Model Heck reaksiyonu

Scrivanti ve arkadaşları, elde ettikleri bu test reaksiyonu sonuçlarına göre; dimetilasetamit ve N-metilpirolidon gibi polar çözücüler kullanıldığında yüksek sıcaklıklar gerektiğini (Örneğin; 140 °C' de; katalizör, 4-bromoasetofenon ve stiren arasındaki reaksiyonda oldukça yüksek dönüşüme ve 2 saatlik bir sürede 200000' in üzerinde TON değerine sahiptir) belirtmişlerdir. Ayrıca 4-bromoasetofenon ve butil akrilat arasındaki tepkimede, **1** katalizörünün reaksiyonu ürün karışımı yerine (lineer

ve dallanmış) yalnızca lineer ürünü verecek şekilde katalizlediğini ve bu durumun da kullanılan baza göre değişmediğini belirtmişlerdir (Şekil 2.5.).

Çizelge 2.4. 4-bromoasetofenon ile stiren ve butil akrilat arasındaki Heck reaksiyonu sonuçları*

	Çözücü	Alken	Baz	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün (%)	TON
1	NMP	stiren	NaOAc	1	130	16.1	3200
2	NMP	stiren	NaOAc	1	140	73.7	14700
3	NMP	butil akrilat	NaOAc	1	140	63.1	12600
4	NMP	butil akrilat	K ₂ CO ₃	1	140	50.4	10000
5	NMP	butil akrilat	Na ₂ CO ₃	1	140	10.3	2000
6	NMP	butil akrilat	<i>n</i> -Bu ₃ N	1	140	48.7	9700
7	DMA	stiren	NaOAc	1	140	43.1	8600
8	DMA	stiren	NaOAc	2	140	98.8	19700
9	DMA	butil akrilat	NaOAc	1	140	40.2	8000
10	DMA	butil akrilat	NaOAc	2	140	82.4	16500
11	DMA	butil akrilat	NaOAc	3	140	99.8	19900
12	<i>o</i> -ksilen	butil akrilat	NaOAc	1	140	1.8	360

*Reaksiyon koşulları: 4-Bromoasetofenon: 5.0 mmol, Olefin: 7.0 mmol, Katalizör: 2.5×10^{-4} mmol, [ArBr]/[1]: 20000, Çözücü: 5 mL, Baz: 5.5 mmol.

Uygun reaksiyon koşulları belirlendikten sonra; **1** katalizörünün, stiren veya butil akrilatın farklı aril bromürlerle olan reaksiyonlarındaki, katalitik etkinliğini incelenmiş ve beklenildiği gibi aril bromür üzerinde elektron çekici gruplar bulunmadığında reaksiyon dönüşümünün azalmakta olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 2.5. Aril bromür türevlerinin **1** katalizörü varlığında Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

	ArBr	Alken	Süre (saat)	Ürün (%)	TON
1	C ₆ H ₅ Br	stiren	3	97.7	9700
2	C ₆ H ₅ Br	butil akrilat	5	49.4	4900
3	C ₆ H ₅ Br	butil akrilat	24	81.6	8200
4	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	stiren	24	93.9	9400
5	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	butil akrilat	24	72.3	7200
6	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	stiren	24	75.5	7500
7	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	butil akrilat	24	84.7	8500
8	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	stiren	24	2.3	230
9	2-Br-1,3,5-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	butil akrilat	24	1.5	150

*Reaksiyon koşulları: ArBr: 5.0 mmol, Olefin: 7.0 mmol, Katalizör: 5×10^{-4} mmol, [ArBr]/[1]: 10000, NMP: 5 mL, NaOAc: 5.5 mmol, T: 140 °C.

Ancak buna rağmen, bromobenzen ve stiren arasındaki tepkimede (Çizelge 2.5. sıra 1) 3 saatlik bir sürede 10000 gibi yüksek bir TON değeri elde etmişlerdir. *Metil-* veya *metoksi-* gibi elektron verici gruplar aril bromürler üzerinde bulunduğu ise yine beklenildiği gibi ılımlı dönüşümler elde edildiği ve bu sonuçlara ek olarak sadece C-Br bağının güçlü bir şekilde deaktive edildiği ve sterik engelli 2-bromo-1,3,5-trimetilbenzen bileşiği kullanıldığında son derece düşük dönüşüm elde edildiği bildirilmiştir (Çizelge 2.5.).

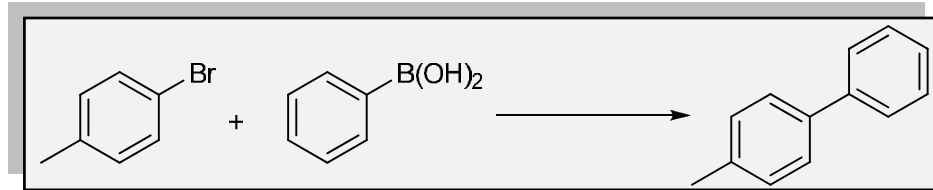
Best ve arkadaşları 2007 yılında yayınladıkları bir çalışmada Çizelge 2.6.' da verilen bir seri iminofosfin ligandının Rh(I) iyodokarbonil komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu rodyum komplekslerinin karakterizasyonunu ise X-Ray analizi ile yapmışlardır. Ayrıca farklı sterik ve elektronik özelliklere sahip bu kompleks bileşiklere metil iyodürün yükseltgen katılma kinetiğini incelemişlerdir (Best, 2007).

Çizelge 2.6. Best ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları iminofosfin ligandları

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
a	H	H	H	H	H
b	CH ₃	CH ₃	H	H	H
c	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H	H	H
d	C ₂ H ₅	H	H	H	H
e	OCH ₃	H	H	H	H
f	H	H	H	H	OCH ₃
g	H	H	CF ₃	CF ₃	H

Nobre ve arkadaşları 2009 yılında yapmış oldukları bir çalışmada sentezledikleri iminofosfin-Pd komplekslerini Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda katalitik olarak incelemişlerdir. İlk olarak; optimum reaksiyon şartlarını belirlemek amacıyla katalizörler; farklı çözücüler (1,4-dioksan, dimetilasetamid, dimetilformamit, etanol, asetonitril, toluen) ve farklı bazlar (Cs₂CO₃, CSF, K₂CO₃, K₃PO₄, NaOAc, KOH) kullanılarak değişik sıcaklıklar da (25, 50 ve 130 °C) test edilmişlerdir. Optimum reaksiyon şartları belirlendikten sonra, bu iminofosfin-Pd kompleksinin katalitik etkinliğini; baz olarak seçilen KOH ve en uygun çözücü olarak seçilen 1,4-dioksan çözücüsü varlığında, 4-bromotoluen ile

fenilboronik asit arasındaki reaksiyonda incelemiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde oda sıcaklığında 2 saat gibi kısa bir süre de %100 gibi bir dönüşüm elde etmişlerdir. Şekil 2.6.' da bu eşleşme reaksiyonu verilmiştir (Nobre, 2009).



Şekil 2.6. 4-bromotoluen ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu

Mahamo ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada; Çizelge 2.7.' de yapıları verilen bir seri iminofosfin yapısında ligandları sentezleyerek, bu ligandların paladyum diklorit ve klorometil komplekslerini elde etmişlerdir.

Çizelge 2.7. İminofosfin paladyum diklorit ve klorometil komplekslerinin sentezi

R	Bileşik	Bileşik	Bileşik
Fenil	2a	1a	3a
4-tollil	2b	1b	3b
3-piridil	2c	1c	3c
2-tiyonil	2d	1d	3d
2-furil	2e	1e	3e

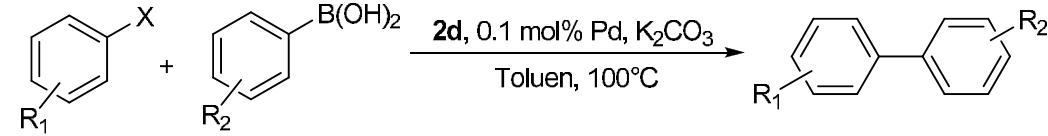
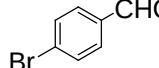
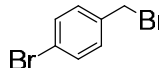
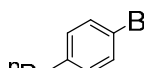
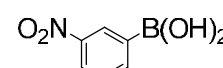
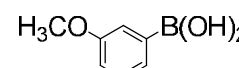
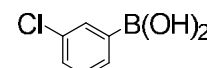
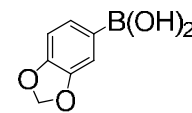
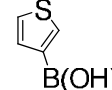
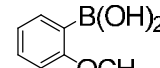
Sentezledikleri bu kompleks bileşiklerin Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitesini belirlemek amacıyla; ilk olarak, test reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Bunun için, model reaksiyon olarak seçtikleri bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki reaksiyonu; farklı sıcaklıklarda, farklı bazlarla, farklı çözücüler içerisinde ve farklı katalizör oranlarında test etmişlerdir. Yaptıkları bu deneme reaksiyonları sonucunda, en uygun bazın K₂CO₃, çözücünün toluen, sıcaklığın 100 °C ve katalizör oranında %1.0 olduğunu belirlemişlerdir. En

uygun reaksiyon koşulları belirlendikten sonra **2d** katalizörünü, arilbromür ve fenilboronik asit türevlerinin kullanıldığı farklı reaksiyonlarda da denemişlerdir. Bu sonuçlar Çizelge 2.8.' de verilmiştir.

Dönüşümler ve ürün yüzdeleri incelendiğinde, aril bromür üzerinde elektron çekici veya elektron sağlayan grupların bulunmasının katalizörün aktivitesi üzerine önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür. En iyi sonuçlar; 2-bromobenzonitril (Çizelge 2.8. sıra 6) ve 4-bromobenzaldehit (Çizelge 2.8. sıra 4) gibi elektron verici gruplarla türevlendirilmiş aril bromürler için elde edilmiştir. Her iki substrat için de, 50 dk. gibi kısa bir sürede %100 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca **2d** kompleksinin etkinliği, fenil boronik asit üzerinde elektron çekici ve elektron sağlayan grupların bulunmasıyla da sınırlanmamaktadır. Örneğin; 3-kloro ve 3- metoksi sübtitüe fenil boronik asitler kullanıldığında bile oldukça iyi dönüşümler alınmıştır. 2-metoksiboronik asit kullanıldığında ise ılımlı sonuçlarla karşılaşmıştır, bunun nedeni olarak; metoksi grubunun -B(OH)₂ grubuna yakın olmasından kaynaklı sterik etki olarak belirtilmektedir. 3,4-(metilendioksi)fenil boronik asit ve 3-tiyofen boronik asit kullanıldığında; 24 saat gibi uzun bir süre de bile sırasıyla %15 ve %6 gibi oldukça düşük dönüşümler elde edilmiştir. Bu düşük dönüşümlerin nedeni ise, reaksiyon mekanizmasında öngörülen aktif katalitik türün substratlarda bulunan dönor kısımlar tarafından zehirlenmesi olarak belirtilmektedir.

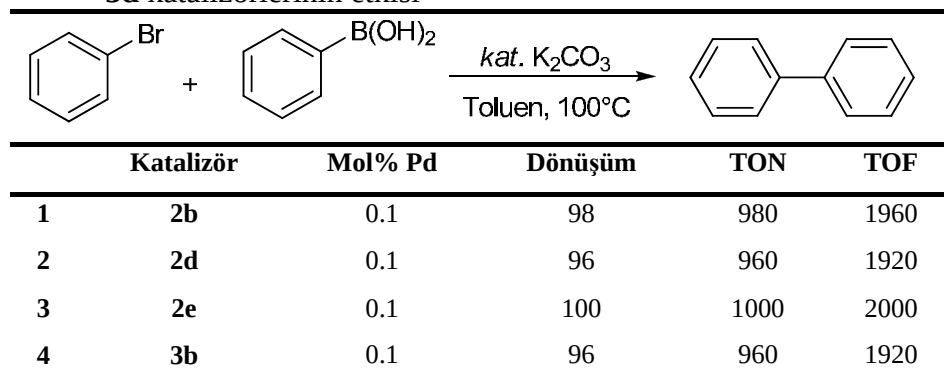
Bu çalışmalara ek olarak; Mahamo ve grubu sentezlemiş oldukları **2b**, **2d**, **2e** ve **3d** katalizörlerini, hem ligandları hem de paladyum öncüllerini karşılaştırmak amacı ile, belirlenen optimum koşullarda katalitik olarak incelemişlerdir. Çizelge 2.9.' da verilen bu sonuçlara göre; **2d** ve **3d** katalizörleri kıyaslandığında, klorometil kompleksinin diklorit kompleksine göre daha aktif olduğu belirtilmiştir. Ayrıca **2b**, **2d** ve **2e** kompleksleri kıyaslandığında ise, metalin ikinci koordinasyon küresinde dönor atoma sahip ligandların bulunmasından kaynaklı olarak -*furil* sübtitüente sahip **2e** kompleksinin en etkili katalizör olduğu belirtilmiştir (Mahamo, 2012).

Çizelge 2.8. **2d** katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

						
	Ar-X	Ar'-B(OH) ₂	Mol% Pd	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	Ürün (%)
1			0.1	3	66	54
2			0.1	24	27	16
3			0.1	3	97	90
4			0.1	50 dk.	100	95
5			0.1	24	80	73
6			0.1	50 dk.	100	96
7			0.1	2	100	93
8			0.1	24	19	ND
9			0.1	2	92	87
10			0.1	1.5	100	96
11			0.1	24	15	ND
12			0.1	24	6	ND
13			0.1	24	63	51

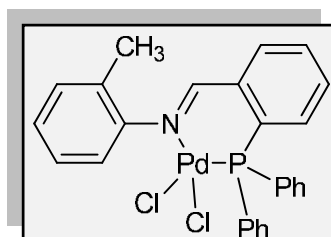
*Reaksiyon koşulları: Çözücü (15 mL), ArX (5 mmol), Fenilboronik asit (7.5 mmol), Baz (10 mmol), ND: ürün izole edilememiştir

Çizelge 2.9. Bromobenzen ve fenil boronik asit arasındaki reaksiyona **2b**, **2d**, **2e** ve **3d** katalizörlerinin etkisi*



*Reaksiyon koşulları: Çözücü (10 mL), ArX (5 mmol), Fenilboronik asit 7.5 mmol), Baz (10 mmol), 0.1mol% Pd. Süre: 30 dk.

Motswainyana ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada; N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin ve diklorido(siklookta-1,5-dien)paladyum (II) bileşiklerinin reaksiyonu ile Şekil 2.7.' de yapısı verilen diklorido{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}-paladyum(II) kompleks bileşiğini sentezleyerek kristal yapısını aydınlatmışlardır. Ayrıca bu ligandın yarılabil özelliğe olduğunu vurgulamışlar ve bunu şu şekilde açıklamışlardır. Ligandın yapısında bulunan yumuşak fosfor atomu yumuşak metallerle güçlü bir şekilde koordine olurken sert azot atomu daha zayıf bağlanmaktadır ve bu durum kolayca tersine dönebilir, bunun sonucu olarak ligand yarılabil özellik gösterir (Motswainyana, 2013).



Şekil 2.7. Diklorido{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}-paladyum (II) bileşiği

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

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

3.1.1. Çözücüler

Dietileter, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup sodyum ve benzofenon varlığında destile edildikten sonra metal komplekslerinin kristallendirilmesi aşamasında kullanılmıştır.

Diklorometan, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup fosfor penta oksit varlığında destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Toluen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup sodyum ve benzofenon varlığında destile edildikten sonra ultrasonik banyoda degaze edilerek ligandların sentezi ve ayrıca Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzan, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup sodyum varlığında destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin saflaştırılma aşamasında kullanılmıştır.

Dimetilformamit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Dimetilsülfoksit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) sentezi sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

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

Etanol, Tekkim'den temin edilen bu kimyasal herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) sentezi sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Dötero-kloroform, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ligandların NMR ölçümleri sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Dötero-dimetilsülfoksit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan metal komplekslerinin NMR ölçümleri sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Sentezler Ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

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

Sodyum bikarbonat, Merck'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ligandların saflaştırılması aşamasında organik fazın asitliğini gidermek amacı ile sulu çözeltisi şeklinde kullanılmıştır.

Sodyum klorür, Merck'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ligandların saflaştırılması aşamasında faz ayrımını kolaylaştırmak için doygun sulu çözeltisi şeklinde kullanılmıştır.

Difenilfosfin, ABCR'den temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi sırasında kullanılmıştır.

2-bromobenzaldehit, Merck'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi sırasında kullanılmıştır.

Trietilamin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup 4A moleküler elek ile kurutulup ultrasonik banyoda degaze edilerek 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi ile Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0), trifenilfosfin ve paladyum(II) klorürün reaksiyonu ile sentezi gerçekleştirilen bu kimyasal, 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin sentezi sırasında katalizör olarak kullanılmıştır.

Trifenilfosfin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) bileşiğinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Paladyum(II) klorür, Merck'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) ve diklorosiklooktadien paladyum(II) bileşiklerinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Hidrazin monohidrat, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, tetrakis(trifenilfosfin) paladyum(0) bileşiğinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Hidroklorik asit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan diklorosiklooktadien paladyum(II) bileşiğinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

1,5-siklooktadien, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, diklorosiklooktadien paladyum(II) bileşiğinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

2-triflorometilanilin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, **L1** kodlu ligandın sentezi sırasında kullanılmıştır.

3-triflorometilanilin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, **L2** kodlu ligandın sentezi sırasında kullanılmıştır.

2-metilanilin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, **L3** kodlu ligandın sentezi sırasında kullanılmıştır.

3-metilanilin, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, **L4** kodlu ligandın sentezi sırasında kullanılmıştır.

Formik asit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, ligandların sentezi sırasında asidik ortam sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Sodyum asetat, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında bazik ortam sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Potasyum karbonat, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında bazik ortam sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Bromobenzen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-bromobenzaldehit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-bromobenzaldehit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-bromobenzaldehit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-bromoasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-bromoasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-bromoasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-bromotoluen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

1-bromo-3-klorobenzen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-bromo-6-metoksinaftalen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

1-bromonaftalin, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Klorobenzen, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-klorobenzaldehit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-klorobenzaldehit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-klorobenzaldehit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-kloroasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-kloroasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-kloroasetofenon, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-metilstiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-metilstiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-klorostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-klorostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-klorostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-bromostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-bromostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-bromostiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-metoksistiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

3-metoksistiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-metoksistiren, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Metilakrilat, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Etilakrilat, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Butilakrilat, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Heck eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Fenilboronik asit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

2-metoksi-1-naftelenboronik asit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

4-bifenilboronik asit, Alfa Aesar'dan temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, Suzuki eşleşme reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Sodyum, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan; toluen, dietil eter ve hekzan gibi çözücülerin saflaştırılması sırasında kullanılmıştır.

Benzofenon, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, toluen ve dietil eter gibi çözücülerin saflaştırılması sırasında kullanılmıştır.

Fosfor pentaoksit, Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan, diklorometanın saflaştırılması sırasında kullanılmıştır.

Moleküler elek (Type 4A), Aldrich'ten temin edilen bu kimyasal 300 °C' de 4 saat süreyle aktive edildikten sonra trietilaminin saflaştırılması ve destillenen çözücülerin saklanması aşamasında kullanılmıştır.

Argon, Linde firmasından yüksek saflıkta (%99,99) temin edilmiş olup inert gaz atmosferi yaratmak amacı ile kullanılmıştır.

Helyum, Linde firmasından yüksek saflıkta (%99,99) temin edilmiş olup gaz kromatografisi cihazında yürütücü faz olarak kullanılmıştır.

Kuru hava, Linde firmasından yüksek saflıkta (%99,99) temin edilmiş olup gaz kromatografisi cihazında kullanılmıştır.

Hidrojen, Linde firmasından yüksek saflıkta (%99,99) temin edilmiş olup gaz kromatografisi cihazında kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Genel Laboratuvar Ekipmanları

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

Döner buharlaştırıcı, düşük basınçta çözücülerin uzaklaştırılması amacı ile kullanılmıştır.

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

Schlenk sistemi, hava ve nemden etkilenen bileşiklerin kullanımı ve sentezler sırasında inert gaz atmosferi sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo, çözücüler içerisinde çözünmüş halde bulunabilecek gazların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

3.1.4. Spektroskopik Ve Kromatografik Cihazlar

Perkin Elmer Spectrum Two FTIR Spectrometer, sentezlenen bileşiklerin infrared spektrumlarının alınmasında kullanılmıştır.

Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonlarında ürün dönüşümlerini belirlemek amacı ile kullanılmıştır.

Bruker 400 MHz NMR Spectrometer, sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumlarını almak için kullanılmıştır.

Thermo Scientific 9200 Melting Point Instrument, sentezlenen bileşiklerin erime noktalarının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

Perkin Elmer Pyris Differential Scanning Calorimetry (DSC), sentezlenen çıkış maddeleri, ligand ve komplekslerin erime veya bozunma noktalarını belirlemek amacı ile kullanılmıştır.

3.2. Metod

2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin sentezi Schlenk yöntemi kullanılarak argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiğin sentezi sırasında kullanılan çözücüler ve reaktifler uygun kurutucular varlığında destile edilerek ve cam malzemeler ise bek alevinde kurutularak kullanılmıştır. Diğer tüm çalışmalar özellikle belirtilmemişse normal atmosfer koşullarında yürütülmüştür.

Çalışma, 6 ana başlık altında toplanabilir.

1. Ligandların ve metal komplekslerinin sentezlenmesi için gerekli çıkış maddelerinin eldesi
2. Ligandların ve paladyum(II) komplekslerinin sentezi
3. Komplekslerin Heck eşleşme reaksiyonlarında katalitik olarak incelenmesi amacıyla optimum koşullarının belirlenmesi
4. Komplekslerin Heck eşleşme reaksiyonları uygulamaları
5. Komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarında katalitik olarak incelenmesi amacıyla optimum koşullarının belirlenmesi

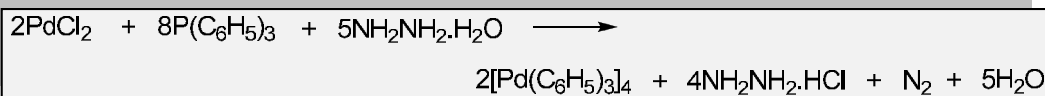
6. Komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonları uygulamaları

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

2-(difenilfosfino)benzaldehit' in sentezi sırasında katalizör olarak kullanılan tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (Coulson, 2007), kompleks oluşumlarında kullanılacak olan dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) (Drew, 2007) ve ligandların sentezi için gerekli olan çıkış maddesi 2-(difenilfosfino)benzaldehit (Laue, 2001) bileşiklerinin sentezleri aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1. Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) Bileşiğinin Sentezi

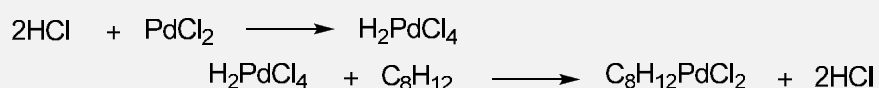
Paladyum(II) klorür (0.17 g, 1.0 mmol) ve trifenilfosfin (1.31 g, 5.0 mmol) 12 mL dimetilsülfoksit içerisinde çözüldü. Elde edilen sarı renkli karışım bir yağ banyosu üzerinde 140 °C' ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 20 dk. boyunca hızlı bir şekilde karıştırıldı. Üzerine bir şırınga yardımı ile hidrazin monohidrat (0.2 mL, 4.0 mmol) hızlıca eklendi ve azot gazı çıkışı gözlenen karışım yağ banyosu üzerinden alınarak soğumaya bırakıldı.



Koyu renkli karışım bir su banyosu içerisine alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulmaya devam edildi ve bu sırada sarı renkli kristal oluşumu gözlemlendi. Elde edilen katılar filtre edildi, sırasıyla; etanol ve dietileter ile yıkanarak argon atmosferi altında kurutuldu (1.04 g, % 90) (114 °C, bozunma sıcaklığı).

3.2.1.2. Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) Sentezi

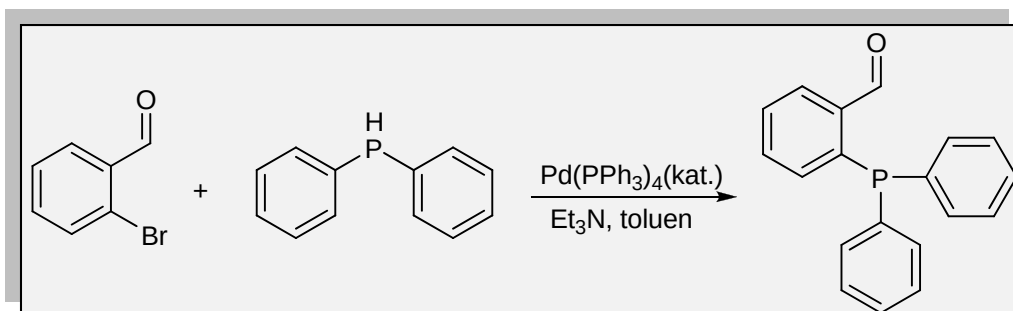
Paladyum(II) klorür (2.0 g, 11.3 mmol) 5 mL konsantre hidroklorik asit içerisinde çözüldü ve bu sırada çözeltide az da olsa ısınma gözlemlendi. Oda sıcaklığına soğuması beklenen karışım 150 mL etanol içerisinde aktarıldıktan sonra filtre edildi.



Süzgeç kâğıdında kalan katı, etanol ile yıkandı ve süzüntü karıştırılırken üzerine 3 mL 1,5-siklooktadien ilavesi yapıldı. İlave işleminden sonra sarı renkli katı oluşumu gözlemlendi. Bir süre daha beklenerek katıların tamamen ayrılması sağlandı ve süzülerek ayrılan katı, birkaç kez dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2.90 g, % 90) (209 °C, bozunma sıcaklığı).

3.2.1.3. 2-(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi

2-bromobenzaldehit (5 mL, 43.0 mmol), difenilfosfin (9.6 mL, 55.9 mmol), tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0) (334 mg, 0.3 mmol) ve trietilamin (5.9 mL, 43 mmol) 150 mL susuz toluen içerisinde argon atmosferinde eklenerek geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon sırasında oluşan trietilaminhidrobromür bileşiği süzülerek ortamdan ayrıldı ve süzüntü sırasıyla 3 kez doymuş amonyum klorür ve 150 mL doymuş sodyum klorür çözeltileri ile yıkandı.

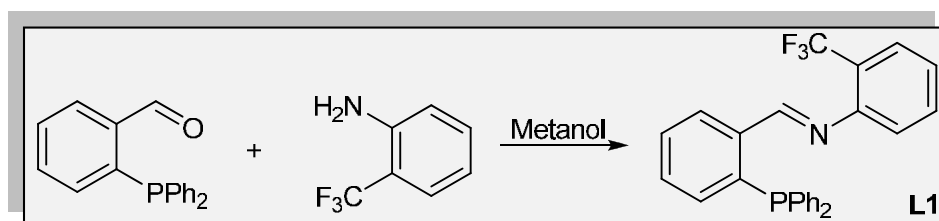


Elde edilen organik faz MgSO_4 ile kurutularak çözücü düşük basınçta uzaklaştırıldı. Geride kalan sarı yağimsı madde metanolde kristallendirildi (9.9 g, % 80). **Erime noktası:** 116 °C. ^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 10.50 (d, 1H, $J_{\text{PH}} = 5.3$ Hz), 7.97 (m, 1H, CH), 7.51-7.25 (m, 12H, CH), 6.96 (m, 1H, CH). ^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -11.61 (s). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 191.74 (d, $J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz, CHO), 141.17 (d, $J_{\text{PC}} = 26.4$ Hz, C), 138.44 (d, $J_{\text{PC}} = 14.5$ Hz, C), 136.11 (d, $J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, C), 134.08 (d, $J_{\text{PC}} = 20.4$ Hz, 2C), 133.79 (d, $J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, 2C), 130.71 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, CH), 129.14 (2CH), 128.89 (2CH), 128.76 (d, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, 2CH). **IR:** 1696 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, aldehit).

3.2.2. Ligandların Ve Paladyum(II) Komplekslerinin Sentezi

3.2.2.1. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometil anilin, L1 Sentezi

2-(difenilfosfino)benzaldehit' in (1.0 g, 3.4 mmol) 50 mL susuz metanol içerisindeki çözeltisi üzerine iki damla formik asit ve sonra 2-triflorometil anilin (0.6 mL, 4.6 mmol) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında kaynatılırken 2 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda çözücü tamamen uzaklaştırıldı ve geride kalan madde 100 mL diklorometan da çözülerek sırasıyla doymuş sodyum bikarbonat ve doymuş sodyum klorür çözeltileri ile ikişer defa yıkandı.

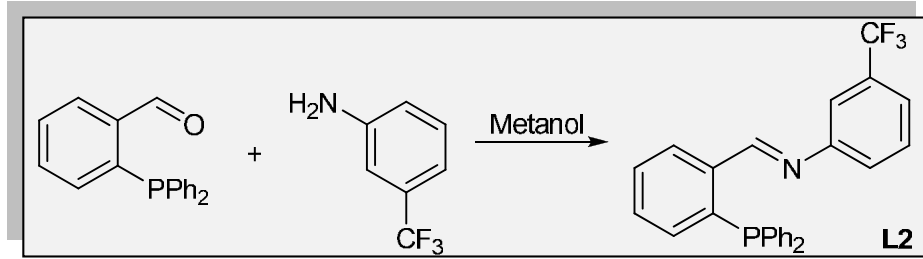


Bu aşamadan sonra ayrılan organik faz MgSO_4 ile kurutularak çözücü uçuruldu ve sarı yağimsı madde metanolde kristallendirilerek beyaz renkli L1 elde edildi (0.96 g, % 65) (Best, 2007). **Erime noktası:** 117 °C. ^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 9.06 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, HC=N), 8.32 (m, 1H, CH), 7.63 (m, 1H,

CH), 7.42-7.34 (m, 13H, CH), 7.23(m, 1H, CH), 6.95 (m, 1H, CH), 6.39 (m, 1H, CH), ³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -14.15 (s), ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 160.26 (d, *J*_{PC}= 25.2 Hz, CH), 150.66 (C), 135.80 (d, *J*_{PC}= 9.1 Hz, C), 134.22 (d, *J*_{PC}= 20.1 Hz, C), 132.95 (d, *J*_{PC}= 24.9 Hz, C), 131.46 (CH), 128.81 (d, *J*_{PC}= 7.2 Hz, CH), 124.97 (CH), 119.54 (CH), 127.95 (d, *J*_{PC}= 3.5 Hz, CH), 126.11 (d, *J*_{PC}= 5.4 Hz, CH), 124.97 (CF₃), 119.54 (C). ¹⁹F NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -60.25 (s). IR: 1626 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.2.2. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometil anilin, L2 Sentezi

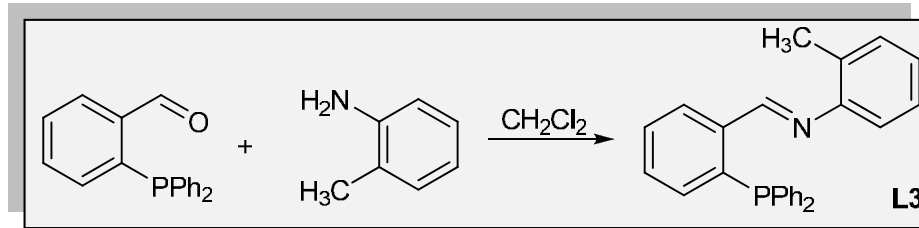
2-(difenilfosfino)benzaldehit (1.0 g, 3.4 mmol) ve 2-triflorometil anilin (0.6 mL, 4.6 mmol) ile **L1** için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek **L2** beyaz renkli katı şeklinde elde edildi (0.88 g, % 60).



Erime noktası: 75 °C. ¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 9.03 (d, 1H, *J*= 5.0 Hz, HC=N), 8.20 (m, 1H, CH), 7.50 (m, 1H, CH), 7.43-7.34 (m, 13H, CH), 7.05 (m, 2H, CH), 6.97 (m, 1H, CH), ³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -12.37 (s), ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 160.35 (d, *J*_{PC}= 20.5 Hz, CH), 152.16 (C), 139.21 (d, *J*_{PC}= 20.6 Hz, C), 138.51 (d, *J*_{PC}= 15.8 Hz, C), 134.18 (d, *J*_{PC}= 20.2 Hz, C), 133.49 (CH), 129.48 (CH), 129.12 (CH), 128.78 (d, *J*_{PC}= 7.3 Hz, CH), 128.48 (d, *J*_{PC}= 3.6 Hz, CH), 124.08 (CF₃), 122.33 (d, *J*_{PC}= 3.6 Hz, CH), 117.86 (C). ¹⁹F NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -62.57 (s). IR: 1625 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.2.3. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-metil anilin, L3 Sentezi

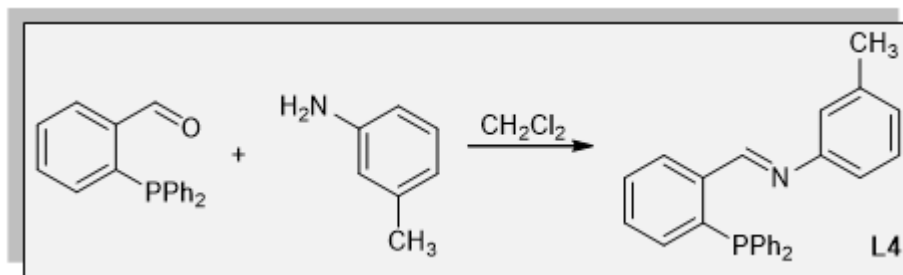
2-(difenilfosfino)benzaldehit'in (0.55 g, 1.90 mmol) 25 mL susuz CH₂Cl₂ içerisindeki çözeltisi üzerine 2-metil anilin (0.21 mL, 1.91 mmol) damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım içerisinde 1.0 g MgSO₄ eklenerek oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı.



Reaksiyon bitiminde karışım süzülerek çözücü uçuruldu ve geride kalan sarı yağimsı madde metanolde kristallendirilerek açık sarı renkli katı şeklinde L3 elde edildi (0.58 g, % 80) (Motswainyana, 2013). **Erime noktası:** 103 °C. **¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 8.97 (d, 1H, *J* = 5.2 Hz, HC=N), 8.24 (m, 1H, CH), 7.45 (m, 1H, CH), 7.35-7.28 (m, 12H, CH), 7.13(m, 1H, CH), 7.05 (m, 2H, CH), 6.91 (m, 1H, CH), 2.19 (s, 3H, CH₃). **³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) -13.66 (s). **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 158.31 (d, *J*_{PC} = 22.7 Hz, CH), 151.09 (C), 139.51 (d, *J*_{PC} = 16.8 Hz, C), 138.47 (d, *J*_{PC} = 19.8 Hz, C), 136.36 (d, *J*_{PC} = 9.6 Hz, C), 134.19 (d, *J*_{PC} = 19.9 Hz, C), 133.40 (CH), 130.83 (CH), 130.09 (C), 129.01 (d, *J*_{PC} = 3.5 Hz, CH), 128.74 (d, *J*_{PC} = 7.2 Hz, CH), 128.35 (d, *J*_{PC} = 4.1 Hz, CH), 117.97 (C), 17.77 (CH₃). **IR:** 1625 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.2.4. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-metil anilin, L4 Sentezi

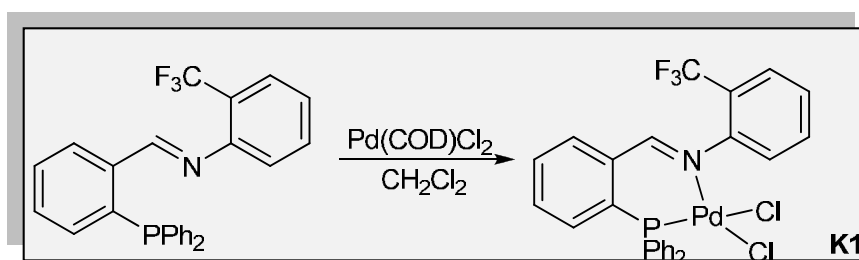
2-(difenilfosfino)benzaldehit (1.10 g, 6.8 mmol) ve 2-triflorometil anilin (1.2 mL, 9.2 mmol) ile L3 için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek L4 açık sarı renkli katı şeklinde elde edildi (1.61 g, % 55).



Erime noktası: 107 °C. **¹H NMR (400.2 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 9.03 (d, 1H, *J* = 5.1 Hz, HC=N), 8.19 (m, 1H, CH), 7.47 (m, 1H, CH), 7.36-7.15 (m, 15H, CH), 6.96 (m, 1H, CH), 2.29 (s, 3H, CH₃). **³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) -13.09 (s). **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 158.68 (d, *J*_{PC} = 21.6 Hz, CH), 151.76 (C), 141.18 (d, *J*_{PC} = 26.4 Hz, C), 139.21 (d, *J*_{PC} = 16.5 Hz, C), 138.82 (C), 136.44 (d, *J*_{PC} = 9.5 Hz, C), 136.12 (d, *J*_{PC} = 9.6 Hz, C), 134.19 (CH), 133.99 (CH), 129.15 (C), 128.89 (d, *J*_{PC} = 9.1 Hz, CH), 128.77 (d, *J*_{PC} = 7.2 Hz, CH), 128.05 (d, *J*_{PC} = 3.8 Hz, CH), 118.07 (C), 21.39 (CH₃). **IR:** 1673 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.2.5. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-triflorometilanilin}paladyum (II) K1 Sentezi

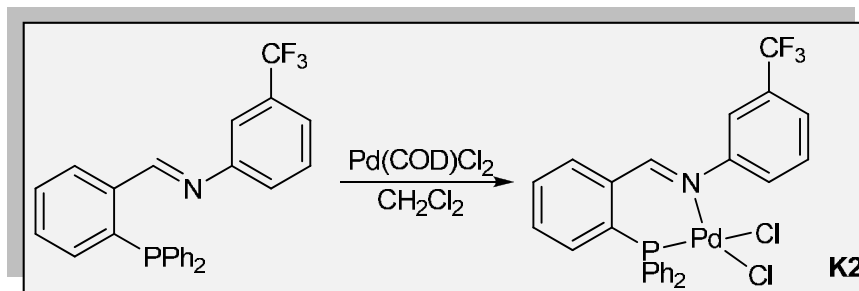
2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometilanilin, **L1** (0.47 g, 1.1 mmol) ve dikloro(1,5-siklootadien)paladyum(II) (0.32 g, 1.1 mmol) 10 mL susuz CH₂Cl₂ içerisinde çözülerek oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon takibi TLC ile yapıldı. Daha sonra CH₂Cl₂/dietileter karışımında kristallendirildi ve elde edilen sarı renkli katılar süzüldü (0.67 g, % 80) (Koprowski, 2002).



Bozunma sıcaklığı: 276 °C. **¹H NMR (400.2 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 8.30 (s, 1H, HC=N), 7.83 (m, 1H, CH), 7.78 (m, 1H, CH), 7.72 (m, 1H, CH), 7.67-7.49 (m, 13H, CH), 7.41 (m, 1H, CH), 7.22 (m, 1H, CH). **³¹P NMR (162.0 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 26.68 (s). **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 170.08 (d, *J*_{PC}= 11.4 Hz, CH), 149.59 (C), 139.13 (C), 135.58 (d, *J*_{PC}= 6.6 Hz, C), 133.49 (d, *J*_{PC}= 11.1 Hz, C), 132.14 (d, *J*_{PC}= 25.5 Hz, C), 128.90 (d, *J*_{PC}= 11.8 Hz, CH), 127.26 (CH), 125.77 (d, *J*_{PC}= 4.8 Hz, CH), 124.44 (CH), 121.68 (d, *J*_{PC}= 6.5 Hz, CH), 121.53 (CH), 121.23 (CF₃). **¹⁹F NMR (376.5 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) -58.87 (s). **IR:** 1619 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.2.6. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-triflorometilanilin}paladyum (II) K2 Sentezi

2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometilanilin, **L2** (0.47 g, 1.1 mmol) ve dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) (0.32 g, 1.1 mmol) ile **K1** için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek **K2** sarı renkli katı şeklinde elde edildi (0.67 g, % 80).

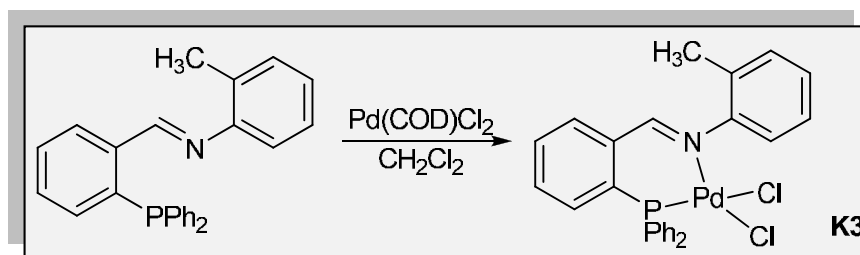


Bozunma sıcaklığı: 275 °C. **¹H NMR (400.2 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 8.76 (s, 1H, HC=N), 8.22 (m, 1H, CH), 7.90 (m, 1H, CH), 7.74-7.61 (m, 11H, CH), 7.54 (m, 4H, CH), 7.07 (m, 1H, CH). **³¹P NMR (162.0 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 30.95 (s). **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 169.49 (d, *J*_{PC}= 8.5 Hz, CH), 151.91 (C), 138.23 (C), 136.35 (d, *J*_{PC}= 13.8 Hz, C), 133.82 (d, *J*_{PC}= 11.0 Hz, C), 133.36 (C), 132.60 (CH), 129.55 (CH), 129.29 (d, *J*_{PC}= 12.0 Hz, CH), 127.86 (CH), 125.27 (CH), 124.68 (CF₃), 124.23 (d, *J*_{PC}= 3.6 Hz, CH), 120.59 (CH), 119.93 (d,

$J_{PC} = 4.5 \text{ Hz}$, CH). ^{19}F NMR (376.5 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) -60.96 (s). IR: 1617 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$, imin).

3.2.2.7. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}paladyum(II) K3 Sentezi

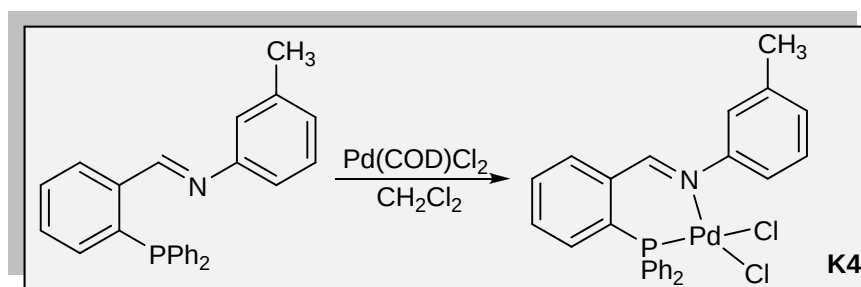
2-(difenilfosfino)benziliden-2-metilanilin, **L3** (0.41 g, 1.1 mmol) ve dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) (0.32 g, 1.1 mmol) ile **K1** için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek **K3** sarı renkli katı şeklinde elde edildi (0.61 g, % 80).



Bozunma sıcaklığı: 225 °C. ^1H NMR (400.2 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 8.65 (s, 1H, HC=N), 8.19 (m, 1H, CH), 7.95 (m, 1H, CH), 7.80 (m, 1H, CH), 7.72-7.48, (10H, CH), 7.17 (m, 3H, CH), 7.03 (m, 1H, CH), 6.91 (m, 1H, CH), 2.14 (s, 3H, CH₃). ^{31}P NMR (162.0 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 28.71 (s). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 168.64 (d, $J_{PC} = 8.9 \text{ Hz}$, CH), 151.54 (C), 138.04 (d, $J_{PC} = 8.5 \text{ Hz}$, C), 136.18 (d, $J_{PC} = 15.5 \text{ Hz}$, C), 133.97 (C), 133.44 (d, $J_{PC} = 11.0 \text{ Hz}$, CH), 132.24 (CH), 126.83 (CH), 125.62 (CH), 123.45 (CH), 130.09 (d, $J_{PC} = 16.9 \text{ Hz}$, CH), 129.09 (d, $J_{PC} = 11.7 \text{ Hz}$, CH), 119.29 (C), 18.32 (CH₃). IR: 1618 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$, imin).

3.2.2.8. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-metilanilin}paladyum(II) K4 Sentezi

2-(difenilfosfino)benziliden-3-metilanilin, **L4** (0.41 g, 1.1 mmol) ve dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) (0.32 g, 1.1 mmol) ile **K1** için anlatılan prosedüre göre sentezlenerek **K4** sarı renkli katı şeklinde elde edildi (0.61 g, % 80).

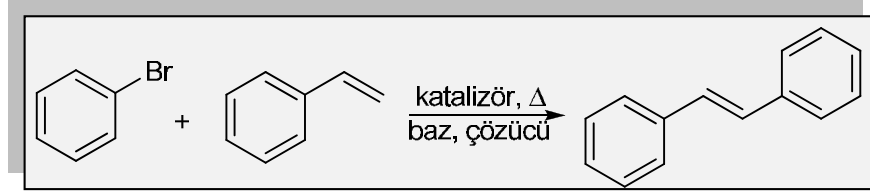


Bozunma sıcaklığı: 268 °C. **¹H NMR (400.2 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 8.64 (s, 1H, HC=N), 8.18 (m, 1H, CH), 7.95 (m, 1H, CH), 7.80 (m, 1H, CH), 7.72-7.48 (m, 10H, CH), 7.23 (m, 2H, CH), 7.12 (m, 2H, CH), 7.02 (m, 1H, CH), 2.30 (s, 3H, CH₃). **³¹P NMR (162.0 MHz, DMSO-*d*₆):** δ (ppm) 31.23 (s). **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃):** δ (ppm) 167.42 (d, *J*_{PC}= 9.4 Hz, CH), 153.57 (C), 134.73 (C), 133.75 (d, *J*_{PC}= 11.2 Hz, C), 133.25 (d, *J*_{PC}= 6.6 Hz, C), 133.08 (C), 132.49 (CH), 130.53 (CH), 129.15 (d, *J*_{PC}= 11.8 Hz, CH), 128.14 (d, *J*_{PC}= 15.9 Hz, CH), 125.11 (CH), 124.52 (CH), 123.30, 120.58 (CH), 20.78 (CH₃). **IR:** 1611 cm⁻¹ (ν_{C=N}, imin).

3.2.3. Komplekslerin, Heck Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Olarak İncelenmesi Amacıyla Optimum Koşullarının Belirlenmesi

Sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşiklerin Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelenmesi amacıyla; ilk olarak, optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bu amaçla; her bir kompleks bileşik, model olarak seçilen ve Şekil 3.1.' de gösterilen bromobenzen ve stiren arasındaki reaksiyonda, substrat/katalizör oranı 100 olacak şekilde, farklı bazlar (K₂CO₃, Et₃N, NaOAc) ve

farklı çözücüler (toluene, dimetilformamit, 1,4-dioksan) kullanılarak değişik sıcaklıklarda (80, 100, 120 ve 140 °C) test edilmiştir.



Şekil 3.1. Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen Heck reaksiyonu

Tipik bir Heck eşleşme reaksiyonu için prosedür; basınca dayanıklı bir tüp içerisine; 1.0 mmol arilhalojenür, 1.2 mmol olefin, 1.2 mmol baz, 0.01 mmol katalizör ve 3 mL çözücü yüklenerek daha önceden istenilen sıcaklığa getirilmiş bir yağ banyosu üzerinde reaksiyon başlatılır. Reaksiyon bitiminde karışım; oda sıcaklığına kadar soğutulur, organik bir çözücü (CH_2Cl_2) ile seyreltilir, bir asit çözeltisi (HCl çözeltisi) ile yıkanır ve organik faz ayrılarak kurutulur, ardından çözücü uzaklaştırılır. Geride kalan madde silika üzerinden geçirilerek analize hazır hale getirilir. Ürün dönüşümleri aril bromüre göre yüzde dönüşüm veya hedef ürün olacak şekilde gaz kromatografisi ya da gaz kromatografisi/kütle spektrometresi cihazları ile analiz edilerek belirlenir.

Çizelge 3.1. Bromobenzen ve stiren arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu test sonuçları*

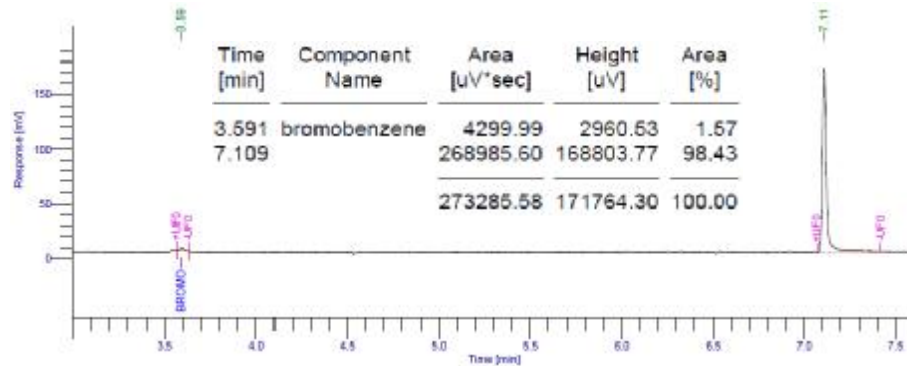
No	Baz	Çözücü	T(°C)	K1(%) ^a	K2(%) ^a	K3(%) ^a	K4(%) ^a
1	Et ₃ N	Toluen	80	0.6	0.7	-	1.8
2	NaOAc	Toluen	80	1.3	2.1	1.8	0.3
3	K ₂ CO ₃	Toluen	80	0.8	0.6	0.3	0.2
4	Et ₃ N	Toluen	100	0.9	0.8	1.0	3.5
5	NaOAc	Toluen	100	-	0.1	0.2	-
6	K ₂ CO ₃	Toluen	100	1.1	2.0	3.9	-
7	Et ₃ N	Toluen	120	1.2	1.1	0.3	-
8	NaOAc	Toluen	120	18.1	23.0	13.7	24.1
9	K ₂ CO ₃	Toluen	120	5.2	7.3	4.6	2.8
10	Et ₃ N	Toluen	140	1.9	2.9	9.4	6.5
11	NaOAc	Toluen	140	17.8	12.6	19.8	32.6
12	K ₂ CO ₃	Toluen	140	39.8	38.7	56.2	51.2
13	Et ₃ N	DMF	80	0.5	0.3	-	-
14	NaOAc	DMF	80	0.2	-	-	-
15	K ₂ CO ₃	DMF	80	1.2	1.1	0.3	5.1
16	Et ₃ N	DMF	100	0.3	-	3.1	1.2
17	NaOAc	DMF	100	0.3	0.2	0.8	0.5
18	K ₂ CO ₃	DMF	100	0.3	1.0	2.1	0.4
19	Et ₃ N	DMF	120	0.7	0.9	0.3	-
20	NaOAc	DMF	120	1.6	3.8	8.9	4.3
21	K ₂ CO ₃	DMF	120	0.9	1.0	-	2.0
22	Et ₃ N	DMF	140	3.5	4.1	1.4	4.3
23	NaOAc	DMF	140	40.1	39.8	38.0	54.6
24	K ₂ CO ₃	DMF	140	3.8	4.5	3.3	5.4
25	Et ₃ N	1,4-dioksan	80	1.7	1.2	2.1	1.7
26	NaOAc	1,4-dioksan	80	0.2	-	3.2	0.7
27	K₂CO₃	1,4-dioksan	80	12	17	28	24
28	Et ₃ N	1,4-dioksan	100	3.0	2.7	2.1	1.2
29	NaOAc	1,4-dioksan	100	14.6	17.9	42.3	32.4
30	K₂CO₃	1,4-dioksan	100	27	57	34	31
31	Et ₃ N	1,4-dioksan	120	5.2	4.8	7.6	10.6
32	NaOAc	1,4-dioksan	120	17.1	21.3	14.5	23.4
33	K₂CO₃	1,4-dioksan	120	33	1	47	52
34	Et ₃ N	1,4-dioksan	140	9.6	8.6	4.5	9.6
35	NaOAc	1,4-dioksan	140	56	76	68	67
36	K₂CO₃	1,4-dioksan	140	98	-	99	99

*Reaksiyon koşulları: Bromobenzen (1.0 mmol), stiren (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), organik çözücü 2 mL, Süre: 6 s.

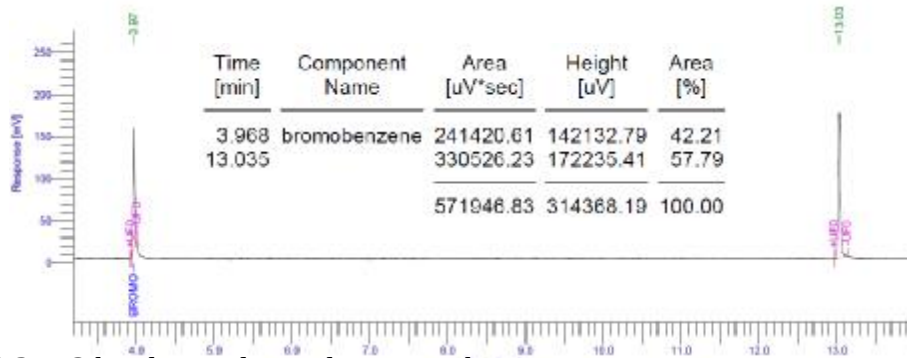
^a Dönüşümler bromobenzene göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.1.' de elde edilen test reaksiyonu sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara göre; **K1**, **K3** ve **K4** katalizörleri için en uygun koşul; baz olarak K_2CO_3 ve çözücü olarak da 1,4-dioksan'ın seçildiği 140 °C' de gerçekleştirilen reaksiyon iken, **K2** kompleksi için en uygun koşul; baz olarak K_2CO_3 , ve çözücü olarak da 1,4-dioksan'ın kullanıldığı 100 °C' deki reaksiyondur.

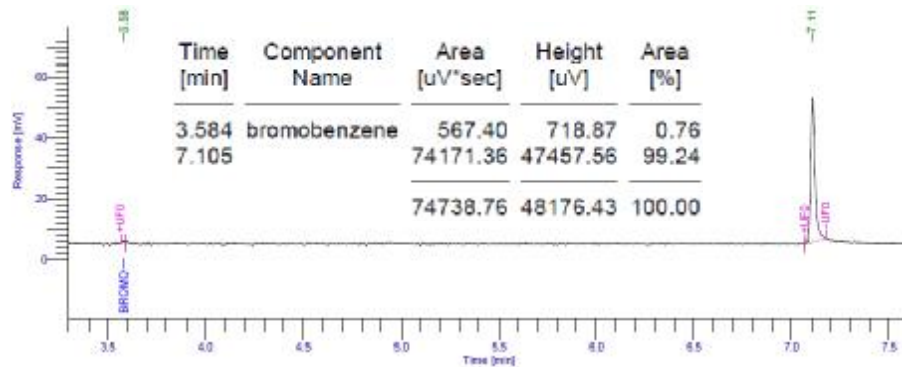
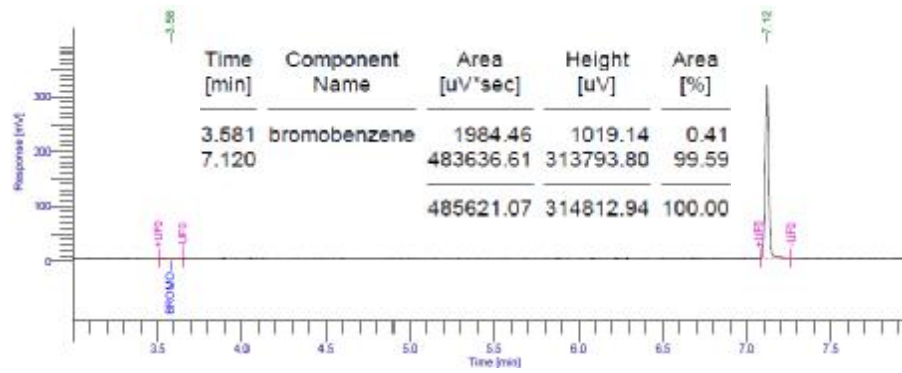
K1, **K2**, **K3** ve **K4** katalizörleri varlığında bromobenzen ve stiren arasında optimum koşullarda gerçekleştirilen Heck reaksiyonlarına ait en yüksek dönüşümlerin alındığı GC kromatogramları aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.2. **K1** katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu



Şekil 3.3. **K2** katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu

Şekil 3.4. **K3** katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucuŞekil 3.5. **K4** katalizörü ile yapılan test reaksiyonu sonucu

3.2.4. Komplekslerin Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulamaları

En uygun reaksiyon koşullarının belirlenmesinden sonra sentezlenen tüm kompleks bileşiklerin katalitik aktiviteleri, aril bromürler ve stiren türevlerinin kullanıldığı değişik reaksiyonlarda incelenmiştir. Bu uygulama reaksiyonlarında; ilk olarak, sentezlenen kompleks bileşiklerin, *aldehit* ve *-aseto* grupları ile C-Br bağının aktive edildiği (2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 3-bromobenzaldehit, 4-bromobenzaldehit) ve -Cl ve -CH₃ grupları ile C-Br bağının deaktive edildiği (1-bromo-3-klorobenzen, 4-bromotoluen) aril bromürler ile -CH₃, -Cl, -Br ve -OCH₃ grupları ile çeşitlendirilmiş stiren türevleri arasındaki tepkimelerde katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Bu reaksiyonlardaki dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.2.'de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Aril bromür ve stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçları*

No	R ₁	R ₂	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
01	3-Cl	2-CH ₃	4	100	5	43	2	99	4	99
02	3-COH	2-CH ₃	4	100	5	70	4	93	4	99
03	4-COH	2-CH ₃	2	100	5	81	2	100	2	99
04	2-COCH ₃	2-CH ₃	5	8	5	7	4	13	4	0
05	3-COCH ₃	2-CH ₃	4	100	5	47	4	90	4	100
06	4-COCH ₃	2-CH ₃	3	95	5	48	2	99	4	100
07	4-CH ₃	2-CH ₃	4	100	5	19	4	70	4	99
09	3-Cl	3-CH ₃	4	100	5	54	3	100	2	99
10	3-COH	3-CH ₃	4	100	5	49	1.5	99	4	100
11	4-COH	3-CH ₃	3	99	5	46	1.5	100	4	100
12	2-COCH ₃	3-CH ₃	3	4	5	10	3	8	4	18
13	3-COCH ₃	3-CH ₃	3	100	5	25	1.5	100	4	88
14	4-COCH ₃	3-CH ₃	2	100	5	54	1.5	100	4	100
15	4-CH ₃	3-CH ₃	3	100	5	9	4	70	4	99
17	3-Cl	2-Cl	3	99	5	66	1.5	100	4	100
18	2-COCH ₃	2-Cl	3	27	5	20	3	0	4	0
19	3-COCH ₃	2-Cl	3	100	5	53	1.5	92	4	98
20	4-COCH ₃	2-Cl	3	100	5	67	1.5	100	4	100
21	4-CH ₃	2-Cl	3	100	5	57	1.5	99	4	97
23	3-Cl	3-Cl	3	100	5	53	1.5	100	4	100
24	2-COCH ₃	3-Cl	4	11	5	7	3	10	4	15
25	3-COCH ₃	3-Cl	3	100	5	41	3	100	4	100
26	4-COCH ₃	3-Cl	3	100	5	85	3	100	4	100
27	4-CH ₃	3-Cl	3	100	5	42	3	94	2	99
29	3-Cl	4-Cl	3	99	5	70	1.5	97	2	100
30	2-COCH ₃	4-Cl	4	11	5	7	1.5	4	4	46
31	3-COCH ₃	4-Cl	2	100	5	79	1.5	92	2	100
32	4-COCH ₃	4-Cl	2	100	5	86	1.5	99	2	100
33	4-CH ₃	4-Cl	2	100	5	35	3	91	4	100
35	3-Cl	2-Br	4	32	5	36	3	37	4	96
36	2-COCH ₃	2-Br	4	8	5	9	1.5	6	4	8

Çizelge 3.2.'nin devamı

No	R ₁	R ₂	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
37	3-COCH ₃	2-Br	4	39	5	35	3	40	4	52
38	4-COCH ₃	2-Br	4	39	5	52	3	37	4	52
39	4-CH ₃	2-Br	4	35	5	26	3	28	4	28
41	3-Cl	3-Br	4	29	5	60	3	47	4	29
42	2-COCH ₃	3-Br	4	11	5	15	3	16	4	92
43	3-COCH ₃	3-Br	4	29	5	58	1.5	47	4	56
44	4-COCH ₃	3-Br	4	51	5	73	3	62	4	71
45	4-CH ₃	3-Br	4	18	5	51	3	32	4	28
47	3-Cl	4-Br	4	31	5	58	3	77	4	49
48	2-COCH ₃	4-Br	4	6	5	27	3	15	4	38
49	3-COCH ₃	4-Br	4	34	5	60	3	47	4	52
50	4-COCH ₃	4-Br	4	44	5	71	3	34	4	56
51	4-CH ₃	4-Br	4	28	5	50	3	34	4	41
53	3-Cl	2-OCH ₃	2	100	5	83	3	99	4	100
54	3-COH	2-OCH ₃	4	94	5	96	3	97	4	95
55	4-COH	2-OCH ₃	2	100	5	97	3	100	4	100
56	2-COCH ₃	2-OCH ₃	4	6	5	12	3	3	4	16
57	3-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	79	3	88	4	100
58	4-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	96	3	100	4	100
59	4-CH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	72	3	57	4	100
61	3-Cl	3-OCH ₃	2	100	5	70	3	95	4	100
62	3-COH	3-OCH ₃	2	100	5	88	1.5	100	4	100
63	4-COH	3-OCH ₃	2	100	5	97	1.5	100	4	100
64	2-COCH ₃	3-OCH ₃	4	4	5	6	3	3	4	44
65	3-COCH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	72	3	86	4	100
66	4-COCH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	95	3	100	4	100
67	4-CH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	68	3	45	4	100
69	3-Cl	4-OCH ₃	2	100	5	68	3	95	4	100
70	3-COH	4-OCH ₃	2	71	5	93	1.5	100	4	100
71	4-COH	4-OCH ₃	2	100	5	98	1.5	100	4	100
72	2-COCH ₃	4-OCH ₃	4	5	5	16	3	5	4	25
73	3-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	87	3	80	4	100
74	4-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	91	3	100	4	100
75	4-CH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	56	3	35	4	100

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

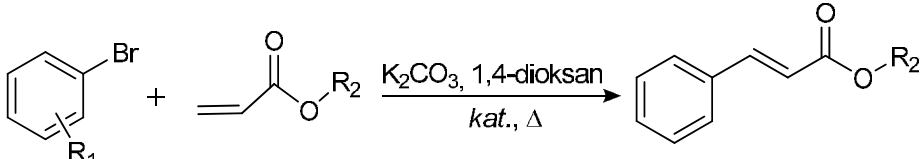
^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri Çizelge 3.2.' de verilen aril bromür türevleri ile *-metil*, *-etil* ve *-butil* akrilat arasında gerçekleşen reaksiyonlarda da incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.3.' de verilmektedir.

Çizelge 3.3. Aril bromür ve akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçları*

										
No	R ₁	R ₂	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
77	3-Cl	- CH ₃	5	92	5	0	5	62	4	100
78	3-COH	- CH ₃	5	61	5	20	5	59	4	88
79	4-COH	- CH ₃	4	96	5	11	5	100	4	100
80	2-COCH ₃	- CH ₃	5	8	5	12	5	4	4	20
81	3-COCH ₃	- CH ₃	5	99	5	20	5	98	4	93
82	4-COCH ₃	- CH ₃	4	91	5	54	5	100	4	100
83	4-CH ₃	- CH ₃	5	54	5	55	5	85	4	95
85	3-Cl	- C ₂ H ₅	5	91	5	4	5	85	4	100
86	3-COH	- C ₂ H ₅	5	63	5	41	5	74	4	100
87	4-COH	- C ₂ H ₅	5	97	5	80	5	100	4	100
88	2-COCH ₃	- C ₂ H ₅	5	7	5	16	5	5	4	29
89	3-COCH ₃	- C ₂ H ₅	3	100	5	16	5	98	4	100
90	4-COCH ₃	- C ₂ H ₅	3	100	5	61	5	100	4	100
91	4-CH ₃	- C ₂ H ₅	5	85	5	52	5	100	4	100
93	3-Cl	-n-C ₄ H ₉	5	82	5	9	5	67	4	100
94	3-COH	-n-C ₄ H ₉	3	100	5	46	5	100	4	96
95	4-COH	-n-C ₄ H ₉	3	100	5	87	5	100	4	100
96	2-COCH ₃	-n-C ₄ H ₉	5	3	5	20	5	31	4	25
97	3-COCH ₃	-n-C ₄ H ₉	5	85	5	29	5	100	4	100
98	4-COCH ₃	-n-C ₄ H ₉	5	100	5	59	5	100	4	100
99	4-CH ₃	-n-C ₄ H ₉	5	94	5	66	5	100	4	97

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.4. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
08	2-CH ₃	5	86	5	32	4	19	4	62
16	3-CH ₃	3	100	5	20	1.5	98	4	87
22	2-Cl	3	100	5	33	1.5	75	4	100
28	3-Cl	3	100	5	35	3	100	4	100
34	4-Cl	2	100	5	47	1.5	45	4	100
40	2-Br	4	22	5	20	3	30	4	40
46	3-Br	4	36	5	37	3	18	4	11
52	4-Br	4	30	5	23	3	14	4	21
60	2-OCH ₃	2	100	5	48	3	63	4	100
68	3-OCH ₃	2	100	5	39	3	63	4	100
76	4-OCH ₃	2	100	5	58	3	11	4	100

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler 2-bromo-6-metoksinaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.5. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
84	-metil	5	86	5	64	5	68	4	92
92	-etil	3	100	5	66	5	95	4	100
100	-butil	5	95	5	57	5	100	4	98

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

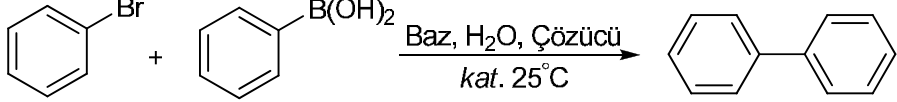
^c Dönüşümler 2-bromo-6-metoksinaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

2-Bromo-6-metoksinaftalen bileşiği Giriş kısmında belirtildiği gibi Naproxen üretiminde kullanılan başlangıç maddesidir. Bu amaçla; sentezlenen kompleks bileşiklerin etkinlikleri, 2-bromo-6-metoksinaftalenin hem stiren türevleri hem de akrilat türevleri ile olan reaksiyonlarında da incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.4. ve Çizelge 3.5.' te verilmiştir.

3.2.5. Komplekslerin Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Olarak İncelenmesi Amacıyla Optimum Koşullarının Belirlenmesi

Sentezlenen iminofosfin paladyum(II) komplekslerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelenmesi amacıyla, ilk olarak; optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Bu amaçla; her bir kompleks bileşik, model olarak seçilen bromobenzen ve fenil boronik asit arasındaki reaksiyonda, substrat/katalizör oranı 500 olacak şekilde, farklı bazlar (K_2CO_3 , trietilamin, Na_2CO_3) ve farklı çözücüler (toluen, DMF ve 1,4-dioksan) kullanılarak oda sıcaklığında 2 saat süreyle test edilmiştir. Test reaksiyonlarının farklı sıcaklıklar da (80, 100, 120 ve 140 °C) gerçekleştirilmesi de planlanırken oda sıcaklığında alınan yüksek ürün dönüşümlerinden dolayı daha yüksek sıcaklıklar çalışılmamıştır.

Çizelge 3.6. Bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu test sonuçları*

						
Dönüşüm (%) ^a						
No	Baz	Çözücü	K1	K2	K3	K4
1	K_2CO_3	toluen	62	55	69	11
2	K_2CO_3	DMF	98	99	100	6
3	K_2CO_3	1,4-dioksan	58	42	61	13
4	Et_3N	toluen	17	21	31	11
5	Et_3N	DMF	47	54	51	13
6	Et_3N	1,4-dioksan	21	22	22	12
7	Na_2CO_3	toluen	17	23	15	8
8	Na_2CO_3	DMF	45	51	53	6
9	Na_2CO_3	1,4-dioksan	18	28	26	9

*Reaksiyon koşulları: Bromobenzen (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.2 mmol), baz (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), çözücü (2 mL), H_2O (2 mL), T: 25 °C, süre: 2 saat.

^aDönüşümler bromobenzene göre GC ile belirlenmiştir.

Tipik bir Suzuki eşleşme reaksiyonu için prosedür; bir tüp içerisine 1.0 mmol arilhalojenür, 1.2 mmol arilboronik asit, 1.2 mmol baz, 0.002 mmol katalizör, 2 mL çözücü ve 2 mL su eklenerek karışım bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılır. Reaksiyon bitiminde karışım, organik bir çözücü (CH_2Cl_2) ile seyreltilir ve aynı oranda su ilavesi yapılır. Organik faz ayrılarak kurutulur, ardından çözücü uzaklaştırılır. Geride kalan madde silika üzerinden geçirilerek analize hazır hale getirilir. Ürün dönüşümleri aril bromüre göre yüzde dönüşüm olacak şekilde gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilerek belirlenir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri; Heck reaksiyonlarında olduğu gibi, *aldehit* ve *aseto-* grupları ile C-Br bağı aktive edildiği (2-bromoasetofenon, 3-bromoasetofenon, 3-bromobenzaldehit, 4-bromobenzaldehit) ve -Cl ve -CH₃ grupları ile C-Br bağının deaktive edildiği (1-bromo-3-klorobenzen, 4-bromotoluen) aril bromürler ile fenilboronik asit arasında gerçekleştirilen reaksiyonlarda incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.7.' de verilmektedir.

Çizelge 3.7. Aril bromür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

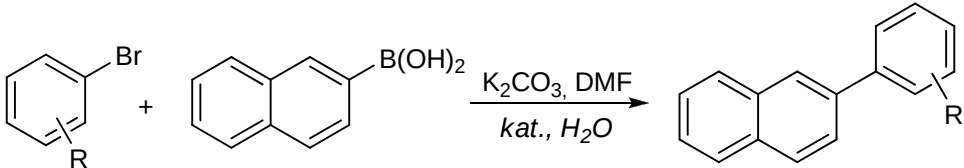
No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
01	H	60	98	20	99	60	100	60	6
02	3-Cl	10	100	20	99	30	99	60	19
03	2-COH	60	12	20	100	30	100	60	1
04	3-COH	60	91	20	100	60	88	60	36
05	4-COH	20	99	20	100	30	97	60	96
06	2-COCH ₃	60	0	20	0	60	3	60	0
07	3-COCH ₃	60	8	20	9	60	22	60	2
08	4-COCH ₃	60	100	20	100	60	100	60	90
09	4-CH ₃	60	99	60	98	60	99	60	18

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

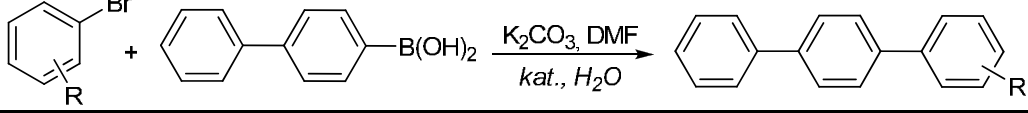
Yukarıda bahsedilen reaksiyonlar fenil boronik asit yerine 2-naftalenboronik asit ve 4-bifenil boronik asit kullanılarak ta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.8. ve Çizelge 3.9.' da verilmektedir.

Çizelge 3.8. Aril bromür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

									
No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
12	H	60	54	60	78	60	78	60	47
13	3-Cl	60	72	20	99	60	84	60	50
14	2-COH	60	29	60	7	60	100	60	8
15	3-COH	60	98	20	100	60	86	60	30
16	4-COH	60	97	20	100	60	83	60	88
17	2-COCH ₃	60	2	60	0	60	72	60	4
18	3-COCH ₃	60	20	60	42	60	67	60	15
19	4-COCH ₃	60	100	20	100	60	81	60	76
20	4-CH ₃	60	49	60	89	60	79	60	27

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), 2-naftalenboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C. ^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.9. Aril bromür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*



No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
23	H	60	97	120	73	60	69	60	72
24	3-Cl	60	100	120	79	60	65	60	61
25	2-COH	60	10	120	47	60	100	60	76
26	3-COH	60	95	20	71	60	75	60	62
27	4-COH	60	100	20	100	60	65	60	68
28	2-COCH ₃	60	4	120	42	60	55	60	50
29	3- COCH ₃	60	24	120	48	60	59	60	49
30	4- COCH ₃	60	98	20	100	60	59	60	48
31	4-CH ₃	60	92	120	63	60	100	60	60

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), 4-bifenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C. ^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Sentezlenen kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri; 2-bromo-6-metoksinaftalen ve 1-bromonaftalenin fenilboronik asit, 2-naftalenboronik asit ve 4-bifenilboronik asit ile olan reaksiyonlarında incelenmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.10.'da verilmektedir.

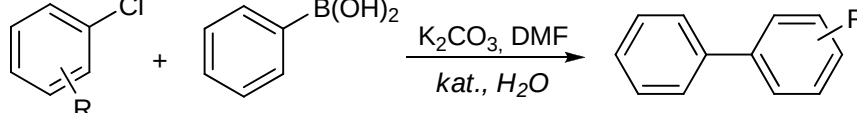
Çizelge 3.10. 2-bromo-6-metoksinaftalen ve 1-bromonaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	ArBr	Boronik asit	K1		K2		K3		K4	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
10	2-BMN	FBA	1	91	1	91	1	17	1	10
21	2-BMN	2-NBA	1	12	1	75	1	61	1	6
32	2-BMN	4-BBA	1	0	2	73	1	51	1	63
11	1-BN	FBA	1	25	1	96	1	96	1	8
22	1-BN	2-NBA	1	50	1	95	1	67	1	17
33	1-BN	4-BBA	1	90	2	75	1	36	1	53

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), boronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), Su (2 mL), T: 25 °C. 2-BMN: 2-bromo-6-metoksinaftalen, 1-BN: 1-bromonaftalen, FBA: Fenilboronik asit, 2-NBA: 2-naftalenboronik asit, 4-BBA: 4-bifenilboronik asit.

^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.11. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile fenilboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

									
No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
34	H	2	66	2	38	5	100	2	19
35	2-COH	2	89	2	27	5	37	2	55
36	3-COH	2	33	2	0	5	31	2	27
37	4-COH	2	80	2	26	5	13	2	23
38	2-COCH ₃	2	75	2	2	5	2	2	3
39	3- COCH ₃	2	28	2	22	5	27	2	18
40	4- COCH ₃	2	52	2	22	5	37	2	15

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

Bu çalışmalara ek olarak; tez kapsamında sentezlenen kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri, *aldehit* ve *-aseto* gruplarıyla C-Cl bağının aktive edildiği aril klorürler ve klorobenzen ile boronik asit türevleri arasındaki tepkimede de incelenmiştir. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyonlara ait dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.11.'de verilmektedir.

Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki reaksiyonlara ait dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.12.' de, klorobenzen ve aril klorür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki reaksiyonlara ait dönüşüm yüzdeleri Çizelge 3.13.'te verilmektedir.

Çizelge 3.12. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile 2-naftalenboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
41	H	2	90	2	74	5	100	2	51
42	2-COH	2	76	2	79	5	77	2	56
43	3-COH	2	83	2	71	5	77	2	52
44	4-COH	2	79	2	77	5	73	2	45
45	2-COCH ₃	2	75	2	0	5	70	2	0
46	3- COCH ₃	2	76	2	71	5	70	2	58
47	4- COCH ₃	2	70	2	65	5	72	2	58

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), 2-naftalenboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.13. Klorobenzen ve aril klorür türevleri ile fenilboronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
48	H	2	76	2	100	5	100	2	74
49	2-COH	2	71	2	100	5	62	2	80
50	3-COH	2	73	2	67	5	71	2	74
51	4-COH	2	74	2	68	5	67	2	70
52	2-COCH ₃	2	64	2	98	5	61	2	70
53	3- COCH ₃	2	67	2	100	5	67	2	64
54	4- COCH ₃	2	68	2	59	5	63	2	70

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), 4-bifenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

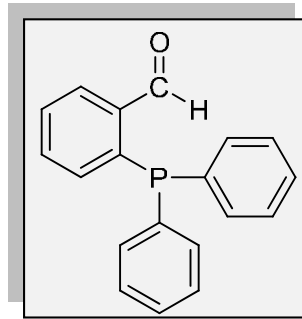
Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapıları; FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR ve ^{19}F NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. FTIR ölçümleri incelendiğinde, infrared bölgede; C=N, C=C (aromatik), Ar-H, C=O (aldehit), C-H (aromatik) gibi fonksiyonel grupların absorpladıkları frekans aralıklarına ait pikler yapı karakterizasyonunda faydalı bilgiler vermiştir. Yine, IR ölçümlerinde; ligandlar ve komplekslerdeki *imin* (C=N) grubuna ait piklerin absorpsiyon frekanslarının farklılık göstermesi, ligandların metale koordinasyonu hakkında yararlı bilgiler vermiştir. Bileşiklerin; ^{13}C NMR ve ^1H NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymalar, yarıma sabitleri ve pik alanları yapıdaki hidrojenlerin ve karbon atomlarının konumu ve sayıları hakkında önemli bilgiler vermiştir. Ayrıca; ^{31}P NMR spektrumunda fosforun kimyasal kayması, oksidasyona uğrayıp uğramadığı ve ligandın metale koordine olup olmadığı hakkında, ^{19}F NMR spektrumları ise; **L1**, **L2**, **K1** ve **K2** kodlu bileşiklerin yapısındaki $-\text{CF}_3$ grubunun varlığını kanıtlamak amacı ile önemli bilgiler vermiştir. Bunlara ek olarak; ligandların ve kompleks bileşiklerin termal davranışları Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçümleri ile belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar, ligand ve kompleks bileşiklerin erime veya bozunma noktaları hakkında bilgiler vermiştir.

Karakterizasyon işlemlerinden sonraki uygulama çalışmalarında, ürün dönüşümlerini belirlemek amacı ile gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Buradan alınan veriler ışığında sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş kompleks bileşiklerin, Heck ve Suzuki eşleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik aktivitesi incelenmiş ve aril halojenürler ile ürünler arasındaki pik alanlarının oranından yola çıkarak yapılan hesaplamalarla da ürün dönüşüm yüzdeleri belirlenmiştir. Aşağıda spektroskopik analiz sonuçları ve kompleks bileşiklerin Heck ve Suzuki C-C eşleşme reaksiyonlarındaki değişik fonksiyonel gruplara sahip substratlar kullanılarak incelenen katalitik aktiviteleri literatürler ışığında detaylı bir şekilde yorumlanmıştır. Karakterizasyon ve uygulama sonuçlarına ait tüm spektrumlar ve cihaz çıktıları Ekler kısmında verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.1.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, **dffb** Bileşiğinin Karakterizasyonu

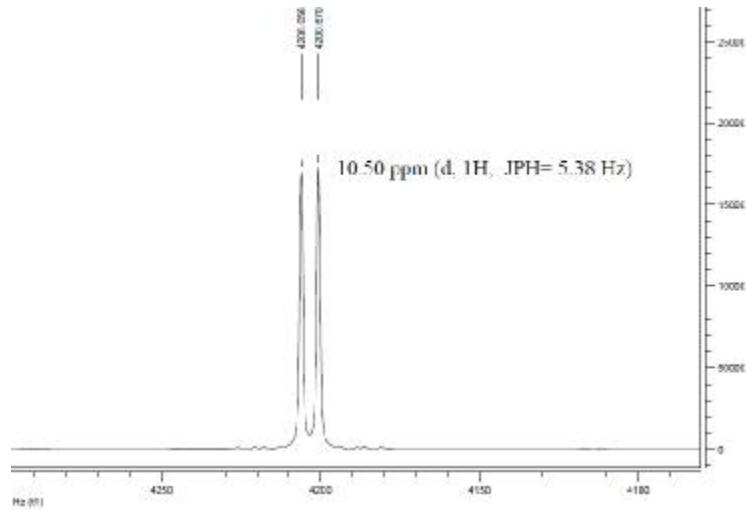
2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiği (Şekil 4.1.) satışı yapılan bir kimyasal olup, pahalı olmasından dolayı tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ve ligandların eldesi için gerekli olan çıkış maddesidir. Bu bileşik ilk kez 2001 yılında Laue ve grubu tarafından sentezlenmiştir (Laue, 2001).



Şekil 4.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, **dffb** bileşiği

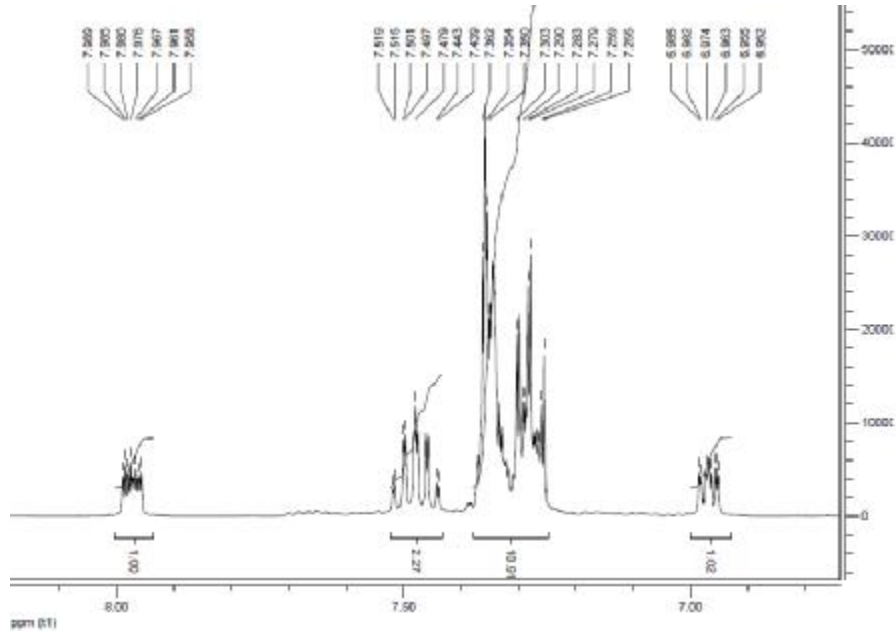
Literatürde belirtilen yöntemle sentezlenen **dffb** bileşiğinin FTIR sonuçları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubu gerilme titreşimi 1696 cm^{-1} ' deki absorpsiyon piki ile karşımıza çıkmaktadır. Aldehit grubunda bulunan C-H bağına ait gerilme titreşimi ise 2848 cm^{-1} ' de görülmektedir. Öte yandan *fenil* halkası üzerindeki aromatik C-H bağlarına ait absorpsiyon pikleri $671\text{--}843\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında ve aromatik C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri ise 3052 cm^{-1} ' de görülmektedir. 2-bromobenzaldehit'ten bromun ayrılarak yerine fosfin grubunun bağlanmasıyla 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin oluştuğunu gösteren pik ise, 1433 cm^{-1} ' de görülen Ph-P bağına ait şiddetli absorpsiyon pikidir (Rajendran, 2012; Daasch, 1951).

^1H NMR spektrumu incelendiğinde yapının oluştuğuna kanıt olarak, 10.50 ppm ' deki dublet ($J_{\text{PH}} = 5.4\text{ Hz}$) gösterilebilir (Şekil 4.2.). Yapıda *orto* pozisyonunda bulunan fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin aldehit protonunu yarması sonucu bu tek protona ait sinyal karakteristik dublet olarak görülmektedir (Wehman, 1997; Pavia, 1996).



Şekil 4.2. Aldehit protonunda P-H yarılması sonucu dubletin oluşması

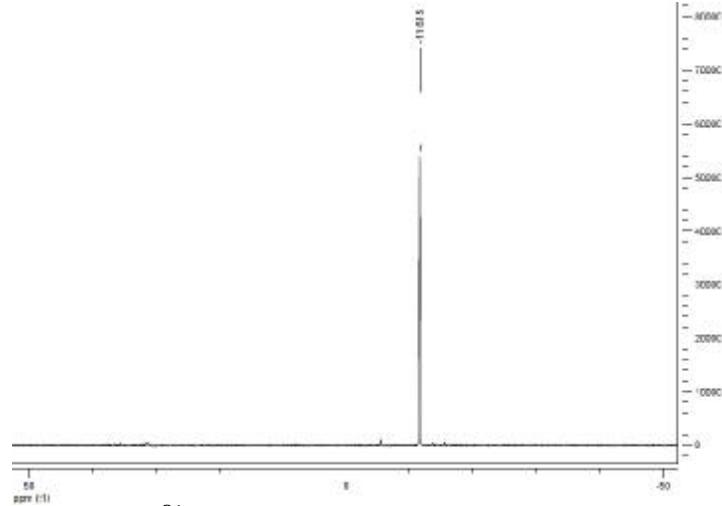
Aldehit protonuna ait pikin alanı 1.00 olarak kabul edildiğinde Şekil 4.3.' de görüldüğü gibi 7.97 ppm' deki 1 protona ait multipler, 7.51-7.25 ppm aralığında 12 protona ait multipler ve 6.96 ppm' de görülen 1 protona ait olan multipler piklerin toplam integrasyonu fenil halkaları üzerindeki 14 protona karşılık gelmektedir.



Şekil 4.3. Fenil halkasındaki protonların integrasyonunun detaylı gösterimi

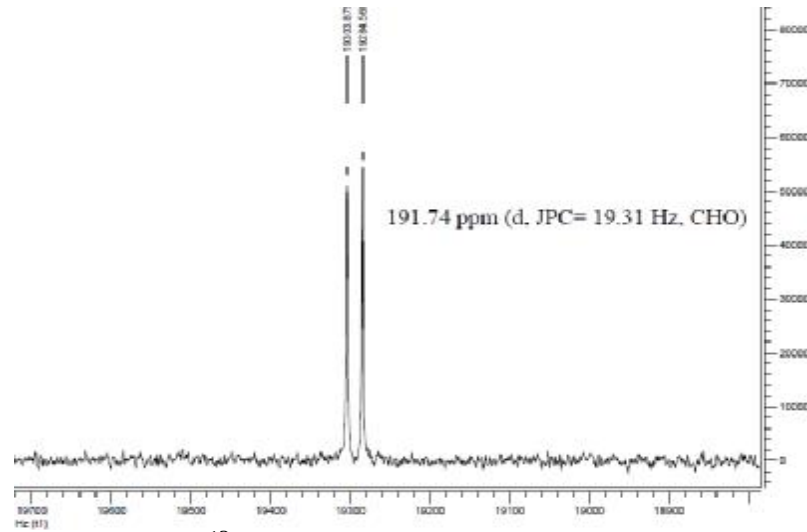
Fosfor atomu +3 ve +5 oksidasyon basamaklarında ^{31}P NMR spektrumlarında karakteristik piklere sahiptir. Düşük oksidasyon basamağında (P^{+3}) fosfor sinyalleri

genelde yüksek alanda (negatif bölgede) çıkarken, metale koordinasyonları sonucu veya okside olduklarında (P^{+5}) ise düşük alan (pozitif bölge) sinyalleri verirler. **Dffb** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumunda da beklenildiği gibi -11,61 ppm’ de okside olmamış fosfora ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.4.) (Laue, 2001).



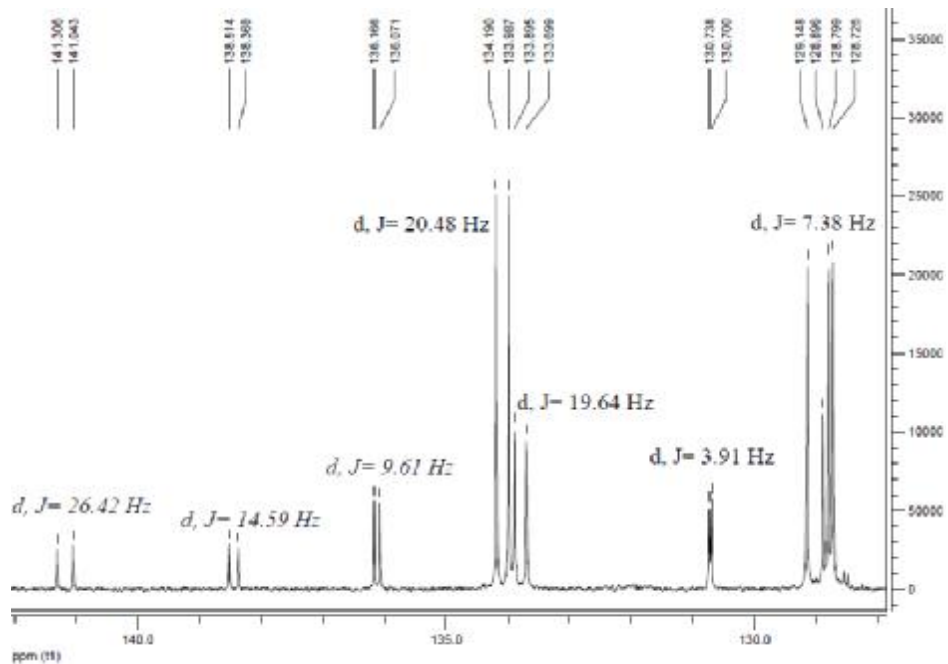
Şekil 4.4. **Dffb** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

Trifenilfosfin yapısındaki bileşiklerde ^{13}C NMR spektrumları fosfor-karbon yarılmalarından dolayı oldukça karmaşıktır. Çünkü fosfor atomu halka üzerindeki *ipso*, *orto*, *meta* ve *para* karbonları ile eşleşebilmektedir ve bu eşleşmeler sonucu oluşan eşleşme sabitleri, karbonlar fosfor atomundan uzaklaştıkça, yani *i-*, *o-*, *m-*, *p-* sırası ile azalmaktadır. Bu nedenle genel olarak sinyaller üst üste örtüşür ve spesifik karbon atomları diğerlerinden çok net bir şekilde ayrılamazlar. Ancak bu durum çoğu zaman *ipso*- karbonu için geçerli değildir. Çünkü aldehit karbonu, 185-195 ppm civarında rezonansa gelmekte ve karakteristik dublet ($J \sim 25.0-35.0$ Hz) vermektedir. Bu durum **dffb** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda da oldukça net bir şekilde görülmektedir (Albanese, 1985; Power, 1995).



Şekil 4.5. **Dffb** bileşiğinin ^{13}C NMR'ında *ipso*- karbonunun dublete yarılmaması

Şekil 4.5.'te verilen **dffb** bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, 191.7 ppm' de *aldehit* karbonuna ait 19.3 Hz'lik yarılmaya sahip karakteristik dublet pik görülmektedir. Bunun yanı sıra, 141.1 ppm' de görülen (d, $J_{PC} = 26.4 \text{ Hz}$, C) *ipso*- karbonuna ait dublet pikte C-Br bağının kırılarak yerine difenilfosfin grubunun bağlandığını göstermektedir. Şekil 4.6.'da görülen diğer dublet ve singlet pikler *o*-, *m*-, *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait piklerdir (Niekerk, 2001; Rajendran, 2012).



Şekil 4.6. **Dffb** bileşiğinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu

NMR ve FTIR ölçümleri ile karakterize edilen 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı ile termal davranışı da incelenmiş ve literatürde belirtildiği gibi 116 °C’ de eridiği gözlenmiştir (Bahsedilen analizlere ait cihaz çıktıları ekler kısmında verilmiştir) (Hoots, 1982).

4.1.2. Ligandların FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandların sentez reaksiyonlarına bakıldığında, bir *aldehit* grubu ile bir amin grubunun kondenzasyonu sonucu bir imin bağının oluşumu söz konusudur. Dolayısı ile FTIR spektrumlarında **dfb** bileşiğindeki karbonil grubuna ait absorpsiyon pikinin kaybolması ve *azometin* (C=N) gerilmesine ait absorpsiyon pikinin gözlenmesi gerekmektedir. Nitekim spektrumlar incelendiğinde, 1696 cm⁻¹’ de görülen karbonil gerilme titreşimine ait şiddetli absorpsiyon piklerinin tüm ligandlar için kaybolduğu görülmüştür. Literatürler incelendiğinde iminofosfin yapısındaki bileşiklerde *azometin* grubunun absorpsiyon piki 1600-1700 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında karımıza çıkmaktadır (İbrahim, 2012; Mahamo, 2012) (Çizelge 4.1.).

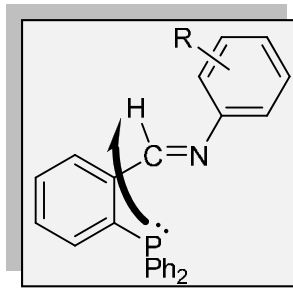
Çizelge 4.1. Ligandların FTIR ölçüm sonuçları

	$\nu_{\text{CH(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-H(imin)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-C(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{CH(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-F}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-H}}$ (cm ⁻¹)
L1	3055 (z)	2874 (z)	1626 (o)	1597 (z)	1313 (k)	1130 (k)	-
L2	3066 (z)	2881 (z)	1625 (o)	1580 (z)	1323 (k)	1120 (k)	-
L3	3051 (z)	2866 (z)	1625 (o)	1594 (z)	1433 (k)	-	743 (k)
L4	3056 (z)	2851 (z)	1673 (o)	1598 (z)	1432 (k)	-	743 (k)

Bununla birlikte; aromatik C-H gerilmeleri 3051-3066 cm⁻¹ aralığında zayıf, *azometin* grubundaki C-H gerilmesi 2851-2874 cm⁻¹ aralığında zayıf ve aromatik C-C gerilme titreşimleri 1580-1598 cm⁻¹ aralığında zayıf şiddette gözlenirken, aromatik C-H gerilme titreşimleri 1313-1433 cm⁻¹ aralığında kuvvetli bir şekilde görülmektedir. **L1** ve **L2** ligandlarında bulunan *-triflorometil* gruplarına ait C-F gerilme titreşimleri ise, oldukça kuvvetli bir şekilde sırasıyla; 1130 ve 1120 cm⁻¹ dalga sayılarında gözlenmiştir. Ayrıca **L3** ve **L4** ligandlarında bulunan *-metil* gruplarına ait C-H eğilme titreşimleri de 743 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

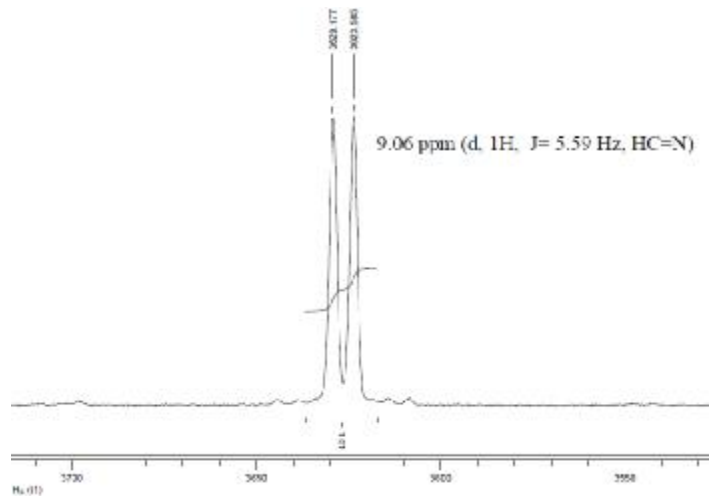
4.1.3. Ligandların ^1H NMR Sonuçlarının İncelenmesi

İminofosfin yapısındaki ligandlarda, tıpkı 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin aldehit hidrojeni için anlatıldığı gibi, ^1H NMR spektrumlarında *imin* hidrojeni için, fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin imin karbonu üzerindeki protonla etkileşmesi (Şekil 4.7.) sonucu 8.5-9.5 ppm aralığında ve yaklaşık 5.0-6.0 Hz' lik bir yarıllama gözlenir. 2-(difenilfosfino)benzaldehit ve primer amin arasındaki reaksiyonla bir iminofosfin bileşiği oluştuğunu gösteren en önemli pik bu dublete ait pik ve eşleşme sabitidir (Reddy, 2002; Guiry, 2004; Wehman, 1997).



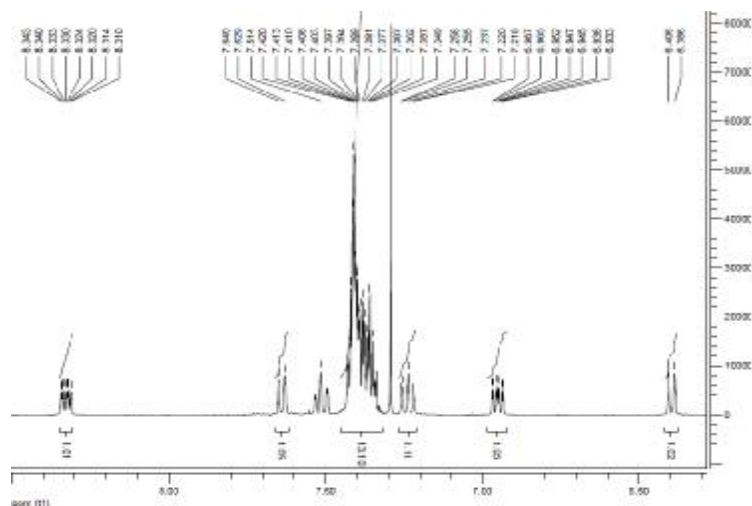
Şekil 4.7. İminofosfinlerde fosfor atomu üzerindeki yalın çiftin imin hidrojeni üzerine etkisi

L1 ligandının ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde (Şekil 4.8.), **dffb** bileşiğinin *aldehit* hidrojeninden kaynaklanan 10.50 ppm'deki dublet pikin kaybolduğu ve 9.06 ppm' de alanı 1 protona eşdeğer kabul edilen 5.6 Hz'lik eşleşmeye sahip yeni bir pik oluştuğu gözlenmektedir. Bu pikteki kayma, **dffb** ve 2-triflorometil anilin bileşiğinin reaksiyonundan su çıkışı ile birlikte *imin* bağı oluştuğunu ve **L1** ligandının sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. L1 ligandında *imin* protonuna ait dublet pik

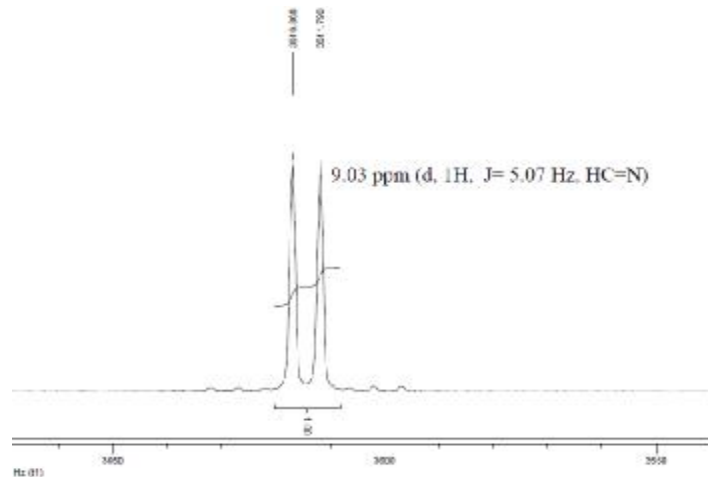
L1 ligandı için Şekil 4.9.' da görüldüğü gibi, 8.32, 7.63, 7.23, 6.95 ve 6.39 ppm' ler deki multiplet pikler *fenil* halkasındaki birer protona aittir. Ayrıca 7.42-7.34 ppm aralığında yine *fenil* halkaları üzerindeki 13 hidrojene ait olan multiplet pik görülmektedir. Eğer *imin* hidrojeninin bir protonuna ait dubletin alanı 1.00 olarak kabul edilirse, aromatik bölgedeki bu piklerinde *fenil* halkaları üzerindeki toplam 18 hidrojene karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 4.9. **L1** ligandının aromatik protonlarına ait ^1H NMR spektrumu

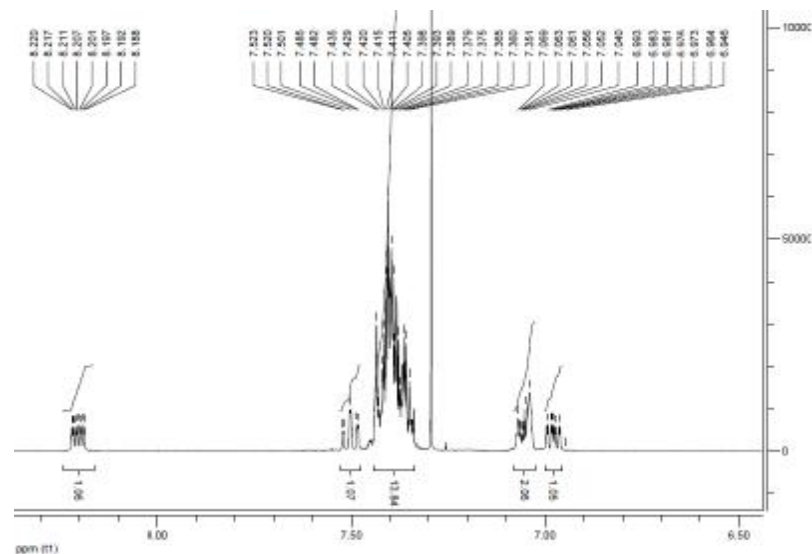
L2 ligandının ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, **dffb** bileşiğinin *aldehit* hidrojeninden kaynaklanan 10.50 ppm'deki dublet pikin kaybolduğu ve 9.03 ppm de alanı 1 hidrojene eşdeğer kabul edilen 5.1 Hz'lik eşleşmeye sahip bir dublet olduğu

görülmektedir. Bu pik, **dffb** ve 3-triflorometil anilin bileşiğinin reaksiyonuyla bir *imin* bağı oluştuğunu ve **L2** ligandının sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 4.10).



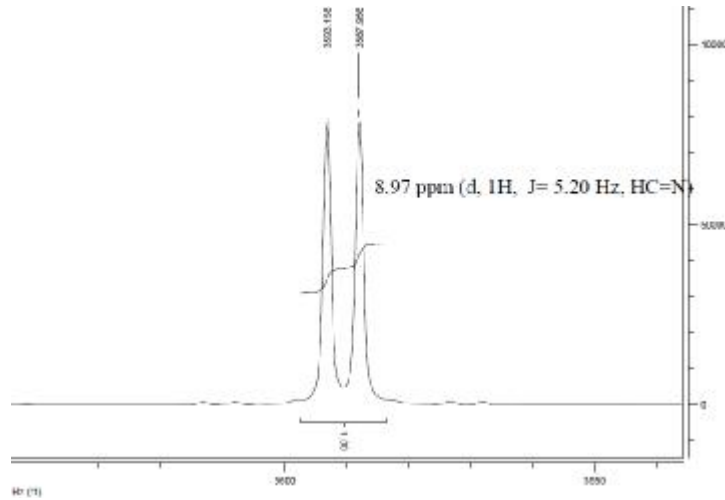
Şekil 4.10. L2 ligandında *imin* protonuna ait dublet pik

L2 ligandı için Şekil 4.11.' de görüldüğü gibi 8.20, 7.50 ve 6.97 ppm' ler de birer *fenil* protonuna karşılık gelen multipler pikler görülmektedir. Ayrıca 7.05 ppm' deki multipler 2 *fenil* hidrojenine ve 7.43-7.34 ppm aralığındaki multipler ise 13 *fenil* hidrojenine karşılık gelmektedir. Bu piklerin integralleri incelendiğinde *fenil* halkasına ait piklerin toplam alanının *imin* hidrojeninin 18 katı olduğu ve yapıyı desteklediği görülmektedir.



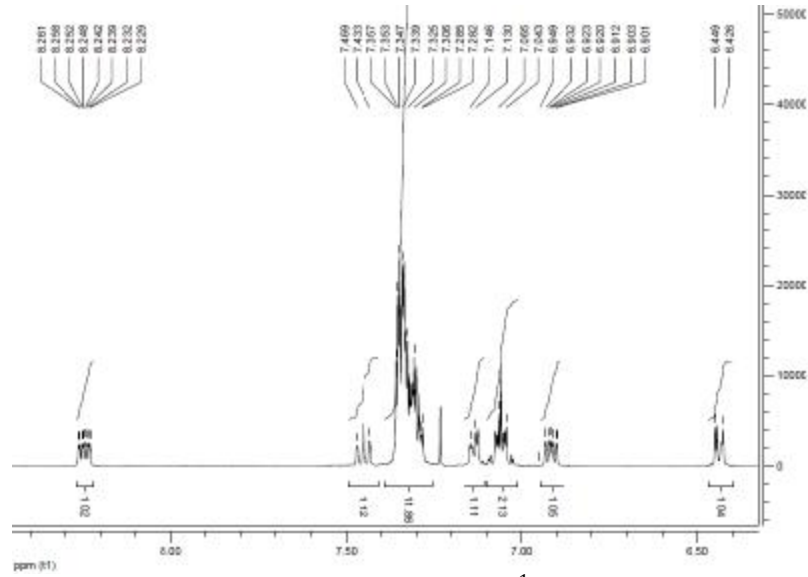
Şekil 4.11. L2 ligandının aromatik protonlarına ait ^1H NMR spektrumu.

L3 ligandının ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde; yine, 10.5 ppm'deki dubletin kaybolduğu ve 8.97 ppm' de 1 protonun alanına eşdeğer kabul edilen 5.2 Hz'lik yarılmaya sahip bir dublet olduğu görülmektedir. Bu pik, **dfb** ve 2-metil anilin bileşiğinin reaksiyonu sonucu bir *imin* bağı oluştuğunu ve **L3** ligandının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 4.12).



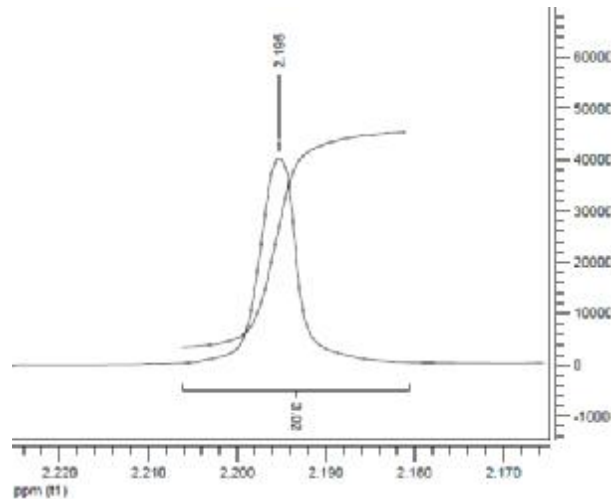
Şekil 4.12. **L3** ligandında imin protonuna ait dublet pik

L3 ligandı için Şekil 4.13.' de görüldüğü gibi 8.24, 7.45, 7.13 ve 6.91 ppm' ler de birer *fenil* protonuna ait multipler pikler görülmektedir. Ayrıca 7.05 ppm' de 2 *fenil* protonuna ve 7.35-7.28 ppm aralığında ise 12 *fenil* protonuna karşılık gelen multipler pikler görülmektedir. Bu piklerin integralleri incelendiğinde, *fenil* halkasındaki toplam 18 hidrojene karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 4.13. **L3** ligandının aromatik protonlarına ait ^1H NMR spektrumu

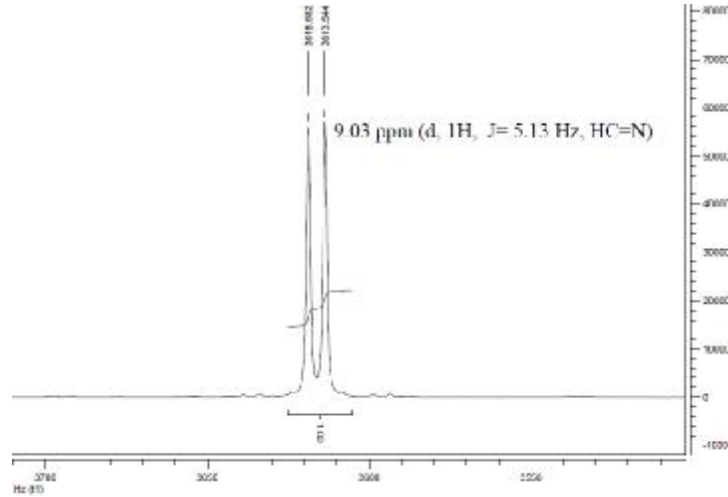
L3 ligandında azota bağlı fenil halkası üzerinde *orto* pozisyonunda *-metil* grubu bulunmaktadır. Aşağıda verilen şekilde ise bu *-metil* grubundaki 3 hidrojene ait singlet pik 2.19 ppm’ de görülmektedir.



Şekil 4.14. **L3** ligandındaki *-metil* hidrojenlerine ait singlet pik

L4 ligandının ^1H NMR spektrumunu incelediğimizde, 9.03 ppm de 1 protonun alanına eşdeğer kabul edilen 5.1 Hz’lik yarılmaya sahip dublet pik gözlenmektedir. Bu pik, **dffb** ve 2-triflorometil anilin bileşiğinin reaksiyonunda su

çıkışı ile birlikte imin bağı oluşarak **L4** ligandının sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Şekil 4.15).

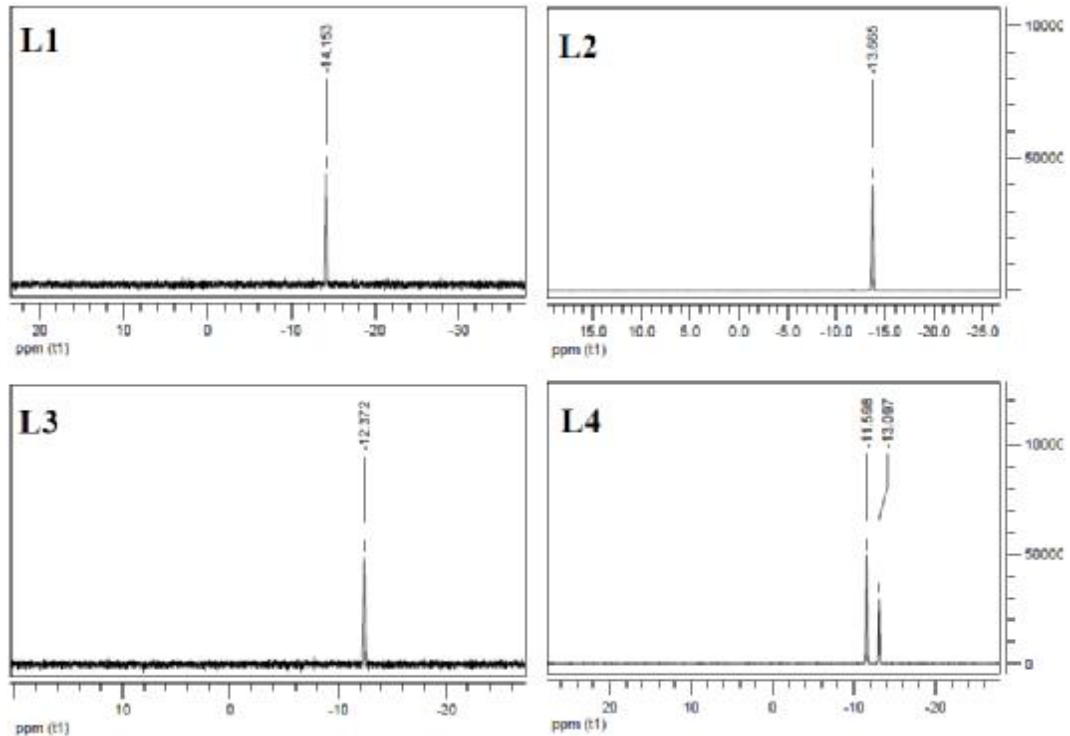


Şekil 4.15. **L4** ligandında imin protonuna ait dublet pik

L4 ligandı için Şekil 4.16’ da görüldüğü gibi, 8.19, 7.47 ve 6.96 ppm’ lerdeki multiplet pikler *fenil* halkasındaki birer hidrojene karşılık gelmesi beklenirken bir miktarda olsa safsızlık olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 7.36-7.15 ppm aralığındaki multiplet pikte de safsızlıktan kaynaklanan bir proton fazlalığı olduğu görülmektedir. Bu safsızlığın nedeni, reaksiyon sonrasındaki saflaştırma çalışmaları sırasında 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinin ortamdan tamamen ayıramamış olmasıdır. Hem 10.50 ppm’deki dubletten hem de **L4** bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumundaki -11.59 ppm’deki singlet pikten bu safsızlığın **dffb** olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumla benzer yapıdaki iminofosfin sentezlerinde çoğu zaman karşılaşılmaktadır; **dffb** ile sentezlenen iminofosfinler benzer polariteye sahip olduklarından dolayı kolon kromatografisi ile ayıramamakta ve benzer çözücülerde yakın çözünürlüklere sahip olduklarından dolayı da kristallendirme ile saflaştırılamamaktadırlar. Destile edilerek saflaştırılmaları ise yüksek kaynama noktalarından dolayı pek mümkün görülmemektedir (Niekerk, 2001). **L4** ligandında görülen bu **dffb**’den kaynaklı kirlilik Pd(II) kompleksi sentezlendikten sonra giderilmiş ve eşleşme reaksiyonlarındaki uygulamaları saf bir metal kompleksi ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Ligandların ^{31}P NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fosfin türevi ligandların sentezinde genel sıkıntı hava oksijeni ile dahi kolaylıkla okside olabilmeleridir. Bu duruma alkil, mono ve diarilfosfinlerde oldukça fazla rastlanırken; triarilfosfinlerin ise, molekülün yapısına da bağlı olarak hava ve neme karşı daha az duyarlı oldukları söylenebilir. Sentezi gerçekleştirilen ligandlar triarilfosfin yapısında bileşiklerdir. Sentezleri sonrasında çözelti ortamından katı olarak alınan bu iminofosfin bileşiklerinin ^{31}P NMR spektrumlarının hiçbirinde okside olmuş fosfor atomuna rastlanmamıştır. Literatürlerde belirtildiği gibi, ^{31}P NMR’da; aril gruplarının birinin üzerinde aldehit grubunun bulunması durumunda, okside olmuş triarilfosfinler ($\text{Ar}_3\text{P}=\text{O}$) genel olarak pozitif bölgede 25-30 ppm aralığında singlet pik verirlerken, oksidasyona uğramamış Ar_3P yapısındaki fosfinler ise negatif bölgede -10 ve -15 ppm aralığında singlet pik verirler (Zeldin, 1979).



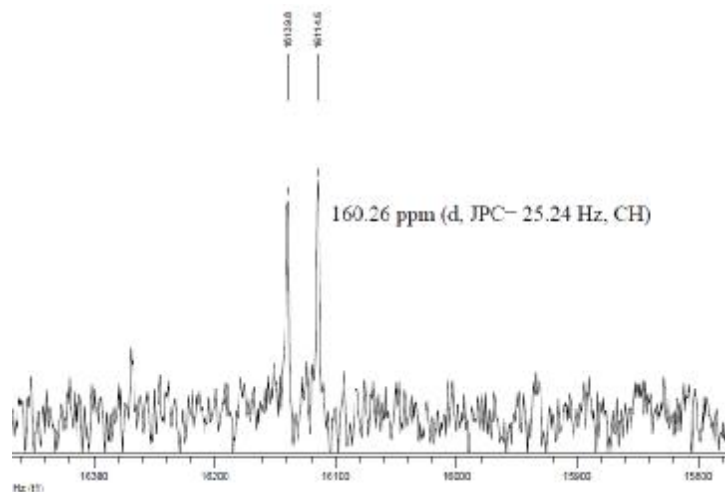
Şekil 4.18. **L1**, **L2**, **L3** ve **L4** ligandlarının ^{31}P NMR spektrumları

Ligandların Şekil 4.18.’de verilen ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde; **L1** ligandının -14.15 ppm, **L2** ligandının -13.66 ppm ve **L3** ligandının -12.37 ppm’de okside olmamış fosfora ait singlet pikleri görülmektedir. **L4** ligandı için ise -13.09

ppm’ de görülen singlet pik iminofosfin yapısına aitken, -11.59 ppm’ de görülen pik ise daha önce belirtildiği gibi **dffb** bileşiğine aittir. **L4** ligandından ayrılamayan bu **dffb**’ den kaynaklanan safsızlık, metal kompleksi sentezinden sonraki aşamada ayrılmıştır.

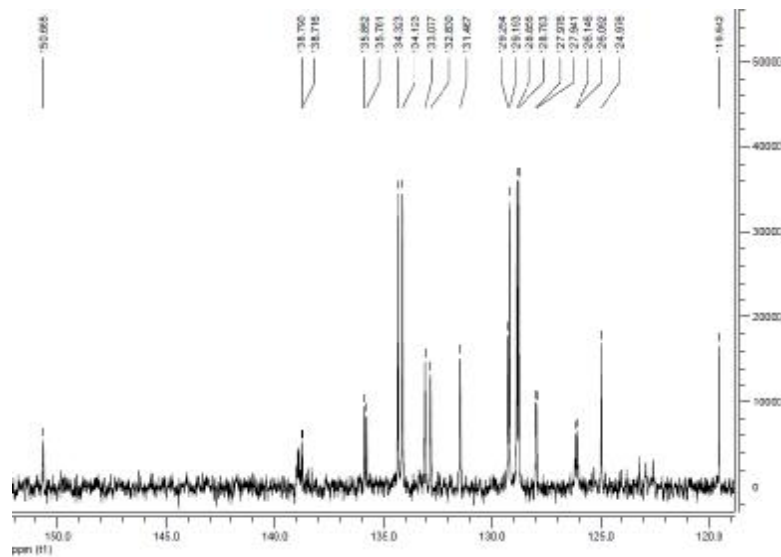
4.1.5. Ligandların ^{13}C NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Trifenilfosfin yapısındaki bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları için sayfa 71’ de anlatılan karmaşık durum iminofosfin bileşikleri içinde geçerlidir. Çünkü; bahsedildiği gibi, fosfor atomu bağlı bulunduğu halka üzerindeki tüm karbon atomları ile etkileşebilmektedir. Sentezlenen ligandların oluşumunu ^{13}C NMR spektrumları bakımından incelersek, 191.7 ppm’ de **dffb**’in *aldehyt* karbonuna ait 19.3 Hz’lik yarılmaya sahip karakteristik dublet pikin kaybolması ve daha düşük ppm’ ler de *imin* karbonuna ait yeni bir pikin ortaya çıkması gerekmektedir. Bu sonuçla, sentezlenen tüm ligandların ^{13}C NMR spektrumlarında karşılaşılmıştır. Örneğin; **L1** ligandının spektrumunda *aldehyt* karbonuna ait dubletin kaybolduğu ve 160.26 ppm’de 25.2 Hz’lik yarılmaya sahip *imin* karbonuna ait yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.19.).



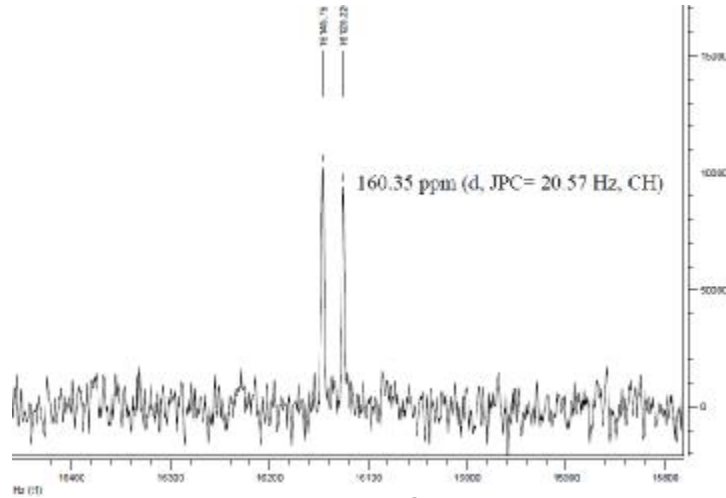
Şekil 4.19. **L1** ligandının *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Bunun yanı sıra, azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbona ait singlet pik 150.66 ppm’ de, 135.80 (d, J_{PC} = 9.1 Hz, C) ppm’ de *ipso*- karbonuna ait dublet pik, 134.22, 132.95, 128.81, 127.95 ve 126.11 ppm’ler de ise fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasının *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 131.46, 124.97 ve 119.54 ppm’ ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler ve son olarak da *-triflorometil* grubundaki karbona ait 124.97 ppm’ deki singlet pik görülmektedir (Şekil 4.20.) (Rajendran, 2012).



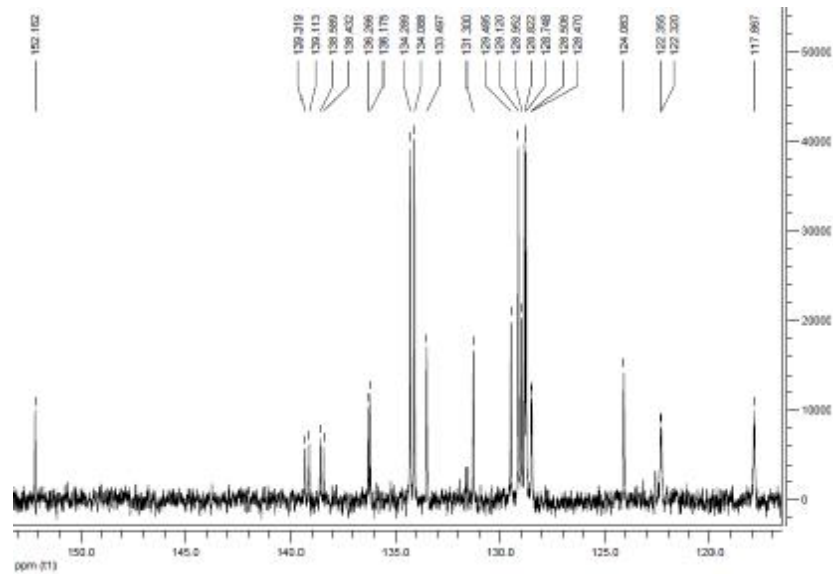
Şekil 4.20. **L1** ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu

L2 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda *aldehit* karbonuna ait dubletin kaybolduğu ve 160.35 ppm’de 20.6 Hz’lik eşleşme sabitine sahip *imin* karbonuna ait yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.21.)



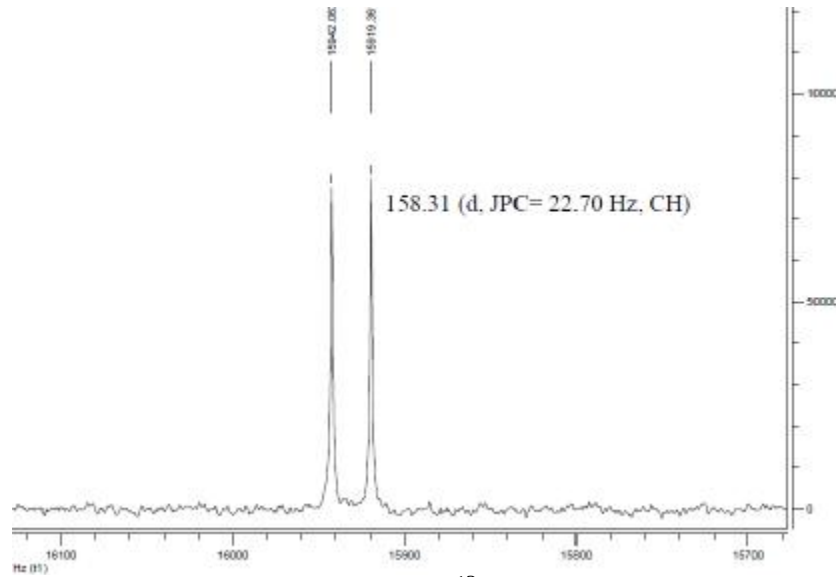
Şekil 4.21. L2 ligandının *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Ayrıca, 152.16 ppm' de azotun bağlı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 139.21 (d, $J_{PC} = 20.7 \text{ Hz}$, C) ppm' de *ipso*- karbonuna ait dublet pik, 138.51, 134.18, 122.33, 128.48 ve 128.78 ppm'ler de ise fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 133.49, 129.48, 129.12 ve 117.86 ppm' ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler ve son olarak da *-triflorometil* grubundaki karbona ait 124.08 ppm' deki singlet pikler görülmektedir (Şekil 4.22.) (Rajendran, 2012).



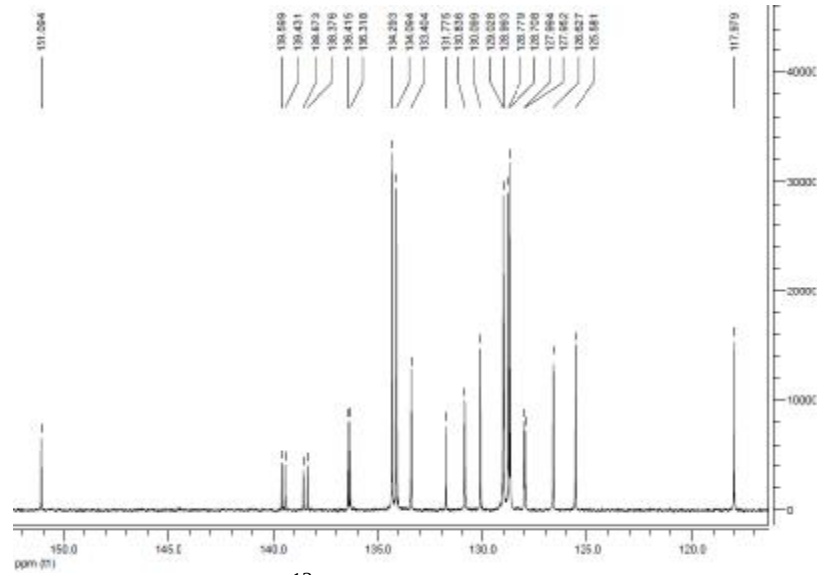
Şekil 4.22. L2 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu

L3 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda da *aldehit* karbonuna ait dubletin kaybolduğu ve 158.31 ppm’de 22.7 Hz’lik eşleşme sabitine sahip *imin* karbonuna ait yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.23).



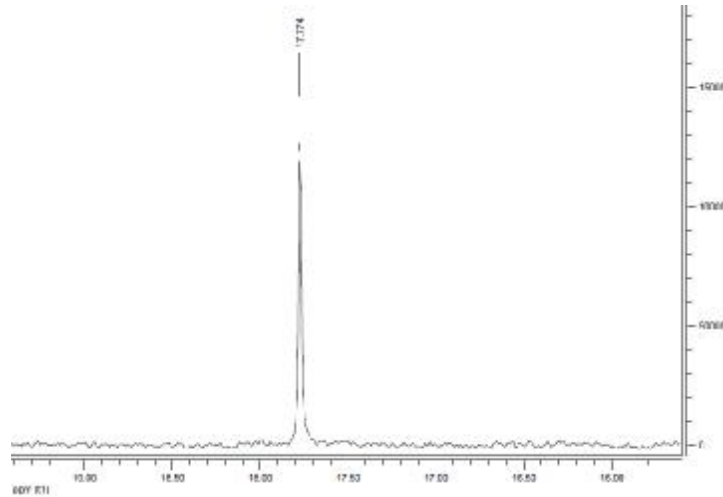
Şekil 4.23. **L3** ligandının *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Buna ek olarak; 151.09 ppm’ de azotun bağlı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 139.51 (d, $J_{PC} = 16.9 \text{ Hz}$, C) ppm’ de *ipso*- karbonuna ait dublet pik, 138.47, 136.36, 134.19, 129.01, 128.74 ve 128.35 ppm’ler de ise fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dublet pikler, 117.97, 130.83, 130.09 ve 133.40 ppm’ ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler görülmektedir (Şekil 4.24.).



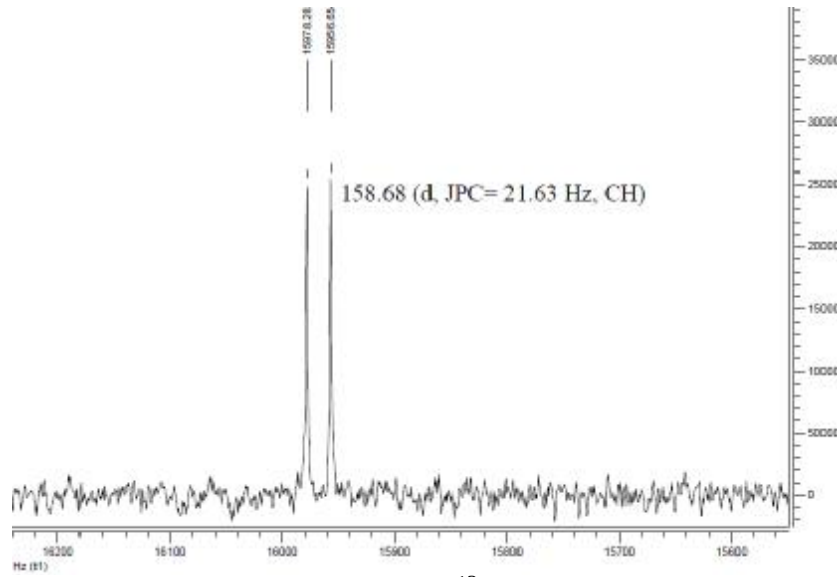
Şekil 4.24. L3 ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu

L3 ligandı L1 ve L2 ligandlarından farklı olarak *-triflorometil* grubu yerine azotun bağlı olduğu *fenil* halkasında *orto* pozisyonunda *-metil* grubu içermektedir. Bu alifatik *-metil* grubundaki karbona ait pik ise 17.77 ppm’ de singlet olarak görülmektedir (Şekil 4.25.) (Rajendran, 2012).



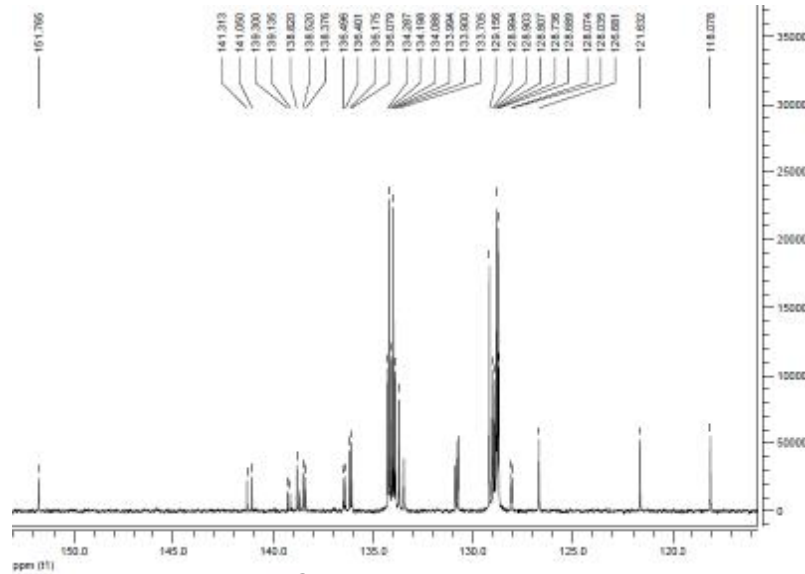
Şekil 4.25. L3 ligandının *-metil* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

L4 ligandın için bahsedilen **dffb** safsızlığı bu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda da karşımıza çıkmaktadır (191.74 ppm). Ancak 158.68 ppm’de 21.6 Hz’lik eşleşmeye sahip imin karbonuna ait pik görülmektedir (Şekil 4.26.)



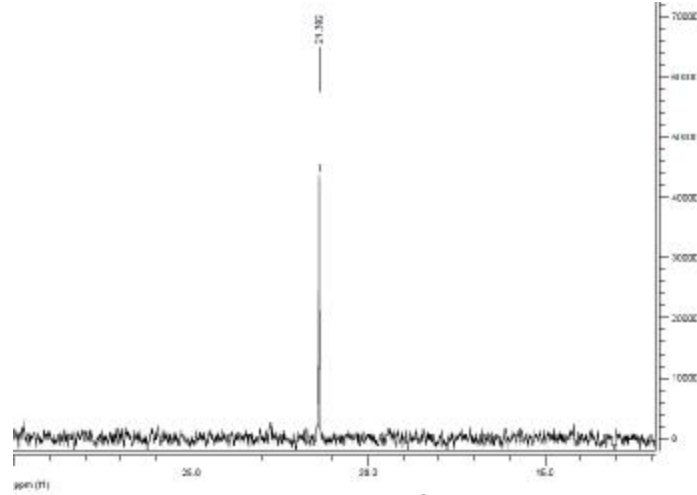
Şekil 4.26. **L4** ligandının *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Ayrıca **L4** ligandı için, 151.76 ppm’ de azotun bağlı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 141.18 (d, $J_{PC} = 26.4 \text{ Hz}$, C) ppm’ de *ipso*- karbonuna ait dublet pik, 139.21, 136.44, 136.12, 128.89, 128.77 ve 128.05 ppm’ler de ise fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 138.82, 134.19, 133.99, 129.15 ve 118.07 ppm’ ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler görülmektedir (Şekil 4.27.).



Şekil 4.27. **L4** ligandının detaylı ^{13}C NMR spektrumu

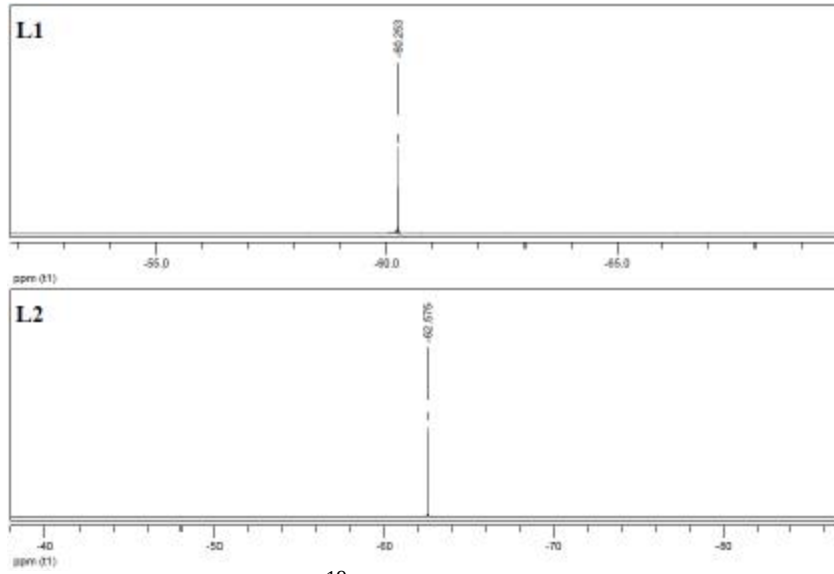
L4 ligandı da **L3** ligandından farklı olarak azotun bağlı olduğu fenil halkasında *meta* pozisyonda -*metil* grubu içermektedir. Bu alifatik -*metil* grubundaki karbona ait pik ise 21.39 ppm’ de singlet olarak görülmektedir (Şekil 4.28) (Rajendran, 2012)



Şekil 4.28. **L4** ligandının -*metil* karbonuna ait ¹³C NMR spektrumu

4.1.6. L1 ve L2 Ligandlarının ¹⁹F NMR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

L1 ve **L2** kodlu ligandlar, azota bağlı *fenil* halkaları üzerinde sırasıyla *o*- ve *m*- pozisyonlarda -CF₃ grubu içermektedirler. Literatürler incelendiğinde; ¹⁹F NMR spektrumlarında, -*triflorometil* grubundaki florlara ait singlet pikler yaklaşık -62 ppm civarında karşımıza çıkmaktadır (Seo, 2013).



Şekil 4.29. **L1** ve **L2** ligandlarının ^{19}F NMR spektrumları

Şekil 4.29.' da **L1** ligandındaki florlara ait singlet -60.25 ppm' de ve **L2** ligandındaki florlara ait pik ise yine singlet olarak -62.57 ppm' de görülmektedir.

4.1.7. Ligandların DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Sentezi gerçekleştirilen tüm ligandların sıcaklık artışına karşı fiziksel veya kimyasal davranışlarını incelemek amacı ile Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; **L1**, **L2**, **L3** ve **L4** ligandlarının sırasıyla 117, 75, 103 ve 107 °C sıcaklıklarda eridikleri gözlenmiştir. Cihaz çıktıları Ekler kısmında verilmiştir.

4.1.8. Pd(II) Komplekslerinin FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Ligandların metale koordinasyonları sonucu, FTIR ölçümleri ile yapı tayinlerinde kullanılan fonksiyonel grupların absorpsiyon özelliklerinin değişmesiyle metal komplekslerinin oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Sentezlenen iminofosfin ligandlarının Pd(II) merkezine koordinasyonunun P ve N donör atomları üzerinden olması beklenmektedir. *Azometin* grubunda bulunan azotun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile paladyuma koordine olarak Pd-N bağı oluşturması,

C=N gerilmesi üzerindeki etkisinin azalmasına neden olarak bu gruba ait absorpsiyon pikinin daha düşük dalga sayısına kaymasına (kırmızıya kayma) sebep olur (Mahamo, 2012).

Çizelge 4.2.' de görüldüğü gibi; **L1** ligandında 1626 cm⁻¹ dalga sayısında görülen C=N gerilmesine ait absorpsiyon pikinin; **K1** kompleksinde 1619 cm⁻¹, e kayması, **L2** ligandında 1625 cm⁻¹ dalga sayısında görülen C=N gerilmesine ait absorpsiyon pikinin **K2** kompleksinde 1617 cm⁻¹, e kayması, **L3** ligandında 1625 cm⁻¹ dalga sayısında görülen C=N gerilmesine ait absorpsiyon pikinin **K3** kompleksinde 1618 cm⁻¹, e kayması ve **L4** ligandında 1673 cm⁻¹ dalga sayısında görülen C=N gerilmesine ait absorpsiyon pikinin ise **K4** kompleksinde 1611 cm⁻¹, e kayması ligandların paladyum metale azot atomu üzerinden koordine olduklarını göstermektedir.

Bununla birlikte; komplekslerdeki aromatik C-H gerilmeleri 3051-3062 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında zayıf ve aromatik C-C gerilme titreşimleri 1561-1585 cm⁻¹ aralığında yine zayıf şiddette gözlenirken, aromatik C-H gerilme titreşimleri ise 1312-1435 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kuvvetli bir şekilde görülmektedir. **K1** ve **K2** komplekslerinde bulunan *-triflorometil* gruplarındaki C-F bağlarına ait gerilme titreşimleri oldukça kuvvetli bir şekilde sırasıyla 1102 ve 1133 cm⁻¹ dalga sayılarında görülmektedir. Ayrıca **K3** ve **K4** ligandlarında bulunan *-metil* gruplarındaki C-H bağlarına ait eğilme titreşimleri de sırasıyla 727 ve 730 cm⁻¹, de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Komplekslerin FTIR ölçüm sonuçları

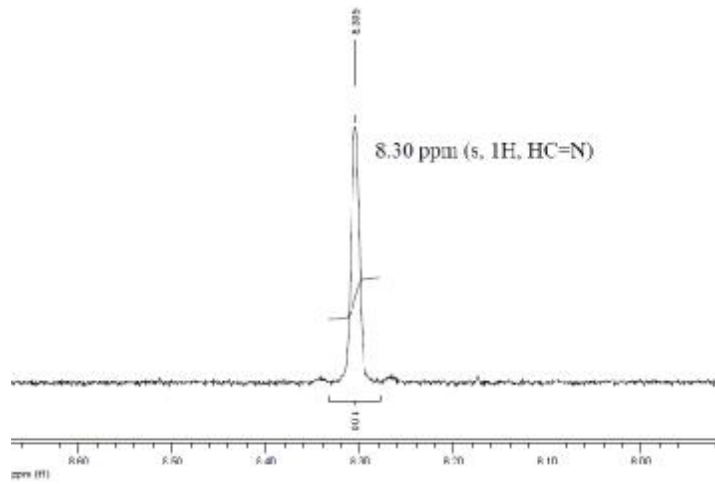
	$\nu_{\text{CH(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-C(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{CH(arom.)}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-F}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C-H}}$ (cm ⁻¹)
K1	3062 (z)	1619 (o)	1582 (z)	1312 (k)	1102 (k)	-
K2	3056 (z)	1617 (o)	1585 (z)	1321 (k)	1133 (k)	-
K3	3050 (z)	1618 (o)	1561(z)	1435 (k)	-	727 (k)
K4	3051 (z)	1611 (o)	1584 (z)	1433 (k)	-	730 (k)

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

İminofosfin paladyum(II) komplekslerinin ¹H NMR analizlerinde en dikkat çekici durum, ligandın metale koordinasyonu sonrasında *imin* karbonu üzerindeki

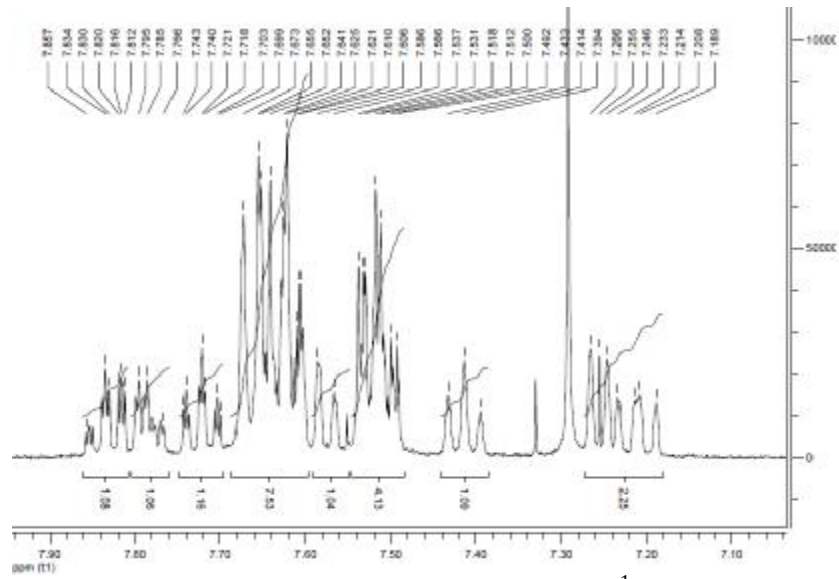
hidrojen atomunun verdiği sinyaldir. İminofosfinlerde fosfor atomu üzerindeki elektron çifti *imin* hidrojenini dublete yararken, bu yalın çiftin paladyumun boş d orbitallerine geçmesi ve dolayısıyla Pd-P bağının oluşumuyla hidrojen atomu üzerindeki etkisinin kaybolması sonucu *imin* hidrojeninin verdiği sinyalin singlete dönüşmesi kompleks oluşumunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda *imin* karbonuna bağlı proton sinyali daha yüksek alana kaymaktadır (Reddy, 2002; Guiry, 2004).

K1 kompleksinin ^1H NMR spektrumunda, **L1** ligandının *imin* karbonu üzerindeki protona ait 9.06 ppm'deki dublet sinyalin kaybolarak ve 8.30 ppm' de aynı protona ait yeni bir singlet pikin oluşması **L1** ligandının fosfor atomu üzerinden paladyuma koordine olduğunu göstermektedir (Şekil 4.30.).



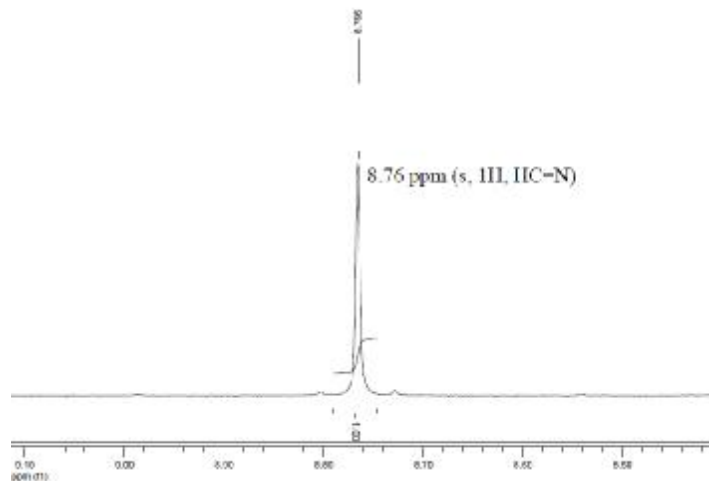
Şekil 4.30. **K1** kompleksinin *imin* karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu

K1 kompleksi için, Şekil 4.31.' de görüldüğü gibi; 7.83, 7.22, 7.72, 7.41 ve 7.78 ppm'ler deki multipler pikler *fenil* halkarındaki birer protona aittir. Ayrıca 7.67-7.49 ppm aralığında, yine *fenil* halkaları üzerindeki 13 hidrojene ait olan multipler pikler görülmektedir. Eğer *imin* hidrojeninin 8.30 ppm' deki bir protonuna ait singlet pikin alanı 1.00 olarak kabul edilirse, aromatik bölgedeki bu piklerinde *fenil* halkaları üzerindeki toplam 18 hidrojene karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 4.31. **K1** kompleksinin *fenil* protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu

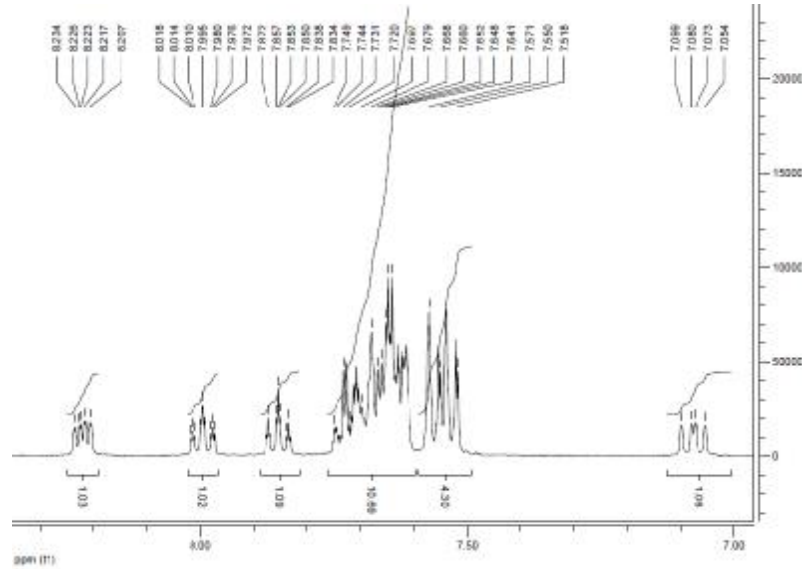
K2 kompleksi için alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, **L2** ligandının *imin* karbonu üzerindeki protona ait dublet sinyalin kaybolması ve 8.76 ppm’ de aynı protona ait yeni bir singlet pikin oluşması **K2** ligandının fosfor atomu üzerinden metale koordine olarak Pd-P bağınu oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 4.32.).



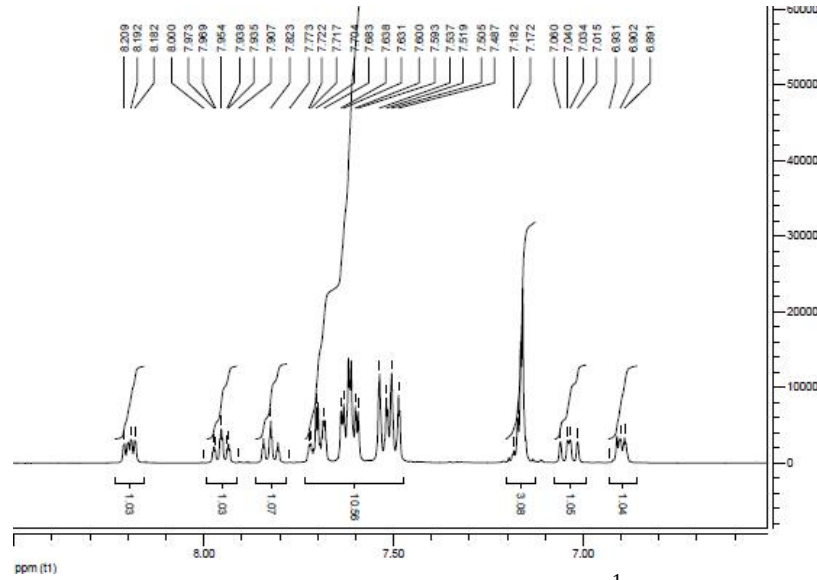
Şekil 4.32. **K2** kompleksinin *imin* karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu

K2 kompleksi için, Şekil 4.33.' de; 8.22, 7.90 ve 7.07 ppm' ler de birer *fenil* protonuna karşılık gelen multiyet pikler görülmektedir. Ayrıca 7.54 ppm' deki multiyet 4 *fenil* hidrojenine ve 7.74-7.61 ppm aralığındaki multiyet pik ise 11 *fenil* hidrojenine karşılık gelmektedir. Bu piklerin integralleri incelendiğinde, *fenil*

halkasına ait piklerin toplam alanının *imin* hidrojenine ait alanın 18 katı olduğu ve öngörülen yapıyı desteklediği görülmektedir.

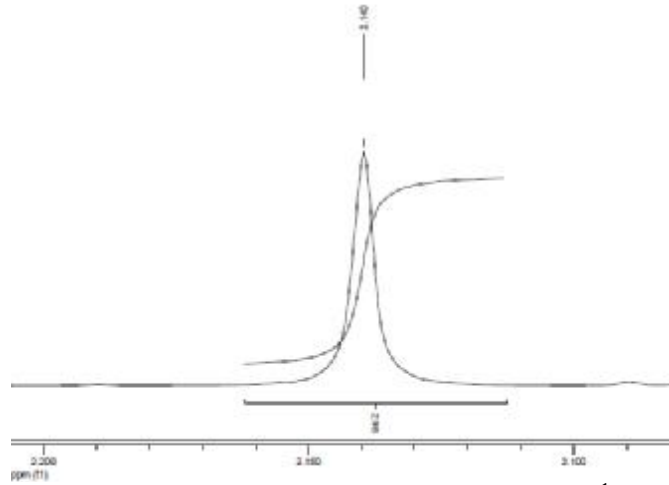


Ayrıca **K3** kompleksi için, Şekil 4.35.' de; 8.19, 7.95, 7.80, 6.91 ve 7.03 ppm' ler de birer *fenil* protonuna karşılık gelen multipler pikler görülmektedir. 7.17 ppm' deki multipler 3 *fenil* hidrojenine ve 7.72-7.48 ppm aralığındaki multipler pik ise 10 *fenil* hidrojenine karşılık gelmektedir. Bu piklerin sahip oldukları alanlar incelendiğinde aromatik protonlara karşılık gelen toplam alanın *imin* hidrojenine ait alanın 18 katı olduğu ve yapının öngörüldüğü şekilde olduğu görülmektedir.



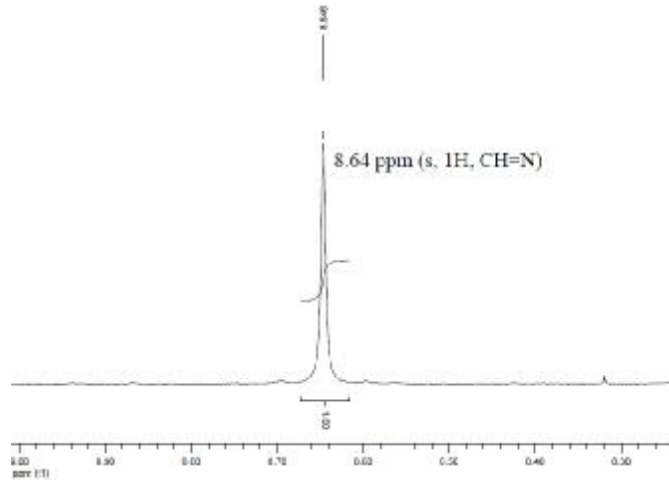
Şekil 4.35. **K3** kompleksinin *fenil* protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu

K3 kompleksinde, N-aril halkası üzerinde **K1** ve **K2** komplekslerinden farklı olarak *orto* pozisyonda *-metil* grubu bulunmaktadır. Aşağıda verilen şekilde ise bu *-metil* grubundaki hidrojenlere ait singlet pikin beklenildiği gibi 2.14 ppm' de olduğu ve integrali alındığında da 3 protona karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.36.).



Şekil 4.36. **K3** kompleksinde *–metil* grubundaki protonlara ait ^1H NMR spektrumu

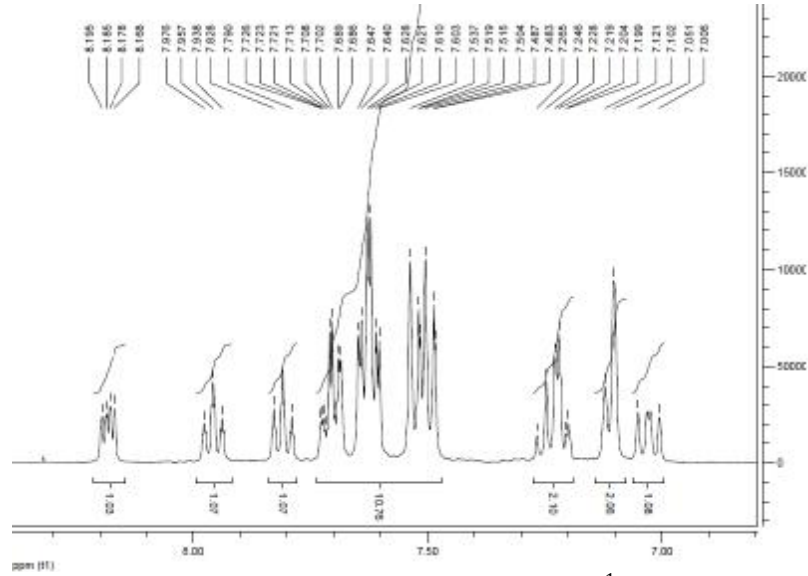
L4 ligandının NMR ölçümlerinde bahsedilen 2-(difenilfosfino) benzaldehit'ten kaynaklanan safsızlık kompleks oluşumundan sonra giderilmiştir. **K4** kompleksinin ^1H NMR spektrumunda, **L4** ligandının *imin* karbonu üzerindeki protona ait 9.06 ppm'deki dubletin kaybolması ve 8.64 ppm'de aynı protona ait yeni bir singletin oluşması **L4** ligandının fosfor atomu üzerinden metale koordine olarak **K4** kompleksini oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 4.37.).



Şekil 4.37. **K4** kompleksinin *imin* karbonu üzerindeki protona ait ^1H NMR spektrumu

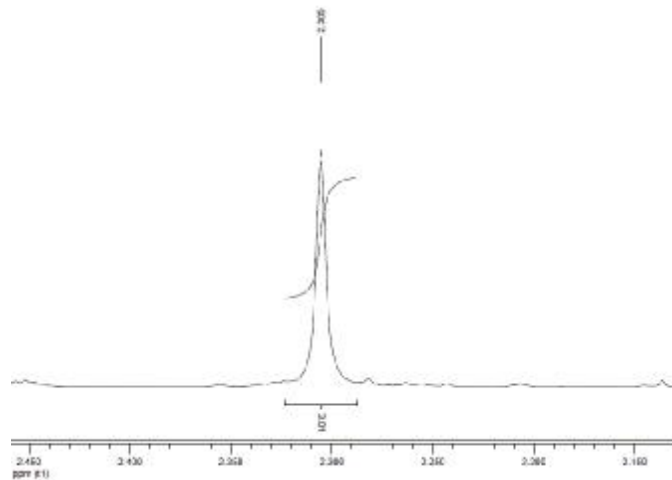
Ayrıca **K4** kompleksi için, Şekil 4.38.' de; 7.02, 7.95, 7.80 ve 8.18 ppm' ler de birer *fenil* protonuna karşılık gelen multipler pikler görülmektedir. 7.23 ve 7.12 ppm' ler deki multipler sinyaller ikiyeşer *fenil* hidrojenine ve 7.72-7.48 ppm

aralığındaki multiplet pik ise 10 *fenil* hidrojenine karşılık gelmektedir. Bu piklerin sahip oldukları alanlar incelendiğinde, aromatik protonlara karşılık gelen toplam alanın *imin* hidrojenine ait alanın 18 katı olduğu ve yapının beklendiği gibi oluştuğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.38. **K3** kompleksinin *fenil* protonlarına ait detaylı ^1H NMR spektrumu

K3 kompleksinde, N-aril halkası üzerinde **K4** kompleksinden farklı olarak *meta* pozisyonunda *-metil* grubu bulunmaktadır. Aşağıda verilen şekilde ise, bu *-metil* grubundaki hidrojenlere ait singlet pikin beklenildiği gibi, 2.30 ppm' de olduğu ve integrali alındığında da 3 protona karşılık geldiği görülmektedir.

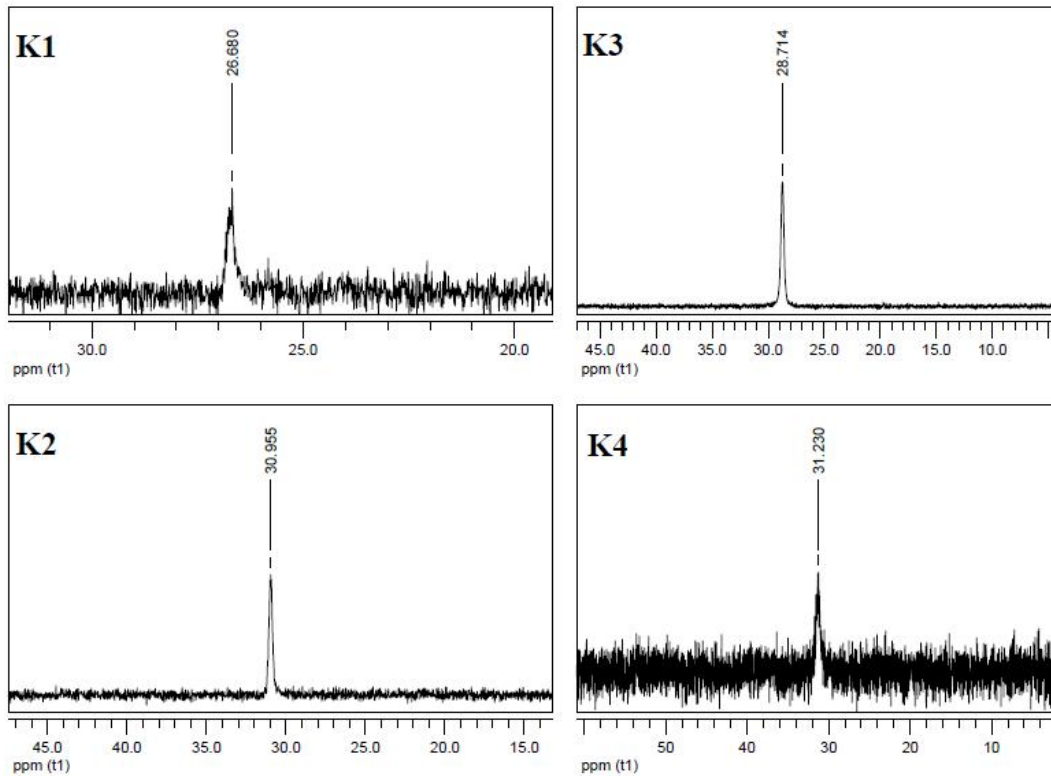


Şekil 4.39. **K4** kompleksinin *-metil* protonlarına ait ^1H NMR spektrumu

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

Fosfin türevi türevi ligandlarla oluşturulmuş metal kompleksleri genelde açık havada bozunabilmektedirler ve bu yüzden inert gaz atmosferinde saklanırlar. Yapılan analiz sonuçlarına göre, sentezi gerçekleştirilen Pd(II) komplekslerinin açık havada, hatta çözelti ortamında bile herhangi bir bozunmaya uğramadıkları gözlenmiştir ve bu durum, sentezlenen paladyum(II) kompleks bileşiklerinin katalizör olarak kullanımları için oldukça önemli bir avantajdır.

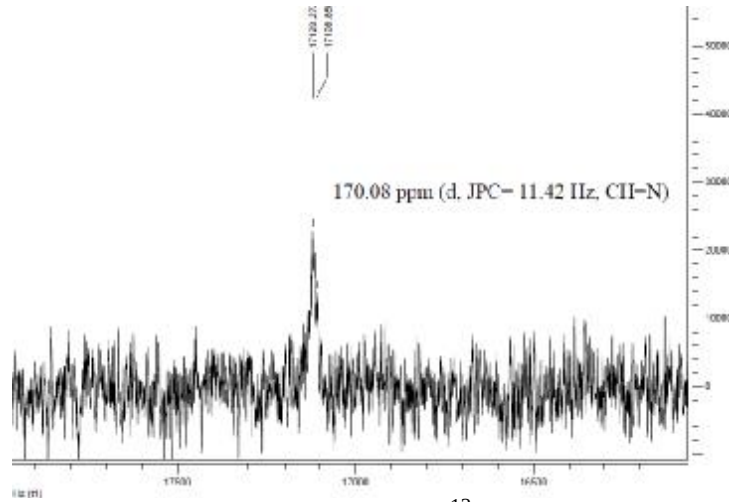
Komplekslerin Şekil 4.40.' da verilen ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde, **K1** kompleksinin 26.7 ppm, **K2** kompleksinin 28.7 ppm, **K3** kompleksinin 30.9 ppm ve **K4** kompleksinin ise 31.2 ppm' de görülen singlet pikleri tüm ligandların fosfor atomları üzerinden paladyum metaline koordine olduklarını göstermektedirler. **K4** kompleksi için elde edilen tek fosfor piki, ^1H NMR spektrumunda da görüldüğü gibi, **dffb**'ten kaynaklanan safsızlığın giderildiğini göstermektedir. Elde edilen sonuçlar benzer yapıdaki kompleks bileşiklerin ^{31}P NMR sonuçları ile uyum içerisindedir (Mahamo, 2002; Nobre, 2009; Scrivanti, 2005).



Şekil 4.40. L1, L2, L3 ve L4 ligandlarının ^{31}P NMR spektrumları

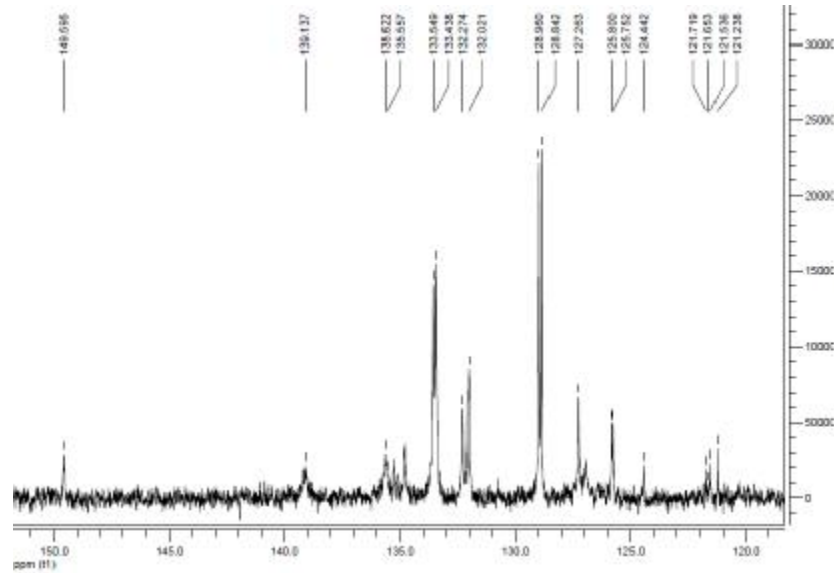
4.1.11. Pd(II) Komplekslerinin ^{13}C NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen komplekslerin ^{13}C NMR ölçüm sonuçları ligandlarındaki ile kıyaslandığında en belirgin farkın *imin* karbonuna ait dublet pikin daha düşük alanlara kayması olduğu söylenebilir. Çünkü ancak böyle bir durumda ligandların paladyum merkezine azot atomu üzerinden bağlandığından bahsedilebilir (Mahamo, 2012). **K1** kompleksinin spektrumunda *imin* karbonuna ait dublet pik (ligand için bu dublet 160.3 ppm’ de gözlenmiştir) 170.3 ppm’de 11.4 Hz’lik yarımla ile gözlenmiştir (Şekil 4.41.).



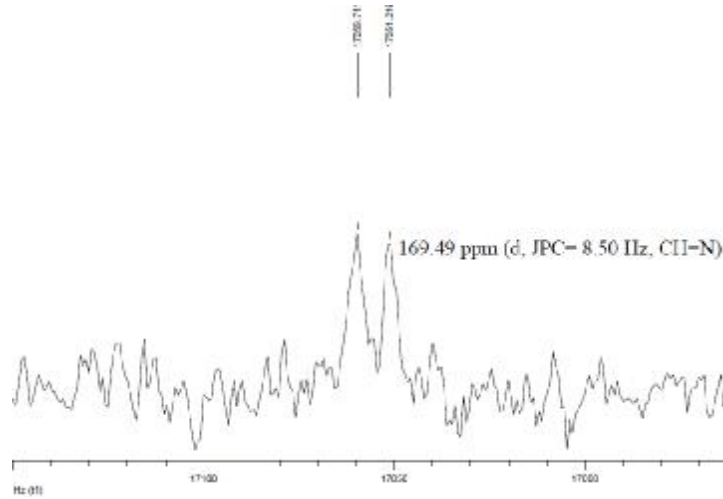
Şekil 4.41. **K1** kompleksinin *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Bunun yanı sıra, 149.59 ppm’ de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbona ait singlet pik, 135.58 (d, $J_{PC} = 6.6 \text{ Hz}$, C) ppm’ de *ipso-* karbonlarına ait dublet pik, 133.49, 132.14, 128.90, 125.77 ve 121.68 ppm’ler de fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasının *o-*, *m-* ve *p-* pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 139.13, 127.26, 124.44 ve 121.53 ppm’ ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler ve son olarak da 121.23 ppm’ de *-triflorometil* grubundaki karbona ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.42.) (Rajendran, 2012).



Şekil 4.42. **K1** kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu

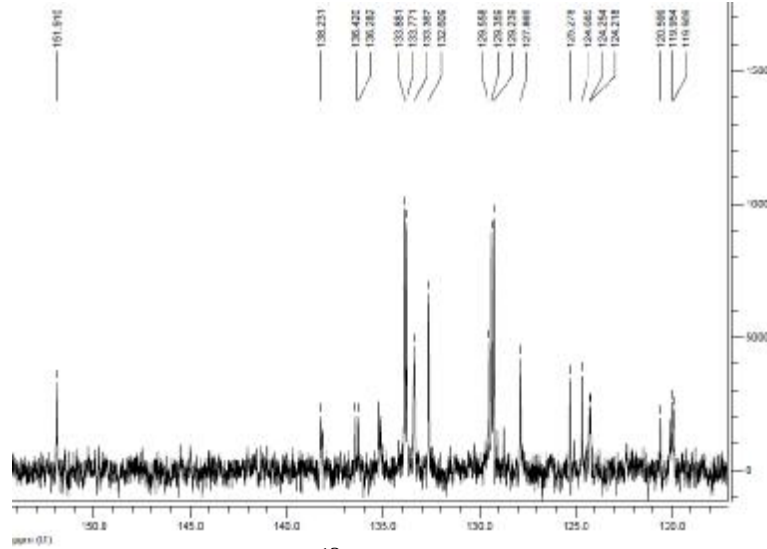
L2 ligandının ^{13}C NMR spektrumunda *imin* karbonuna ait dubletin (160.35 ppm $J_{PC}=20.6$ Hz) **K2** kompleksinde 169.49 (d, $J_{PC}= 8.5$ Hz, CH) ppm' e kaydıği görülmüştür. Bu kayma, **L2** ligandının *imin* azotu üzerinden paladyum(II) merkezine bağlanması sonucu **K2** kompleksinin oluştuğunun göstergesidir (Şekil 4.43.).



Şekil 4.43. **K2** kompleksinin *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

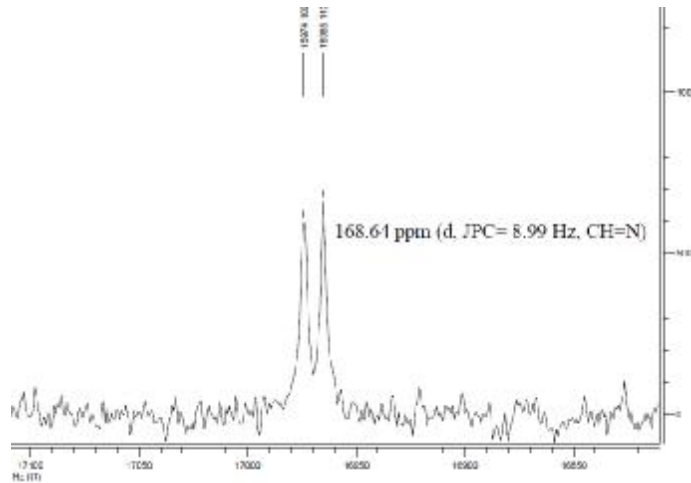
Ayrıca, 151.91 ppm' de azotun bağlı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 136.35 (d, $J_{PC}= 13.8$ Hz, C) ppm' de *ipso-* karbonuna ait dublet pik, 133.82, 129.29, 119.93 ve 124.23 ppm'ler de fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasının *o-*, *m-* ve *p-*

pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 138.23, 133.36, 132.60, 129.55, 125.27 ve 127.86 ppm' ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler ve son olarak da 124.68 ppm' de *-triflorometil* grubundaki karbona ait singlet pik görülmektedir (Şekil 4.44.) (Rajendran, 2012).



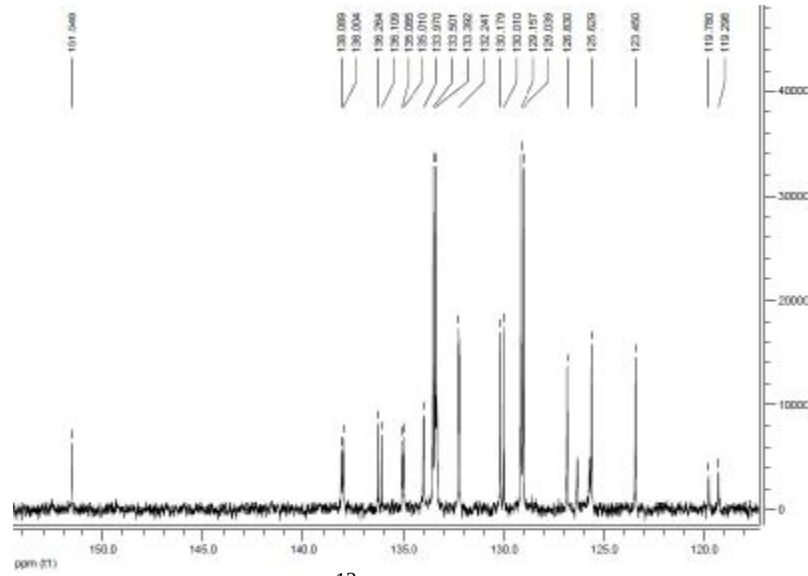
Şekil 4.44. **K2** kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu

K3 kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda da *imin* karbonuna ait dubletin 158.31 ppm'den (ligand için) 168.64 (d, $J_{\text{PC}} = 8.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}$) ppm' e kaydığı görülmektedir. Bu kayma **L3** ligandının *imin* azotu üzerinden paladyum metaline bağlanması sonucu **K3** kompleksinin oluştuğunun göstergesidir (Şekil 4.45.).



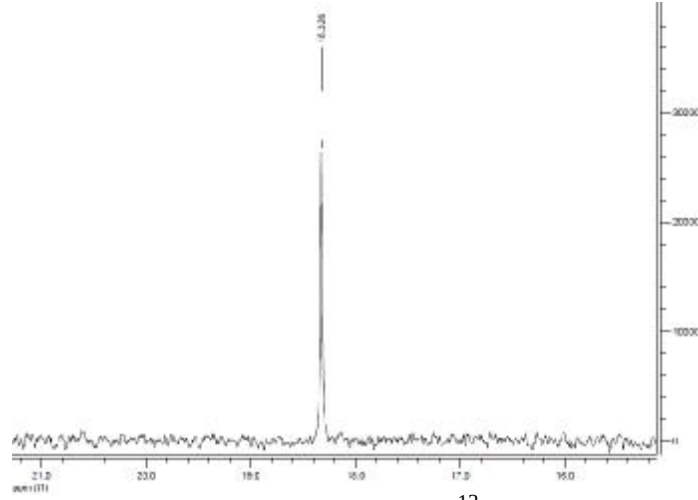
Şekil 4.45. **K3** kompleksinin *imin* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

Buna ek olarak, 151.54 ppm' de azotun bağlı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 138.04 (d, $J_{PC} = 8.5$ Hz, C) ppm' de *ipso*- karbonuna ait dublet pik, 136.18, 133.44, 130.09 ve 129.09 ppm'ler de ise fosforun bağlı olduğu *fenil* halkasının *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 133.97, 132.24, 126.83, 123.45 ve 119.29 ppm' ler de azotun bağlı olduğu *fenil* halkasındaki karbon atomlarına ait singlet pikler görülmektedir (Şekil 4.46.).



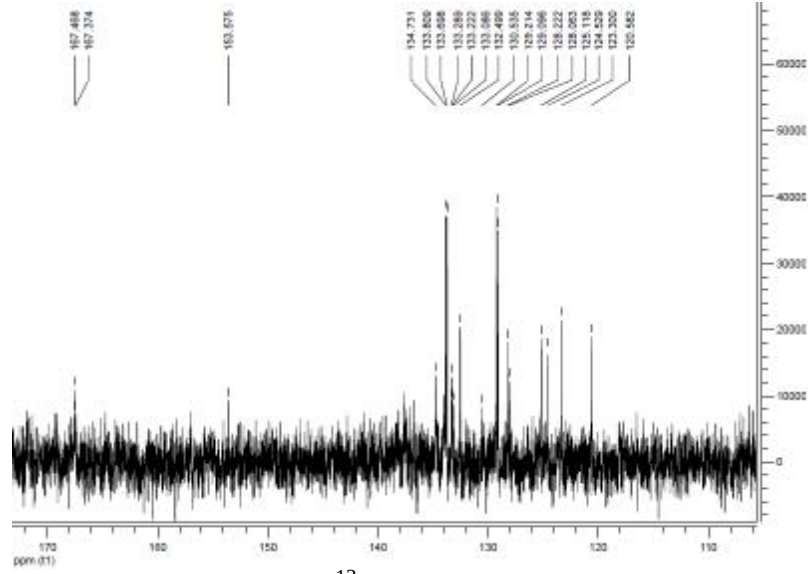
Şekil 4.46. **K3** kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu

K3 kompleksi **K1** ve **K2** komplekslerinden farklı olarak *-triflorometil* grubu yerine azotun bağlı olduğu *fenil* halkasında *orto* pozisyonunda *-metil* grubu içermektedir. Bu *-metil* grubundaki karbona ait pik ise 18.32 ppm' de singlet olarak görülmektedir (Şekil 4.47.) (Rajendran, 2012)



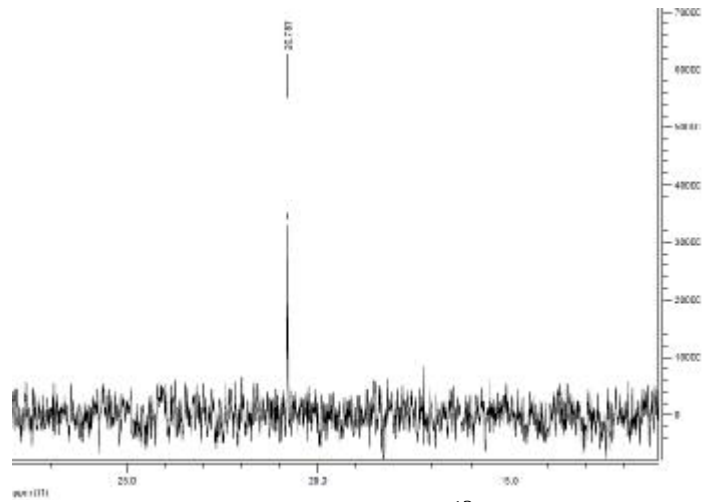
Şekil 4.47. **K3** kompleksinin *-metil* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

L4 ligandı için bahsedilen **dffb** safsızlığına **K4** bileşiğinin ^1H ve ^{31}P NMR ölçümlerinde olduğu gibi ^{13}C NMR ölçümünde de rastlanmamıştır. **K4** kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda da *imin* karbonuna ait dubletin 158.68 ppm'den (ligand için) 167.42 (d, $J_{\text{PC}} = 9.4 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{N}$) ppm' e kaydıği görülmektedir. Bu durum, **L4** ligandının paladyum merkezine azot dönör atomu üzerinden koordine olarak **K4** kompleksinin oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca, 153.57 ppm' de azotun bağılı olduğu *fenil* karbonuna ait singlet pik, 133.75 (d, $J_{\text{PC}} = 11.2 \text{ Hz}$, C) ppm' de *ipso*-karbonuna ait dublet pik, 133.25, 129.15 ve 128.14 ppm'ler de ise fosforun bağılı olduğu *fenil* halkasının *o*-, *m*- ve *p*- pozisyonlarındaki karbonlara ait dubletler, 134.73, 133.08, 132.49, 130.53, 125.11, 124.52, 123.30 ve 120.58 ppm' ler de azotun bağılı olduğu ve diğeri *fenil* halkaları üzerindeki karbon atomlarına ait singlet pikler görülmektedir (Şekil 4.48.).



Şekil 4.48. **K4** kompleksinin detaylı ^{13}C NMR spektrumu

K4 kompleksi de **K3** kompleksinden farklı olarak azotun bağlı olduğu *fenil* halkasında *meta* pozisyonda *-metil* grubu içermektedir. Bu *-metil* grubundaki karbona ait pik ise 20.78 ppm’ de singlet olarak görülmektedir (Şekil 4.49) (Rajendran, 2012).

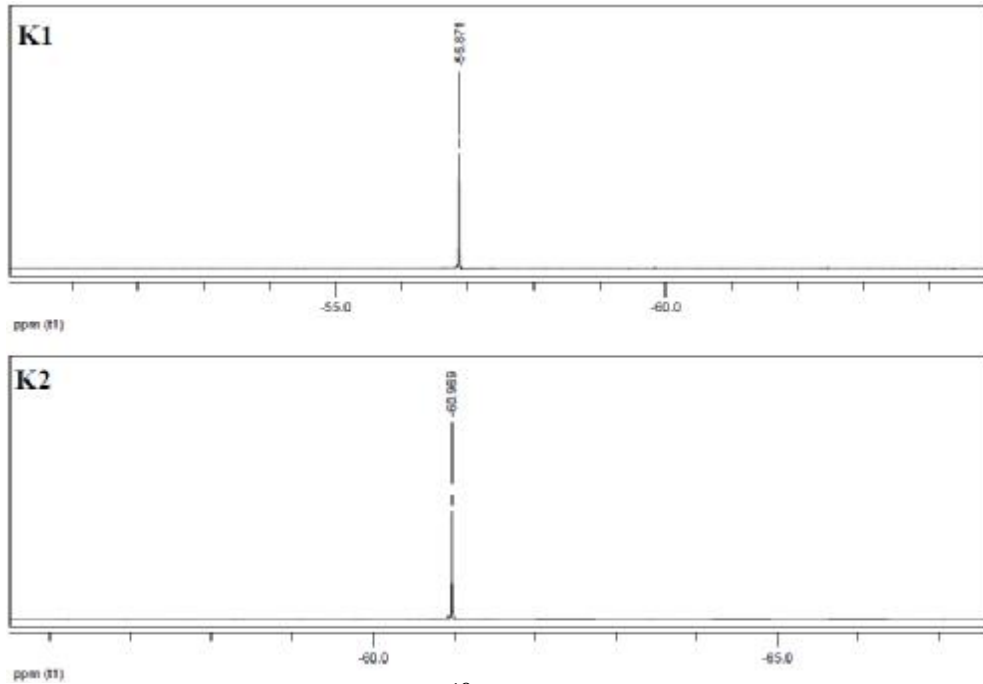


Şekil 4.49. **K4** kompleksinin *-metil* karbonuna ait ^{13}C NMR spektrumu

4.1.12. K1 ve K2 Komplekslerinin ^{19}F NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

K1 ve **K2** kodlu paladyum(II) kompleksleri azota bağlı fenil halkaları üzerinde sırasıyla *o*- ve *m*- pozisyonlarda $-\text{CF}_3$ grubu içermektedirler.

Literatürlerdeki benzer yapılar incelendiğinde ^{19}F NMR spektrumlarında *-trifloro metil* grubundaki florlara ait pikler singlet olarak yaklaşık -62 ppm civarında karşımıza çıkmaktadır (Seo, 2013).



Şekil 4.50. **K1** ve **K2** komplekslerinin ^{19}F NMR spektrumları

Şekil 4.50' de **K1** kompleksindeki florlara ait singlet pik -58.87 ppm' de ve **K2** kompleksindeki florlara ait pik ise yine singlet olarak -60.96 ppm' de görülmektedir.

4.1.13. Pd(II) Komplekslerinin DSC Eğrilerinin Değerlendirilmesi

NMR ölçümlerine göre başarıyla sentezlendikleri sonucuna varılan tüm kompleks bileşiklerin sıcaklık artışına karşı fiziksel veya kimyasal davranışlarını incelemek amacı ile Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; **K1** kompleksinin 276 °C' ye, **K2** kompleksinin 275 °C' ye, **K3** kompleksinin 225 °C' ye ve **K4** kompleksinin de 268 °C' ye kadar ısıya karşı dayanıklı oldukları ve bu sıcaklıkların üzerinde ise termal olarak kararlı olmadıkları görülmüştür. Cihaz çıktıları Ekler kısmında verilmiştir.

4.2. Komplekslerin Çözünürlük Özellikleri

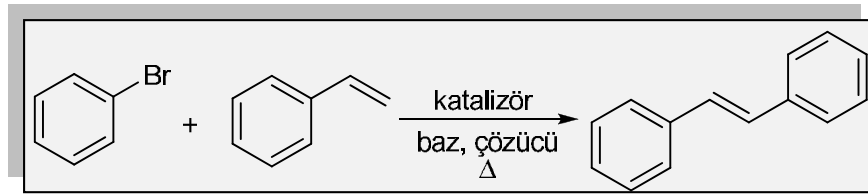
Yapılan çözücü testlerinde, **K1** ve **K2** komplekslerinin; CH₂Cl₂, CHCl₃, aseton, THF, DMF, DMSO gibi polar çözücülerde çözündükleri ve hekzan, pentan gibi apolar çözücülerde de çözünmedikleri gözlenmiştir. **K3** kompleksinin; CH₂Cl₂, aseton, THF ve DMF içerisinde iyi çözündükleri, toluen ve 1,4-dioksan içerisinde de daha zor çözüldüğü ve **K4** kompleksinin ise; 1,4-dioksan ve aseton gibi çözücülerde oldukça iyi çözüldüğü, ancak CH₂Cl₂, DMF ve toluen içerisinde daha zor çözüldüğü gözlenmiştir.

4.3. Komplekslerin Heck Eşleşme Reaksiyonundaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

Aril halojenürlerin kullanıldığı Pd katalizli eşleşme reaksiyonlarında hız belirleyen basamak olarak bilinen ve en çok üzerinde çalışılan adım, Ar-X bileşiğinin Pd(0) kompleksine yükseltgen katılmasıdır. Bilindiği gibi, aril halojenürlerde bağ ayrışma enerjileri ile uyumlu olarak Ar-Cl > Ar-Br > Ar-I sırasında bağ kuvvetleri artmaktadır. Bunun sonucu olarak; aril klorürler reaksiyon hızının belirlendiği bu yükseltgen katılma basamağında en yavaş reaksiyon veren aril halojenürlerdir. Aril gruplar üzerinde elektron sağlayıcı sübstitüentler bağlı olduğunda yükseltgen katılma basamağının gerçekleşmesi zorlaşırken, tam aksine halkada elektron çekici grupların yer alması C-X bağının aktivitesini arttırarak bu basamağın daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kısaca; elektron çeken grupların halkada bulunması aril halojenür bileşiğini yükseltgen katılma basamağı için aktive ederken, elektron sağlayan grupların bağlı bulunması da halkayı deaktive etmektedir. Aril iyodürler en fazla tercih edilmesi gereken aril halojenür olarak görünse de, klorür ve bromürlere göre çok daha pahalı olmaları kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Bu yüzden araştırmacılar, çalışmalarını; eşleşme reaksiyonlarını daha etkili gerçekleştirilebilmek için aktive veya deaktive edilmiş aril klorürler yada aril bromürler üzerine yoğunlaştırmaktadırlar. Heck eşleşme reaksiyonlarında deaktive edilmiş aril klorür veya bromürlerle etkin dönüşümler sağlayabilecek katalizörlerin sentezlenmesi ne

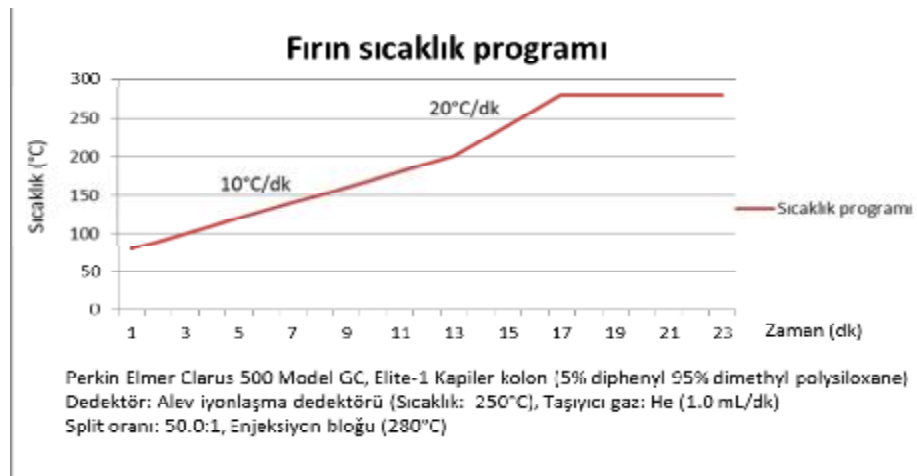
kadar önemli ise, reaksiyon sırasında kullanılan çözücünün, bazın ve tepkime sıcaklığının da etkisi o denli önemlidir.

Bu amaçla, sentezlenen paladyum(II) komplekslerinin katalitik aktiviteleri, model reaksiyon olarak seçilen ve Şekil 4.51.' de verilen bromobenzen ve stiren arasındaki tepkimede, en uygun reaksiyon ortamını belirlemek amacı ile test edilmiştir.



Şekil 4.51. Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen Heck reaksiyonu

Bu model reaksiyondaki katalizör etkinlikleri, organik (Et_3N) ve farklı inorganik (K_2CO_3 ve NaOAc) bazlar ile toluen, DMF ve 1,4-dioksan gibi polar aprotik ve σ -dönör özelliğe sahip çözücüler seçilerek; 80, 100, 120 ve 140 °C sıcaklıklarda test edilmiştir. Katalizör oranı %1.0 olarak seçilmiş ve farklı oranlar çalışılmamıştır. Test reaksiyonu sonuçları bromobenzene göre yüzde dönüşüm verilecek şekilde alev iyonlaşma dedektörlü gaz kromatografisi ile belirlenmiştir. Heck eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçlarının GC ile analizleri sırasında kullanılan fırın sıcaklık programı Şekil 4.52' de verilmektedir.

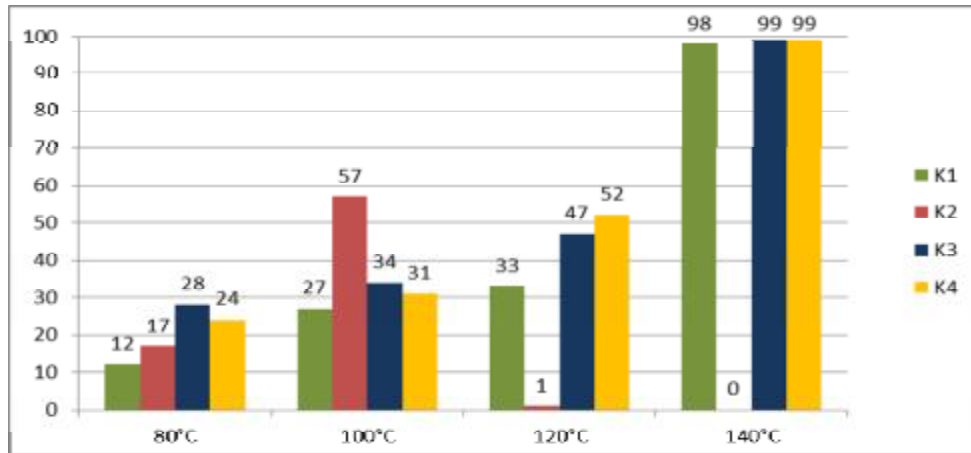


Şekil 4.52. Heck eşleşme reaksiyonu analizlerinde kullanılan GC metodu

Çizelge 3.1.' de elde edilen dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde, seçilen bazlar arasından K_2CO_3 ' ın ve çözücüler içinden de 1,4-dioksanın en etkin olduğu görülmektedir (Çizelge 3.1., sıra 27, 30, 33 ve 36).

Heck reaksiyonu için öngörülen mekanizmanın ikinci adımı olan aril halojenür bileşiğinin paladyum(0) kompleksine katılması olayı ArX bileşiğinin aktif hale gelmesi ile gerçekleşir ve bu aktivasyon içinde sıcaklığın etkisi oldukça yüksektir. Aril iyodürler genellikle $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin altındaki sıcaklıklarda bile aktiflerken aril klorürler ve bromürler için çoğu zaman daha yüksek sıcaklıklar ($100\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$) gerekmektedir (Demertzi, 2009).

Bu sebeple; Heck reaksiyonu uygulamalarında kullanılacak uygun baz ve çözücü belirlendikten sonra, uygun sıcaklığı belirlemek için de çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 3.1.' de farklı sıcaklıklar için verilen dönüşüm yüzdeleri Şekil 4.53.' de grafik halinde verilmiştir.



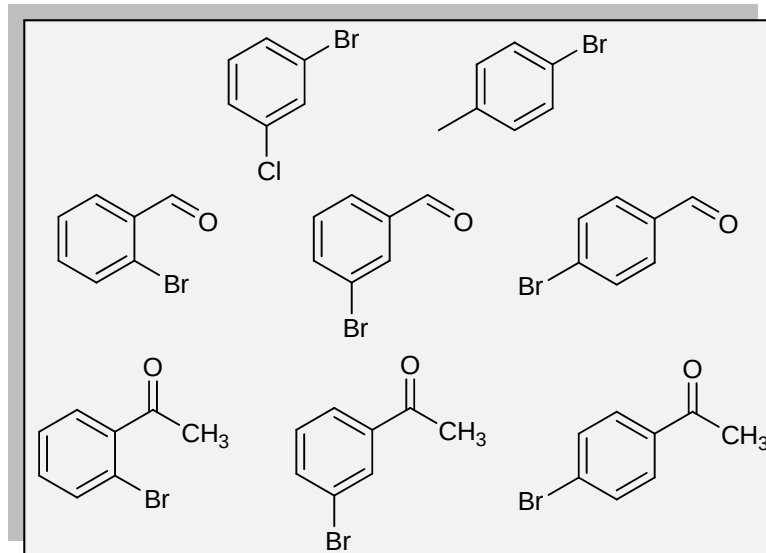
Şekil 4.53. Katalizör aktivitelerinin sıcaklıkla değişim grafiği

Bromobenzen ve stiren arasında gerçekleşen eşleşme reaksiyonundaki dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde; katalitik etkinliklerin, **K1** kodlu kompleks için %98, **K3** ve **K4** kodlu kompleksler için ise >%99 olduğu görülmektedir. **K2** kodlu kompleksin etkinliğinin ise, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den sonraki sıcaklıklarda hızla düştüğü belirlenmiştir. Bilindiği gibi; Pd katalizli Heck eşleşme reaksiyonları, katalizör yapısını bozmadığı sürece yüksek sıcaklıklar gerektirirler. Bunun nedeni; sıcaklık artışının C-X bağıyı aktive ederek katalitik döngü sırasında karbon atomunun Pd^0

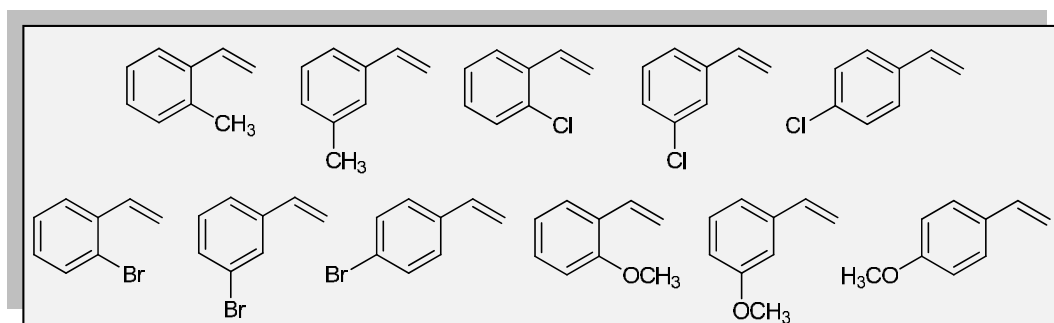
merkezine koordinasyonunu hızlandırmasıdır (Withcombe, 2001; Iwasawa, 2006; Brase, 1998). **K2** kompleksi için görülen bu hızlı düşüşün nedeni de reaksiyon sırasında gözlenen paladyum siyahı oluşumudur. Bunun da reaksiyon kinetiği ile alakalı bir durum olduğu belirtilmektedir. Paladyum siyahı, reaksiyonun hemen başlangıcında kompleksin katalitik döngüyü tamamlayamadan bozunması sonucu oluşan, katalitik etkinlik göstermeyen ve elementel paladyumun süngerimsi yapıya sahip bir formudur (De Vries, 2003).

Özetle; **K2** kodlu kompleks ile yapılan test reaksiyonunda katalizörün 100 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunduğu belirlenmiş ve bu nedenle uygulama reaksiyonları 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Diğer katalizörlerin farklı Heck eşleşme reaksiyonlarındaki aktiviteleri ise; test reaksiyonları sırasında paladyum siyahı oluşumunun gözlenmediği ve en yüksek dönüşümün alındığı 140 °C' de gerçekleştirilmiştir.

Optimum reaksiyon koşulları belirlendikten sonra katalizörlerin farklı Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri belirlenmiştir. Bu amaçla tez kapsamında, ilk olarak Şekil 4.54. ve Şekil 4.55.' de verilen aril bromür ve stiren türevleri kullanılarak her bir katalizörün aktivitesi belirlenmiştir.



Şekil 4.54. Aril bromür türevleri



Şekil 4.55. Stiren türevleri

Çizelge 4.3. 2- ve 3-metilstiren ile aril bromür türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R ₁	R ₂	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
01	3-Cl	2-CH ₃	4	100	5	43	2	99	4	99
02	3-COH	2-CH ₃	4	100	5	70	4	93	4	99
03	4-COH	2-CH ₃	2	100	5	81	2	100	2	99
04	2-COCH ₃	2-CH ₃	5	8	5	7	4	13	4	0
05	3-COCH ₃	2-CH ₃	4	100	5	47	4	90	4	100
06	4-COCH ₃	2-CH ₃	3	95	5	48	2	99	4	100
07	4-CH ₃	2-CH ₃	4	100	5	19	4	70	4	99
09	3-Cl	3-CH ₃	4	100	5	54	3	100	2	99
10	3-COH	3-CH ₃	4	100	5	49	1.5	99	4	100
11	4-COH	3-CH ₃	3	99	5	46	1.5	100	4	100
12	2-COCH ₃	3-CH ₃	3	4	5	10	3	8	4	18
13	3-COCH ₃	3-CH ₃	3	100	5	25	1.5	100	4	88
14	4-COCH ₃	3-CH ₃	2	100	5	54	1.5	100	4	100
15	4-CH ₃	3-CH ₃	3	100	5	9	4	70	4	99

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.3.'de verilen dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde; 2-metilstiren ile 1-bromo-3-klorobenzen arasındaki reaksiyonda **K1** katalizörü 4 saatte %100, **K2** katalizörü 5 saatte %43, **K3** katalizörü 2 saatte %99 ve **K4** katalizörü ise 4 saatte %99 dönüşüm vermiştir.

Bromobenzen bileşiğinde *meta* pozisyonunda bağlı bulunan $-Cl$ grubu Ar-Br bileşiğini deaktive etmesine rağmen **K1**, **K3** ve **K4** katalizörleri oldukça yüksek etkinlik göstermişlerdir. **K2** katalizöründe ise reaksiyon sırasında paladyum siyahı oluşumu gözlenmiş ve bundan dolayı düşük dönüşüm elde edilmiştir. 3-bromobenzaldehit ile 2-metilstiren arasında gerçekleştirilen reaksiyonda; **K1** katalizörü 4 saatte %100, **K2** katalizörü 5 saatte %70, **K3** katalizörü 4 saatte %93 ve **K4** katalizörü ise 4 saatte %99 dönüşüm vermiştir. 4-bromobenzaldehit ile 2-metilstiren arasında gerçekleştirilen reaksiyonda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (%81-100). 2-bromoasetofenon kullanıldığında komplekslerin katalitik etkinliklerinde diğer $-aseto$ türevleri ile kıyaslandığında hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bunun nedeni, *orto* pozisyonunda bulunan $-aseto$ grubunun C-Br bağı üzerindeki sterik etkiyi artırması ve bunun da aktif Pd^0L_2 bileşiğinin C-Br bağına yükseltgenerek katılmasını zorlaştırdığı şeklinde düşünülmektedir (Feuerstein, 2001). Ayrıca, 3-bromoasetofenonun 2-metilstiren ile olan eşleşme reaksiyonunda katalizörlerin daha yüksek aktivite göstermesi ve 4-bromoasetofenon kullanıldığında ise tam dönüşümün gözlenmiş olması bu sonucu desteklemektedir.

4-bromotoluen ($-metil$ grubu ile deaktive edilmiş) ile 2-metilstiren arasındaki reaksiyon incelendiğinde; 4 saatte **K1** katalizörü için %100 ve **K4** katalizörü için ise %99 gibi oldukça yüksek dönüşümlerin gözlenmesi, bu katalizörler varlığında, substrat olarak deaktive edilmiş aril bromürler kullanılsa dahi yüksek verimde süstitüe alkenler sentezlenebileceğini göstermektedir.

3-metilstiren ve aril bromürler için verilen sonuçlar incelendiğinde de benzer dönüşümler alındığı görülmektedir. **K1**, **K3** ve **K4** katalizörleri için elde edilen dönüşüm yüzdelerine bakıldığında, 3- ve 4- pozisyonlarında $-aseto$ ve *aldehit* grupları ile aktive edilmiş aril bromürler kullanıldığında, reaksiyonun %100 katalizlendiği görülmektedir. Aynı aril bromürler ile gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda olefin üzerinden bir kıyaslama yapıldığında, halkaya elektron sağlayan $-metil$ grubunun çifte bağı deaktive etmesine rağmen yüksek dönüşümler alındığı görülmektedir.

Ayrıca halka üzerindeki bu $-metil$ grubunun *orto* veya *meta* pozisyonunda bulunmasının reaksiyon dönüşümü ve hızı üzerinde etkili olmadığı görülmektedir.

Aynı reaksiyonlar **K2** katalizörü varlığında gerçekleştirildiğinde yine paladyum siyahı oluşumu gözlenmiş ve bu nedenle daha düşük dönüşümler (%9-54) elde edilmiştir. 2-bromoasetofenon ile 3-metil stiren arasındaki reaksiyonda ise en yüksek dönüşüm (%18) **K4** katalizörü ile elde edilmiştir. 1-bromo-3-klorobenzen ve 4-bromotoluen gibi deaktive edilmiş aril bromürlerin 3-metilstiren ile olan reaksiyonlarında **K1** katalizörü sırasıyla 4 ve 3 saatte %100 dönüşüm verirken, **K4** katalizörü ise; sırasıyla, 2 ve 4 saatte %99 dönüşüm vermiştir. **K3** katalizörü kullanıldığında ise 1-bromo-3-klorobenzen ile 3-metilstiren arasındaki tepkimede 3 saatte tam dönüşüm alınmıştır. Aynı katalizörle gerçekleştirilen 4-bromotoluenin kullanıldığı reaksiyonda ise, 4 saatte ancak %70 dönüşüm sağlamıştır.

Çizelge 4.4.' de verilen stiren ve aril bromür türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları incelendiğinde; 2-kloro ve 3-klorostiren ile 2-bromo ve 3-bromoasetofenon arasındaki tepkimelerde **K1**, **K3** ve **K4** katalizörlerinin neredeyse tam dönüşüm (>%92) sağladıkları görülmektedir. Bu durum *-aseto* grubu ile aktive edilmiş aril bromürler için oldukça iyi bir sonuçtur. Aynı katalizörler, *-kloro* veya *-metil* grupları gibi elektron sağlayıcı gruplarla deaktive edilmiş aril bromürler için bile oldukça yüksek (>%91) dönüşümler vermiştir. Sterik etkinin reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin önemli ölçüde görüldüğü 2-bromoasetofenon ile *-kloro* türevli stirenler arasında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlarında en yüksek dönüşüm (%46) **K4** katalizörü ile alınmıştır. 2-bromoasetofenon ile 2-klorostiren arasındaki reaksiyonda, **K3** ve **K4** katalizörlerinin; sırasıyla, 3 ve 4 saatte hiçbir etkinliğe sahip olmadıkları görülmektedir. Bu reaksiyonlar için **K2** katalizörünün etkinliğine bakıldığında ise, yine reaksiyon sırasında oluşumu gözlenen paladyum siyahından kaynaklı göreceli düşük dönüşümler elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar arasından sadece 4-bromoasetofenon ile 3-klorostiren ve 4-klorostiren arasında gerçekleştirilen iki farklı reaksiyon için 5 saatte sırasıyla %85 ve %86 gibi yüksek dönüşümler alınmıştır ve bu sonuçlar oldukça ilgi çekicidir.

Çizelge 4.4. Aril bromür ve stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	X	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
17	3-Cl	2-Cl	3	99	5	66	1.5	100	4	100
18	2-COCH ₃	2-Cl	3	27	5	20	3	0	4	0
19	3-COCH ₃	2-Cl	3	100	5	53	1.5	92	4	98
20	4-COCH ₃	2-Cl	3	100	5	67	1.5	100	4	100
21	4-CH ₃	2-Cl	3	100	5	57	1.5	99	4	97
23	3-Cl	3-Cl	3	100	5	53	1.5	100	4	100
24	2-COCH ₃	3-Cl	4	11	5	7	3	10	4	15
25	3-COCH ₃	3-Cl	3	100	5	41	3	100	4	100
26	4-COCH ₃	3-Cl	3	100	5	85	3	100	4	100
27	4-CH ₃	3-Cl	3	100	5	42	3	94	2	99
29	3-Cl	4-Cl	3	99	5	70	1.5	97	2	100
30	2-COCH ₃	4-Cl	4	11	5	7	1.5	4	4	46
31	3-COCH ₃	4-Cl	2	100	5	79	1.5	92	2	100
32	4-COCH ₃	4-Cl	2	100	5	86	1.5	99	2	100
33	4-CH ₃	4-Cl	2	100	5	35	3	91	4	100
35	3-Cl	2-Br	4	32	5	36	3	37	4	96
36	2-COCH ₃	2-Br	4	8	5	9	1.5	6	4	8
37	3-COCH ₃	2-Br	4	39	5	35	3	40	4	52
38	4-COCH ₃	2-Br	4	39	5	52	3	37	4	52
39	4-CH ₃	2-Br	4	35	5	26	3	28	4	28
41	3-Cl	3-Br	4	29	5	60	3	47	4	29
42	2-COCH ₃	3-Br	4	11	5	15	3	16	4	92
43	3-COCH ₃	3-Br	4	29	5	58	1.5	47	4	56
44	4-COCH ₃	3-Br	4	51	5	73	3	62	4	71
45	4-CH ₃	3-Br	4	18	5	51	3	32	4	28
47	3-Cl	4-Br	4	31	5	58	3	77	4	49
48	2-COCH ₃	4-Br	4	6	5	27	3	15	4	38
49	3-COCH ₃	4-Br	4	34	5	60	3	47	4	52
50	4-COCH ₃	4-Br	4	44	5	71	3	34	4	56
51	4-CH ₃	4-Br	4	28	5	50	3	34	4	41

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksane (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

K2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen tüm tepkimelerde katalizörün sıcaklık etkisinden dolayı paladyum siyahı oluşturarak bozunduğu gözlenirken bahsedilen bu iki tepkimede yüksek dönüşümlerin alınması, katalizörün reaksiyon ortamında tamamen kaybedilmediğini ve bir kısmının 5 saatlik süre içerisinde katalitik döngüyü çevirmeye devam ettiğini göstermektedir.

2-, 3- ve 4-bromostiren bileşikleri ile 3- ve 4- bromoasetofenon bileşikleri arasındaki reaksiyonlarda dört katalizörlerde ılımlı etkinlik (%29-71) göstermişlerdir. Bu reaksiyonlarda substrat olarak 2-bromoasetofenon kullanıldığında *-aseto* grubunun C-Br bağı üzerinde yarattığı sterik etkiden dolayı düşük dönüşümler (%6-38) elde edilmiş olmasına rağmen, 2-bromoasetofenon ile 3-bromostiren arasındaki reaksiyonda **K4** katalizörü oldukça yüksek etkinlik (%92) göstermiştir.

Ayrıca **K4** katalizörü, deaktive edilmiş bir arilbromür olan 1-bromo-3-klorobenzen ile 2-bromoasetofenon arasındaki eşleşme reaksiyonunda da 4 saatlik sürede neredeyse tam dönüşüm (%96) vermiştir. Aynı reaksiyon için **K1**, **K2** ve **K3** katalizörleri ise daha düşük etkinlik (%6-38) göstermiştir. Bir diğer deaktive edilmiş aril bromür olan 4-bromotoluen ile *-bromo* grubu ile türevlendirilmiş stirenler arasındaki tepkimelerde tüm katalizörler ılımlı etkinlik (%18-50) göstermişlerdir. Çizelge 4.4.' de katalizörler için verilen katalitik etkinlik sonuçları incelendiğinde, olefin olarak klorostiren türevleri yerine bromostiren türevleri kullanıldığında genel olarak bir düşüş görülmektedir. Bunun nedeni; stiren molekülüne bağlı bulunan bromun kloro göre daha düşük elektronegatifliğe sahip olması ve çifte bağ üzerindeki elektron yoğunluğunu kloro göre daha az azaltmasının bir sonucu olarak stiren molekülünü daha az aktive etmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.5.' de yukarıda bahsedilen aktive ve deaktive edilmiş aril bromürler ile *-metoksi* türevli stirenler arasındaki tepkimelerde katalizörlerin etkinliklerini gösteren dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Bilindiği gibi *-metoksi* grubu bağlı bulunduğu halkaya elektron sağlayan bir gruptur, dolayısıyla stiren molekülünü deaktive eder ve bu deaktivasyon katalitik döngü sırasında çifte bağa PdL₂RX ara ürününün katılması basamağını (alkil göçü) zorlaştırır. Ancak Çizelge 4.5.' de verilen dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde, *-metoksi* grubunun çifte bağ üzerinde sağlamış

olduğu bu deaktivasyona rağmen oldukça yüksek sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.5. Aril bromür türevleri ve 2-, 3-, 4-metoksi stirenler arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	X	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
53	3-Cl	2-OCH ₃	2	100	5	83	3	99	4	100
54	3-COH	2-OCH ₃	4	94	5	96	3	97	4	95
55	4-COH	2-OCH ₃	2	100	5	97	3	100	4	100
56	2-COCH ₃	2-OCH ₃	4	6	5	12	3	3	4	16
57	3-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	79	3	88	4	100
58	4-COCH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	96	3	100	4	100
59	4-CH ₃	2-OCH ₃	2	100	5	72	3	57	4	100
61	3-Cl	3-OCH ₃	2	100	5	70	3	95	4	100
62	3-COH	3-OCH ₃	2	100	5	88	1.5	100	4	100
63	4-COH	3-OCH ₃	2	100	5	97	1.5	100	4	100
64	2-COCH ₃	3-OCH ₃	4	4	5	6	3	3	4	44
65	3-COCH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	72	3	86	4	100
66	4-COCH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	95	3	100	4	100
67	4-CH ₃	3-OCH ₃	2	100	5	68	3	45	4	100
69	3-Cl	4-OCH ₃	2	100	5	68	3	95	4	100
70	3-COH	4-OCH ₃	2	71	5	93	1.5	100	4	100
71	4-COH	4-OCH ₃	2	100	5	98	1.5	100	4	100
72	2-COCH ₃	4-OCH ₃	4	5	5	16	3	5	4	25
73	3-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	87	3	80	4	100
74	4-COCH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	91	3	100	4	100
75	4-CH ₃	4-OCH ₃	2	100	5	56	3	35	4	100

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Örneğin; **K4** katalizörü, 2-bromoasetofenon hariç hem aktive hem de deaktive edilmiş aril bromürler kullanıldığında %100 etkinlik göstermektedir. 2-bromoasetofenon kullanıldığında ise yine –aseto grubunun *orto* pozisyonunda

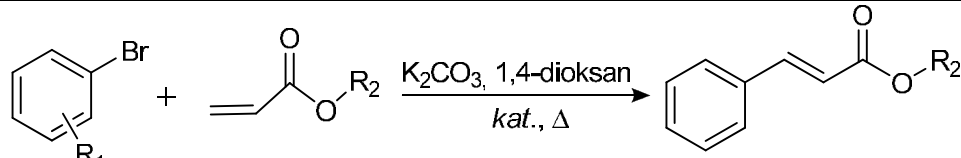
bulunmasından kaynaklanan sterik etki çok bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu etki Pd^0L_2 bileşiğinin Ar-Br bağına yükseltgen katılması basamağını güçleştirmektedir. Bunun sonucu olarak da tüm katalizörlerin etkinliğinde hızlı bir düşüş olduğu görülmektedir. **K2** katalizörü için verilen sonuçlar incelendiğinde ise; reaksiyonlar sırasında katalizör deaktivasyonu gerçekleşmesine rağmen, 2-metoksistiren ile 3-bromobenzaldehit, 4-bromobenzaldehit ve 4-bromoasetofenon arasındaki reaksiyonlarda sırası ile %96, %97 ve %96 gibi oldukça yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, 3-metoksistiren ile 4-bromobenzaldehit ve 4-bromoasetofenon bileşikleri arasındaki reaksiyonlarda da sırası ile %97 ve %95 gibi yüksek sonuçlar elde edilmiştir.

Yine aynı katalizör, 4-metoksistiren ve 4-bromoasetofenon arasındaki reaksiyonda %91, 4-metoksistiren ve 4-bromobenzaldehit arasındaki reaksiyonda da %98 dönüşüm vermiştir. **K1** ve **K3** katalizörleri, 2-bromoasetofenon hariç, diğer tüm deaktive ve aktive edici aril bromürlerin kullanıldığı reaksiyonlarda, genel olarak oldukça yüksek etkinlikler göstermişlerdir. Özellikle; **K3** katalizörünün, 3-bromobenzaldehit ve 4-bromobenzaldehitin kullanıldığı reaksiyonlarda, 1.5 saat gibi kısa bir sürede %100 etkinlik göstermesi oldukça önemli bir sonuçtur.

Çizelge 4.6.' da; sentezlenen tüm katalizörlerin aril bromür türevleri ile üç farklı akrilat türevi bileşiğin (*-metil*, *-etil* ve *-butil* akrilat) eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini gösteren dönüşüm yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; **K4** katalizörünün, C-Br bağı üzerinde yarattığı sterik etki nedeniyle reaksiyonun hız belirleyen basamağı olan yükseltgen katılma basamağının gerçekleşmesini zorlaştırması beklenen 2-bromoasetofenon bileşiği hariç, diğer tüm aril bromürlerin substrat olarak kullanıldığı reaksiyonlarda oldukça yüksek etkinliğe sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar arasından özellikle deaktive edilmiş 1-bromo-3-klorobenzen bileşiği varlığında **K4** katalizörünün tam dönüşüm vermesi oldukça önemli bir sonuçtur. Ayrıca *-metil* grubu ile deaktive edilmiş 4-bromotoluen bileşiği substrat olarak kullanıldığında da %95' den daha yüksek etkinlikler gözlenmiştir. Aynı katalizör, 2-bromoasetofenonun akrilat türevleri ile olan reaksiyonlarını ise en fazla %29 katalizleme gücüne sahiptir. Bu durum **K1**, **K2** ve **K3** katalizörleri kullanıldığında da çok farklı değildir (%3-31). **K1** ve **K3**

katalizörleri deaktive edilmiş 1-bromo-3-klorobenzen bileşiği ile akrilat türevleri arasındaki reaksiyonları yüksek oranda (%62-92) katalizlemiştir.

Çizelge 4.6. Aril bromür ve akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

										
No	R ₁	R ₂	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
			Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
77	3-Cl	- CH ₃	5	92	5	0	5	62	4	100
78	3-COH	- CH ₃	5	61	5	20	5	59	4	88
79	4-COH	- CH ₃	4	96	5	11	5	100	4	100
80	2-COCH ₃	- CH ₃	5	8	5	12	5	4	4	20
81	3-COCH ₃	- CH ₃	5	99	5	20	5	98	4	93
82	4-COCH ₃	- CH ₃	4	91	5	54	5	100	4	100
83	4-CH ₃	- CH ₃	5	54	5	55	5	85	4	95
85	3-Cl	- C ₂ H ₅	5	91	5	4	5	85	4	100
86	3-COH	- C ₂ H ₅	5	63	5	41	5	74	4	100
87	4-COH	- C ₂ H ₅	5	97	5	80	5	100	4	100
88	2-COCH ₃	- C ₂ H ₅	5	7	5	16	5	5	4	29
89	3-COCH ₃	- C ₂ H ₅	3	100	5	16	5	98	4	100
90	4-COCH ₃	- C ₂ H ₅	3	100	5	61	5	100	4	100
91	4-CH ₃	- C ₂ H ₅	5	85	5	52	5	100	4	100
93	3-Cl	- n-C ₄ H ₉	5	82	5	9	5	67	4	100
94	3-COH	- n-C ₄ H ₉	3	100	5	46	5	100	4	96
95	4-COH	- n-C ₄ H ₉	3	100	5	87	5	100	4	100
96	2-COCH ₃	- n-C ₄ H ₉	5	3	5	20	5	31	4	25
97	3-COCH ₃	- n-C ₄ H ₉	5	85	5	29	5	100	4	100
98	4-COCH ₃	- n-C ₄ H ₉	5	100	5	59	5	100	4	100
99	4-CH ₃	- n-C ₄ H ₉	5	94	5	66	5	100	4	97

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Ayrıca 4-bromotoluen ile akrilat türevleri arasındaki reaksiyonlarda; bu katalizörler, yüksek oranda (%54-100) etkinlik göstermişlerdir. **K1** ve **K3** katalizörlerinin kullanıldığı, 3-bromobenzaldehit ve 4-bromobenzaldehitin butil

akrilat ile olan reaksiyonlarında tam dönüşüm elde edilmiştir. Aynı katalizörler kullanılarak, reaksiyonlar *–metil* ve *–etil* akrilat bileşikleriyle gerçekleştirildiğinde ise göreceli olarak yüksek (%49-100) dönüşümler gözlenmiştir. **K2** katalizörü varlığında en yüksek dönüşüm (%87) 4-bromobenzaldehit ile butil akrilat arasında gerçekleşen reaksiyonda alınmıştır. Ayrıca **K2** katalizörü, 1-bromo-3-klorobenzen ile metil akrilat arasındaki reaksiyonda hiç aktivite göstermemiştir. **K2** ile katalizlenen Çizelge 4.6.'daki diğer reaksiyonlarda ise ılımlı sonuçlar (%4-80) alınmıştır.

Çizelge 4.7. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile stiren türevleri arasında gerçekleştirilen tepkimeler için katalizörlerin etkinliklerini göstermektedir. Çizelge'de verilen sonuçlara göre; 2-bromo-6-metoksinaftalenin; 3-metilstiren, *-kloro* stiren türevleri ve *-metoksi* stiren türevleri ile olan reaksiyonlarının tamamında **K1** katalizörü için %100 dönüşüm elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile stiren türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
08	2-CH ₃	5	86	5	32	4	19	4	62
16	3-CH ₃	3	100	5	20	1.5	98	4	87
22	2-Cl	3	100	5	33	1.5	75	4	100
28	3-Cl	3	100	5	35	3	100	4	100
34	4-Cl	2	100	5	47	1.5	45	4	100
40	2-Br	4	22	5	20	3	30	4	40
46	3-Br	4	36	5	37	3	18	4	11
52	4-Br	4	30	5	23	3	14	4	21
60	2-OCH ₃	2	100	5	48	3	63	4	100
68	3-OCH ₃	2	100	5	39	3	63	4	100
76	4-OCH ₃	2	100	5	58	3	11	4	100

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

^c Dönüşümler 2-bromo-6-metoksinaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

Aynı zamanda **K4** katalizörü için de, *-kloro* stiren türevleri ve *-metoksi* stiren türevleri ile gerçekleştirilen tepkimelerde %100 dönüşüm gözlenmiştir. **K3** katalizörü ise; yalnızca, 2-bromo-6-metoksinaftalenin 4-klorostiren ile olan reaksiyonunda tam dönüşüm vermiştir. **K3** katalizörü, diğer stiren türevleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ılımlı etkinlik göstermiştir. **K2** katalizörü; stirenin, *-metil*, *-kloro* ve *-metoksi* türevleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda çok yüksek etkinlikler (%20-58) göstermemiştir. Stiren bileşiğinin *-bromo* türevleri ile 2-bromo-6-metoksinaftalenin reaksiyonunda tüm katalizörler için dönüşüm yüzdelerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum daha önce açıklandığı gibi, bromun düşük elektronegatifliğe sahip olmasının bir sonucudur. Bu nedenledir ki, ancak %37'lik bir dönüşüm elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.8.; 2-bromo-6-metoksinaftalen ile akrilat türevleri arasında gerçekleşen reaksiyonlardaki katalizör etkinliklerini göstermektedir. **K1** ve **K4** katalizörleri, 2-bromo-6-metoksinaftalen ile etil akrilat arasındaki eşleşme reaksiyonu için %100 etkinlik göstermişlerdir. Aynı katalizörler olefin olarak metil akrilat ve butil akrilat seçildiğinde de oldukça yüksek (%86-98) etkinlikler göstermişlerdir.

Çizelge 4.8. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile akrilat türevleri arasındaki Heck eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1 ^a		K2 ^b		K3 ^a		K4 ^a	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^c
84	<i>-metil</i>	5	86	5	64	5	68	4	92
92	<i>-etil</i>	3	100	5	66	5	95	4	100
100	<i>-butil</i>	5	95	5	57	5	100	4	98

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), olefin (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.01 mmol), 1,4-dioksan (2 mL).

^a 140 °C.

^b 100 °C.

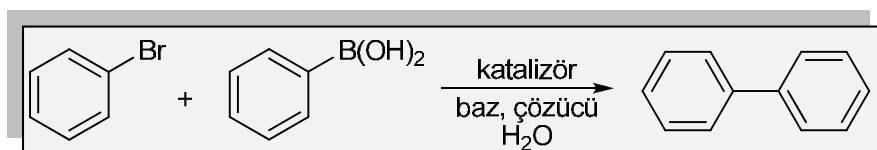
^c Dönüşümler 2-bromo-6-metoksinaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

K3 katalizörü, butil akrilat ve 2-bromo-6-metoksinaftalen arasındaki reaksiyonda tam dönüşüm verirken, *-metil* ve *-etil* akrilat ile de sırasıyla; %95 ve %98 gibi yüksek dönüşümler vermiştir. **K2** katalizörü ise; akrilat türevleri ile 2-bromo-6-metoksinaftalen arasındaki reaksiyonlarda, %57 ile %66 arasında etkinliğe sahiptir.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen Pd(II) iminofosfin komplekslerinin etkinlikleri; elektron çekici ve elektron sağlayıcı gruplarla sırasıyla aktive ve deaktive edilmiş aril bromürler ile stiren türevleri ve akrilat türevleri arasında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonlarında katalitik olarak incelenmiştir. Yukarıda nedenleriyle tartışılmaya çalışılan bu sonuçlara göre, **K1**, **K3** ve **K4** katalizörleri; genellikle yüksek katalitik etkinliğe sahiplerken, **K2** katalizörü, gerçekleştirilen tüm eşleşme reaksiyonları sırasında bozunmaya uğradığı için diğer katalizörlere kıyasla daha düşük katalitik etkinliğe sahiptir (Yılmaz, 2014).

4.4. Komplekslerin Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

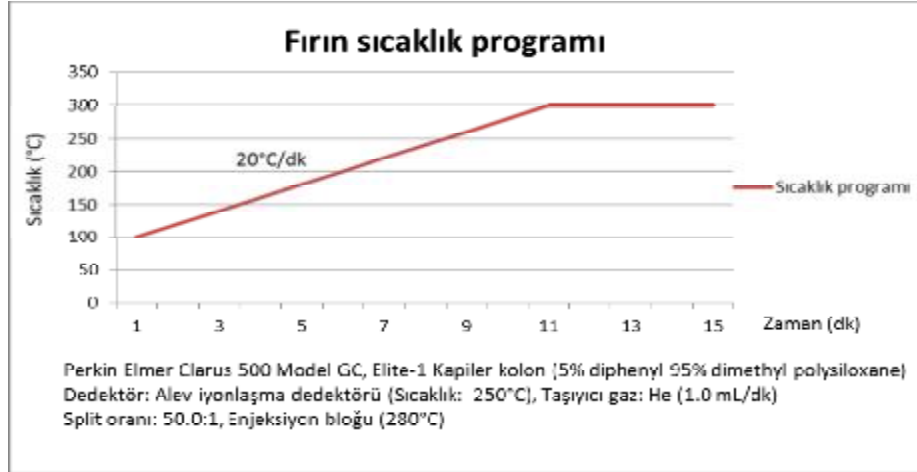
Sentezlenen katalizörlerin Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin belirlenmesi amacı ile, ilk olarak optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Bu amaç için; Şekil 4.56.' da verilen bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki reaksiyon model olarak seçilmiştir.



Şekil 4.56. Bromobenzen ve fenilboronik asit arasındaki model reaksiyon

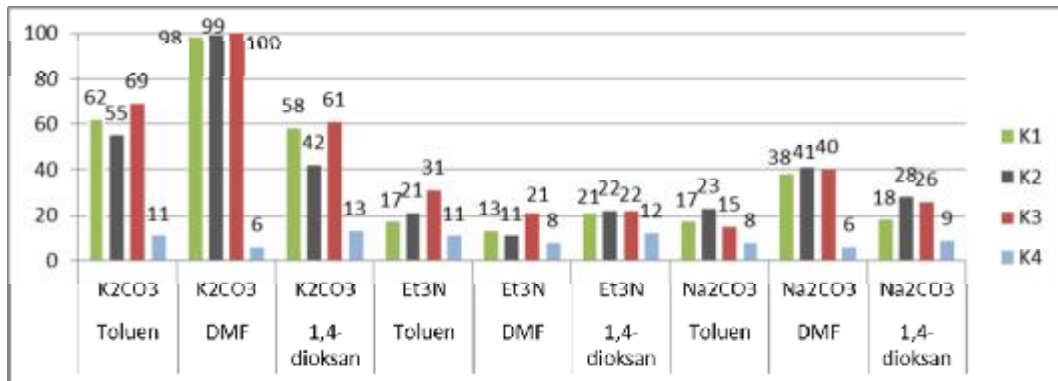
Bahsedilen bu model reaksiyon, organik (Et_3N) ve inorganik bazlar (K_2CO_3 ve NaOAc) ile toluen, DMF ve 1,4-dioksan gibi polar aprotik özellikte çözücüler seçilerek katalizör substrat oranı 1/500 olacak şekilde, ilk olarak; oda sıcaklığında 2 saat süreyle test edilmiştir. Reaksiyonların dönüşüm yüzdeleri bromobenzene göre

GC ile belirlenmiştir. Suzuki eşleşme reaksiyonu uygulama sonuçlarının GC analizleri sırasında kullanılan fırın sıcaklık programı Şekil 4.57’ de verilmektedir.



Şekil 4.57. Suzuki eşleşme reaksiyonu analizlerinde kullanılan GC metodu

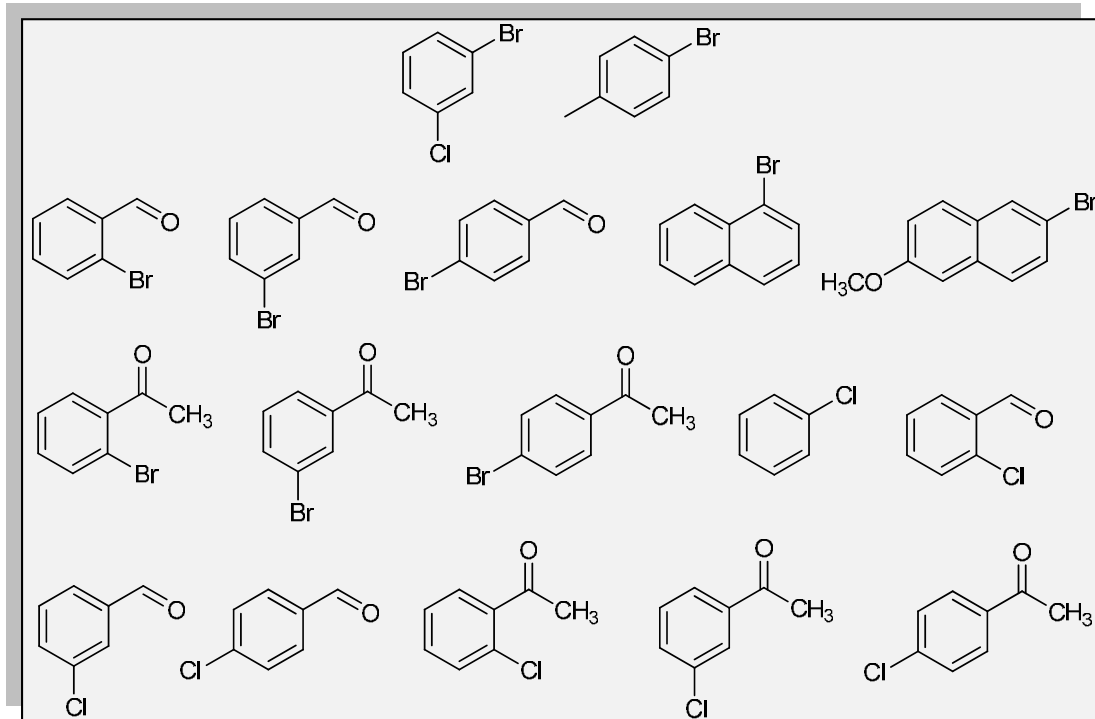
Şekil 4.58.’de verilen test reaksiyonu sonuçları incelendiğinde; her üç çözücü içerisinde de baz olarak K_2CO_3 ’ın en etkin olduğu görülmektedir. K_2CO_3 , saklama koşullarının kolaylığı ve ucuz olmasından dolayı eşleşme reaksiyonlarında oldukça fazla tercih edilmektedir. Kullanılan çözücüye göre de değiştiği görülen bu baz etkisi benzer çalışmalarda “*potasyum etkisi*” olarak bilinmektedir. Bilindiği gibi Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan bazlar boronik asiti etkinleştirmede çok önemli rol oynamaktadır. K_2CO_3 ile Na_2CO_3 bazları kıyaslandığında K^+ katyonunun Na^+ katyonuna göre boronik asiti etkinleştirmede daha etkili olduğu söylenebilir (Scrivanti, 2009; Bedford, 2003).



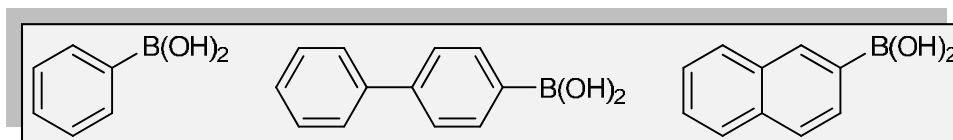
Şekil 4.58. Test reaksiyonlarına çözücü, baz ve katalizörün etkisi

Kullanılan çözücüler arasından DMF' nin en etkili çözücü olmasının, komplekslerin 4.1.14.'te açıklanan çözünürlük özellikleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir. **K4** kompleksinin oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu test reaksiyonlarında oldukça düşük etkinliğe sahip olmasının DMF içerisindeki düşük çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Suzuki eşleşme reaksiyonu uygulamaları için yapılan bu test reaksiyonları neticesinde, en uygun bazın K_2CO_3 çözücünün de DMF olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığında 2 saatlik süre içerisinde elde edilen bu yüksek dönüşümlerden sonra, Suzuki eşleşme reaksiyonlarında düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşümlerin alındığı katalizörlerin kullanımının tercih sebebi olmasından dolayı, daha yüksek sıcaklıklar çalışılmamıştır.

Suzuki eşleşme reaksiyonları için gerekli olan reaksiyon koşulları optimize edildikten sonra, Şekil 4.59' da verilen aril halojenürler ile Şekil 4.60' da verilen boronik asit türevleri kullanılarak kompleks bileşiklerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir.



Şekil 4.59. Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan aril halojenürler



Şekil 4.60. Suzuki eşleşme reaksiyonlarında kullanılan boronik asit türevleri

Çizelge 4.9. sentezlenen Pd(II) iminofosfin kompleks bileşikleri için, bromobenzen ve türevlerinin fenilboronik asit ile olan eşleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkinlikleri göstermektedir. Giriş kısmında anlatıldığı üzere Heck eşleşme reaksiyonlarında olduğu gibi Suzuki eşleşme reaksiyonları için de, hız belirleyen basamak; ArX bileşiğinin Pd^0L_2 bileşiğine yükseltgen katılması basamağıdır ve doğrudan Ar-X bağ kuvveti ile alakalıdır. Daha önce de belirtildiği gibi; aril grubu üzerinde elektron çekici bir grubun bağlı bulunması Ar-X bağ kuvvetini zayıflatarak bu bileşiği yükseltgen katılma basamağı için daha aktif hale getirir. Tam aksine, halka üzerinde elektron sağlayan bir grubun bağlı olması durumunda da Ar-X bağındaki elektron yoğunluğu artar ve C-Br bağının kopması güçleşerek aril halojenür bileşiği yükseltgen katılma basamağı için deaktive edilir.

Çizelge 4.9. Aril bromür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
01	H	60	98	20	99	60	100	60	6
02	3-Cl	10	100	20	99	30	99	60	19
03	2-COH	60	12	20	100	30	100	60	1
04	3-COH	60	91	20	100	60	88	60	36
05	4-COH	20	99	20	100	30	97	60	96
06	2-COCH ₃	60	0	20	0	60	3	60	0
07	3-COCH ₃	60	8	20	9	60	22	60	2
08	4-COCH ₃	60	100	20	100	60	100	60	90
09	4-CH ₃	60	99	60	98	60	99	60	18

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.2 mmol), K_2CO_3 (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H_2O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.9.' da verilen sonuçlar incelendiğinde; genel olarak oldukça düşük sürelerde yüksek dönüşüm yüzdeleri alındığı görülmektedir. Örneğin, *-Cl* grubu ile deaktive edilmiş 1-bromo-3-klorobenzen ile fenil boronik asit arasındaki reaksiyonda; **K1** katalizörü 10 dk.' da %100, **K2** katalizörü 20 dk.' da %99 ve **K3** katalizörü 30 dk.' da %99 etkinlik göstermiştir. Aynı şekilde, deaktive edilmiş 4-bromotoluen veya bromobenzen kullanıldığında da; bu üç katalizör için, 1 saat sonunda neredeyse tam dönüşüm alınmıştır. **K4** katalizörü ile de, 1 saat sonunda %19 dönüşüm elde edilmiştir. Bu değişiklik, ancak **K4** katalizörünün DMF içerisindeki çözünürlüğünün diğer katalizörlere göre oldukça düşük olmasından kaynaklanabilir. *Aldehit* ve *-aseto* grupları ile aktive edilmiş aril bromürler kullanıldığında katalizörlerin etkinlikleri, bağlı bulunan bu grupların C-Br bağı üzerinde yarattıkları sterik engelle orantılı olarak azalmaktadır. Örneğin 2-bromoasetofenon ve 3-bromoasetofenon ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm (%22) **K3** katalizörü ile alınırken, 4-bromoasetofenon kullanıldığında ise; 1 saatte **K1**, **K2** ve **K3** katalizörleri ile %100, **K4** katalizörü ile de %90 dönüşüm alınmıştır. *Aldehit* grubu ile çeşitlendirilmiş aril bromürlerde; bu grubun *-aseto* grubuna göre daha küçük hacimli olmasından dolayı, sterik engelin katalizörlerin aktiviteleri üzerine olan etkisi daha az görülmektedir. Bu nedenledir ki; 2-bromobenzaldehit ve 3-bromobenzaldehit ile 2-bromoasetofenon ve 3-bromoasetofenon substratları kıyaslandığında daha yüksek dönüşümler alınmıştır (Çizelge 4.6. sıra 3, 4, 6 ve 7).

Çizelge 4.10. Aril bromür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
12	H	60	54	60	78	60	78	60	47
13	3-Cl	60	72	20	99	60	84	60	50
14	2-COH	60	29	60	7	60	100	60	8
15	3-COH	60	98	20	100	60	86	60	30
16	4-COH	60	97	20	100	60	83	60	88
17	2-COCH ₃	60	2	60	0	60	72	60	4
18	3-COCH ₃	60	20	60	42	60	67	60	15
19	4-COCH ₃	60	100	20	100	60	81	60	76
20	4-CH ₃	60	49	60	89	60	79	60	27

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), 2-naftalenboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C. ^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen kompleks bileşiklerin, 2-naftalenboronik asit ile Şekil 4.59’da verilen bromobenzen ve türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonlarında olan etkinliklerini göstermektedir. Fenilboronik asit ile 2-naftalenboronik asit kıyaslandığında; *-naftil* grubunun *-fenil* grubuna göre elektron yoğunluğunun daha fazla olması boronik asit bileşiğinin aktivitesini transmetalasyon basamağı için azaltır. Bundan dolayı da; katalizörler 2-naftalenboronik asit ile gerçekleştirilmiş olan reaksiyonlarda genel olarak daha düşük etkinliğe sahiptirler. Ancak buna rağmen; 1 saatlik süre içerisinde, tüm katalizörler için *para* pozisyonunda *-aseto* ve *aldehit* grupları ile aktive edilmiş substratlarla mükemmel sonuçlar alınmıştır. Bunlar arasından **K2** katalizörünün 20 dk. içerisinde tam dönüşüm vermiş olması bu katalizörün benzer reaksiyonları da oldukça etkin bir şekilde katalizleyebileceğini göstermektedir. **K1**, **K2** ve **K4** katalizörleri; *aldehit* ve *-aseto* grupları ile aktive edilmiş ancak bu grupların *orto* pozisyonunda bulunmasından dolayı sterik etki yaratan 2-bromobenzaldehit ve 2-bromoasetofenon bileşikler varlığında, düşük etkinlikler (<%29) göstermişlerdir. **K3** katalizörü; *-aseto* grubuna göre küçük hacminden dolayı daha az sterik etkiye neden olan *orto* pozisyonunda

aldehit grubunun bağlı bulunduğu 2-bromobenzaldehit bileşiği kullanıldığında %100 etkinlik göstermiştir. Bromobenzen ile 2-naftalenboronik asit arasındaki reaksiyonda ise tüm katalizörler 1 saatte ılımlı etkinlikler (%47-78) göstermişlerdir. Deaktive edilmiş aril bromürler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm **K2** katalizörü ile elde edilmiştir. Bu katalizör, -Cl grubu ile deaktive edilmiş 1-bromo-3-klorobenzen substratı varlığında sadece 20 dk. içerisinde %99 etkinlik gösterirken, -*metil* grubu ile deaktive edilmiş 4-bromotoluen bileşiği kullanıldığında da 1 saatte %89 oranında ürün dönüşümü sağlamıştır. **K3** katalizörü ile de; bu substratlar için 1 saatte sırasıyla, %84 ve %79 oranında dönüşümler alınmıştır. **K1** ve **K4** katalizörleri de aynı reaksiyonlar için ılımlı sonuçlar (%27-72) vermiştir.

Çizelge 4.11.'de verilen dönüşüm yüzdeleri, Şekil 4.59.' da görülen brombenzen ve türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonlarına aittir. 4-bifenilboronik asit; fenilboronik asidin *para* pozisyonunda fenil grubu ile süstitüe edildiği ve bu sayede Suzuki eşleşme reaksiyonları için deaktive edildiği türevidir. Çizelge 4.11' de verilen sonuçlar fenilboronik asit ile elde edilenlerle kıyaslandığında daha düşük dönüşüm yüzdelerinin alınması bu bahsedilen durumun bir sonucudur. Ancak bu durum da bile katalizörler çoğu zaman oldukça yüksek etkinlikler göstermişleridir. Örneğin, **K2** katalizörü; bromobenzen, 1-bromo-3-klorobenzen ve 4-bromotoluen gibi deaktive edilmiş arilbromürler varlığında bile sadece 1 saatte sırasıyla; %97, %100 ve %92 etkinlik göstermiştir. Ayrıca **K3** katalizörü de 4-bromotoluen substratı varlığında gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonunu 1 saate tam dönüşümle katalizlemiştir. Bu bahsedilen substratların kullanıldığı reaksiyonlar için diğer katalizörlerin etkinlikleri %60 ile %79 arasında değişmektedir.

Halkayı aktive eden *aldehit* ve -aseto gruplarının C-Br bağı üzerinde sterik engel yaratmayan pozisyonunda bulunduğu aril bromürler (4-bromobenzaldehit ve 4-bromoasetofenon) substrat olarak kullanıldığında **K1** ve **K2** katalizörlerinin son derece etkin oldukları (%98-100) görülmektedir.

Çizelge 4.11. Aril bromür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (dk.)	Dönüşüm (%) ^a
23	H	60	97	120	73	60	69	60	72
24	3-Cl	60	100	120	79	60	65	60	61
25	2-COH	60	10	120	47	60	100	60	76
26	3-COH	60	95	20	71	60	75	60	62
27	4-COH	60	100	20	100	60	65	60	68
28	2-COCH ₃	60	4	120	42	60	55	60	50
29	3- COCH ₃	60	24	120	48	60	59	60	49
30	4- COCH ₃	60	98	20	100	60	59	60	48
31	4-CH ₃	60	92	120	63	60	100	60	60

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), 4-bifenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril bromüre göre GC ile belirlenmiştir.

Aynı substratlar kullanılarak **K3** ve **K4** katalizörleri ile de %48-68 arasında ürün dönüşüm yüzdeleri alınmıştır. *Aldehit* ve *-aseto* gruplarının bromobenzen bileşiğinde *orto* pozisyonunda bulunması, C-Br bağı üzerinde yarattığı sterik engelin Pd⁰L₂ bileşiğinin bu bağa yükseltgen katılmasını zorlaştırması nedeniyle, katalizörlerin etkinlikleri üzerinde düşüşe neden olmuştur. Bu durum, 2-bromobenzaldehit ve 2-bromoasetofenon substratları kullanıldığında **K1** katalizörü ile sırasıyla; %10 ve %4'lük dönüşüm yüzdeleri alınmasından açıkça görülmektedir. Ancak **K3** katalizörü, *aldehit* grubunun *orto* pozisyonunda bulunmasından dolayı C-Br bağı üzerinde sterik engele sahip 2-bromobenzaldehit substratı ile fenilboronik asit ve 2-naftalenboronik asidin reaksiyonlarında olduğu gibi 4-bifenilboronik asit kullanıldığında da %100 etkinlik göstermiştir.

Çizelge 4.12.; katalizörlerin, 2-bromo-6-metoksinaftalen ile Şekil 4.60.' da verilen boronik asit türevleri arasında gerçekleşen eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini göstermektedir.

Çizelge 4.12. 2-bromo-6-metoksinaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

H₃CO										

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), boronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C. S: Süre (saat), D: Dönüşüm (%).

^aDönüşümler 2-bromo-6-metoksinaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

2-Bromo-6-metoksinaftalen bileşiğinde C-Br bağı hem *-naftil* grubu ile hem de *-metoksi* grubu ile deaktive edilmektedir ve bu nedenden dolayı farklı boronik asitler ile gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda genel olarak yüksek dönüşümler alınamamıştır. Sadece **K1** ve **K2** katalizörlerinin, fenilboronik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 1 saatte %91 dönüşüm verdiği görülmektedir. Bunun haricinde en yüksek dönüşüm (%75) 2-naftalenboronik asit ile olan reaksiyonda yine **K2** katalizörü ile alınmıştır. **K1** katalizörünün 4-bifenilboronik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonu hiç katalizlemediği görülmektedir. **K3** ve **K4** katalizörleri ise genel olarak ılımlı etkinliğe (%6-63) sahiptirler.

Çizelge 4.13.; 1-bromonaftalen ile Şekil 4.60' da verilen boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonlarına ait katalizör etkinliklerini göstermektedir. Elde edilen dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde; **K2** katalizörü, fenilboronik asit ve 2-naftalenboronik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırasıyla; %96 ve %95 oranında etkinlik göstermişlerdir. 4-bifenilboronik asit kullanıldığında ise 2 saatte ancak %73 dönüşüm alınabilmiştir. **K3** katalizörü ise fenilboronik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonda oldukça yüksek etkinliğe (%96) sahiptir. **K4** katalizörü,

ancak 2-naftalenboronik asit ve 4-bifenilboronik asit kullanıldığında ılımlı sonuçlar (sırasıyla %17 ve %53) vermiştir. **K1** katalizörü için ise; 4-bifenilboronik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonda %90 oranında dönüşüm elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. 1-bromonaftalen ile boronik asit türevleri arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

Br + ArB(OH)₂ K₂CO₃, DMF kat. H₂O → Ürün										
No	ArB(OH) ₂	K1		K2		K3		K4		Ürün
		S	D ^a	S	D ^a	S	D ^a	S	D ^a	
10	B(OH)₂	1	25	1	96	1	96	1	8	
21	B(OH)₂	1	50	1	95	1	67	1	17	
32	B(OH)₂	1	90	2	75	1	36	1	53	

*Reaksiyon koşulları: Aril bromür (1.0 mmol), boronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C. S: Süre (saat), D: Dönüşüm (%).

^aDönüşümler 1-bromonaftalene göre GC ile belirlenmiştir.

Tez kapsamında sentezlenen katalizörlerin katalitik etkinlikleri, Şekil 4.59' da verilen klor benzen ve türevleri ile Şekil 4.60' da verilen boronik asit türevleri ile gerçekleştirilen Suzuki eşleşme reaksiyonlarında da incelenmiştir. Giriş kısmında anlatıldığı gibi; Ar-Cl bağı Ar-Br bağına göre daha kuvvetlidir ve bundan dolayı da katalitik döngünün hız belirleyen basamağı olan yükseltgen katılma basamağı aril klorürler ile daha zor gerçekleşir. Katalizör yapısına da bağlı olmak koşulu ile bu reaksiyonlar genelde aril klorürler elektron çekici gruplarla aktive edildiklerinde yüksek miktarda ürün dönüşümüne neden olurlar. Bu nedenle; farklı pozisyonlarda *aldehit* ve *-aseto* grupları ile aktive edilmiş aril klorürler kullanılarak katalizörlerin katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

Çizelge 4.14.; katalizörlerin, klorobenzen ve türevlerinin fenilboronik asit ile olan Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki aktivitelerini göstermektedir.

Çizelge 4.14. Aril klorür türevleri ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
34	H	2	66	2	38	5	100	2	19
35	2-COH	2	89	2	27	5	37	2	55
36	3-COH	2	33	2	0	5	31	2	27
37	4-COH	2	80	2	26	5	13	2	23
38	2-COCH ₃	2	75	2	2	5	2	2	3
39	3- COCH ₃	2	28	2	22	5	27	2	18
40	4- COCH ₃	2	52	2	22	5	37	2	15

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), fenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

Elde edilen dönüşüm yüzdeleri incelendiğinde; en yüksek dönüşümün (%100) klorobenzen ile fenilboronik asit arasındaki **K3** katalizli reaksiyonda 5 saatte alındığı görülmektedir. Aynı katalizör, C-Cl bağı üzerinde sterik engelin önemli ölçüde ön plana çıktığı 2-kloroasetofenon bileşiğinde oldukça düşük dönüşüm (%2) verirken, Çizelge 4.14' de verilen diğer substratlar için de ılımlı sayılabilecek (%13-37) etkinliğe sahiptir. Literatürlerde belirtildiği gibi; yüksek sıcaklıklar, paladyum kompleksinin bozunmasına neden olmadığı sürece Ar-X bağının yükseltgen katılma basamağı için aktivasyonunda önemli ölçüde gereklidir (Withcombe, 2001; Iwasawa, 2006; Brase, 2004). Bu nedenle, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bu Suzuki eşleşme reaksiyonlarında gözlenen katalitik etkinlikler oldukça önemlidir. **K1** katalizörü, 2-klorobenzaldehit, 4-klorobenzaldehit ve 2-kloroasetofenon ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda sırasıyla; %89, %80 ve %75 etkinliğe sahiptir. Aynı katalizör varlığında diğer substratlar kullanıldığında da ılımlı sonuçlar (%28-66) alınmıştır. **K2** katalizörü, 3-klorobenzaldehit ve 2-kloroasetofenon ile gerçekleştirilen

reaksiyonlarda hiç etkinlik göstermemiştir. **K4** katalizörü ile yapılan uygulamalarda ise; en yüksek dönüşüm (%55) 2-klorobenzaldehit ile fenilboronik asit arasındaki reaksiyonda alınmıştır.

Çizelge 4.15. Aril klorür türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*

No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
41	H	2	90	2	74	5	100	2	51
42	2-COH	2	76	2	79	5	77	2	56
43	3-COH	2	83	2	71	5	77	2	52
44	4-COH	2	79	2	77	5	73	2	45
45	2-COCH ₃	2	75	2	0	5	70	2	0
46	3- COCH ₃	2	76	2	71	5	70	2	58
47	4- COCH ₃	2	70	2	65	5	72	2	58

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), 2-naftalenboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

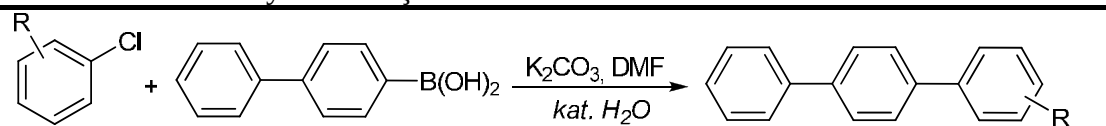
^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

Klorobenzen ve türevleri ile 2-naftalenboronik asit arasında gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonlardaki katalitik etkinliklere ait sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmektedir. Klorobenzen ve fenilboronik asit arasındaki reaksiyonda **K3** katalizörü ile 5 saatte tam dönüşüm alınırken, **K1**, **K2** ve **K3** katalizörleri ile de 2 saatte sırasıyla; %90, %74 ve %51 dönüşüm alınmıştır. *Aldehit* grubunun C-Cl bağı üzerinde önemli ölçüde sterik etki yarattığı 2-kloroasetofenon ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda **K1** ve **K3** katalizörleri oldukça iyi etkinlikler gösterirlerken, **K2** ve **K4** katalizörleri ise hiç etkinlik göstermemiştir. 2-klorobenzaldehit varlığında ise tüm katalizörlerle oldukça iyi dönüşümler (%56-79) alınmıştır. *Aldehit* ve *-aseto* gruplarının *meta* ve *para* pozisyonlarında bağlı bulunduğu substratlar kullanıldığında tüm katalizörler için ılımlı sonuçlar (%45-83) alınmıştır.

Çizelge 4.16.; klorobenzen ve türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasında gerçekleştirilen Suzuki eşleşme reaksiyonları için elde edilen katalitik etkinlikleri

göstermektedir. **K2** katalizörü, klorobenzen, 2-klorobenzaldehit ve 3-kloroasetofenon varlığında reaksiyonu tam dönüşümle katalizlemiştir. Aynı katalizörle, Çizelge’de verilen diğer substratlar varlığında da oldukça iyi sonuçlar (%59-98) alınmıştır.

Çizelge 4.16. Aril klorür türevleri ile 4-bifenilboronik asit arasındaki Suzuki eşleşme reaksiyonu sonuçları*



No	R	K1		K2		K3		K4	
		Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a	Süre (saat)	Dönüşüm (%) ^a
48	H	2	76	2	100	5	100	2	74
49	2-COH	2	71	2	100	5	62	2	80
50	3-COH	2	73	2	67	5	71	2	74
51	4-COH	2	74	2	68	5	67	2	70
52	2-COCH ₃	2	64	2	98	5	61	2	70
53	3-COCH ₃	2	67	2	100	5	67	2	64
54	4-COCH ₃	2	68	2	59	5	63	2	70

*Reaksiyon koşulları: Aril klorür (1.0 mmol), 4-bifenilboronik asit (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), katalizör (0.002 mmol), DMF (2 mL), H₂O (2 mL), T: 25 °C.

^aDönüşümler aril klorüre göre GC ile belirlenmiştir.

K3 katalizörü klorobenzen ve 4-bifenilboronik asit arasındaki reaksiyonu 5 saatte tam dönüşümle katalizlerken, diğer substratlar kullanıldığında da oldukça iyi dönüşümler (%61-71) alınmıştır. **K4** katalizörü ile en yüksek dönüşüm (%80); 2-klorobenzaldehit ve 4-bifenilboronik asit arasındaki reaksiyonda alınırken, **K1** katalizörü ile de (%76) klorobenzen ve 4-bifenilboronik asit arasındaki reaksiyonda alınmıştır. Bu iki katalizör diğer substratlar varlığında da yüksek etkinliğe (%64-76) sahiptir.

Sonuç olarak, tez kapsamında sentezlenen Pd(II) iminofosfin komplekslerinin Suzuki eşleşme reaksiyonlarındaki etkinlikleri; elektron çekici ve elektron sağlayıcı gruplarla sırasıyla aktive ve deaktive edilmiş aril bromürler ve aktive edilmiş aril klorürler ile boronik asit türevleri arasında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalitik olarak incelenmiştir. Yukarıda nedenleriyle tartışılmaya çalışılan bu sonuçlara göre, tüm katalizörler; aril bromürler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda genellikle oldukça

yüksek katalitik etkinliğe sahiplerken, aril klorürler ile gerçekleştirilen eşleşme reaksiyonlarında ise, aril bromürlerin kullanıldığı reaksiyonlara kıyasla, daha düşük katalitik etkinliğe sahiplerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fosfor ve azot donor atomları içeren iki dişli, iminofosfin yapısında; (2-(difenilfosfino)benziliden)-2-(triflorometil)anilin **L1**, (2-(difenil fosfino)benziliden)-3-(triflorometil)anilin **L2**, (2-(difenilfosfino)benziliden)-2-(metil) anilin **L3** ve (2-(difenilfosfino)benziliden)-3-(metil)anilin **L4** ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra bu ligandların, Heck ve Suzuki reaksiyonları olarak bilinen C-C eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin araştırılması amacıyla, Pd(COD)Cl₂ ile reaksiyonları sonucu paladyum(II) kompleksleri oluşturulmuştur. Elde edilen ligandların ve metal komplekslerinin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P ve ¹⁹F NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen bu kompleks bileşiklerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı ile saflıkları ve termal kararlılıkları incelenmiştir.

Komplekslerin, Heck eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin belirlenmesi amacıyla ilk olarak; bromobenzen ve stiren arasındaki reaksiyon model olarak seçilmiş ve bu reaksiyona her bir katalizörün etkisi (substrat/katalizör: 100/1) farklı bazlar, farklı çözücüler ve farklı sıcaklıklar kullanılarak 36 farklı şekilde gerçekleştirilen test reaksiyonları ile test edilmiştir. Daha sonra en yüksek dönüşümlerin alındığı reaksiyon şartlarında, değişik fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilmiş 8 farklı aril bromür ile 11 farklı stiren türevi ve 3 farklı akrilat türevi bileşik kullanılarak, sentezlenen her bir iminofosfin paladyum(II) kompleksinin katalitik etkinliği toplam 112 değişik Heck eşleşme reaksiyonunda araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda; **K1**, **K3** ve **K4** kodlu iminofosfin paladyum(II) kompleksleri ile oldukça yüksek ürün dönüşüm yüzdeleri alınırken, **K2** kodlu kompleks ile genellikle ılımlı sonuçlar alınmıştır.

Bu çalışmalardan sonra, tez kapsamında sentezlenen bu iminofosfin paladyum(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri (substrat/katalizör:500/1) Suzuki eşleşme reaksiyonlarında incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, bromobenzen ve fenil boronik asit arasındaki reaksiyon model olarak seçilmiş ve en uygun reaksiyon ortamı farklı bazların ve çözücülerin kullanıldığı oda sıcaklığında gerçekleştirilen 9 farklı test reaksiyonu ile belirlenmiştir. Daha sonra, bu en uygun reaksiyon

koşullarında, değişik fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilmiş 11 farklı aril bromür ve 7 farklı aril klorür türevi ile 3 farklı boronik asit kullanılarak, her bir paladyum(II) kompleksinin katalitik etkinliği toplam 54 değişik eşleşme reaksiyonunda araştırılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde, tez kapsamında sentezlenen iminofosfin paladyum(II) komplekslerinin tamamının oldukça düşük reaksiyon sürelerinde genel olarak yüksek katalitik aktivitelere sahip oldukları belirlenmiştir.

Daha sonraki süreçlerde, tez çalışmasında sentezlenen iminofosfin paladyum(II) kompleks bileşiklerinin katalitik etkinlikleri, daha yüksek substrat/katalizör oranları kullanılarak incelenebileceği gibi; Stille, Sonagashira, Hiyama, Negishi ve Kumada gibi C-C eşleşme reaksiyonlarında da incelenebilir. Ayrıca oldukça saf bir şekilde sentezi gerçekleştirilen iminofosfin ligandlarının platin kompleksleri de sentezlenerek farklı eşleşme reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırılabilir. Bunlara ek olarak, aynı ligandların farklı metallerle (Rh veya Ru gibi) oluşturulacak komplekslerinin etkinlikleri, endüstriyel anlamda oldukça fazla kullanım alanına sahip hidrojenasyon, hidroformilasyon, transfer hidrojenasyon veya oksidasyon gibi metal katalizli reaksiyonlarda da araştırılmaya değer görülmektedir.

KAYNAKLAR

- AEBY, A. and CONSIGLIO, G., 1999. Ethene and styrene insertion into the Pd–acyl bond of $[\text{Pd}(\text{COMe})(\text{P-N})(\text{solv})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ and its role in the copolymerisation of olefins with carbon monoxide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 655-656.
- ALBANASE, J. A., KREIDER, D. G., and SCHEFFER, C. D., 1985. Nuclear magnetic resonance spectroscopic study of substituent effect transmission in aryl dimethylphosphine-boranes. *J. Org. Chem.*, 50: 2059-2062.
- AMATORE, C., and PFLUGER, F., 1990. Mechanism of oxidative addition of palladium(0) with aromatic iodides in toluene, monitored at ultramicroelectrodes. *Organometallics*, 9: 2276-2282.
- AMATORE, C., CARRE, E., JUTAND, A., and M'BARKI, M. A., 1995. Rates and mechanism of the formation of zerovalent palladium complexes from mixtures of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and tertiary phosphines and their reactivity in oxidative additions. *Organometallics*, 14: 1818-1826.
- AMATORE, C., JUTAND, A., and THUILLIEZ, A., 2001. Formation of palladium(0) complexes from $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and a bidentate phosphine ligand (dppp) and their reactivity in oxidative addition. *Organometallics*, 20: 3241-3249.
- ANDREW, G. M., NORMA, J. T., MARK, E. F., SCOTT, B. C., and DAVID, J. M., 1997. A convergent synthetic route to (+)-dynemicin A and analogs of wide structural variability. *J. Am. Chem. Soc.*, 119: 6072-6094.
- ANNA, C., HILLIER, G. A. G., MIHAI, S. V., HON, M. L., CHULUO, Y., and STEVEN, P. N., 2002. Catalytic cross-coupling reactions mediated by palladium/nucleophilic carbene systems. *Journal of Organomet. Chem.*, 653: 69–82.
- ARVELA, R. K., LEADBEATER, N. E., SANGI, M. S., WILLIAMS, V. A., GRANADOS, P., and SINGER, R., D. 2005. A reassessment of the transition-metal free Suzuki-type coupling methodology. *J. Org. Chem.*, 70: 161-168.

- BACCHI, A. CARCELLI, M., COSTA, M., LEPORATI, A., LEPORATI, E., PELEGATTI, P. PELIZZI, C., and PELIZZI, G., 1997. Palladium(II) complexes containing a P, N chelating ligand Part II. Synthesis and characterisation of complexes with different hydrazinic ligands. Catalytic activity in the hydrogenation of double and triple C-C bonds. *J. Organomet. Chem.*, 535: 107-120.
- BANNO, T., HAYAKAWA, Y., and UMENO, M., 2002. Some applications of the Grignard cross-coupling reaction in the industrial field. *J. Organomet. Chem.*, 653: 288-291.
- BATES, R., 2000. *Organic Synthesis Using Transition Metals*, Wiley-Blackwell; 1 Edition.
- BEDFORD, R. B., HAZELWOOD, S. L., HORTON, P. N., and HURSTHOUSE, M. B., 2003. Orthopalladated phosphinite complexes as high-activity catalysts for the Suzuki reaction. *Dalton Trans.* 4164-4174.
- BELETSKAYA, I. P., and CHEPRAKOV, A. V., 2000. The Heck Reaction as a sharpening stone of palladium catalysis. *Chem. Rev.*, 100: 3009-3066.
- BELLER, M., 2004. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim,; Vol. 1 and 2.
- BEST, J., WILSON, J. M., ADAMS, H., GONSALVI, L., PERUZZUNI, M., and HAYNES, A., 2007. Reactivity of Rhodium(I) iminophosphine carbonyl complexes with methyl iodide. *Organometallics*, 26: 1960-1965.
- BEUKEN, E. K., SMEETS, W. J. J., SPEK, A.L., and FERINGA, B.L., 1998. Oligomerisation of ethene by new palladium iminophosphine catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 223-224.
- BHATTACHARYYA, P., PARR, P. B. J., and SLAWIN, A. M., 1998. Phosphorus (III) ligands with fluorous ponytails. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3609-3612.
- BOTELLA, L., and NAJERA, C., 2004. Controlled mono and double Heck reactions in water catalyzed by an oxime-derived palladacycle. *Tetrahedron Lett.*, 45: 1833-1836.
- BRASE, S., and de MEIJERE, A., 2004. In metal-catalyzed cross-coupling reactions. 1 ed.; Diederich, F., Stang, P. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 99-166.

- BRINGMANN, G., BREUNING, M., and TASLER, S., 1999. The Lactone Concept: An efficient pathway to axially chiral natural products and useful reagents. *Synthesis*, 4: 525-558.
- BRINGMANN, G., HINRICHS, J., KRAUS, J., WUZIK, A., and SCHULZ, T., 2000. Non-dynamic kinetic resolution of configurationally stable biaryl lactones by reduction with oxazaborolidine-activated borane: AM1 studies and experimental verification. *J. Org. Chem.*, 65: 2508-2516.
- BRYAN, C. S., 2010. Synthesis of aromatic heterocycles and carbocycles through tandem palladium-catalyzed cross-coupling reactions of gem-dihaloolefins. Graduate Department of Chemistry University of Toronto. PhD Thesis, p: 6.
- CABRI, W., and CANDIANI, I., 1995. Recent developments and new perspectives in the Heck Reaction. *Acc. Chem. Res.*, 28: 2-7.
- CARLSTROM, A. S., and FREJD, T., 1992. Aspects of the palladium-catalyzed coupling between aryl Halides and 2-amidoacrylates. *Acta Chem. Scand.* 46: 163-171.
- CASALNUOVO, A. L., and CALABRASE, J. C., 1990. Palladium-catalyzed alkylations in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.*, 112: 4324-4330.
- CHIUSOLI, G. P., and MAITLIS, P. M. 2006. Metal-catalysis in industrial organic processes, Eds., RSC publishing: Cambridge.
- COULSON, D. R., SATEK, L. C., and GRIM, S. O. 2007. Tetrakis (triphenylphosphine)palladium(0). *Inorganic Syntheses*, 13: 121-124.
- DAASCH, L. W., and SMITH, D. C., 1951. Infrared spectra of phosphorus compounds. *Analytical Chemistry*, 23: 853-868.
- DEMERTZI, D. K., 2009. Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds: Catalytic carbon-carbon coupling by palladium complexes- Heck reactions. 1-17.
- DIRENZO, G.M., WHITE, P. S., and BROOKHART, M., 1996. Mechanistic studies of catalytic olefin dimerization reactions using electrophilic η^3 -allyl-palladium(II) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 6225-6234.
- DREW, D., DOYLE, J. R., and SHAVER, A. G. 2007. Diolefin complexes of platinum and palladium. *Inorganic Syntheses*, 28: 348-349.

- ESPINET, P., and SOULANTICA, K., 1999. Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis. *Coord. Chem. Rev.* 195: 499-556.
- FAUVARQUE, J. F., PFLUGER, F., and TROUPEL, M., 1981. Kinetics of oxidative addition of zerovalent palladium to aromatic iodides. *J. Organomet. Chem.*, 208: 419-427.
- FELIX, E., GOODSON, T., WALLOW, I., and BRUCE, M. N., 1998. Accelerated Suzuki coupling via a ligandless palladium catalyst: 4-methoxy-2'-methylbiphenyl. *Org. Synth.*, 75: 61.
- FEUERSTEIN, M., DOUCET, H., and SANTELLI, M., 2001. Efficient Heck vinylation of aryl halides catalyzed by a new air-stable palladium-tetraphosphine Complex. *J. Org. Chem.*, 66: 5923-5925.
- FITTON, P., and RICK, E. A., 1971. The addition of aryl halides to tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). *J. Organomet. Chem.*, 28: 287-291.
- FUJIOKA, A., KODAMA, S., NAKAJIMA, I., MINATO, A., and KUMADA, M., 1976. Nickel-phosphine complex-catalyzed Grignard coupling. I. Cross-coupling of alkyl, aryl, and alkenyl Grignard reagents with aryl and alkenyl halides: General scope and limitations. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49: 1958-1969.
- GATES, B. C., 1992. *Catalytic Chemistry*. Wiley: Singapore.
- GHILARDI, C.A., MIDOLLINI, S., MONETTI, S. ORLANDINI, A. and SCAPACCI, G., 1992. Rhodium iminophosphine complexes as efficacious oxygen carriers. Crystal structure of a representative dioxygen adduct. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3371-3376.
- GORDON, C. M., 2001. New Developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, 222: 101-117.
- GRUBER, A. S., POZEBON, D., MONTEIRO, A. L., and DUPONT, J. 2001. On the use of phosphine-free $\text{PdCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ complex as catalyst precursor for the Heck reaction. *Tetrahedron Letters*, 42: 7345-7348.
- GRUSHIN, V.V., and ALPER, H. 1994. Transformations of chloroarenes, catalyzed by transition-metal Complexes. *Chem. Rev.*, 94: 1047-1062.

- GUIRY, P. J., and SAUNDERS, C. P., 2004. The Development of bidentate P,N ligands for asymmetric catalysis. *Advanced Synthesis Catalysis*, 346: 497-537.
- HATANAKA, Y., and HIYAMA, T., 1988. Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino) sulfonium difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.*, 53: 918-920.
- HE, T., TAO, X., WU, X., CAI, L., and PIKE, V. W., 2008. Acetylation of N-heteroaryl bromides via $\text{PdCl}_2/(\text{o-tolyl})_3\text{P}$ catalyzed Heck reactions. *Synthesis*, 6: 887-890.
- HECK, R. F., 1969. Mechanism of arylation and carbomethoxylation of olefins with organopalladium compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 91: 6707-6714.
- HECK, R. F., 1982. Palladium-Catalyzed vinylation of organic halides. In *Org. React. (N.Y.)*, 27: 345-390.
- HECK, R. F., and NOLLEY, J. P., 1972. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.*, 37: 2320-2322.
- HEDEGUS, L. S., 1994. Transition metals in the synthesis of complex organic molecules. 1 ed.; University Science Books: Mill Valley.
- HEDEGUS, L. S., 1999. Transition metals in the synthesis of complex organic molecules. 2 ed.; University Science Books: Sausalito.
- HENRIETTE, N., 2010. Homogeneously catalysed Suzuki coupling reaction in microemulsion systems with recycling of the catalyst. Doctoral Thesis.
- HERRMANN, W. A., BROSSMER, C., ÖFELE, K., REISENGER, C. P., PRIERMEIER, T., BELLER, M., and FISHER, H., 1995. Palladacycles as structurally defined catalysts for the Heck olefination of chloro- and bromoarenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34: 1844-1848.
- HOOTS, J. L., RAUCHFUSS, T. B., WROBLESKI, D. A., and KNACHEL, H. C., 1982. Substituted Triaryl Phosphines. *Inorganic Syntheses*, Volume 21.
- HUO, S., 2003. Highly efficient, general procedure for the preparation of alkylzinc reagents from unactivated alkyl bromides and chlorides. *Org. Lett.* 5: 423-425.

- INDOLESE, A. F., 1997. Suzuki-type coupling of chloroarenes with arylboronic acids catalysed by nickel complexes. *Tetrahedron Lett.*, 38: 3513-3516.
- ISHIYAMA, T., ABE, S., MIYAURA, N., and SUZUKI, A., 1992. Palladium catalyzed alkyl-alkyl cross coupling reaction of 9-Alkyl-9-BBN derivatives with iodoalkenes possessing β -Hydrogens. *Chemistry Letters*, 21: 691-694.
- IWASAWA, T., KOMANO, T., TAJIMA, M., TOKUNAGA, A., OBORA, Y., FUJIHARA, T., and TSUJI, Y., 2006. Phosphines having a 2,3,4,5-tetraphenylphenyl moiety: $\square$ Effective ligands in palladium-catalyzed transformations of aryl chlorides. *Organometallics*, 25: 4665-4669.
- İBRAHİM, W., N., W., and SHAMSUDDİN, M., 2012. Symmetrical palladium (II) N,N,O,O-Schiff base complex: Efficient catalyst for Heck and Suzuki reactions. *Crystal Structure Theory and Applications*, 1: 25-29.
- JEFFERY, T., 1996. Recent improvements and developments in Heck-type reactions and their potential in organic synthesis, In *Advances in Metal-Organic Chemistry*. Liebeskind, L. S., Ed.; Jai Press: Greenwich, 5: 153-260.
- JEFFREY, J. C., and RAUCHFUSS, T. B., 1979. Metal complexes of hemilabile ligands. Reactivity and structure of dichlorobis(o-(diphenylphosphino) anisole) ruthenium(II). *Inorg. Chem.*, 18: 2658-2666.
- JOHNSON, L. K. MECKING, S. and BROOKHART, M., 1996. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 267-268.
- KAYAKI, Y., NOGUCHI, Y., and IKARIYA, T., 2000. Enhanced product selectivity in the Mizoroki-Heck reaction using a supercritical carbon dioxide-liquid Bbiphasic system. *Chem. Commun.*, 2245-2246.
- KOHLER, C., TOLMAN, E., WOODING, W., and ELLENBOGEN, L., 1980. A review of the effects of fenbufen and a metabolite, biphenylacetic acid, on platelet biochemistry and function. *Arzneimittelforschung*, 30: 702-707.

- KOPROWSKI, M., SEBASTIAN, R. M., MARAVAL, V., ZABLOCKA, M., CADIerno, V., DONNADIEU, B., IGAU, A., CAMINADE, A. M., and MAJORAL, J. P., 2002. Iminophosphine palladium complexes in catalytic Stille coupling reactions: from monomers and dendrimers. *Organometallics*, 21: 4680-4687.
- KURTI, L., and CZAKO, B. 2005. Strategic applications of name reactions in organic synthesis. Elsevier Academic Press, Boston.
- LARHED, M., and HALLBERG, A. 2002. In *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*. Negishi, E., Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1: 1133-1178.
- LAROCK, R. C., LEUNG, W. Y., and STOLZ, D. S., 1989. Synthesis of aryl-substituted aldehydes and ketones via palladium-catalyzed coupling of aryl halides and non-allylic unsaturated alcohols. *Tetrahedron Lett.*, 30: 6629-6632.
- LAUE, S., GREINER, L., WOLTINGER, J., and LIESE, A. 2001. Continuous application of chemzymes in a membrane reactor: Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343: 711-720.
- MA, S., WANG, H., GAO, K., and ZHAO, F., 2006. Nickel complexes catalyzed Heck reaction of iodobenzene and methyl acrylate. *J. Mol. Catal. A.*, 248: 17-20.
- MAHAMO, T., MOGOROSI, M. M., MOSS, J. R., MAPOLIE, S. F., SLOOTWEG, J. C., LAMMERTSMA, K., and SMITH, G. S., 2012. Neutral palladium(II) complexes with P,N Schiff-base ligands: Synthesis, characterization and application as Suzuki Miyaura coupling catalysts. *J. Organomet. Chem.*, 703: 34-42.
- MAITLIS, P., 1971. *The organic chemistry of palladium*. New York, Ch. 2, 119-120.
- MANDAI, T., MATSUMOTO, T., TSUJI, J., and SAITO, S., 1993. Highly active palladium(0) catalyst from Pd(OAc)₂-Bu₃P combination in untapped 1:1 ratio: preparation, reactivity, and phosphorus-31 NMR. *Tetrahedron Lett.*, 34: 2513-2516.

- McCRINDLE, R., FERGUSON, G., ARSENAULT, G. J., and McALEES, A. J., 1983. Reaction of tertiary amines with bis(benzonitrile)dichloropalladium (II). Formation and crystal structure analysis of di- μ -chloro-dichlorobis[2-(*N,N*-di-isopropyliminio)ethyl-C]dipalladium(II). J. Chem. Soc., Chem. Commun., 571-572.
- MILSTEIN, D., and STILLE, J. K., 1978. A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium. J. Am. Chem. Soc., 100: 3636.
- MIYAURA, N., YAMADA, K., and SUZUKI, A., 1979. Transition metals for organic synthesis; Building blocks and fine chemicals; 2nd ed. Tetrahedron Lett., 19: 3437.
- MIZOROKI, T., MORI, K., and OZAKI, A., 1971. Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium. Bull. Chem. Soc. Jpn., 44: 581–581.
- MOLANDER, G. A., and BIALOTTO, B., 2003. Palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of potassium aryl- and heteroaryltrifluoroborates. J. Org. Chem., 68: 4302-4314.
- MOTSWAINYANA, W. M., ONANI, M. O., JACOBS, J., and MEERVELT, L. V., 2013. Dichlorido{N-[2-(diphenylphosphanyl)benzylidene]-2-methylaniline}-palladium(II) acetonitrile monosolvate. Acta Cryst. Sec. C, 69: 209-211.
- NAZIHAN W. W. I., and SHAMSUDDIN, M., 2012. Symmetrical Palladium (II) N,N,O,O-Schiff base complex: Efficient catalyst for Heck and Suzuki reactions. Crystal Structure Theory and Applications, 1: 25-29.
- NEGISHI E., 1982. Palladium- or Nickel-catalyzed cross coupling. A new selective method for carbon-carbon bond formation. Acc. Chem. Res., 15: 340-348.
- NEGISHI, E., TAKAHASHI, T., and AKIYOSHI, K., 1986. Bis(triphenylphosphine) Palladium: Its generation, characterization, and reactions. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1338-1339.
- NIEKERK, M., V., 2001. Synthesis and application of bidentate iminophosphine ligands in palladium-catalysed reactions. page. 57.

- NOBRE, S. M., and MONTEIRO, A. L., 2009. Pd complexes of iminophosphine ligands: A homogenous molecular catalyst for Suzuki cross coupling reactions under mild conditions. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 313: 65-73.
- NORRILD, J. S., and EGGERT, H. E., 1995. Evidence for mono- and bidentate boronate complexes of glucose in the furanose form. application of J_{C-C} coupling constants as a structural probe. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 1479-1484.
- NOVAK, Z., NEMES, P., and KOTSCHY, A., 2004. Tandem Sonogashira coupling: An efficient tool for the synthesis of diarylalkynes. *Organic Letter*, 6: 4917-4920.
- OZAWA, F., KUBO, A., and HAYASHI, T., 1992. Generation of tertiary phosphine-coordinated palladium(0) species from $Pd(OAc)_2$ in the catalytic Heck reaction. *Chem. Lett.*, 2177-2180.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., and KRIZ, G. S., 1996. Introduction to Spectroscopy. Second Edition. Saunders College Publishing. p:116.
- POLOSUKHIN, A. I., BONDAREV, O. G., KOROSTYELEV, A. V., HILGRAF, R., DAVANKOV, V. A., and GAVRILOV, K.N., 2001. Phosphite derivatives of (2R)-2-pyrrolidin-1-yl-butan-1-ol: synthesis, chelation with rhodium(I) and testing in the palladium-catalysed allylic alkylation. *Inorg. Chim. Acta*, 323: 55-61.
- POWER, W. P., 1995. Phosphorus-31 Solid-State NMR of a Phosphine-Borane Adduct: Phosphorus Chemical Shielding Trends in the Isoelectronic Series R_3PX , where $X = BH_3, CH_2, NH, O$. *J. Am. Chem. Soc.*, 117: 1800-1806.
- RAJENDRAN, K. V., and GILHEANY, D. G., 2012. Simple unprecedented conversion of phosphine oxides and sulfides to phosphine boranes using sodium borohydride. *Chem. Commun.*, 48: 817-819.
- RAUCHFUSS, T. B., 1978. New imine-phosphine chelating agents and their molybdenum(O) derivatives. *J. Organomet. Chem.*, 162: 19-22.
- REDDY, K. R., SUREKHA, K., LEE, G. H., PENG, S. M., and LIU, S. T., 2000. Palladium(II) complexes with phosphorus-nitrogen mixed donors. Efficient catalysts for the Heck reaction. *Organometallics*, 19:2637-2639.

- REDDY, K. R., TSAI, W. W., SUREKHA, K., LEE, G. H., PENG, S. M., CHEN, J. T., and LIU, S. T., 2002. Ligand effects on palladium complex catalyzed copolymerization of ethylene/carbon monoxide. *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1776-1782.
- RICHARDSON, J. M., 2008. Distinguishing between surface&solution catalysis for palladium catalyzed C-C coupling reactions: use of selective poisons. PhD thesis Georgia Institute of Technology, p: 10.
- ROSSI, R., CARPITA, A., and QUIRICI, M. G., 1981. Dienic sex pheromones: Stereoselective syntheses of (7E,9Z)-7,9-dodecadien-1-yl acetate, (E)-9,11-dodecadien-1-yl acetate, and of (9Z), 11E)-9,11- tetradecadien-1-yl acetate by palladium-catalyzed reactions. *Tetrahedron*, 37: 2617–2673.
- RUELKE, R. E., KASSJAGER, V. E., WEHMAN, P., ELSEVIER, C. J., P. W. N. LEEUWEN, M., and VRIEZE, K., 1996. 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.
- SAITO, S.; OH-TANI, S.; and MIYAURA, N., 1997. Synthesis of biaryls via a Nickel(0)-catalyzed cross-coupling reaction of chloroarenes with arylboronic acids. *J. Org.Chem.* 62: 8024-8030.
- SAMSEL, E. G., and NORTON, J. R., 1984. Mechanism of acetylene and olefin insertion into palladium-carbon bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 5505-5512.
- SCHULTZ, T., SCHMEES, N., and PFALTZ, A., 2004. Palladium(II) complexes with P,N- and C,N-ligands as catalysts for the Heck reaction. *Appl. Organomet. Chem.*, 18:595-601.
- SCRIVANTI, A., BERTOLDINI, M., MATTEOLI, U., ANTONAROLI, S., and CROCIANI, S., 2009. [PdCl₂{8-(di-tert-butylphosphinoxy)quinoline}]: a highly efficient catalyst for Suzuki–Miyaura reaction. *Tetrahedron*, 65: 7611-7615.

- SCRIVANTI, A., BERTOLDINI, M., MATTEOLI, U., BEGHETTO, V., ANTONAROLI, S., MARINI, A., and CROCIANI, B., 2005. Highly efficient Heck olefin arylation in the presence of iminophosphine-palladium(0) complexes. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 235:12-16.
- SELVAKUMAR, K., ZAPF, A., and BELLER, M., 2002. New palladium carbene catalysts for the Heck reaction of aryl chlorides in ionic liquids. *Org. Lett.*, 4: 3031-3033.
- SHA, J. M., and YIYAO, G., 1981. Pharmaceutical industry, in Chinese, 5: 39.
- SLAWIN, A. M. Z., SMITH, M. B., and WOOLLINS, J. D. 1996. Co-ordination chemistry of a P,O-donor ligand: synthesis of new complexes of Ru, Rh and Ir containing $\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ or $[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2]^-$. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4575-4581.
- SMIDT, J., HAFNER, W., JIRA, R., SEDLMEIER, J., SIEBER, R., RUTTINGER, R., and KOJER, H., 1959. Katalytische umsetzungen von olefinen an platinmetall-verbindungen das consortium-verfahren zur herstellung von acetaldehyd. *Kojer. Angew. Chem.*, 71: 176.
- SONOGASHIRA, K, TOHDA, Y., and HAGIHARA, N., 1975. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 16: 4467-4470
- SPENCER, A. 1982. Stereochemical course of the palladium-catalyzed arylation of disubstituted activated alkenes with benzoyl chloride. *J. Organomet. Chem.*, 240: 209-216.
- STILLE, J. K., and LAU, K. S. Y., 1977. Mechanisms of oxidative addition of organic halides to group 8 transition-metal complexes. *Acc. Chem. Res.*, 10: 434-442.
- SUZUKI, A. 1998. In *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*. 1 ed.; Diederich, F., Stang, P. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1: 49-97.
- SUZUKI, A., and MIYAURA, N., 1995. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds, *Chem. Rev.*, 95: 2457-2483.

- THIBAUT, H. M., LUCIER, B. E. G., SCHURKO, R. W., and FONTAINE, F. G., 2009. Synthesis and solid-state characterization of platinum complexes with hexadentate amino- and iminophosphine ligands. *Dalton Trans.* 7701-7716.
- THORN, D. L., and HOFFMANN, R., 1978. The olefin insertion reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 100: 2079-2090.
- TROST, B. M., and MURPHY, D., 1985. A model for metal-templated catalytic asymmetric induction via π -allyl fragments. *Organometallics*, 4: 1143-1145.
- TSUJI, J., TAKAHASHI, H., and MORIKAWA, M., 1965. Organic syntheses by means of noble metal compounds XVII. Reaction of π -allylpalladium chloride with nucleophiles. *Tetrahedron Lett.* 6: 4387.
- VRIES, J. G., 2001. The Heck reaction in the production of fine chemicals, *Canadian J. Chem.*, 79: 1086-1092.
- WALLOW, T. I., and NOVAK, B. M., 1994. Highly efficient and accelerated Suzuki aryl couplings mediated by phosphine-free palladium sources. *Org. Chem.*, 59: 5034-5037.
- WEHMAN, P., VAN DONGE, H. M. A., HAGOS, A., KAMER, P. C. J., and VAN LEEUWEN, P. W. N. M., 1997. Influence of various P/N and P/P ligands on the palladium-catalysed reductive carbonylation of nitrobenzene *J. Organomet. Chem.*, 535: 183-193.
- WHITCOMBE, N. L., HIL, K. K., and GIBSON, S. E., 2001. Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides. *Tetrahedron*, 57: 7449-7476.
- WILLIAMS, D. B. G., LOMBARD, H., and HOLZAPFEL, C. W., 2001. A comparative study of some Pd-catalysed Heck reactions in polar and aqueous biphasic media. *Synth. Commun.*, 31: 2077-2081.
- WILLIAMS, D. R., and MEYER, K. G., 2001. Total synthesis of (+)-amphidinolide K, *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 765-767.
- YILMAZ, M. K., and GÜZEL, B., 2014. Iminophosphine Palladium(II) complexes: synthesis, characterization, and application in Heck cross coupling reaction of aryl bromides. *Appl. Organomet. Chem.*, (DOI 10.1002/aoc.3158).

- ZELDIN, M., MEHTA, P., and VERNON, W. D., 1979. Phosphorus-31 NMR of triphenylphosphine oxide complexes with compounds of silicon, germanium, and tin. *Inorg. Chem.*, 18: 463-466.
- ZOTTO, A. D., BARATTA, W., BALLICO, M., HERDTWECK, E., and RIGO, P., 2007. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{PNN}')]$ complexes as efficient catalysts in transfer hydrogenation of ketones. *Organometallics*, 26: 5636-5642.

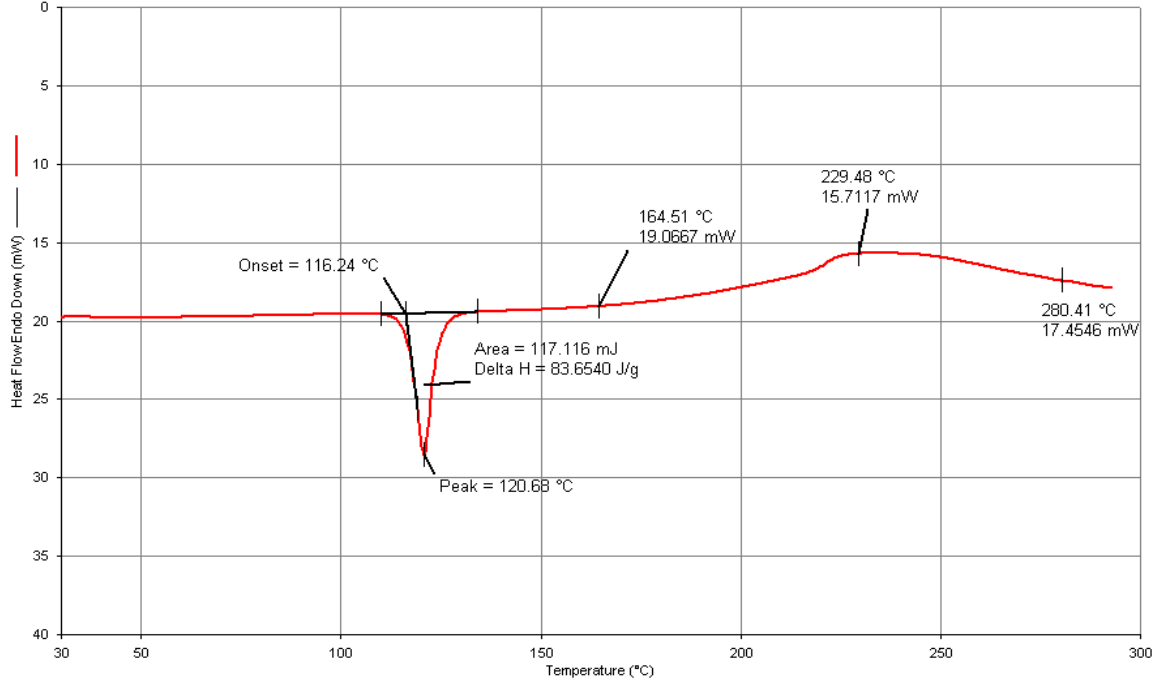
ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana’da doğdu. İlkokulu Osmaniye Özel Bahçeli Lisesi’nde, Ortaokulu Adana Cebesoy İlköğretim Okulu’nda ve Lise eğitimimi Adana Sabancı Anadolu Tekstil Meslek Lisesi’nde tamamladı. Lisans eğitimine 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde başladı. 2006 yılında lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında iki yıl süreyle TÜBİTAK destekli araştırma projesinde görev aldı ve bu süre içerisinde Ulusal ve Uluslararası Kongre’lere katıldı. 2009 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince Ulusal Kongre’lere çeşitli bildirilerle katıldı ve TÜBİTAK destekli projelerde görev aldı. 2009 yılı Aralık ayı içerisinde Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve halen görevine devam etmektedir.

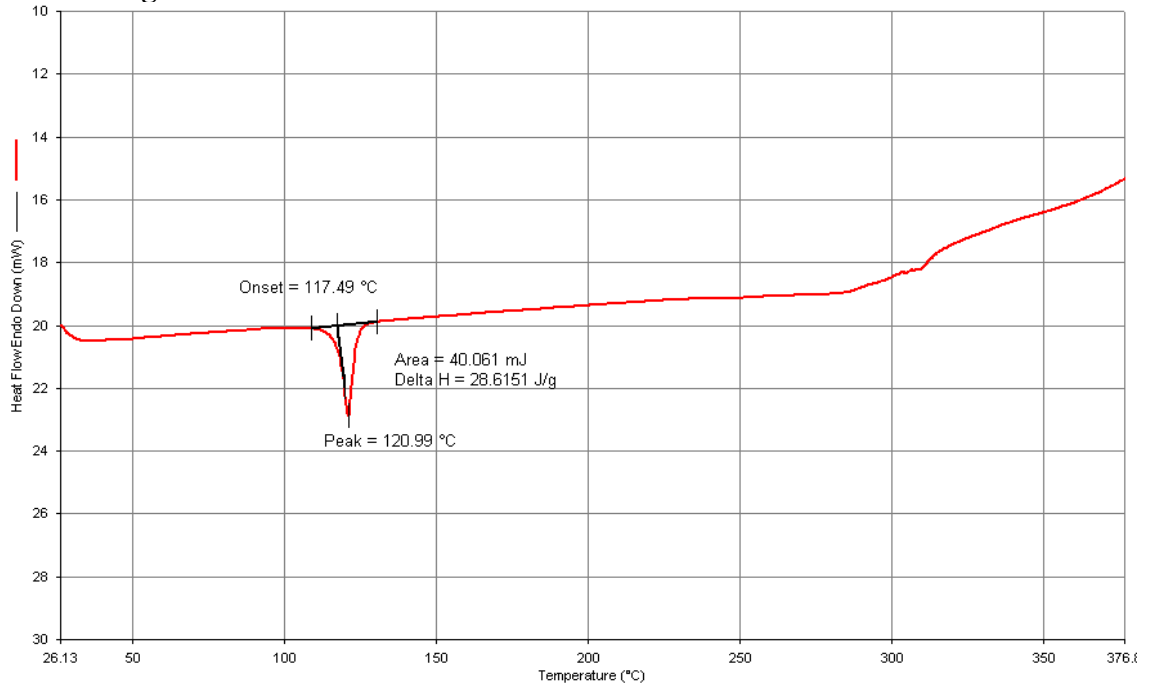
EKLER

EK 1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları

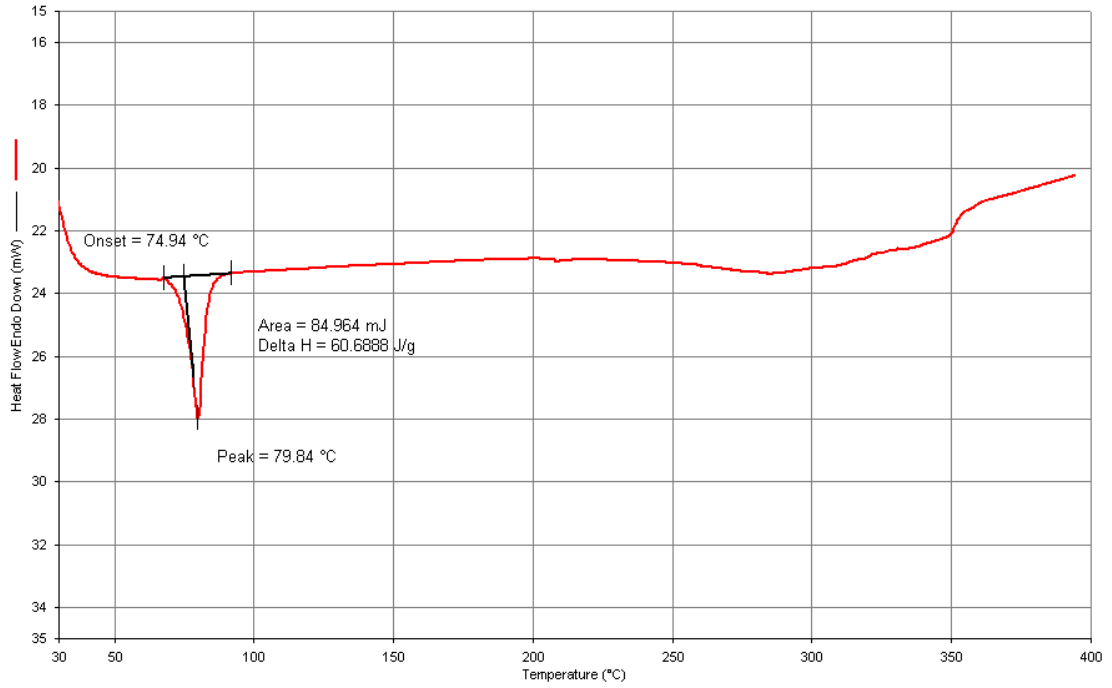
EK 1.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, dffb Bileşiğinin DSC Eğrisi



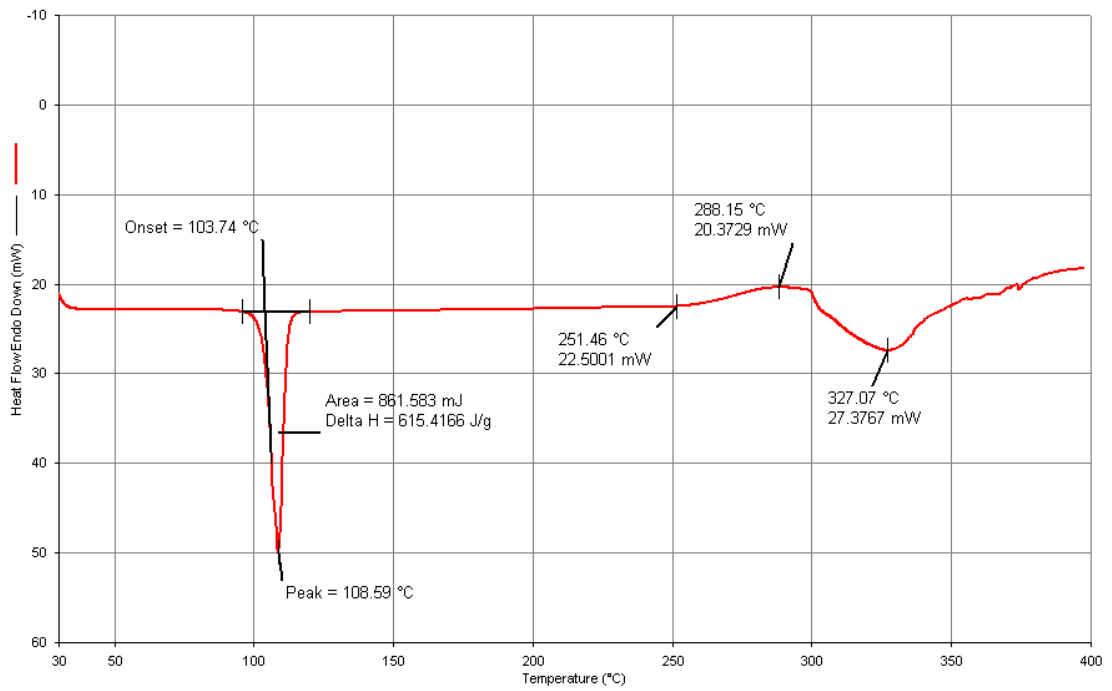
EK 1.2. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometil anilin, L1 Bileşiğinin DSC Eğrisi



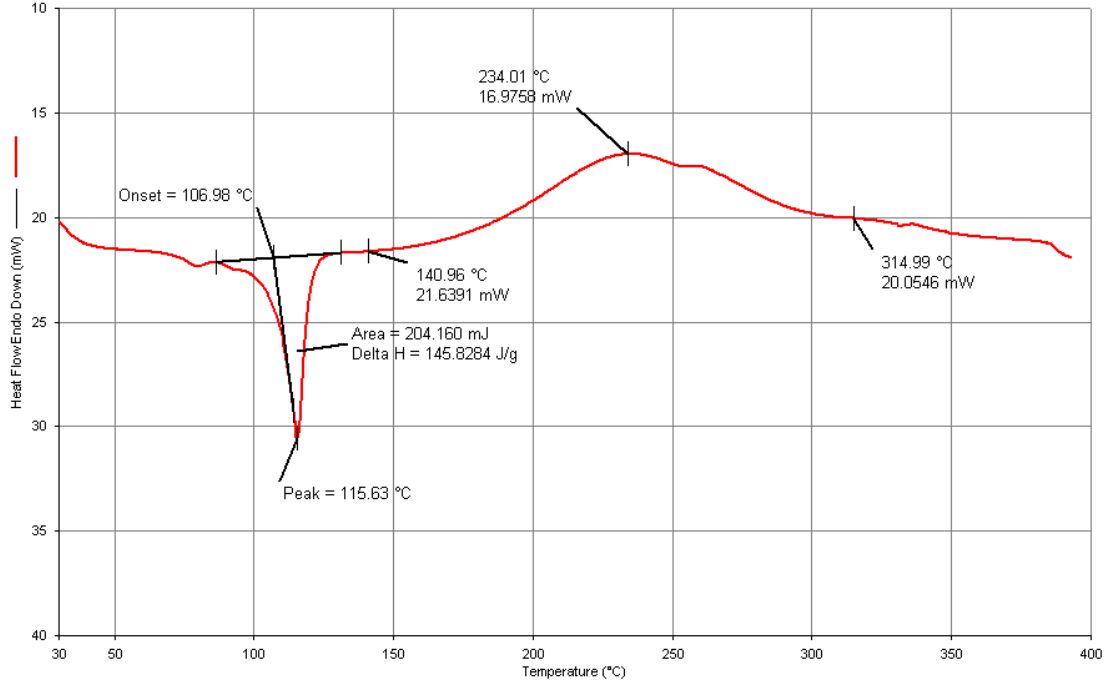
EK 1.3. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometil anilin, L2 Bileşiğinin DSC Eğrisi



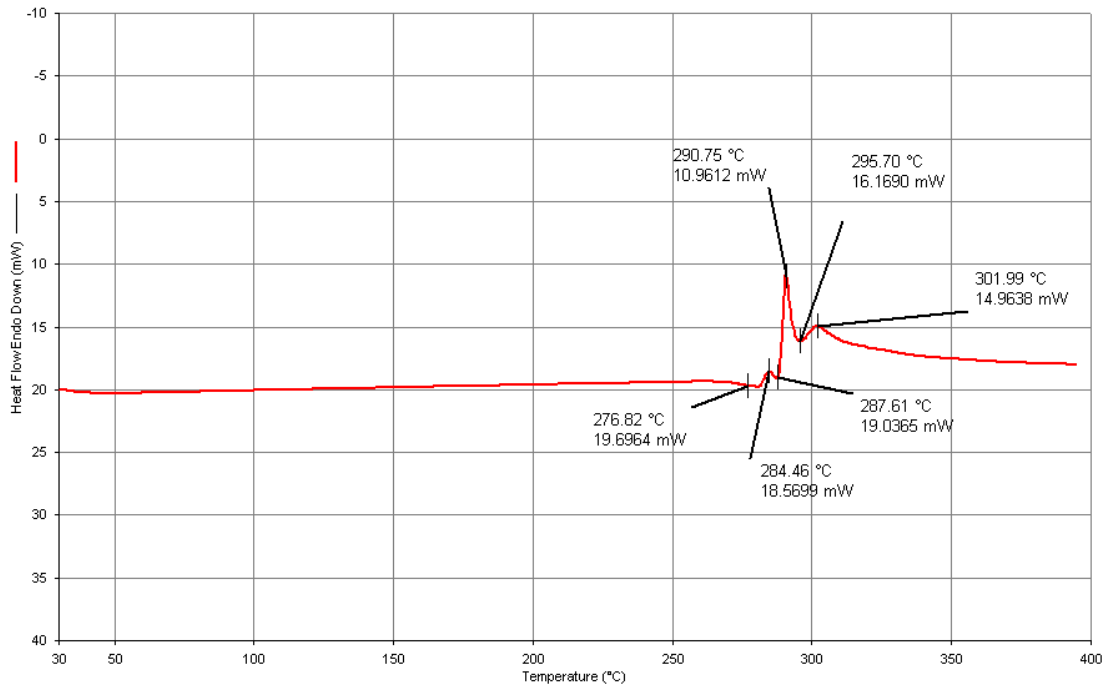
EK 1.4. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-metil anilin, L3 Bileşiğinin DSC Eğrisi



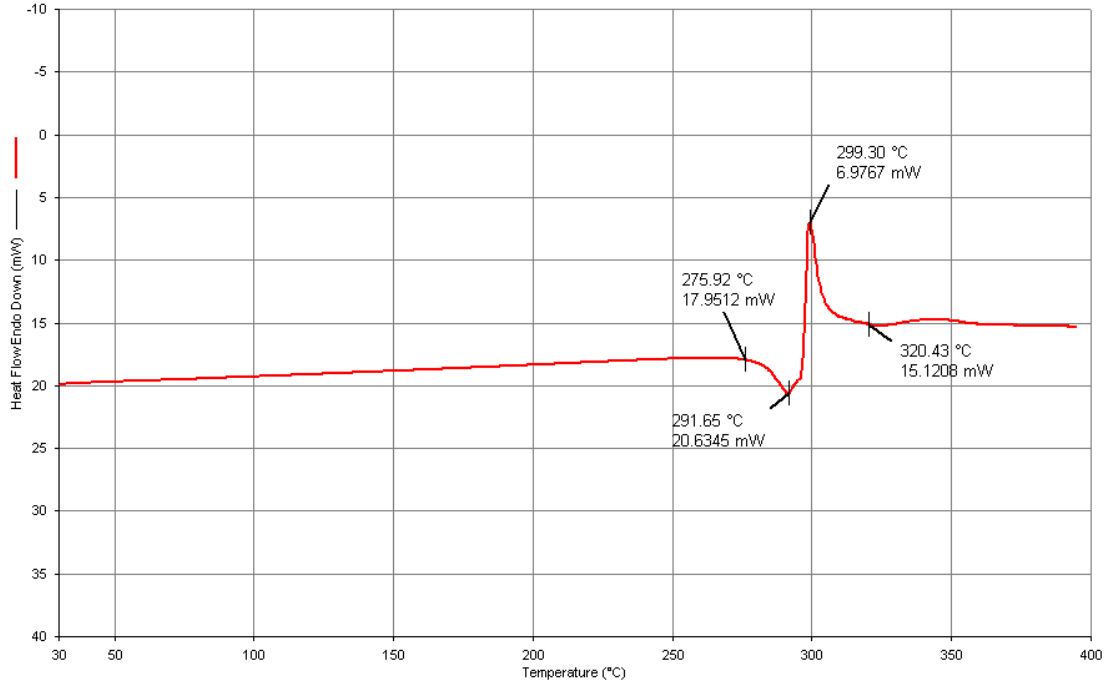
EK 1.5. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-metil anilin, L4 Bileşığının DSC Eğrisi



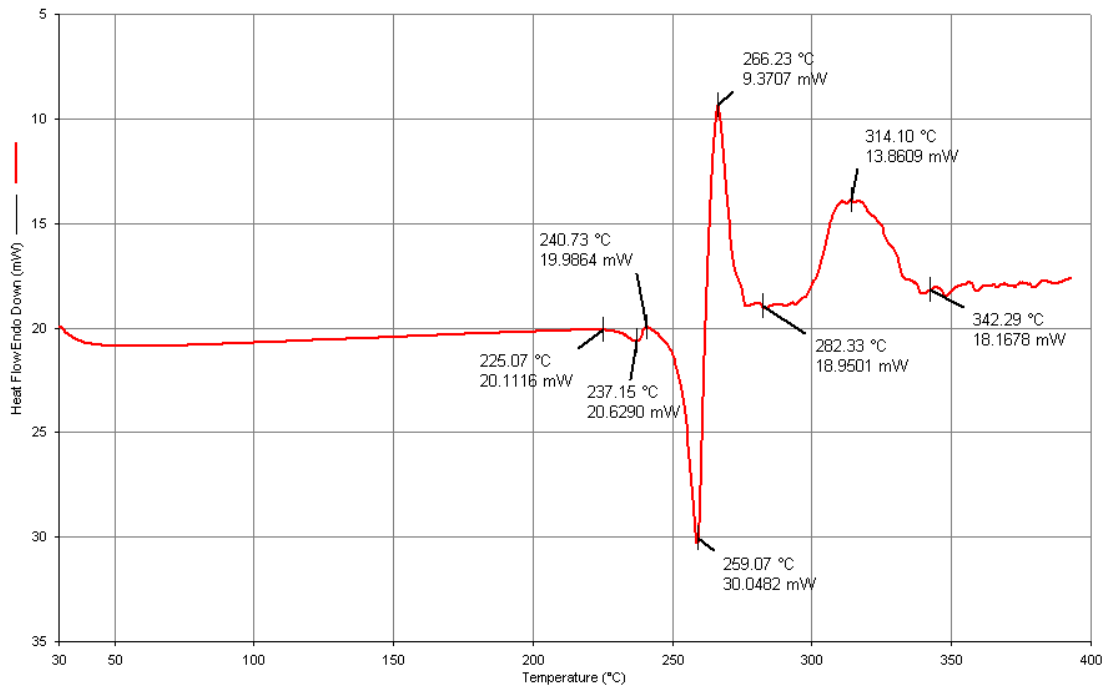
EK 1.6. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-triflorometilanilin}paladyum (II), K1 Bileşığının DSC Eğrisi



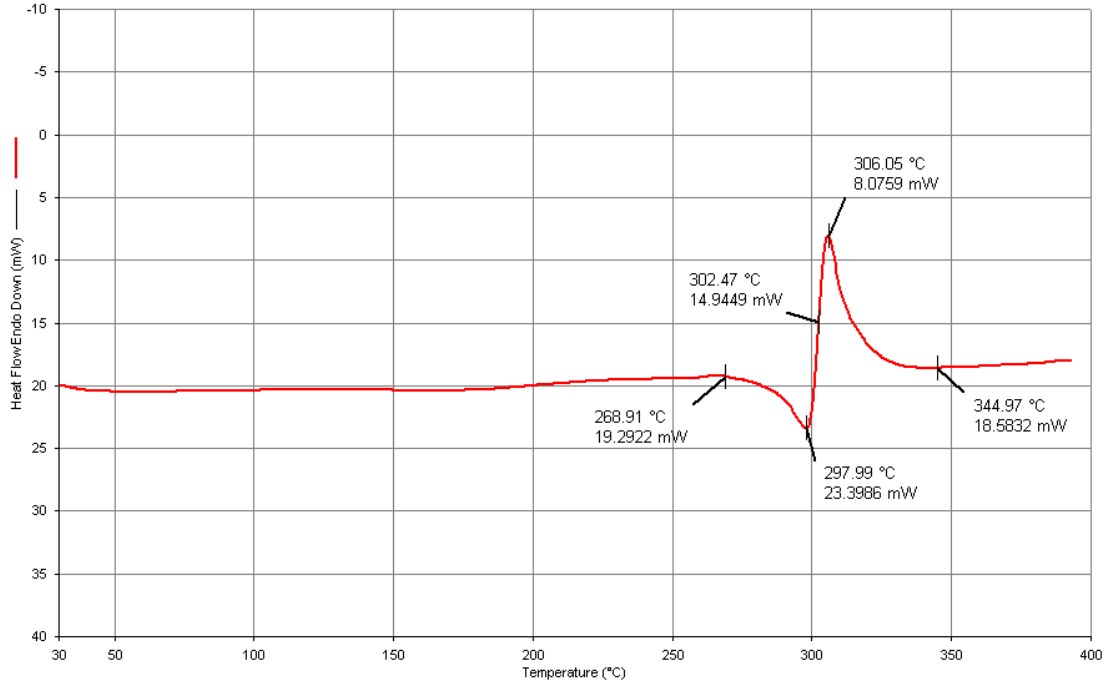
EK 1.7. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-triflorometilanilin}paladyum (II), K2 Bileşığının DSC Eğrisi



EK 1.8. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}paladyum(II), K3 Bileşığının DSC Eğrisi

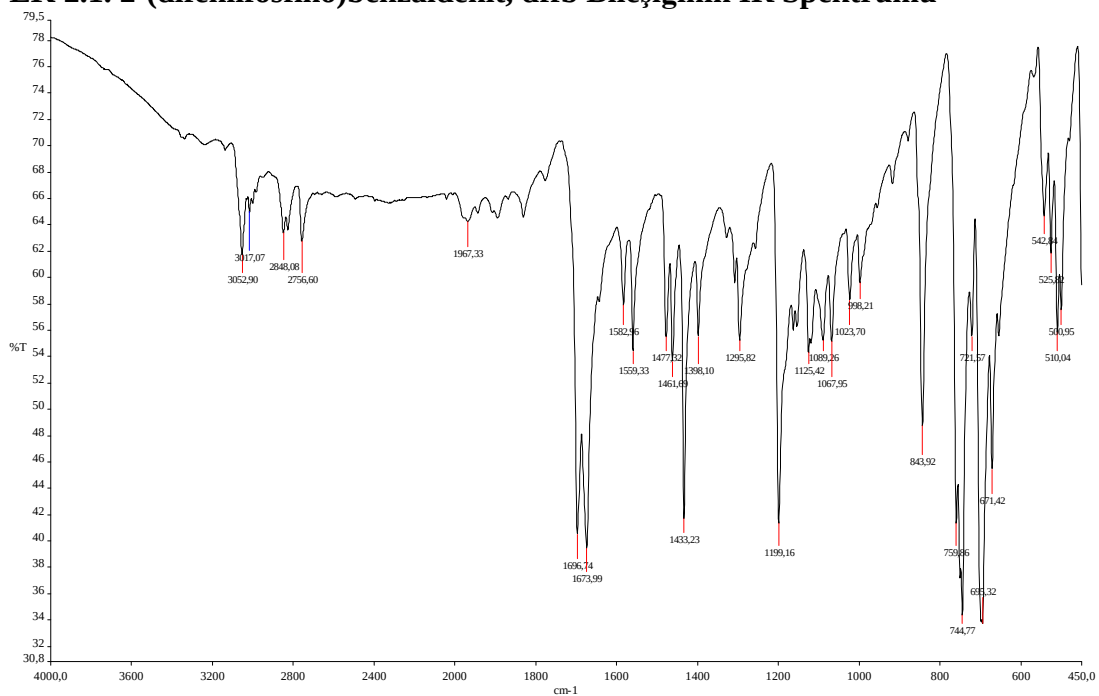


**EK 1.9. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-metilanilin}paladyum(II), K4
Bileşığının DSC Eğrisi**

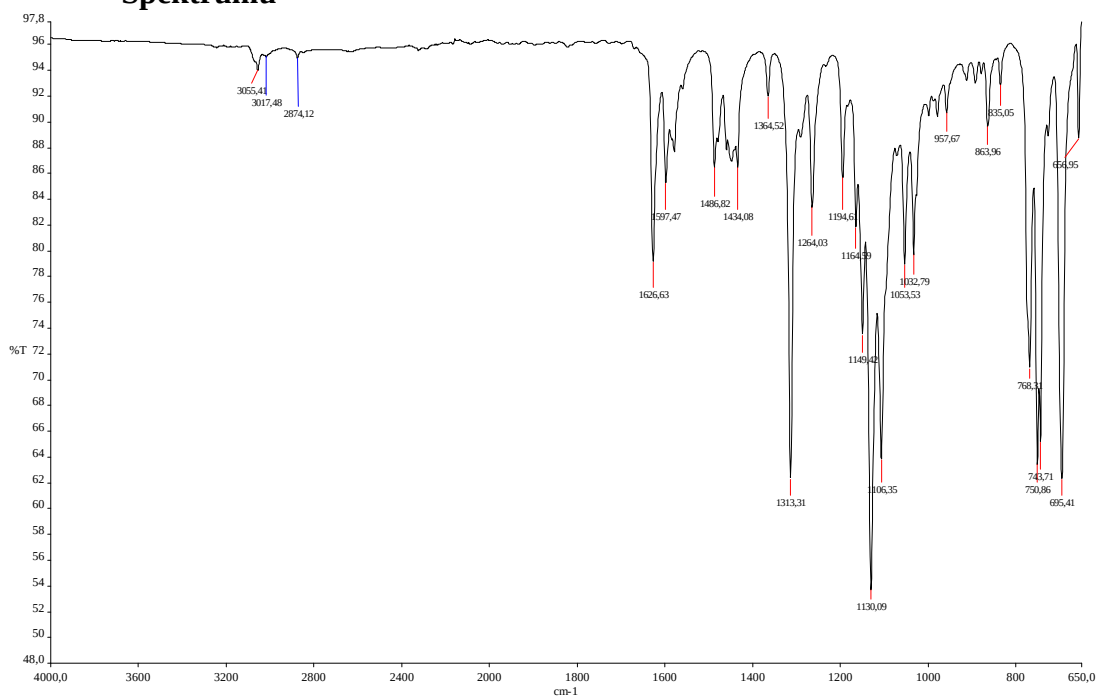


EK 2. IR SPEKTRUMLARI

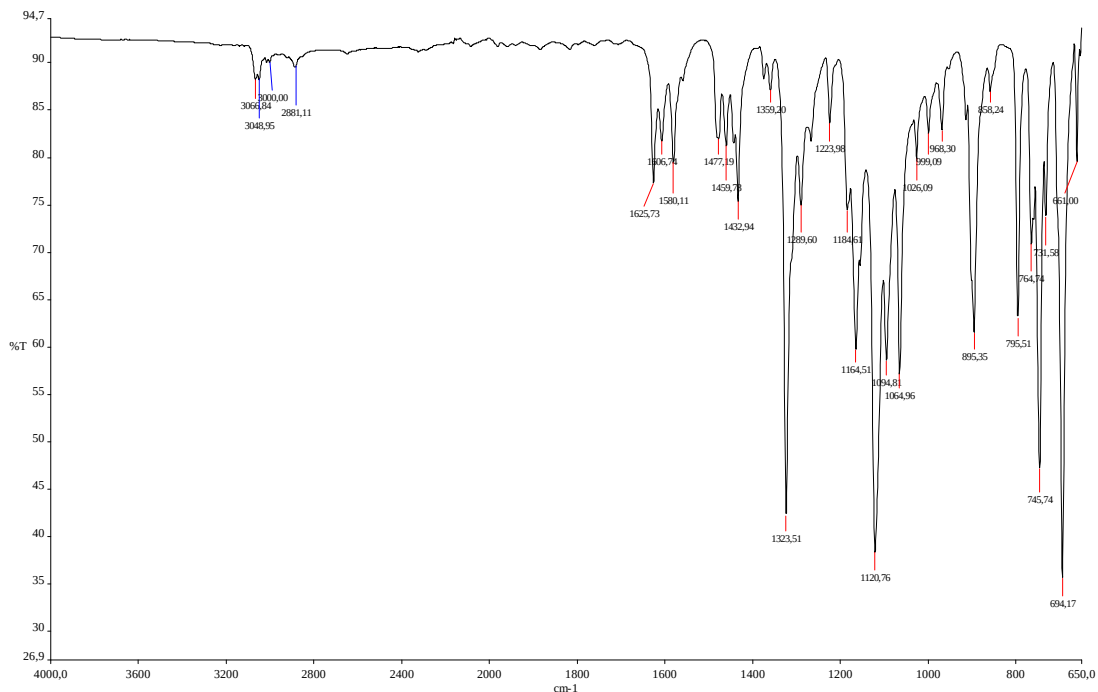
EK 2.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit, dffb Bileşiğinin IR Spektrumu



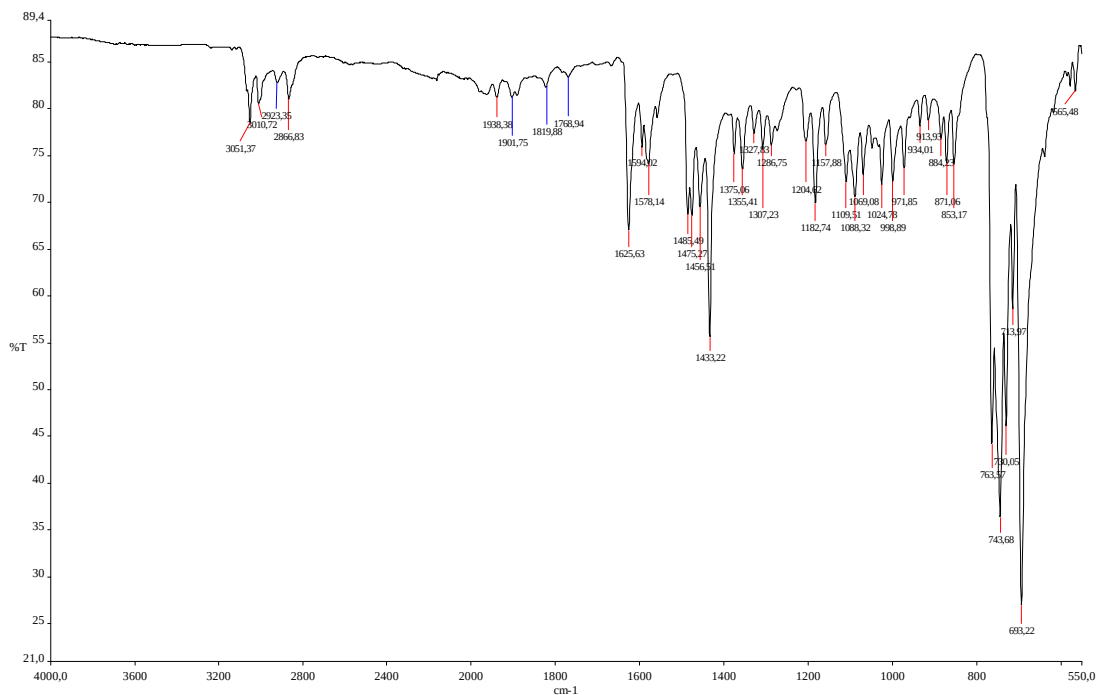
EK 2.2. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometil anilin, L1 Bileşiğinin IR Spektrumu



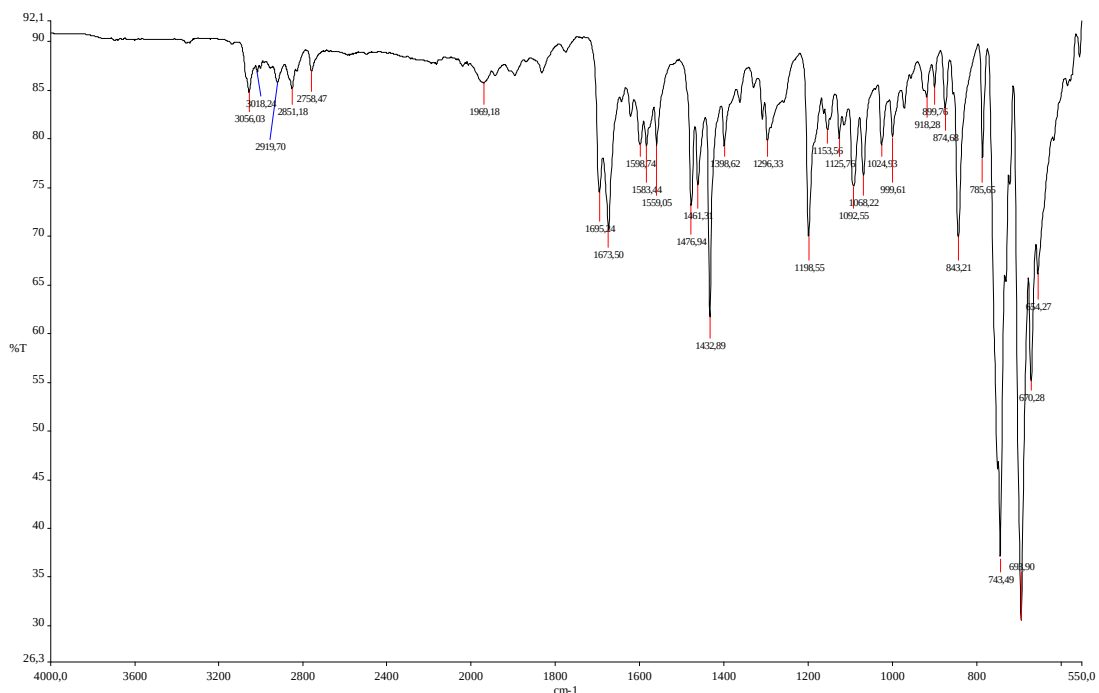
EK 2.3. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometil anilin, L2 Bileşiğinin IR Spektrumu



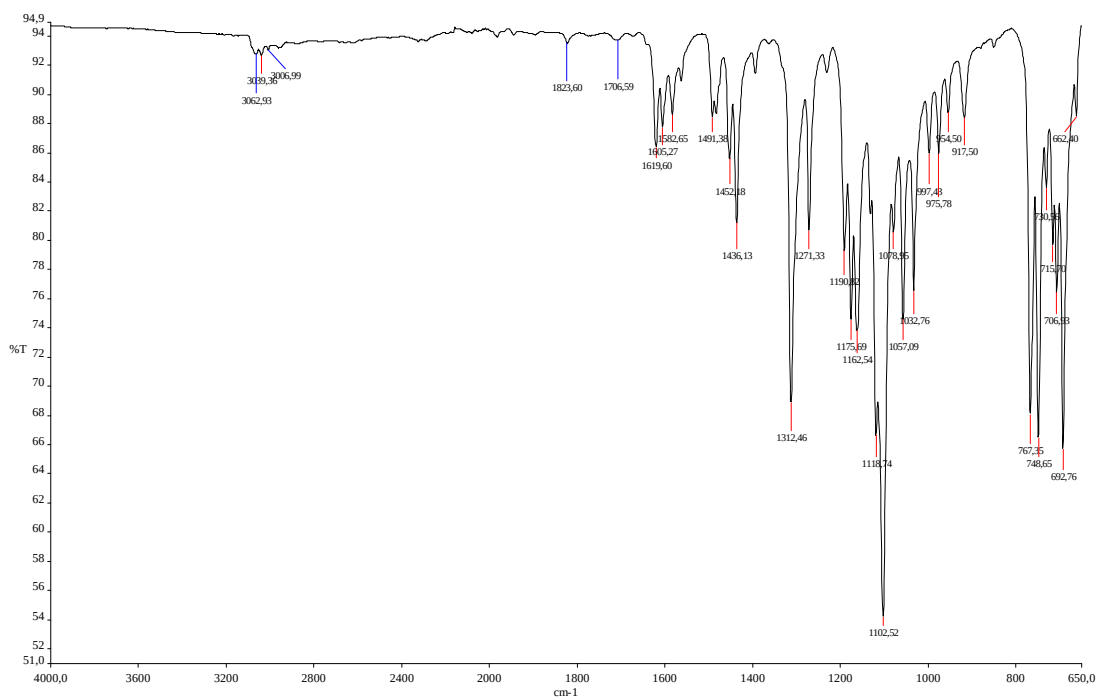
EK 2.4. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-metil anilin, L3 Bileşiğinin IR Spektrumu



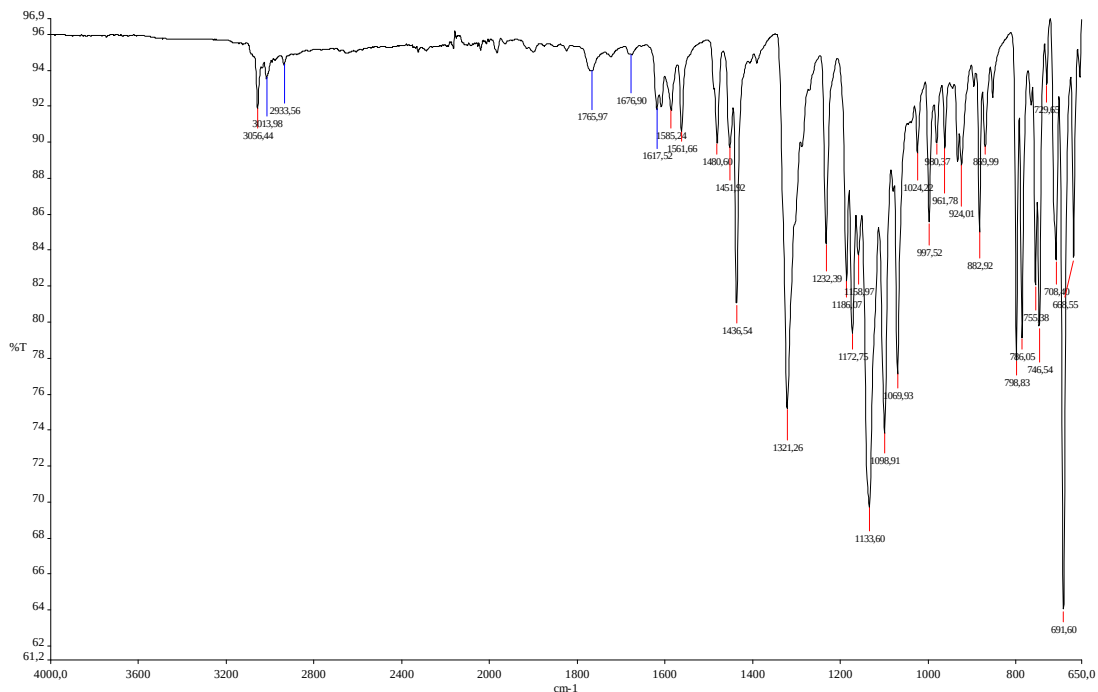
EK 2.5. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-metil anilin, L4 Bileşiğinin IR Spektrumu



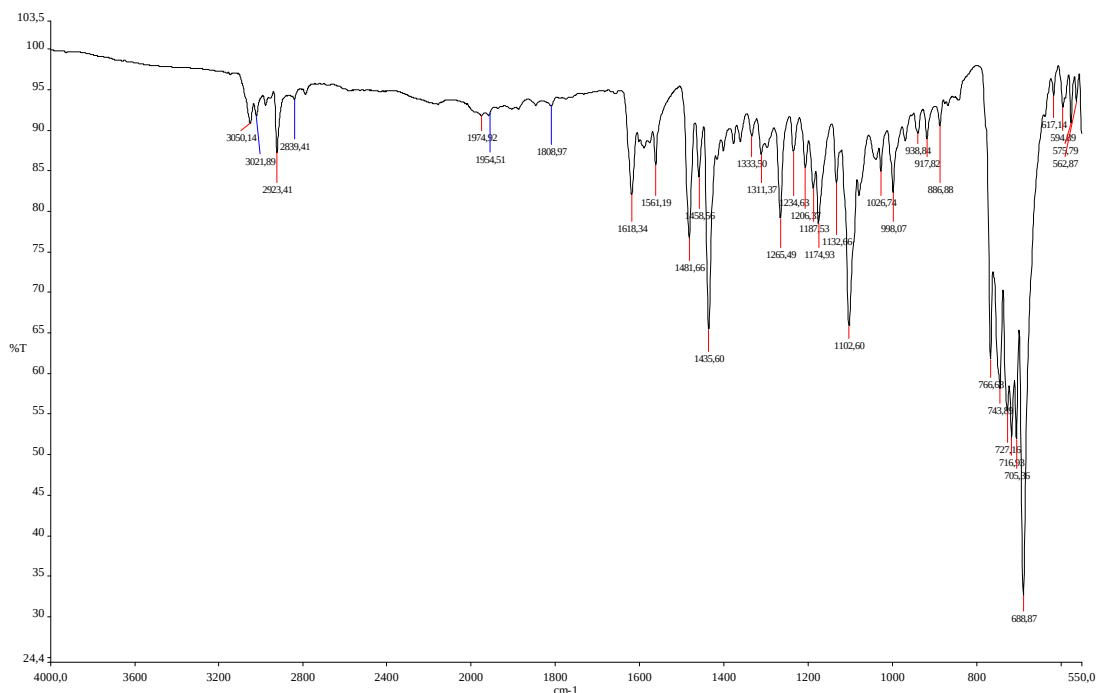
EK 2.6. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-triflorometilanilin}paladyum (II), K1 Bileşiğinin IR Spektrumu



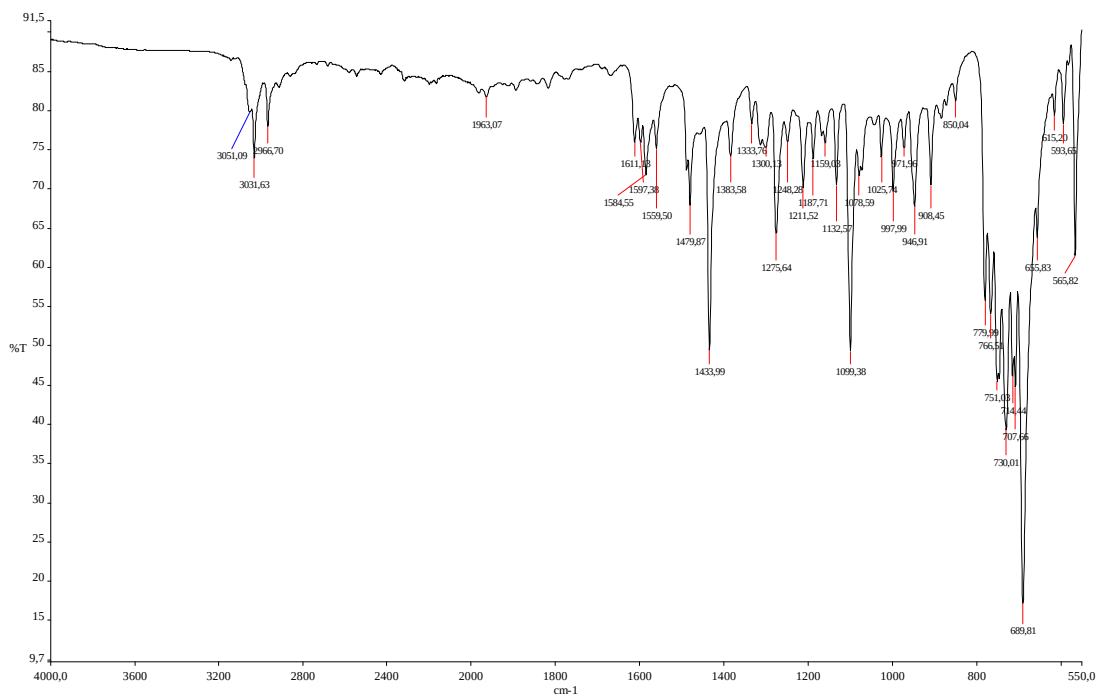
EK 2.7. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-triflorometilanilin}paladyum (II), K2 Bileşiğinin IR Spektrumu



EK 2.8. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-metilanilin}paladyum(II), K3 Bileşiğinin IR Spektrumu



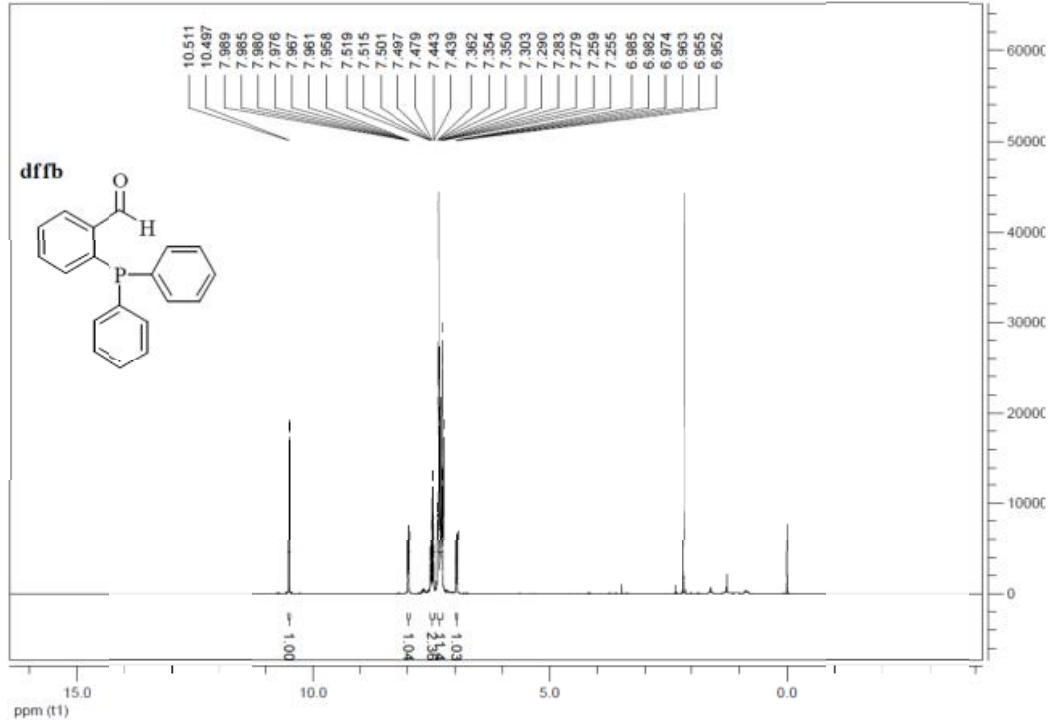
EK 2.9. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-3-metilanilin}paladyum(II), K4 Bileşığının IR Spektrumu



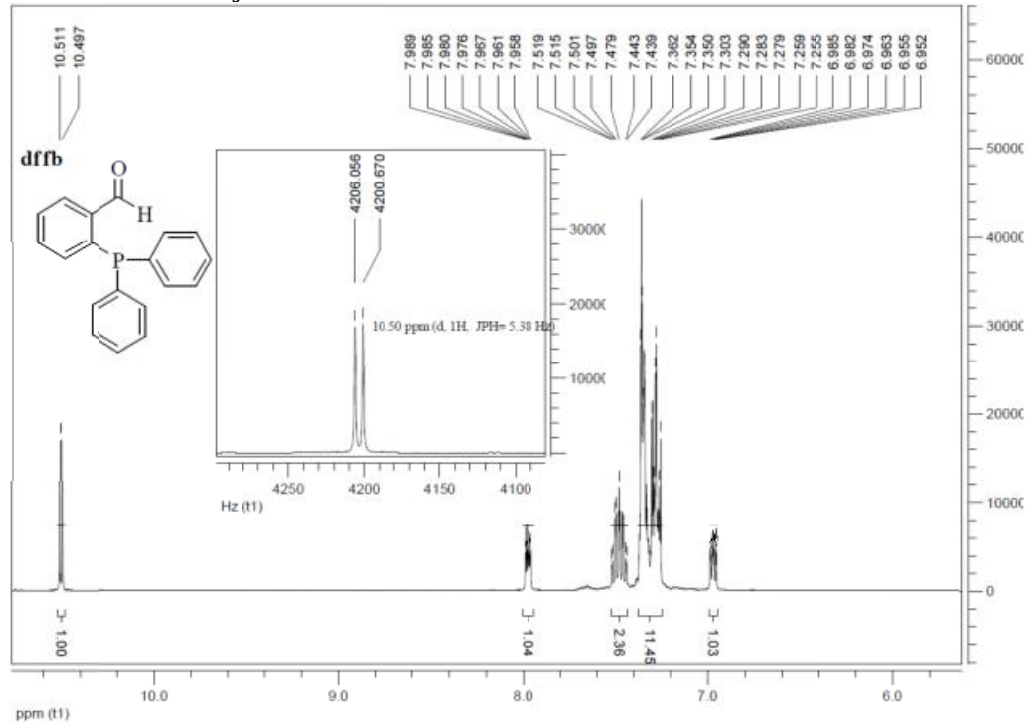
EK 3. NMR SPEKTRUMLARI

EK 3.1. 2-(difenilfosfino)benzalhit, dffb Bileşığının NMR Spektrumları

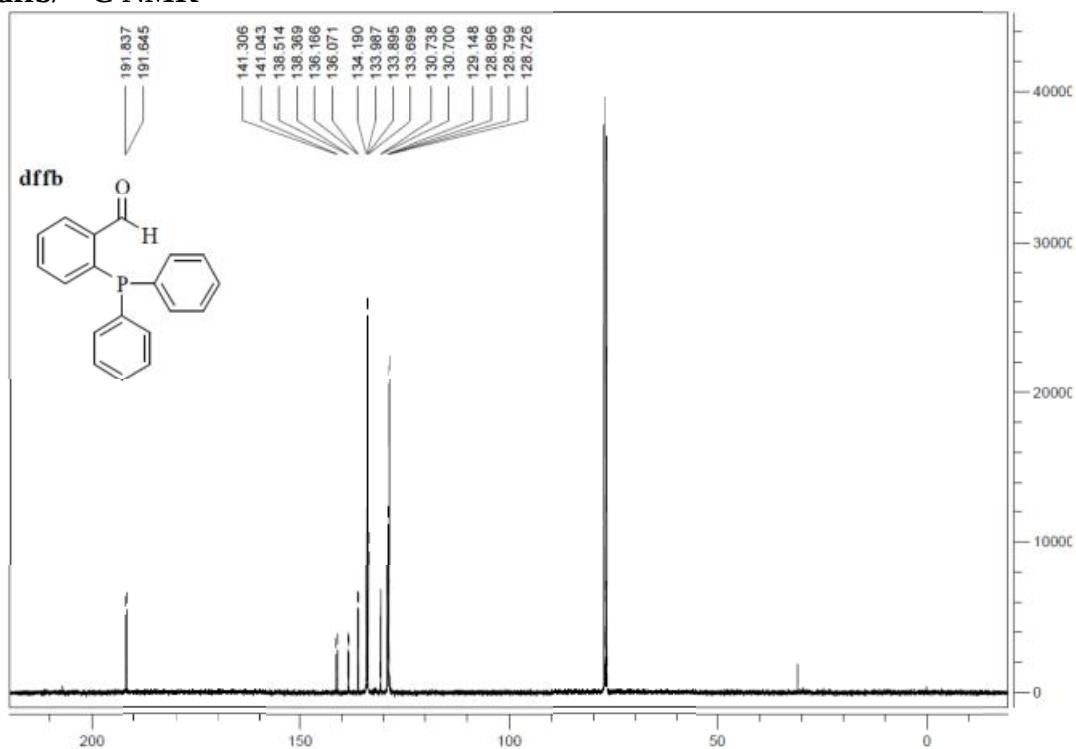
dffb/ ^1H NMR



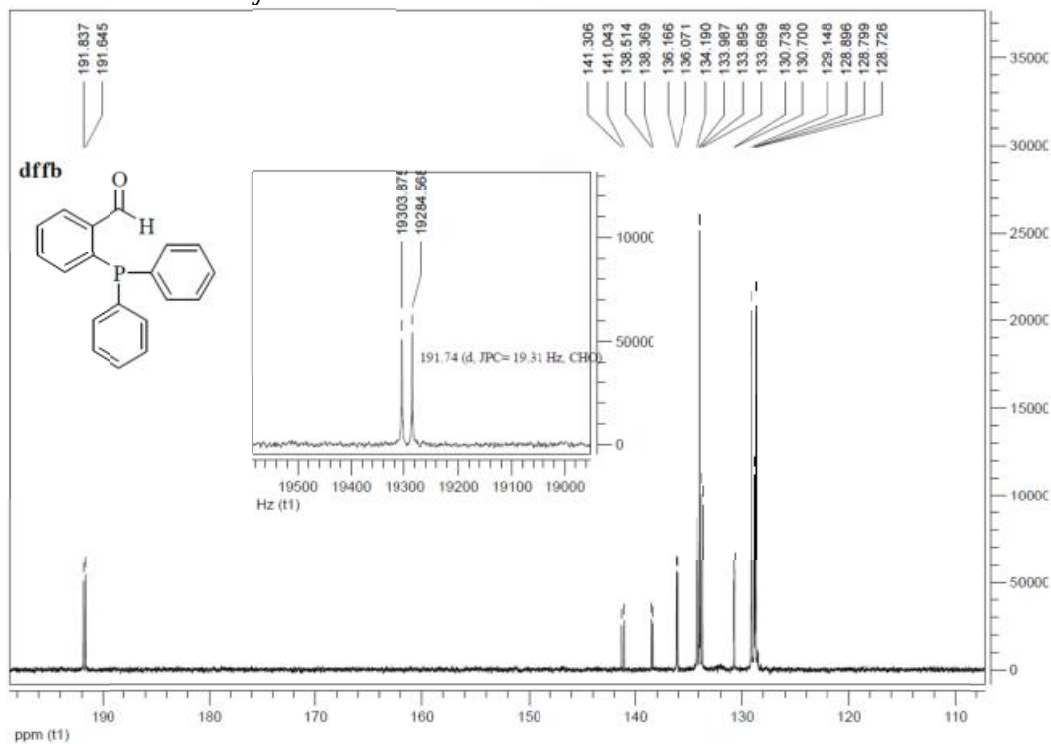
dffb/ ^1H NMR detayı



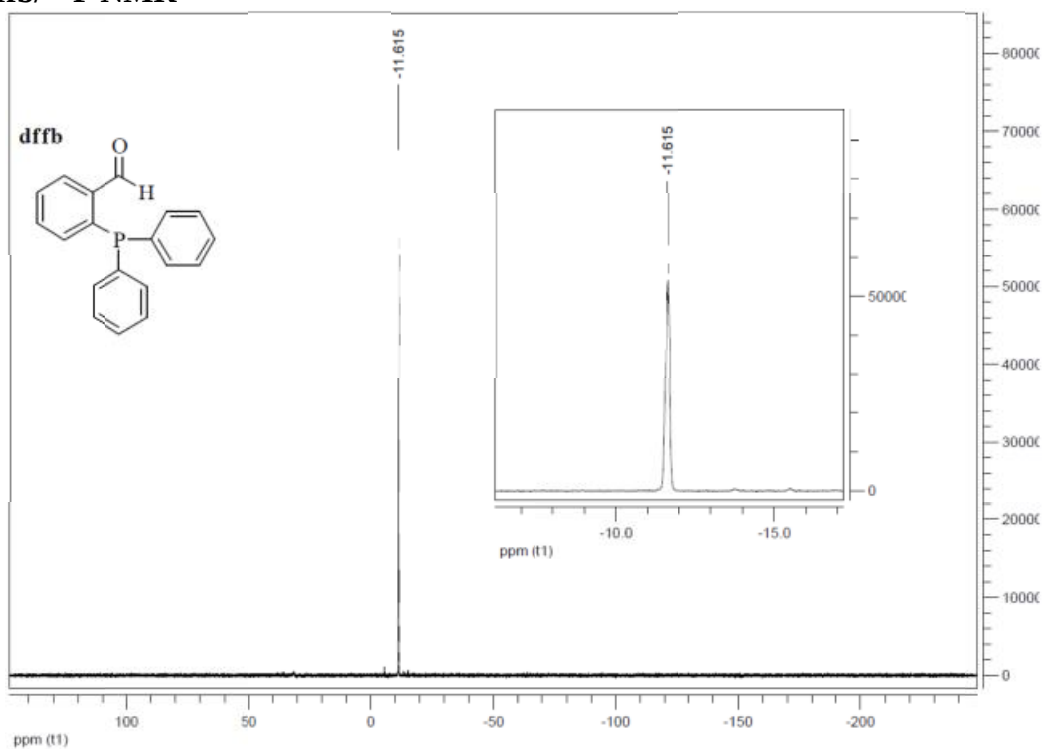
dffb/ ^{13}C NMR



dffb/ ^{13}C NMR delay

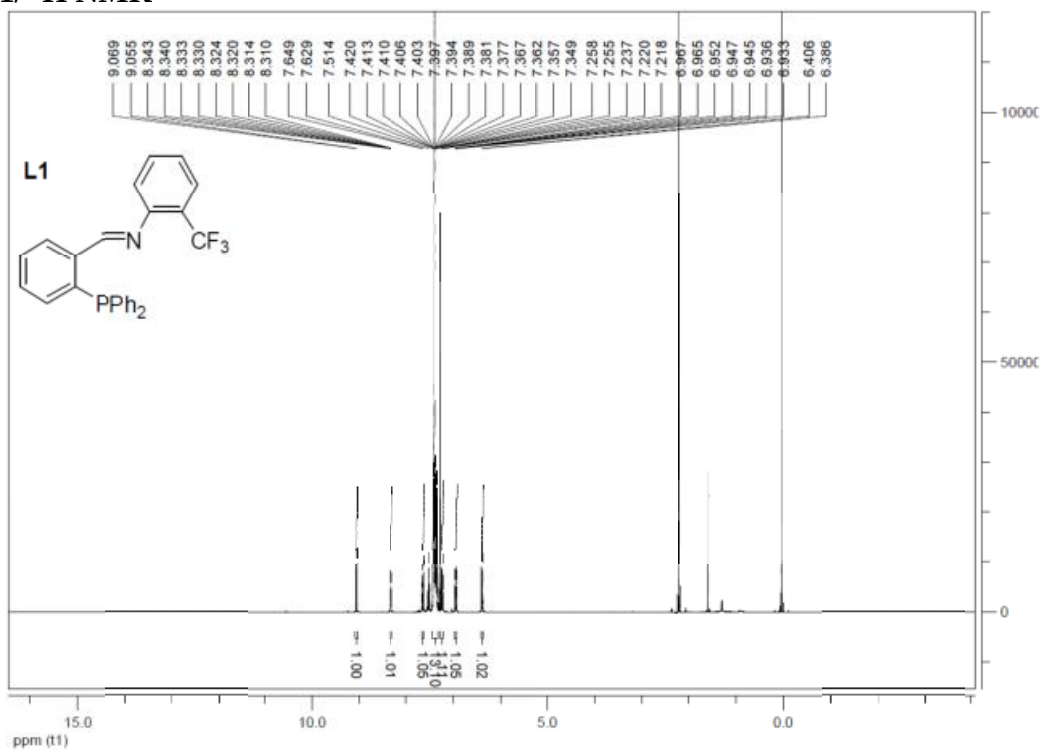


dffb/ ^{31}P NMR

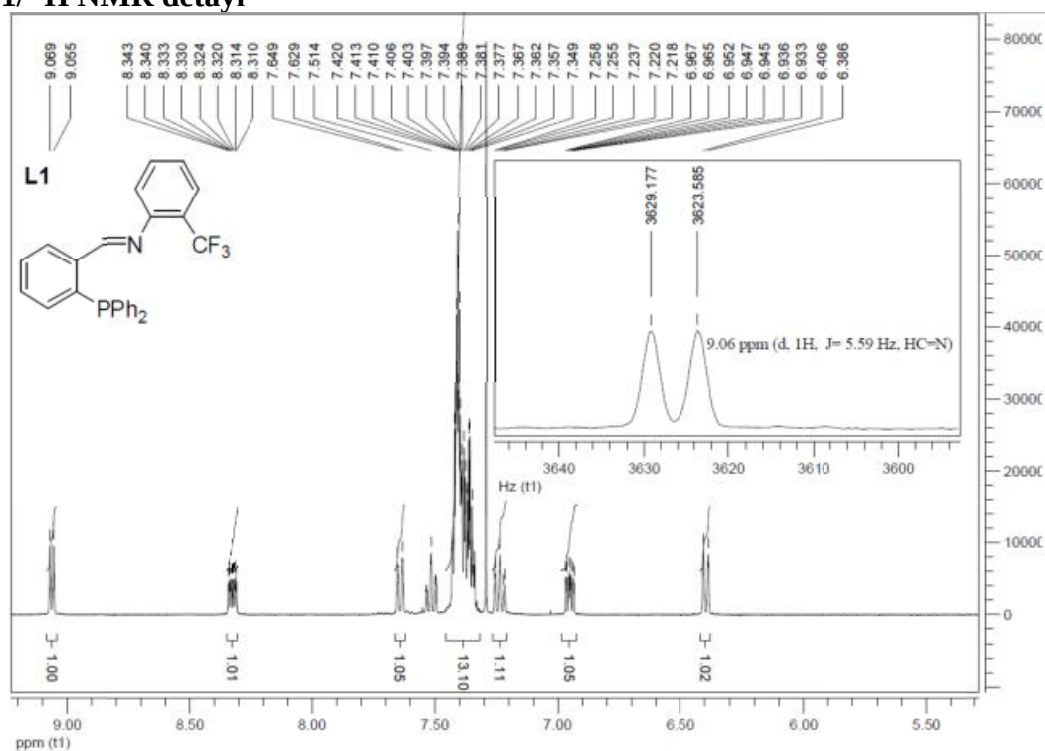


EK 3.2. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-triflorometil anilin, L1 Bileşğinin NMR Spektrumları

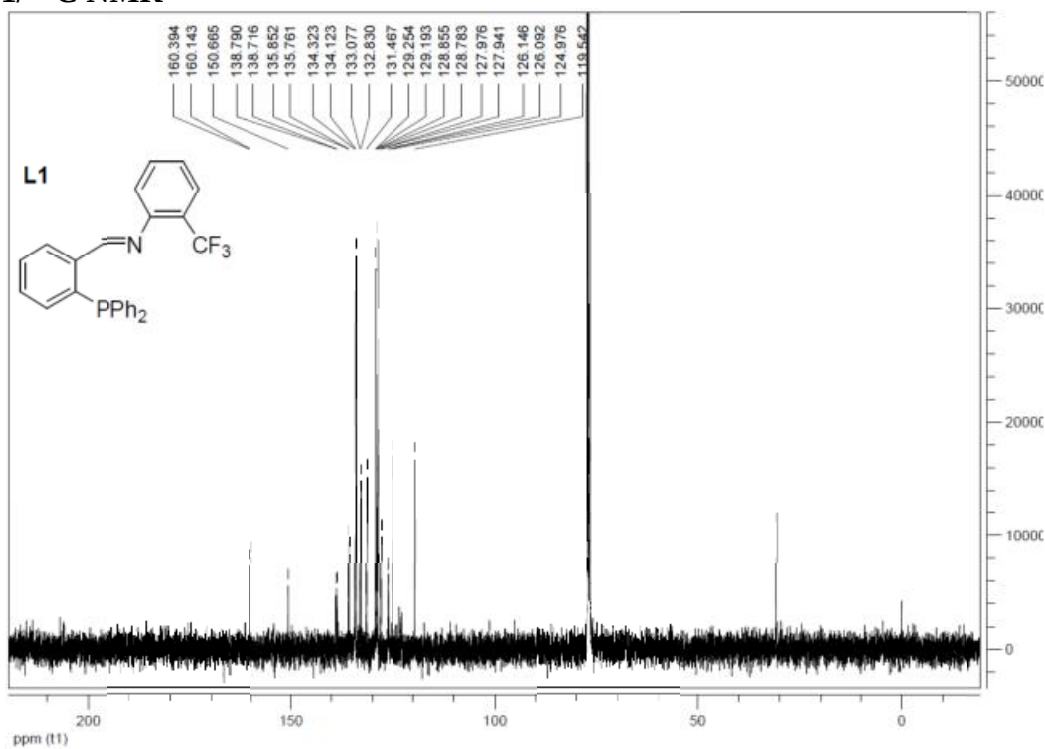
L1/ ^1H NMR



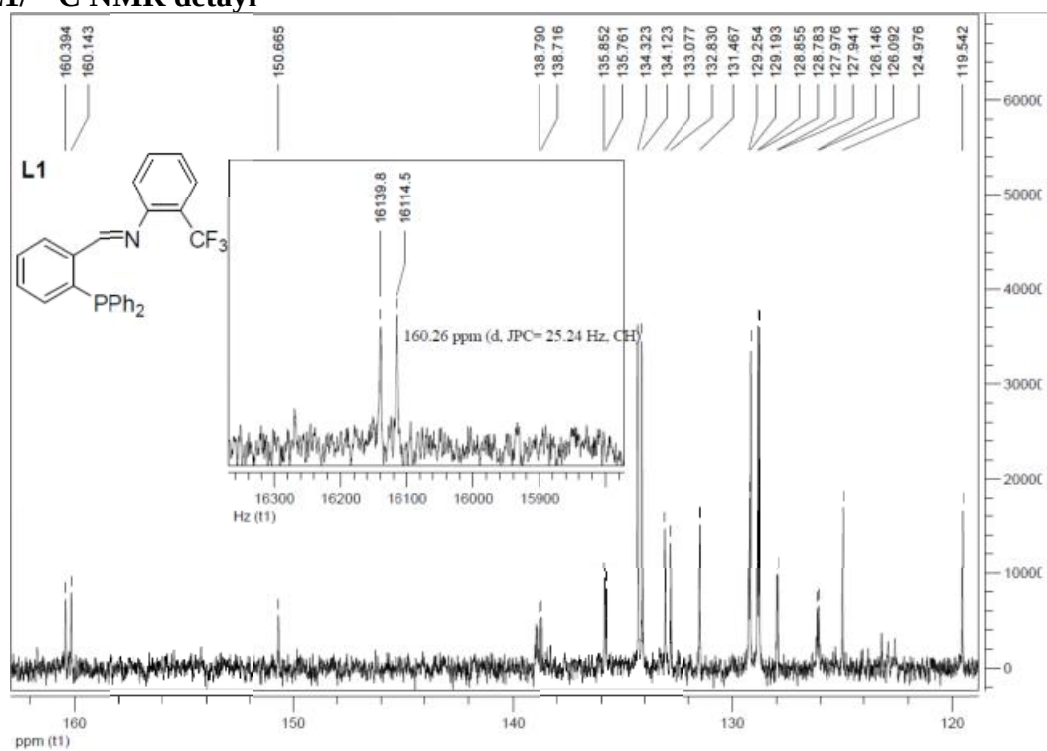
L1/ ^1H NMR delay1



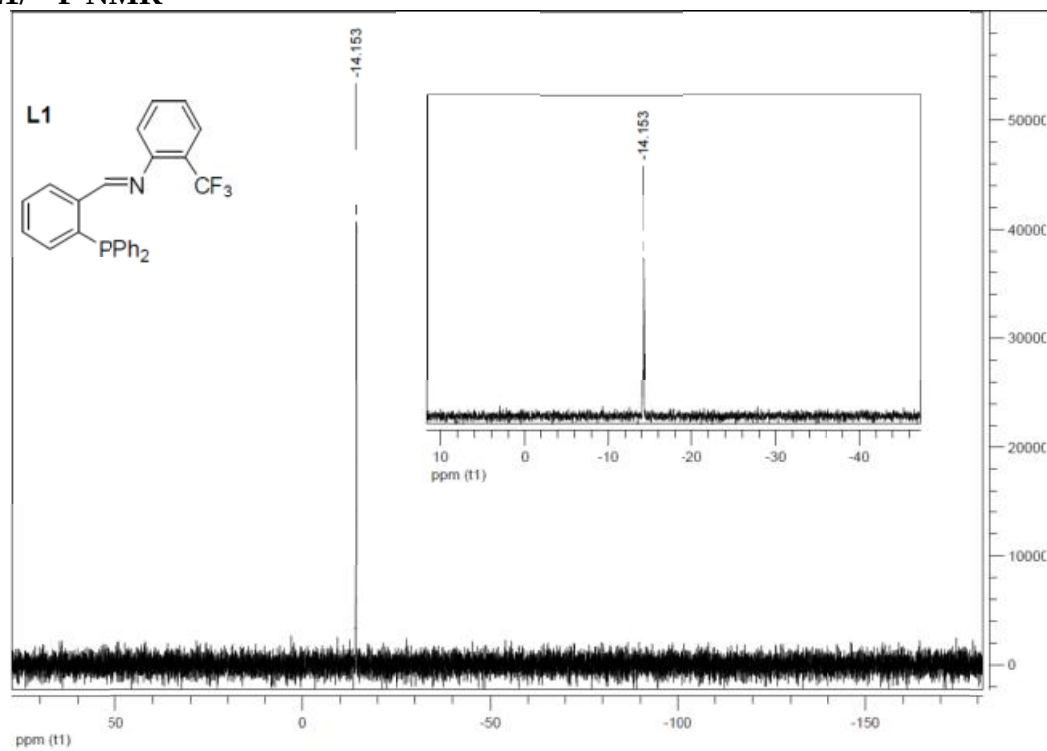
L1/ ^{13}C NMR



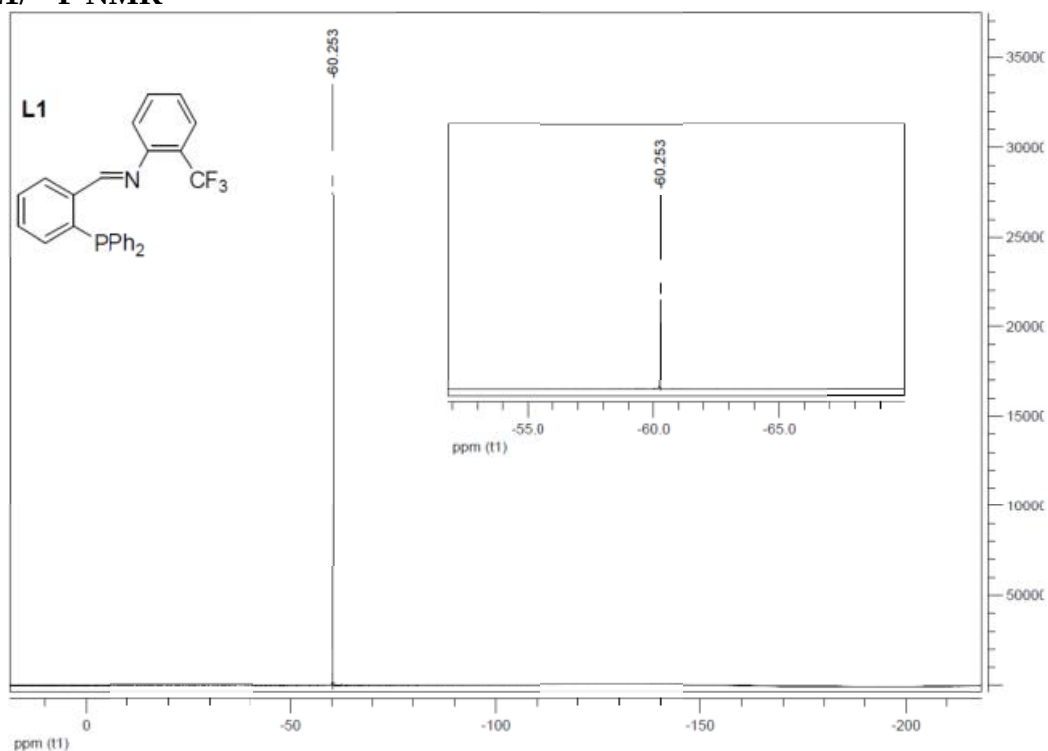
L1/ ^{13}C NMR detayı



L1/ ^{31}P NMR

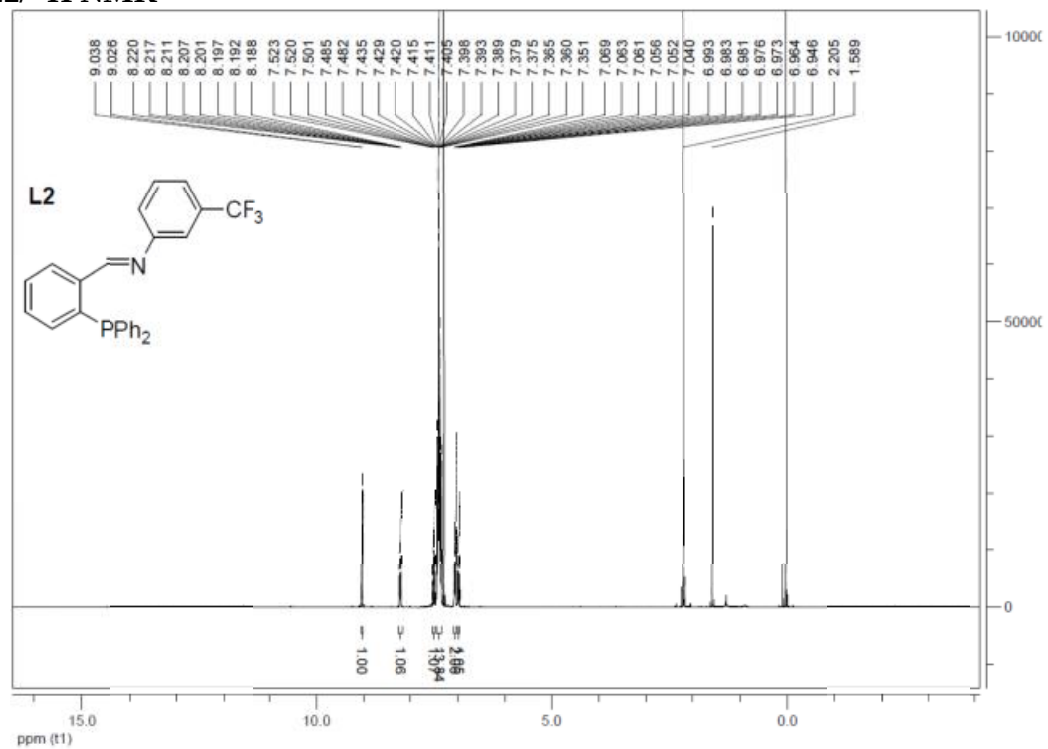


L1/ ^{19}F NMR

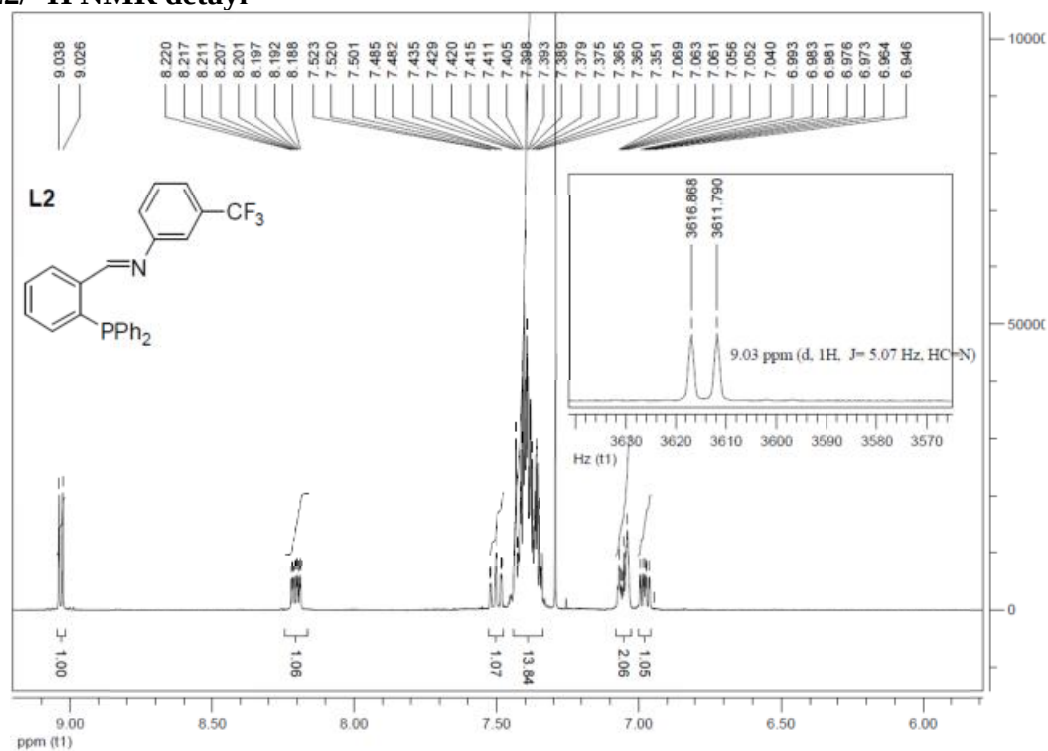


EK 3.3. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-triflorometil anilin, L2 Bileşğinin NMR Spektrumları

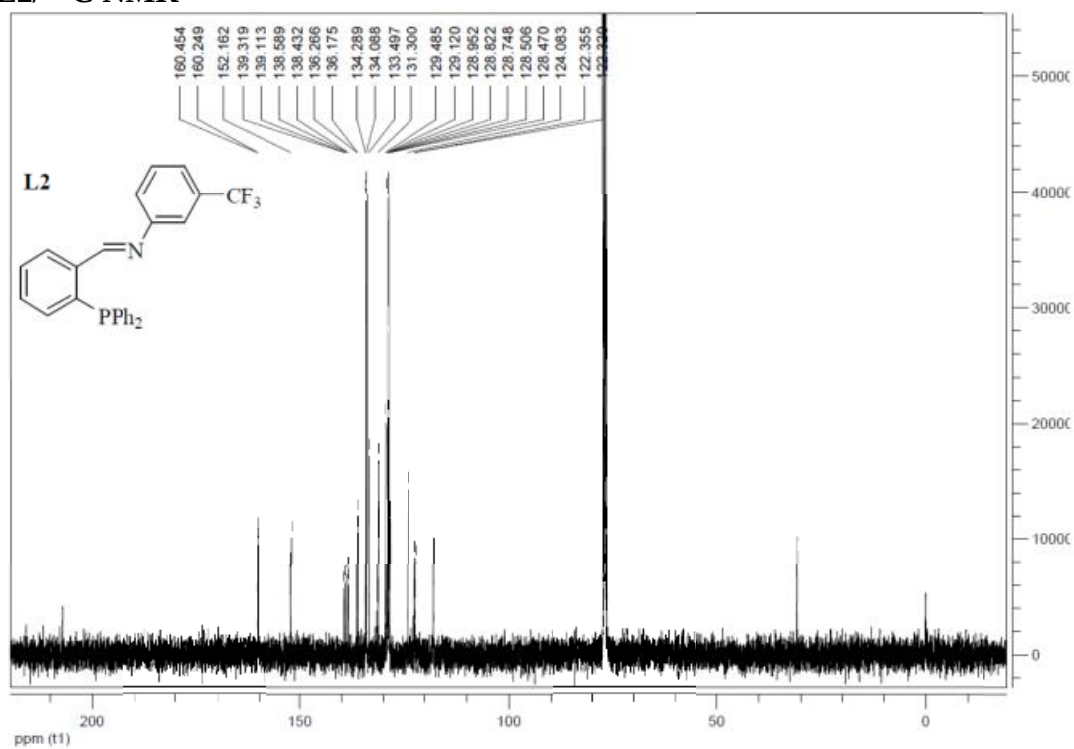
L2/ ^1H NMR



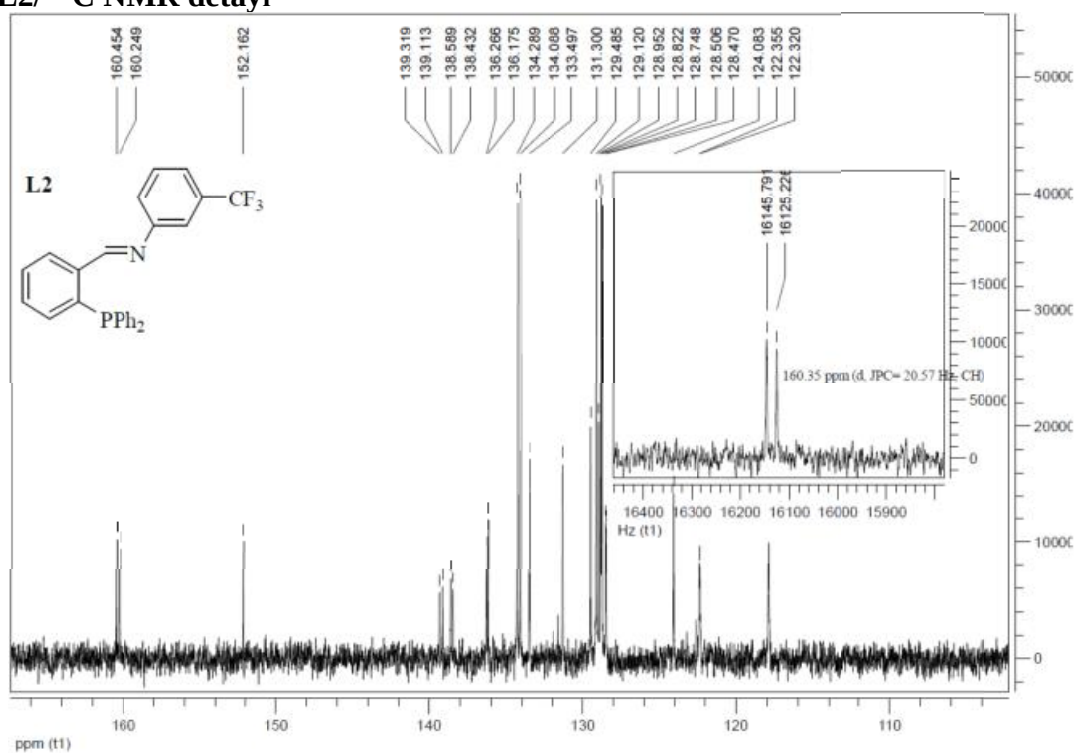
L2/ ^1H NMR deneyi



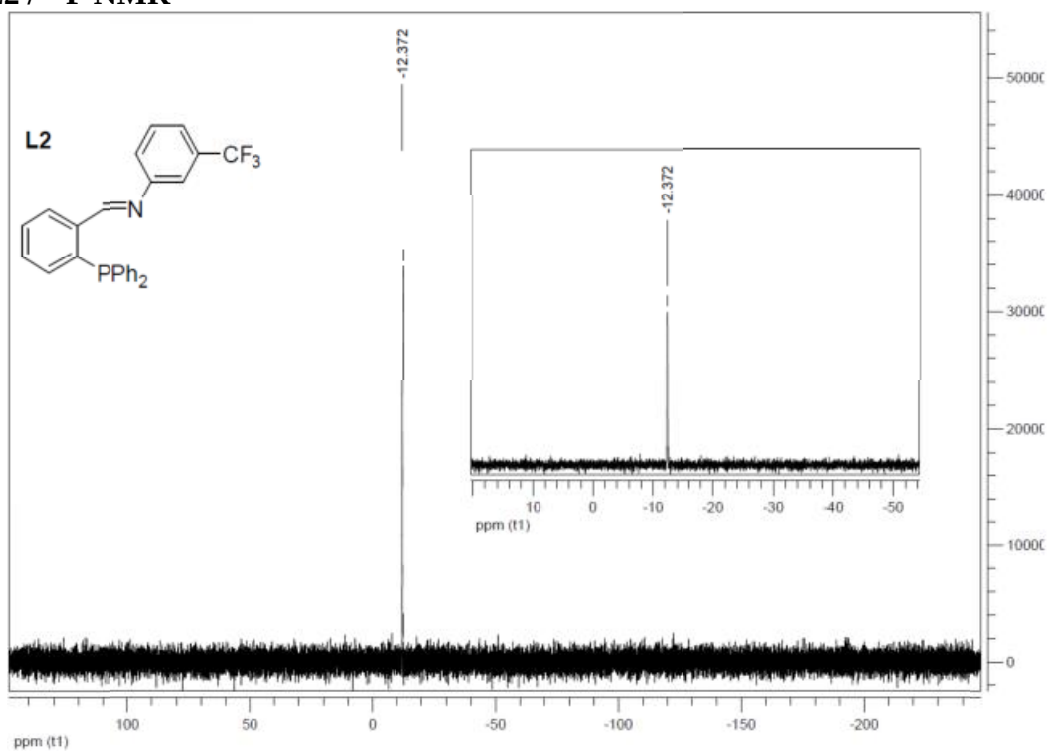
L2/ ^{13}C NMR



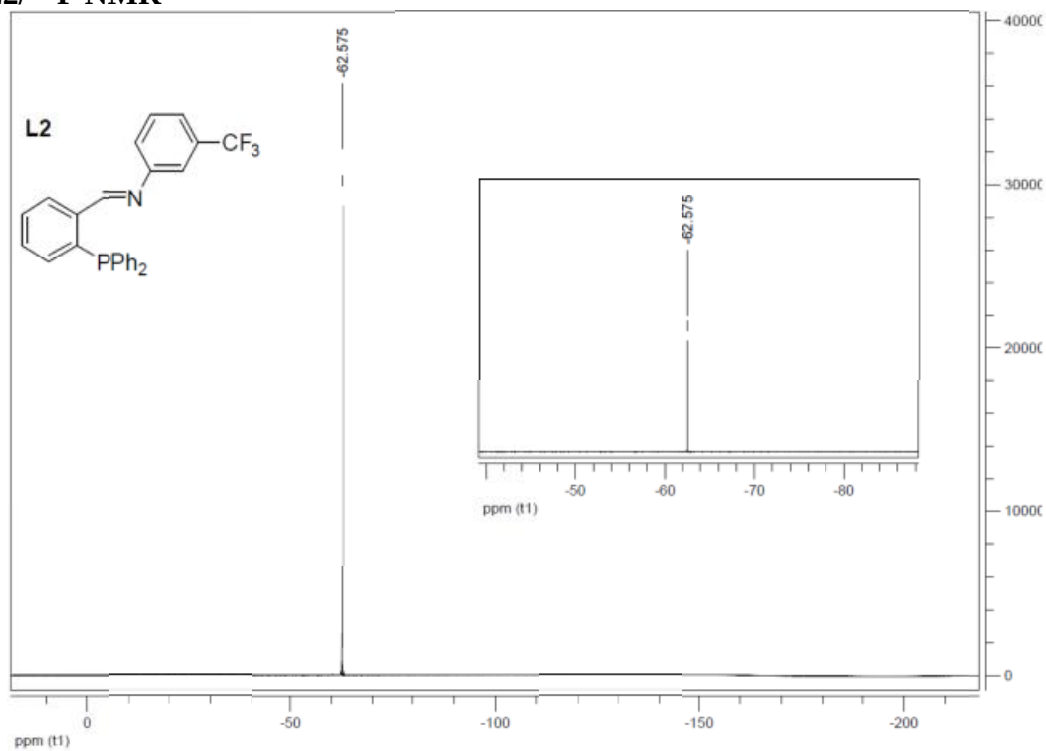
L2/ ^{13}C NMR detayı



L2 / ^{31}P NMR

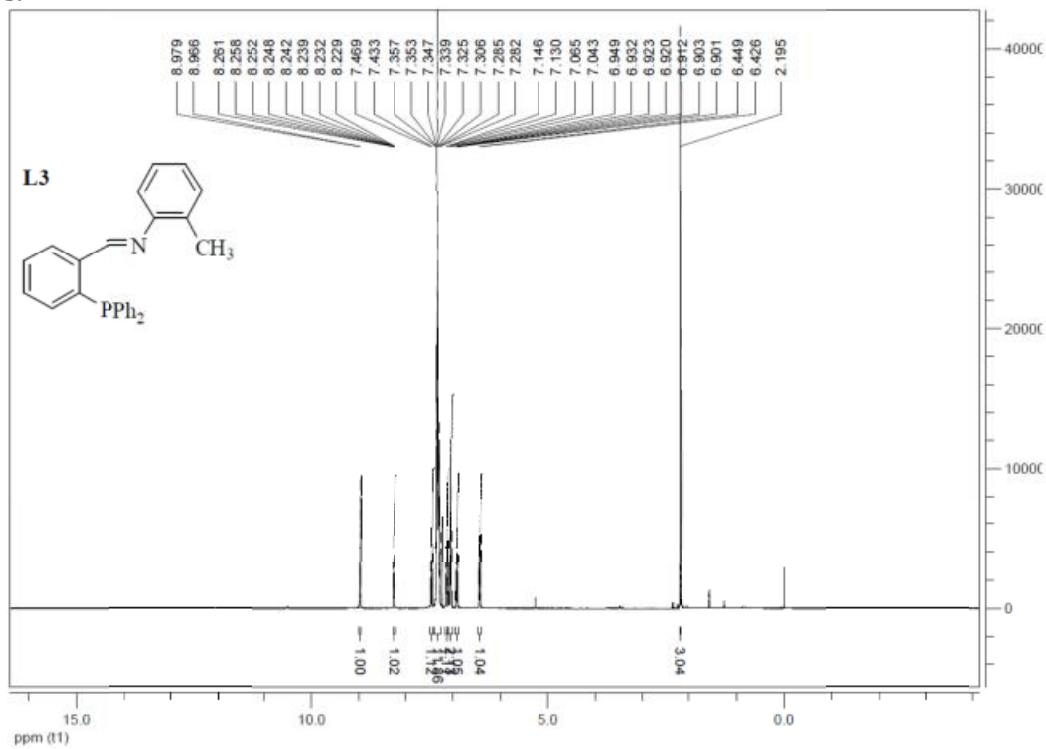


L2/ ^{19}F NMR

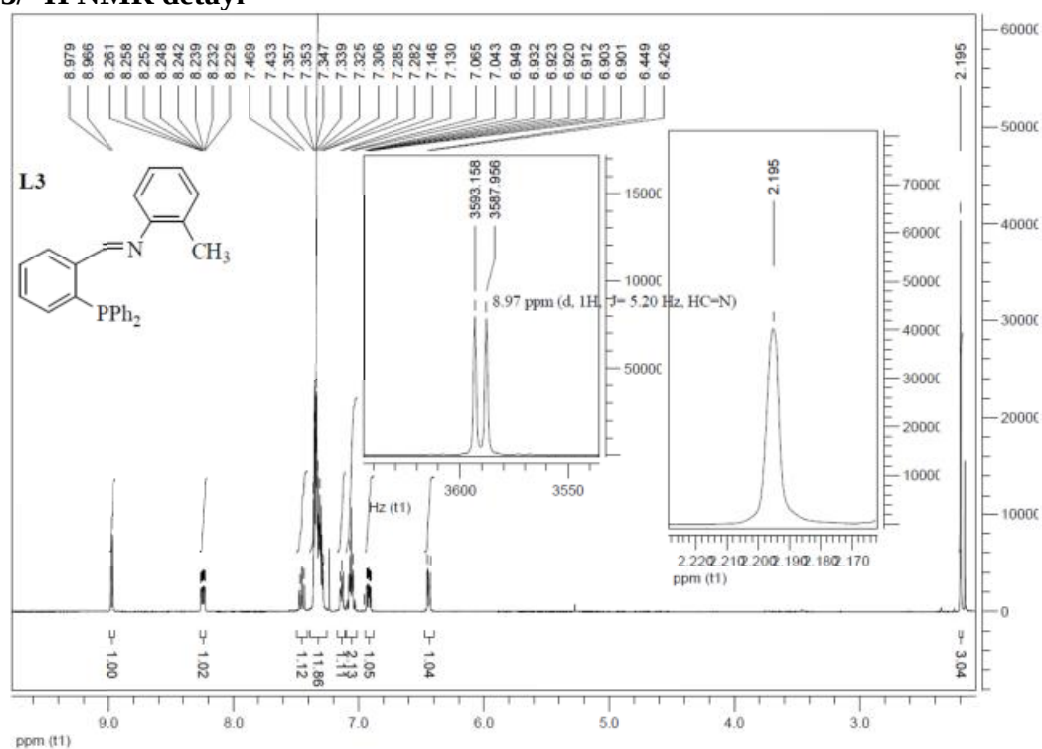


EK 3.4. 2-(difenilfosfino)benziliden-2-metil anilin, L3 Bileşiğinin NMR Spektrumları

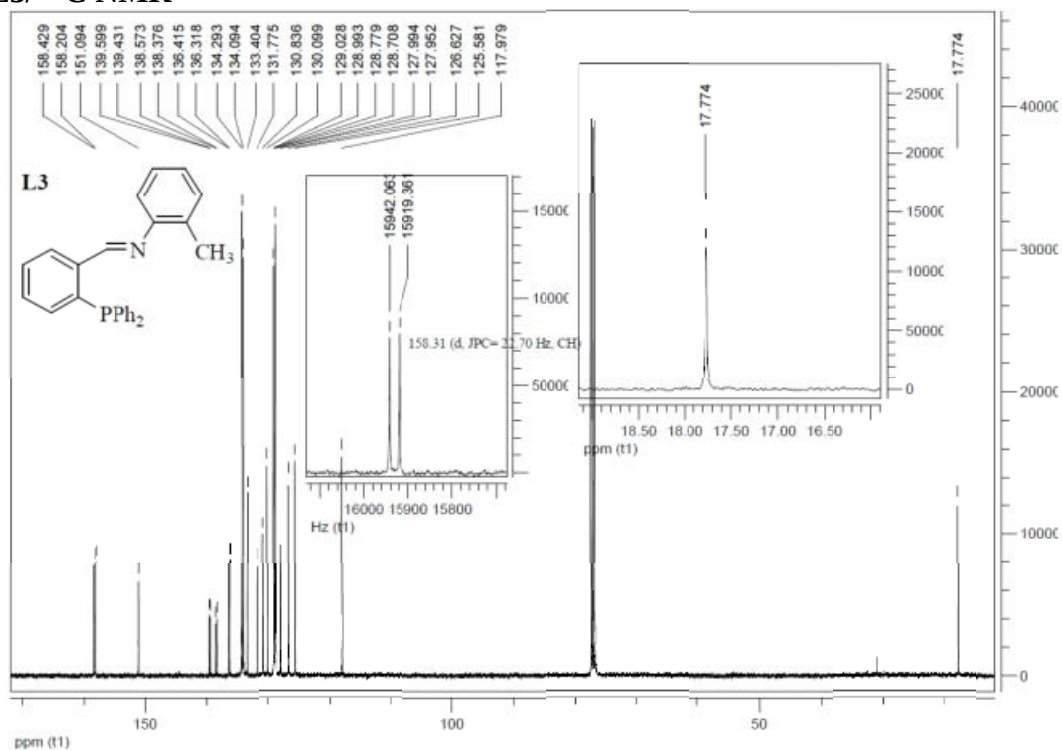
L3/ ^1H NMR



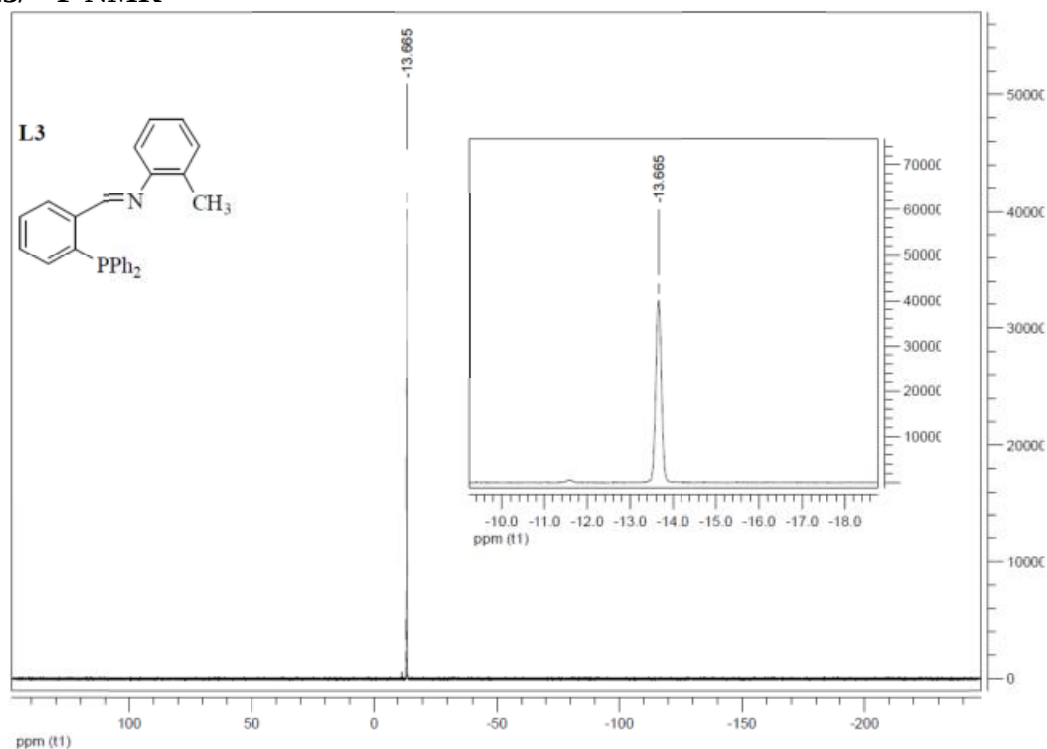
L3/ ^1H NMR detayı



L3/ ^{13}C NMR

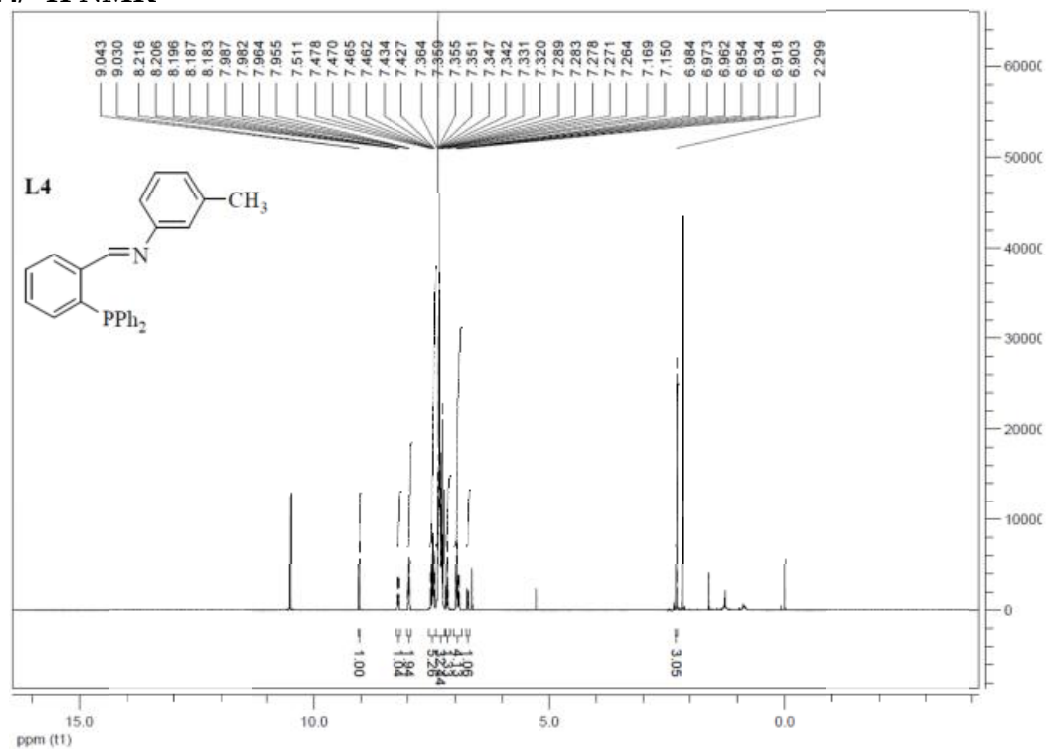


L3/ ^{31}P NMR



EK 3.5. 2-(difenilfosfino)benziliden-3-metil anilin, L4 Bileşiğinin NMR Spektrumları

L4/ ^1H NMR



L4

Cc1ccc(cc1)/C=N/c2ccccc2P(c3ccccc3)(c4ccccc4)c5ccccc5

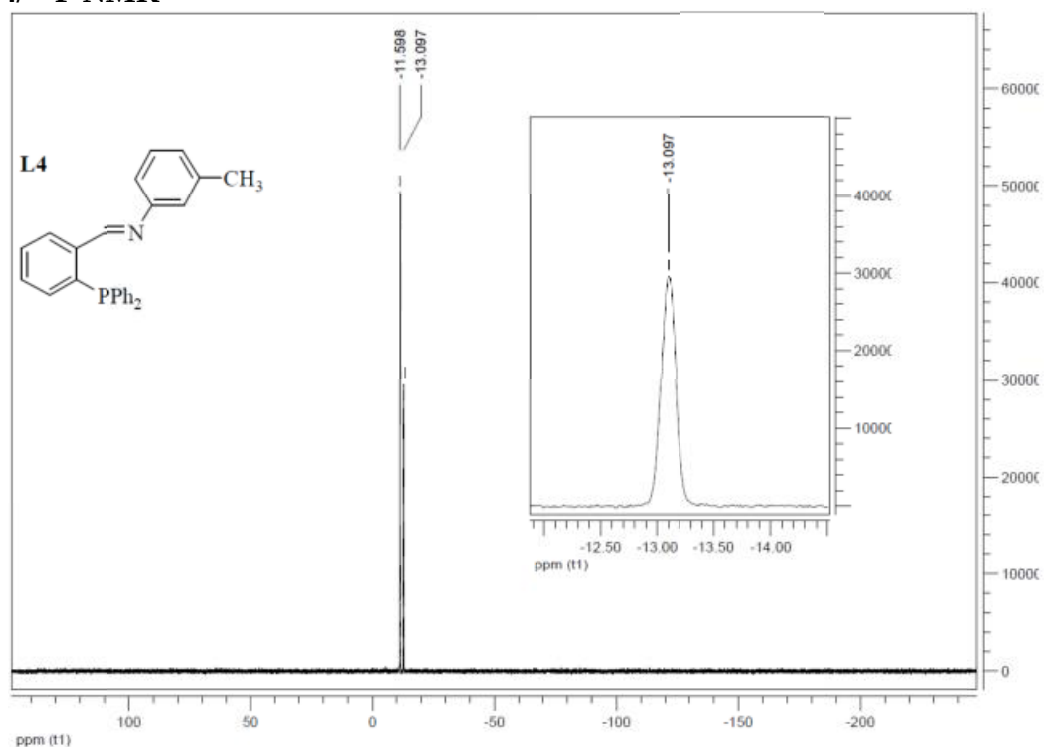
¹H NMR spectrum (CDCl₃) of compound L4. The spectrum displays peaks in the aromatic region (6.9–9.0 ppm) and a singlet at 2.99 ppm. The inset shows the coupling constant $J = 5.1 \text{ Hz}$ for the aromatic protons. The chemical structure of L4 is shown as a benzylidene-phenylphosphine derivative.

L4

Cc1ccc(cc1)/N=C/c2ccccc2P(c3ccccc3)(c4ccccc4)c5ccccc5

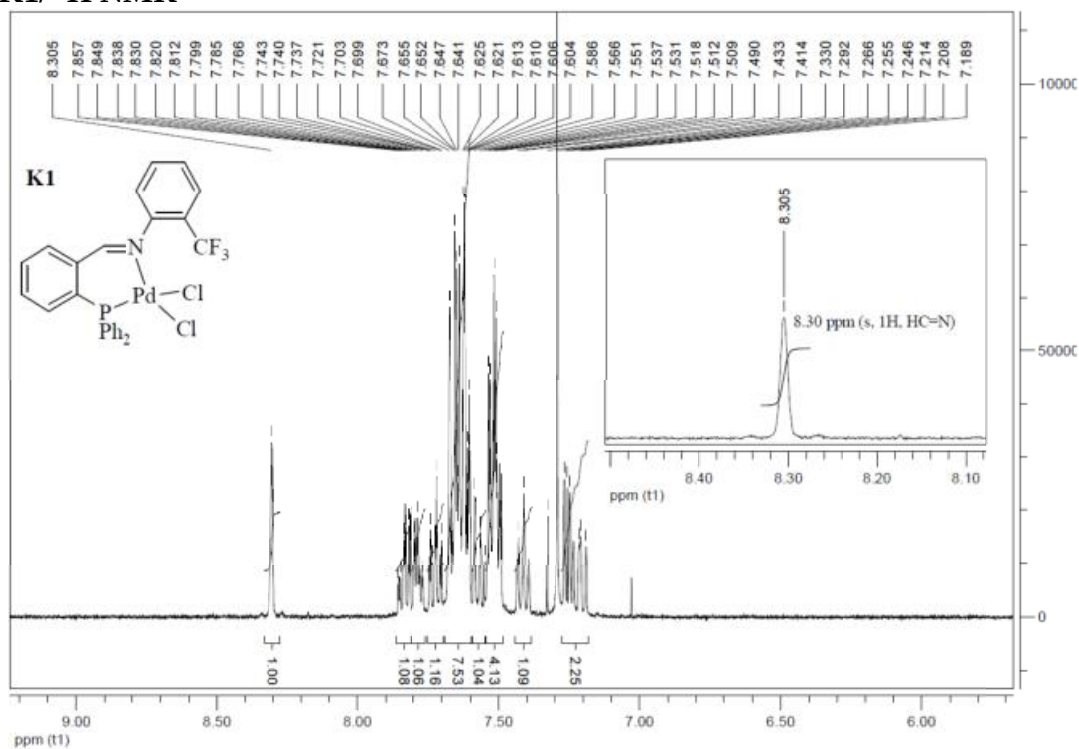
¹³C NMR spectrum (ppm (t1)) of compound L4. The spectrum shows peaks at 158.789, 158.574, 151.765, 141.313, 141.050, 139.300, 139.135, 138.820, 138.520, 138.376, 136.496, 136.401, 136.175, 136.079, 134.287, 134.198, 134.088, 133.994, 133.900, 133.705, 129.156, 128.994, 128.807, 128.736, 128.689, 128.074, 128.035, 126.681, 121.632, and 118.078 ppm. An inset shows the region from 16100 to 15700 Hz (t1) with peaks at 15978.285 and 15956.654 Hz, and a coupling constant JPC = 21.63 Hz.

L4/ ^{31}P NMR

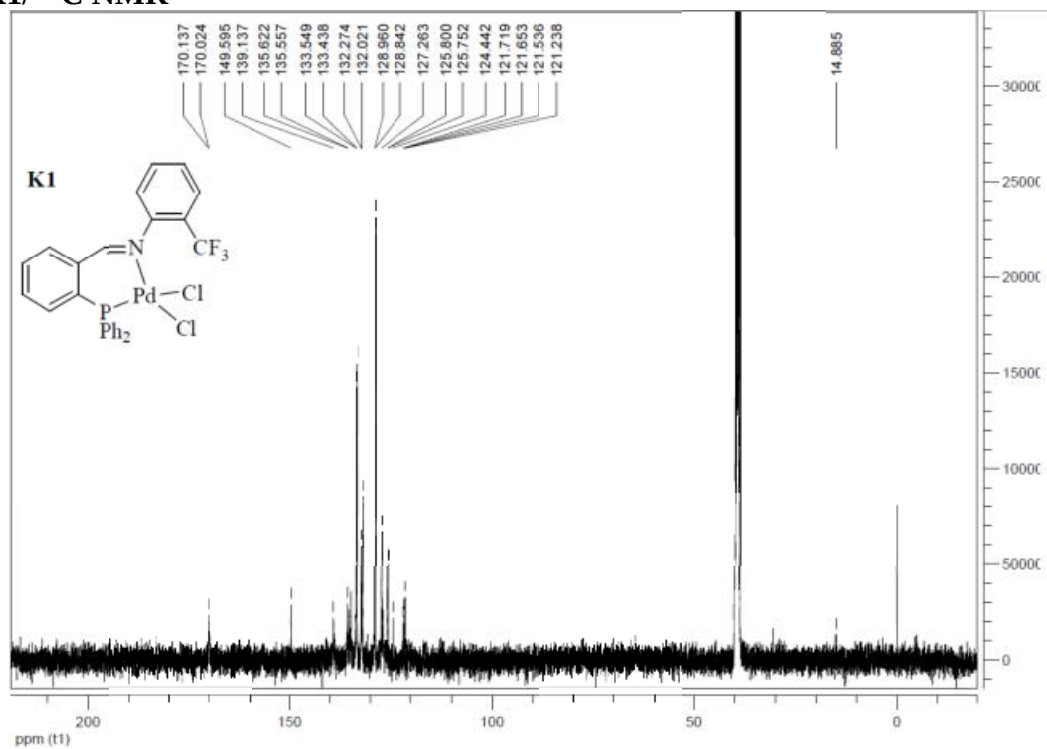


EK 3.6. Dikloro{N-[2-(difenilfosfino)benziliden]-2-triflorometilanilin}paladyum (II), K1 Bileşiğinin NMR Spektrumları

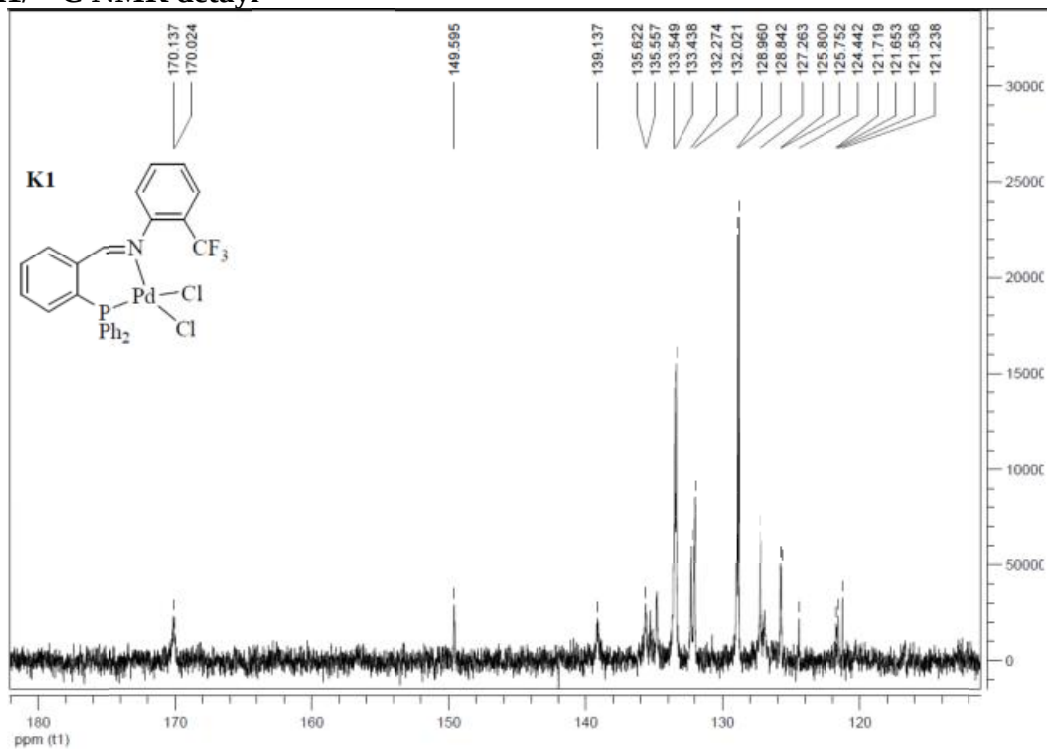
K1/ ^1H NMR



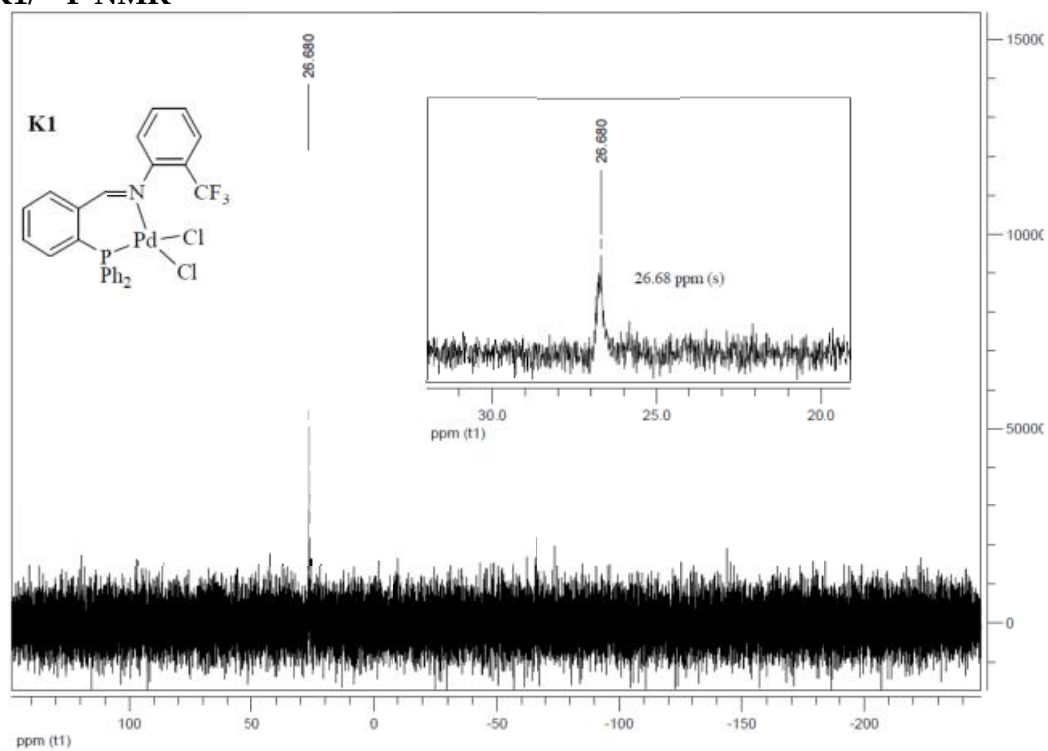
K1/ ^{13}C NMR



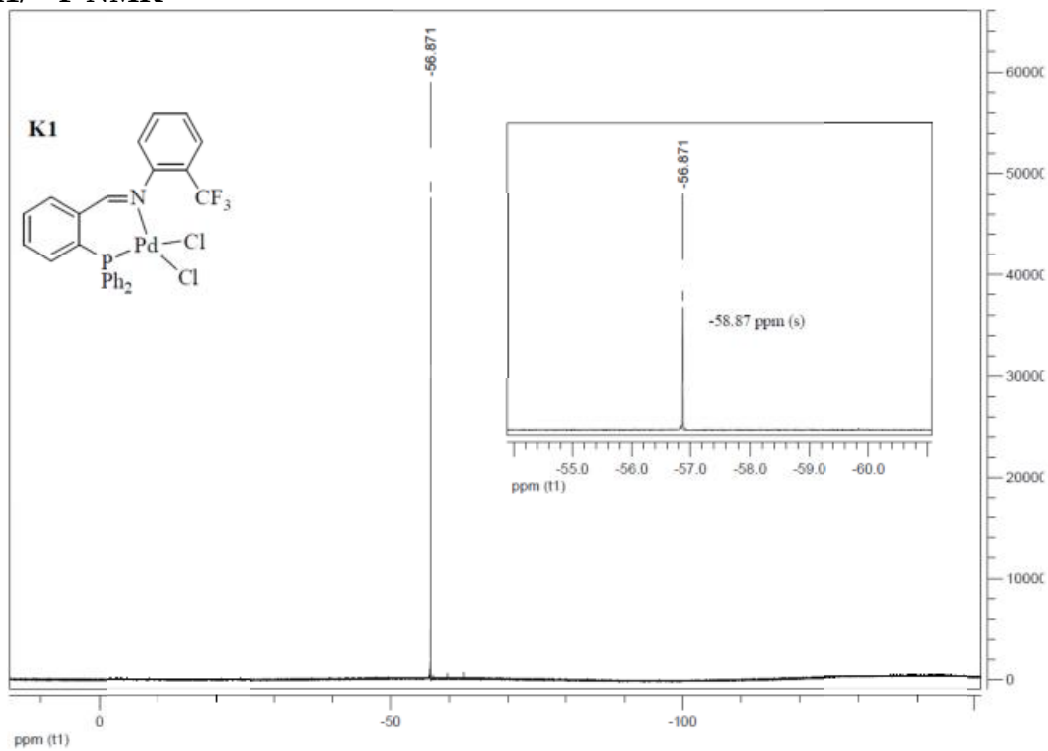
K1/ ^{13}C NMR detayı



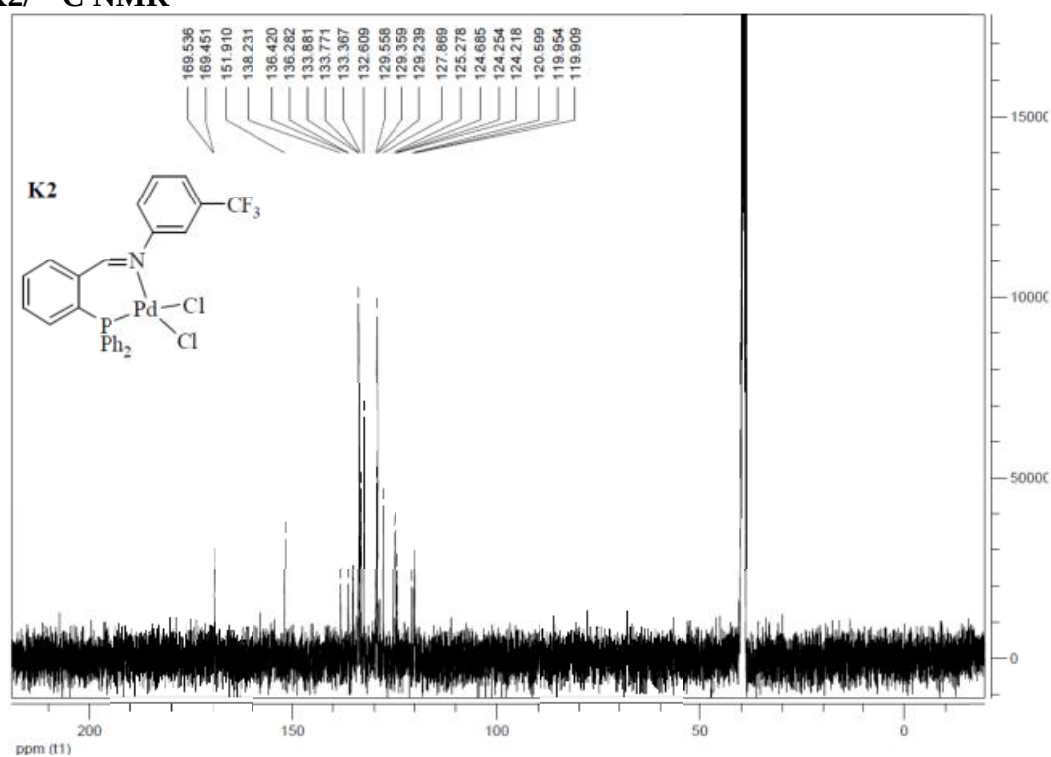
K1/ ^{31}P NMR



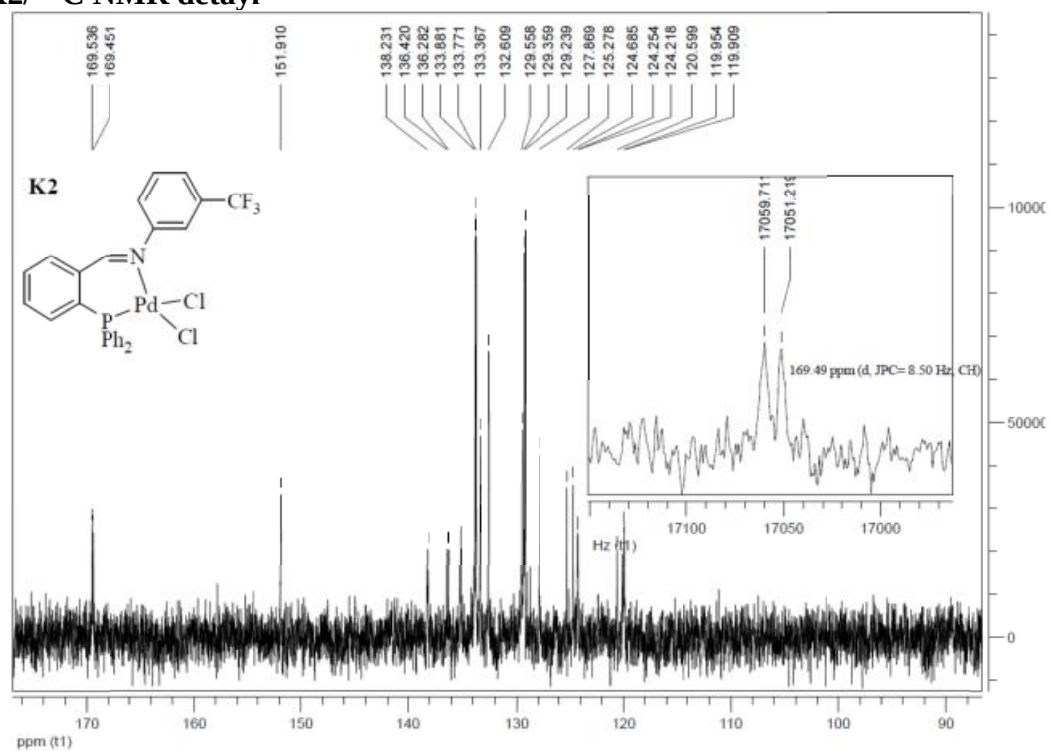
K1/ ^{19}F NMR



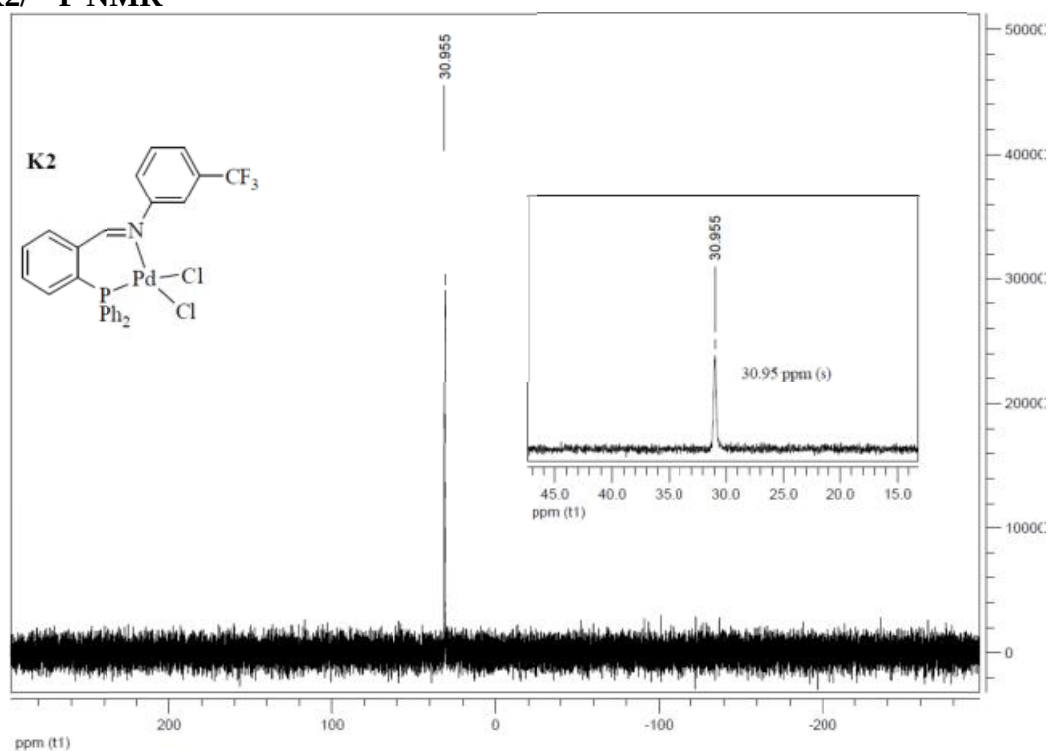
K2/ ^{13}C NMR



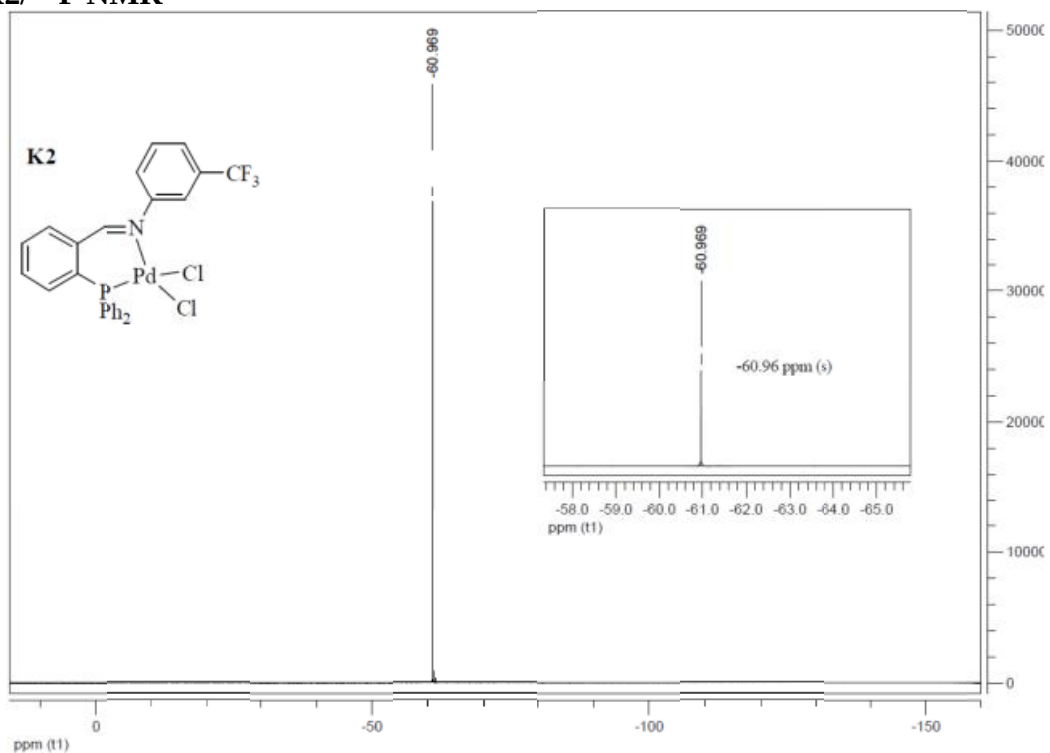
K2/ ^{13}C NMR detayı



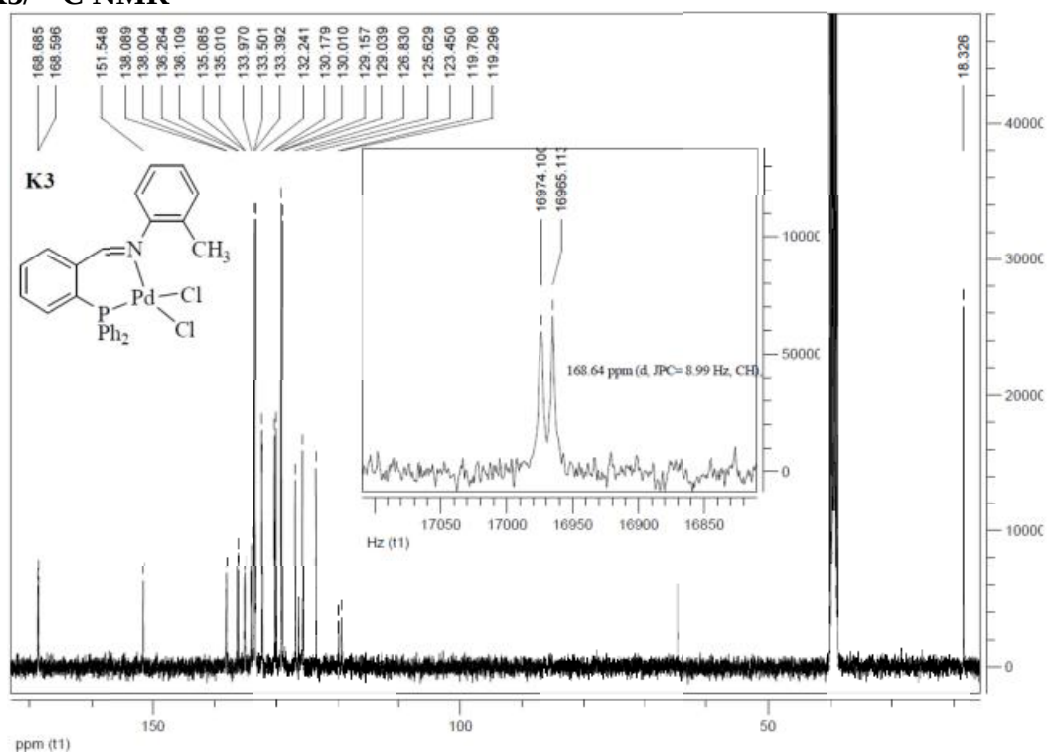
K2/ ^{31}P NMR



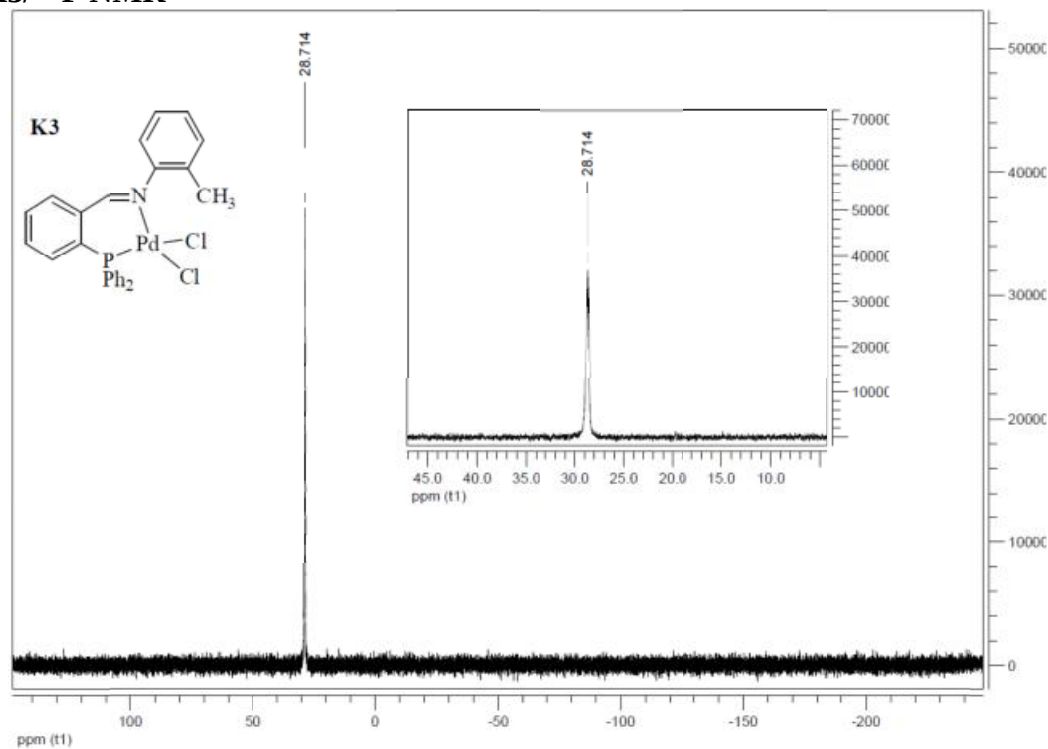
K2/ ^{19}F NMR



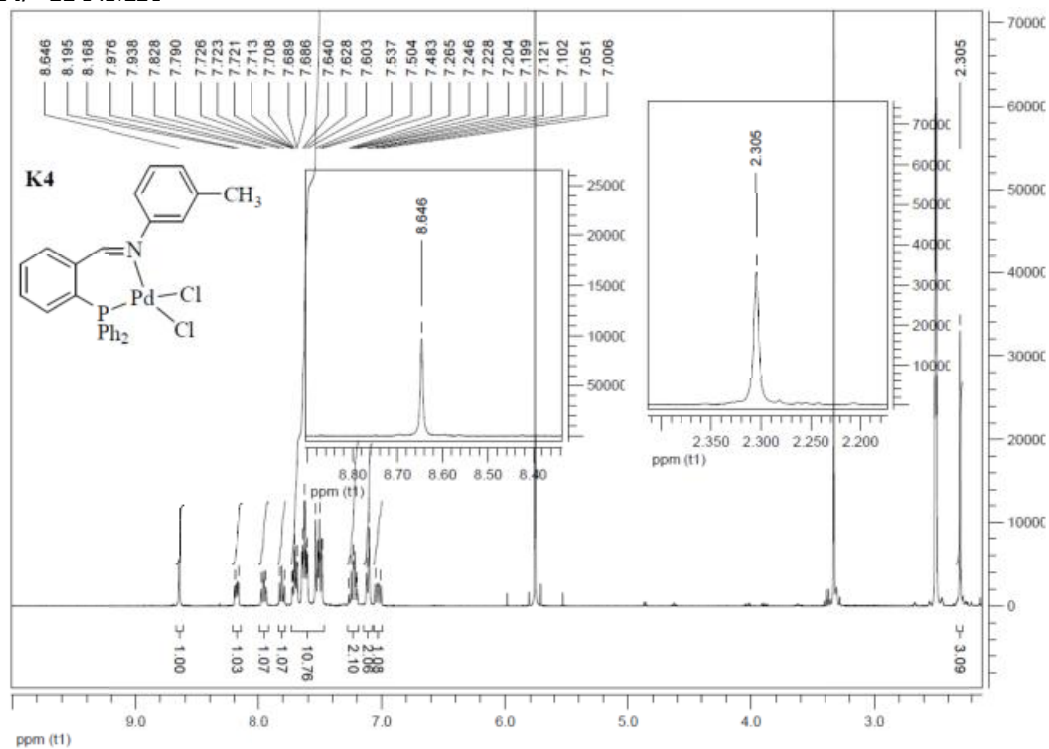
K3/ ^{13}C NMR



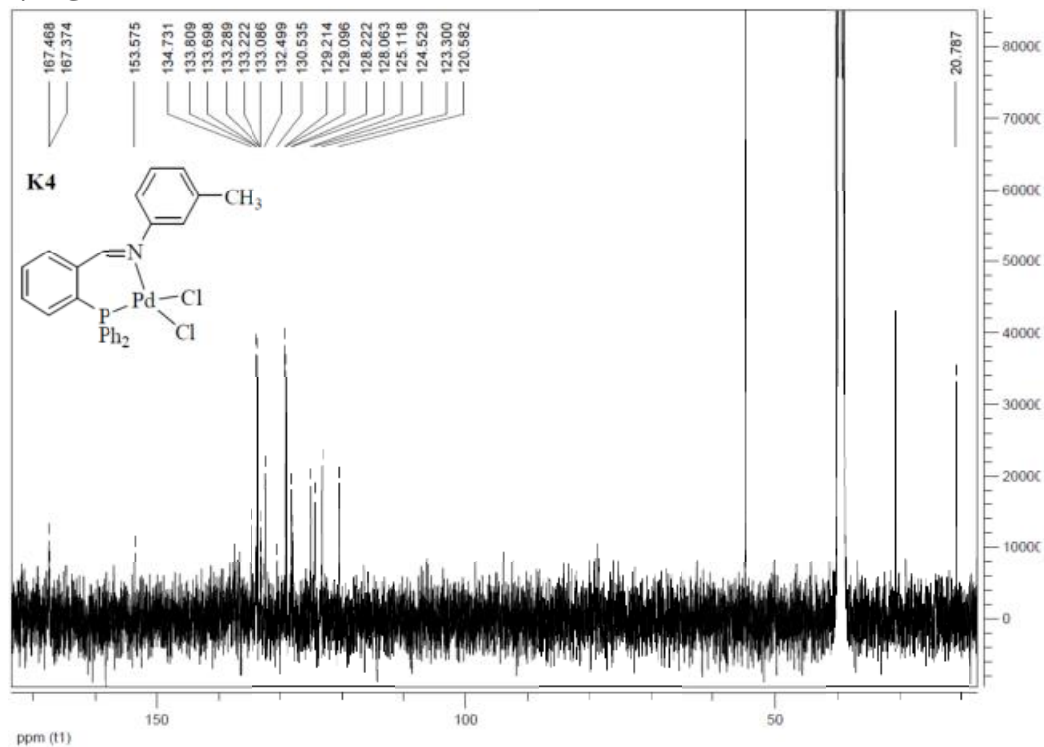
K3/ ^{31}P NMR



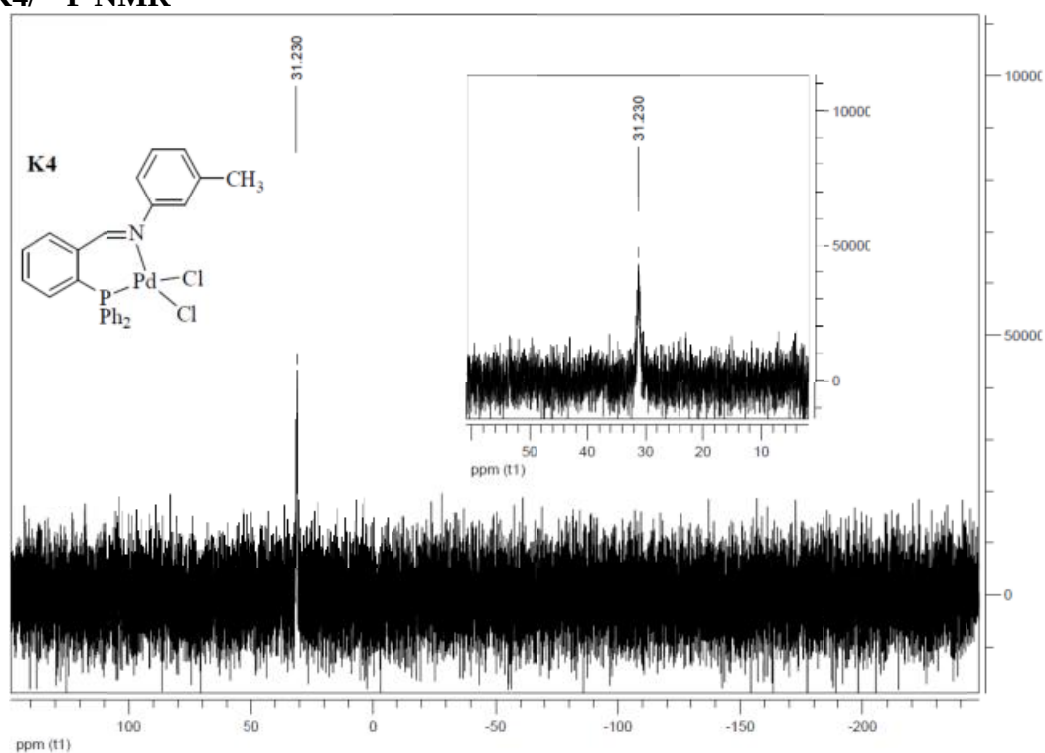
K4/ ¹H NMR



K4/ ¹³C NMR

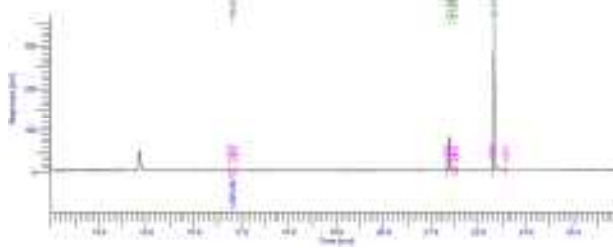


K4/ ^{31}P NMR

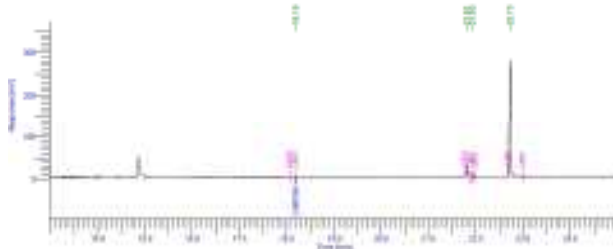


EK 4. K1 Katalizörü Varlığında Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

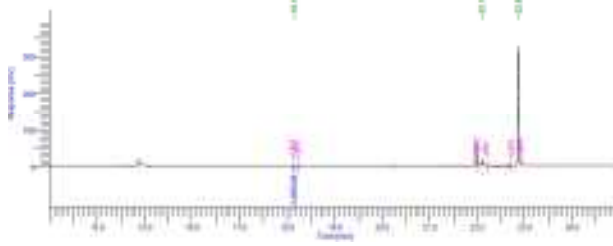
EK 4.1. K1-01-06 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



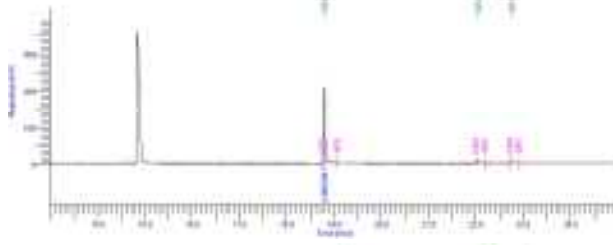
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.829	1-bromo-3-chlorobenzene	76.99	106.00	0.01
21.383		106337.27	76254.31	16.29
21.499		5312.67	2964.87	0.77
22.332		676216.79	363466.63	83.93
		688943.72	468823.81	100.00



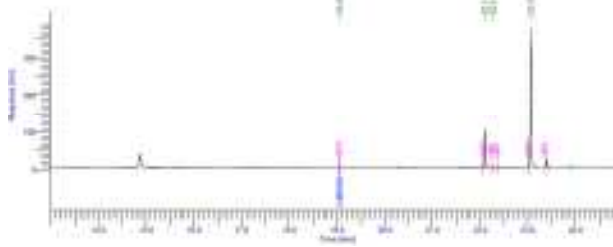
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.192	3-bromobenzaldehyde	48.43	56.06	0.01
21.811		47267.01	28402.20	9.81
21.932		9927.72	4616.09	2.02
22.731		434372.10	277446.33	88.36
		481806.25	310521.67	100.00



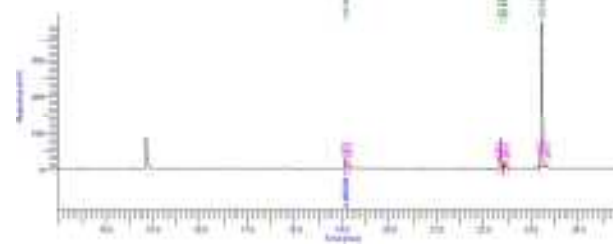
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.190	4-bromobenzaldehyde	514.46	297.88	0.11
22.104		21806.87	14103.43	4.45
22.977		487538.25	317880.13	96.44
		488658.58	332281.43	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.803	2-bromoacetophenone	358069.48	228157.29	91.91
22.051		19184.26	7121.38	4.86
22.767		12183.34	3022.72	3.14
		387437.08	216481.39	100.00

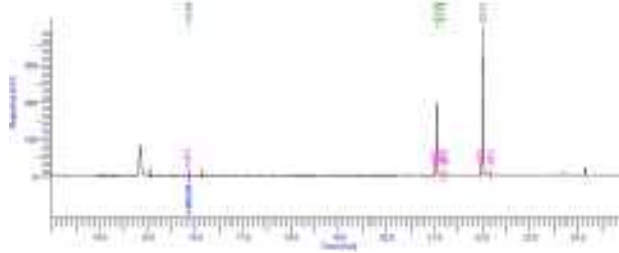


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.061	3-bromoacetophenone	122.72	231.72	0.02
22.105		134737.89	100821.02	17.73
22.272		10371.02	4170.45	1.36
23.073		614900.10	370991.48	90.89
		790121.73	476084.87	100.00

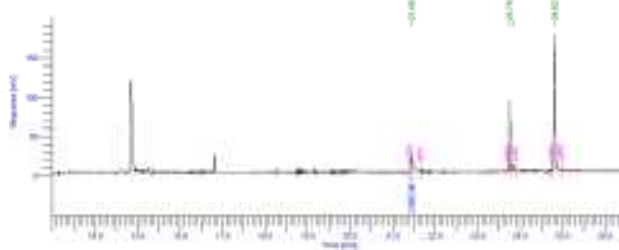


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.080	4-bromoacetophenone	50769.96	24821.71	5.42
22.362		100374.89	79852.41	10.72
22.448		29743.96	19464.96	3.18
23.299		756692.93	442529.21	80.68
		938481.74	588667.18	100.00

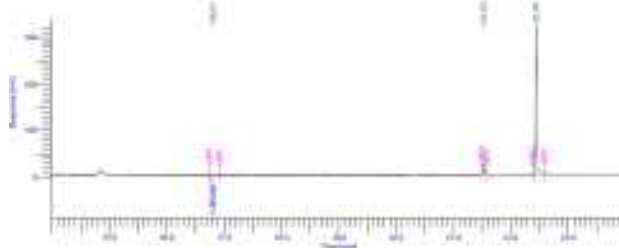
EK 4.2. K1-07-12 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



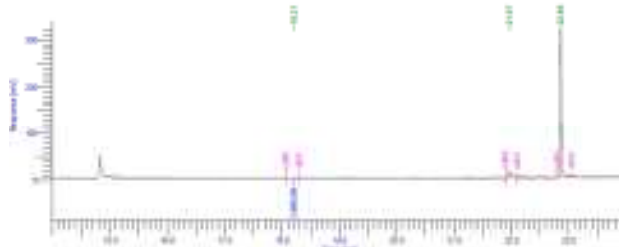
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.881	4-bromotoluene	483.87	625.41	0.05
21.060		252095.63	200224.14	28.40
21.176		8620.22	3807.02	0.78
22.013		828168.93	442682.54	70.77
		887988.76	847120.11	100.00



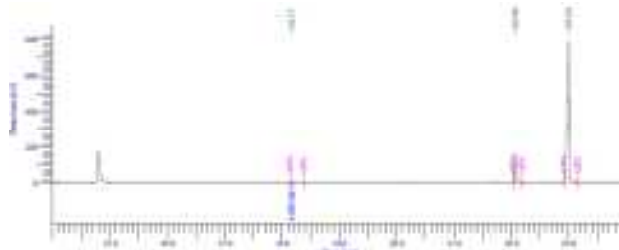
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.873	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
21.457	2-bromo-5-methoxyaniline	78473.35	32104.71	14.17
23.780		115748.44	8942.46	30.80
23.841		12210.83	8508.08	2.20
24.624		347428.92	173588.16	82.73
		553862.54	291815.22	100.00



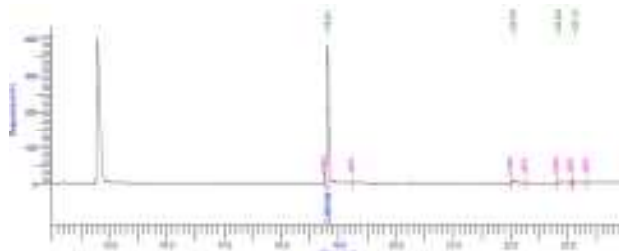
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.783	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
16.810	1-bromo-5-chlorobenzene	532.22	162.59	0.10
21.031		32366.82	22377.41	6.05
22.448		502056.81	341975.02	93.85
		534655.85	364378.03	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.783	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.209	3-bromobenzaldehyde	1314.66	1422.89	0.18
21.867		36081.44	14483.90	5.75
22.880		838272.73	377004.76	94.06
		879649.04	382911.85	100.00

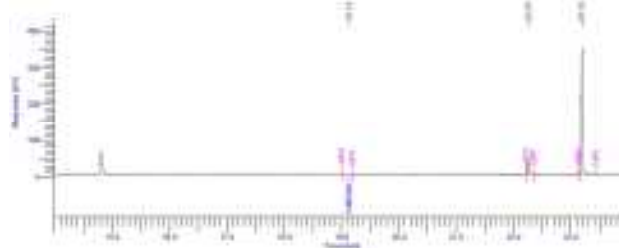


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.783	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.172	4-bromobenzaldehyde	23925.19	4955.12	1.07
22.083		221278.90	183296.92	9.82
22.997		1885827.49	786420.20	89.11
		2231031.58	863572.23	100.00

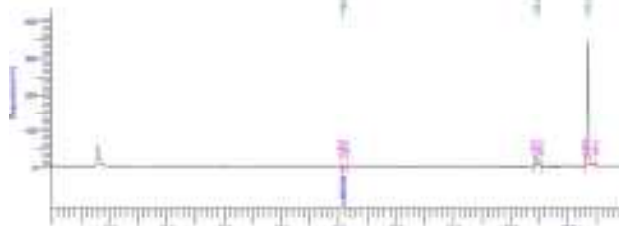


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.783	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.912	2-bromoacetophenone	834863.34	376988.69	98.05
22.041		20743.74	8057.71	2.38
22.839		9233.63	1884.87	1.06
23.131		4369.88	702.35	0.50
		888910.59	389831.52	100.00

EK 4.3. K1-13-18 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



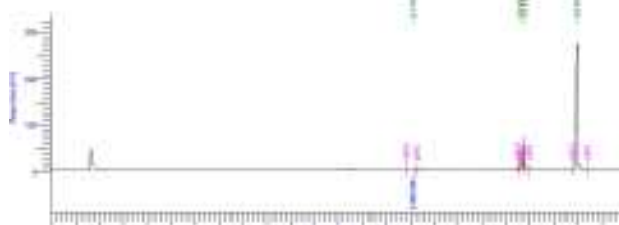
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.793	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.136	3-bromoacetophenone	116.89	41.02	0.02
22.257		88689.80	41040.44	10.37
23.188		576688.20	347235.19	89.21
		649706.09	388314.65	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.793	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.069	4-bromoacetophenone	157.45	168.39	0.03
22.469		54048.98	28697.20	8.89
23.349		553547.75	340219.65	91.08
		603782.17	387675.24	100.00



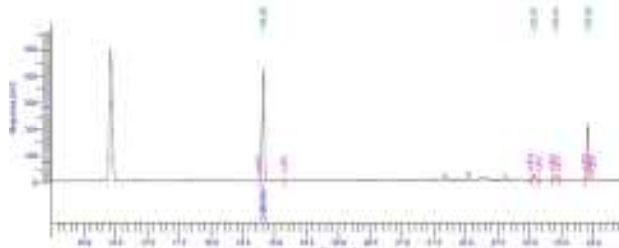
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.793	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
16.755	4-bromotoluene	4.21	3.08	0.00
21.201		68848.96	58138.63	12.55
22.128		688750.28	452448.67	87.45
		787501.45	610590.38	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
14.817	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
21.891	2-bromo-6-methoxypropylbenzene	1583.20	1068.24	0.44
23.800		45560.50	32011.74	5.46
23.803		85359.36	89029.63	11.84
24.899		662196.06	299798.58	82.07
		888228.13	372388.18	100.00

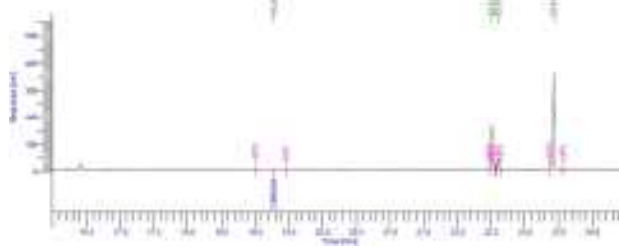


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.424	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
18.952	4-bromo-3-chlorobenzene	1762.92	874.49	5.95
21.819		124834.11	68635.45	18.70
22.711		470869.81	307924.18	81.25
		679166.84	377634.11	100.00

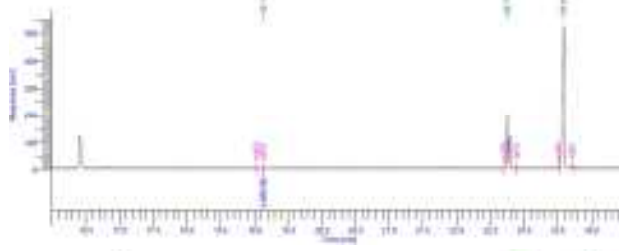


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.419	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
18.821	2-bromooacetophenone	866230.78	421892.79	72.87
23.068		34949.03	21903.45	2.59
23.413		28973.88	21091.79	3.14
23.816		302832.45	206752.01	22.41
		1361975.23	874445.04	100.00

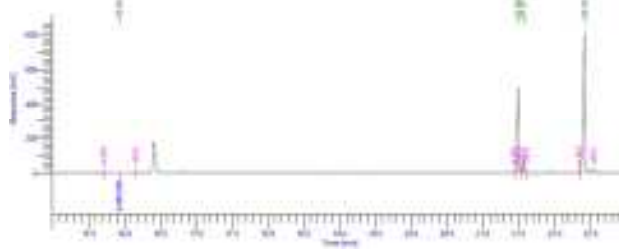
EK 4.4. K1-19-24 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



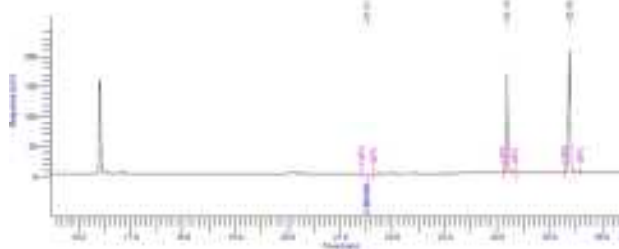
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.424	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.141	3-bromoacetophenone	417.85	74.63	0.05
22.511		209977.04	184551.27	24.14
22.501		50072.15	40261.03	5.87
23.431		586955.20	357598.78	68.94
		850122.34	582585.71	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.424	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.141	4-bromoacetophenone	1.55	0.01	0.00
22.751		408642.55	197745.30	27.00
23.585		1107544.57	524969.68	73.00
		1517189.32	722714.98	100.00



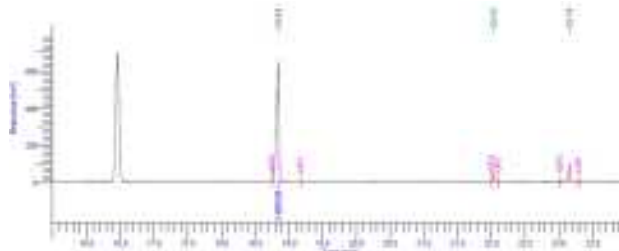
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
15.035	4-bromotoluene	1248.32	138.33	0.05
16.424	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.492		700523.80	481201.55	29.98
21.565		77723.27	64862.75	3.31
22.417		1566525.71	793919.46	66.77
		2348022.10	1350120.11	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.424	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.518	2-bromo-6-methoxyphenylamine	432.01	222.35	0.05
24.187		320130.40	164250.51	17.27
25.385		538450.65	204494.04	62.65
		850013.06	368995.75	100.00

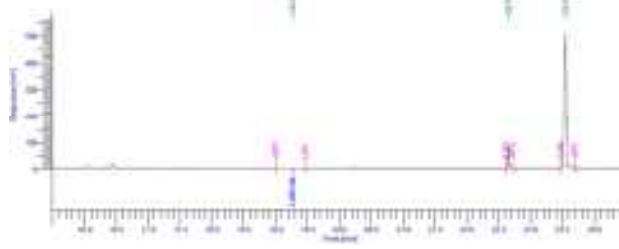


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.401	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
18.902	5-bromo-3-chlorobenzene	1599.22	86.23	0.09
21.940		152970.14	101598.98	8.48
22.837		1680237.77	722287.67	91.44
		1854804.13	823798.39	100.00

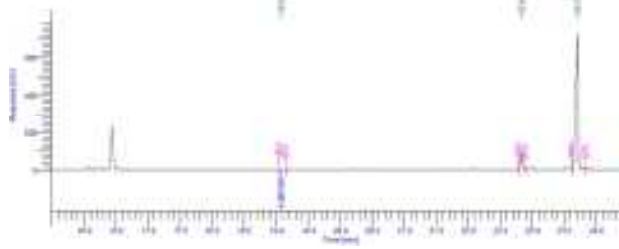


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.421	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
16.544	2-bromoacetophenone	1955133.24	646238.54	89.07
22.033		85645.82	46945.88	2.99
23.159		173955.81	88973.88	7.83
		2122738.48	792159.20	100.00

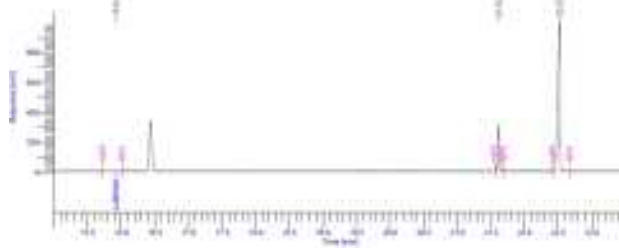
EK 4.5. K1-25-30 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



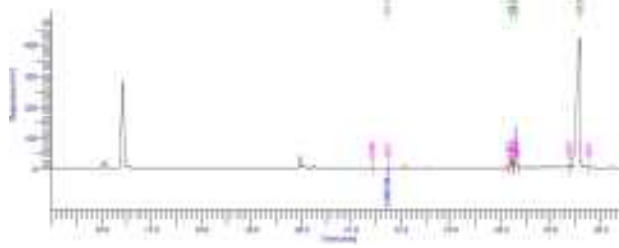
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
16.401	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.288	3-bromoacetophenone	531.41	42.06	0.04
22.648		105719.41	76881.37	8.53
23.551		1111507.07	488289.17	91.43
		1215847.88	578312.61	100.00



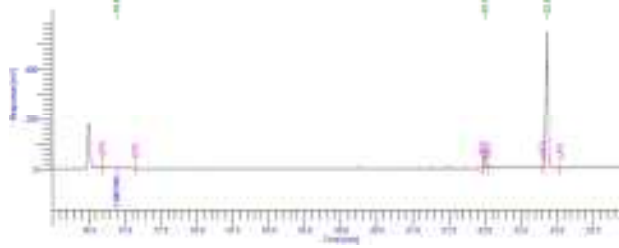
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
16.401	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.081	4-bromoacetophenone	25.63	26.40	0.00
22.637		152252.34	83562.95	7.16
23.708		1874801.83	718631.74	82.84
		2128809.49	800253.08	100.00



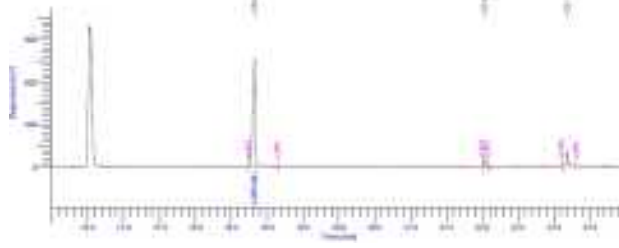
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
15.927	4-bromotoluene	54.63	27.54	0.00
16.401	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.019		442040.31	307026.86	13.88
22.521		2742214.55	987979.76	86.12
		3184309.50	1294934.26	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
16.401	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.725	2-bromo-5-methoxynaphthalene	412.80	491.70	0.02
24.289		38919.55	26547.97	1.76
24.289		103445.40	131314.25	0.05
26.677		190394.67	418623.87	89.14
		2154813.43	871277.36	100.00

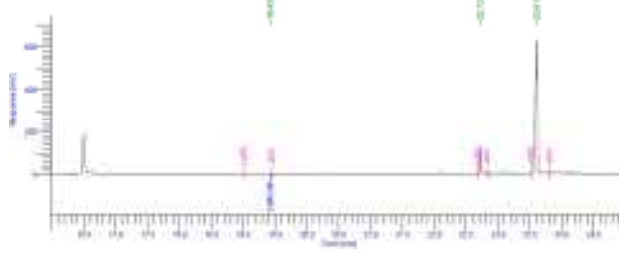


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
16.486	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
18.888	1-bromo-3-chlorobenzene	4977.51	285.05	0.43
22.000		62915.91	74483.27	7.35
22.869		1070595.42	544018.90	91.62
		1168489.54	618241.19	100.00

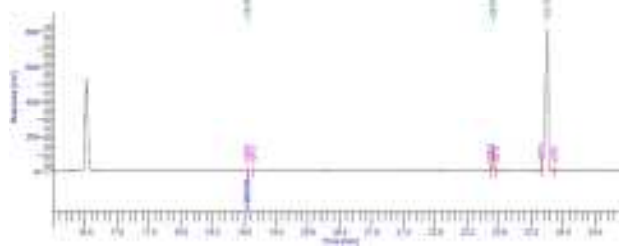


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
16.486	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
18.828	2-bromoacetophenone	1322323.93	507977.83	89.75
22.031		45885.90	53259.39	3.11
23.189		108157.18	65066.73	7.14
		1473385.99	607203.93	100.00

EK 4.6. K1-31-36 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



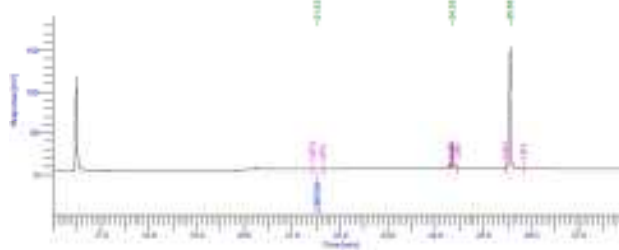
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.466	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.431	3-bromoacetophenone	482.19	51.59	0.03
22.723		165226.14	128529.57	9.86
23.911		1549837.12	628185.48	90.32
		1712337.45	751748.84	100.00



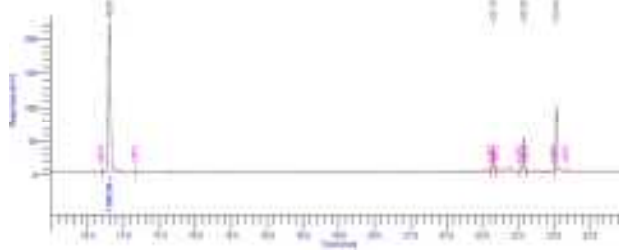
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.466	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
19.048	4-bromoacetophenone	1.99	0.88	0.00
22.950		223689.75	147076.72	6.10
23.789		2536149.21	805432.35	91.90
		2759819.96	852497.95	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
15.829	4-bromotoluene	10.04	4.58	0.00
18.495	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.675		225186.45	171911.66	14.18
22.543		1363156.64	652989.69	85.84
		1578353.12	854906.14	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.495	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
21.525	2-bromo-5-methylcinnaphthalene	5.11	13.00	0.00
24.353		47198.29	29153.86	10.72
25.580		392938.65	148165.42	89.27
		440038.06	175248.79	100.00

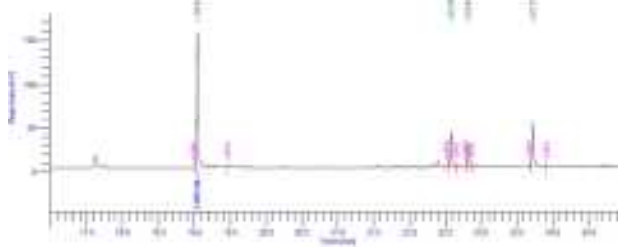


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.803	1-bromo-3-chlorobenzene	485669.41	218066.87	86.12
17.490	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
22.183		39911.09	31885.19	5.44
23.880		62450.18	48350.83	6.51
23.036		131546.65	96277.47	17.93
		735607.63	386365.42	100.00

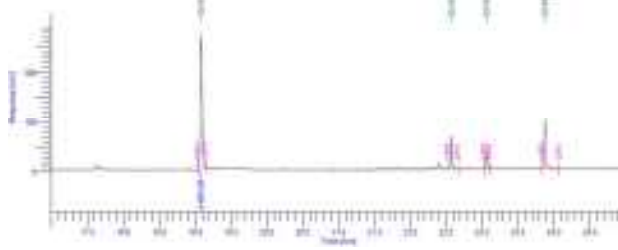


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.680	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
18.829	2-bromoacetophenone	1382527.44	535261.55	92.09
22.031		45738.00	32509.26	3.02
22.575		45514.76	19114.44	3.01
22.912		28397.08	21130.32	1.88
		1512177.27	508015.55	100.00

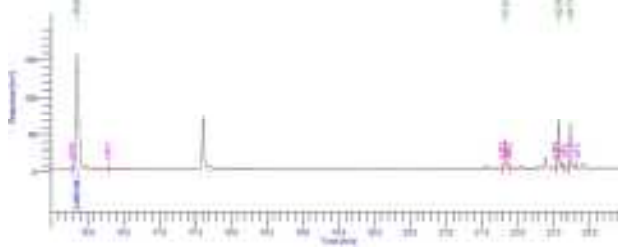
EK 4.7. K1-37-42 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



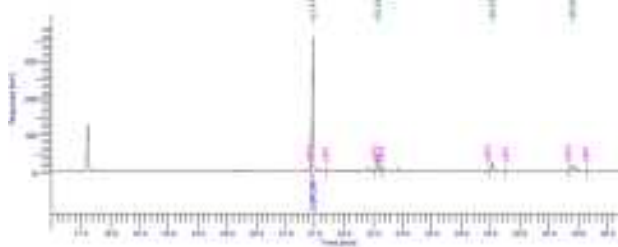
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.660	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.043	3-bromoacetophenone	291659.41	153979.62	60.44
22.579		57176.64	39613.92	13.21
22.816		32738.66	24439.77	7.59
23.724		31339.45	49731.94	18.79
		432914.16	267782.25	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.660	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.038	4-bromoacetophenone	488223.64	268127.04	61.68
22.579		91483.19	65511.31	12.05
23.063		45599.85	36916.26	6.00
23.880		153670.52	89438.50	20.27
		780144.19	488385.11	100.00



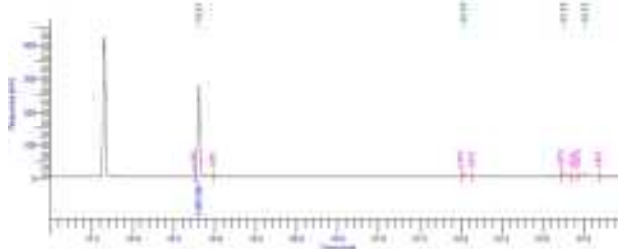
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
15.853	4-bromotoluene	424561.37	152781.82	64.90
17.660	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.835		80500.73	37760.16	7.72
22.577		94000.39	63627.81	14.37
22.735		85140.62	59460.80	13.01
		654203.30	313630.39	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.660	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.469	3-bromo-5-methylstyrene	807962.75	359955.32	78.28
32.680		69164.26	42528.72	8.62
34.533		44303.22	22342.06	5.71
35.003		59297.87	19569.87	7.48
		776416.11	449915.97	100.00

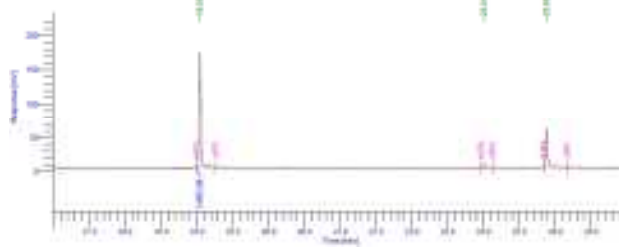


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.795	1-bromo-3-chlorobenzene	212555.97	108682.34	71.40
17.662	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
22.072		3683.45	1270.65	1.24
22.329		5289.61	2584.48	1.78
23.173		78211.89	45279.28	25.59
		297552.32	156795.64	100.00

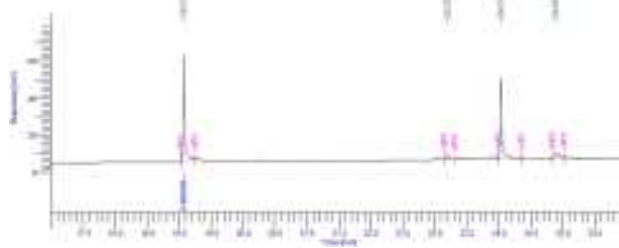


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.852	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
18.505	2-bromoacetophenone	825714.93	271523.45	88.98
22.035		16001.47	10630.25	3.18
23.257		21747.19	13027.19	3.83
23.517		22942.89	9237.83	4.02
		865394.47	304818.69	100.00

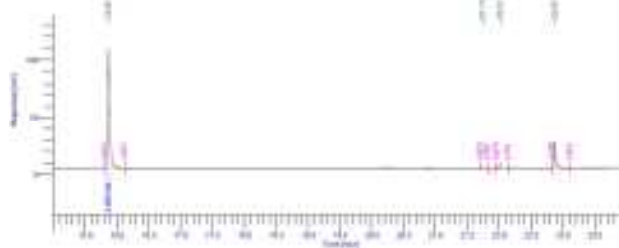
EK 4.8. K1-43-48 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



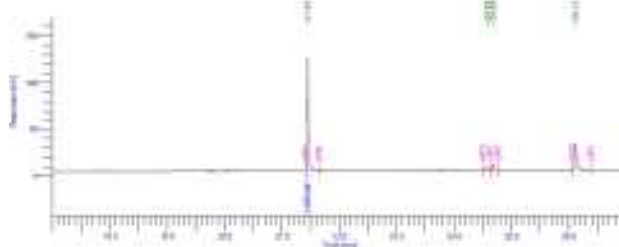
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.652	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.045	3-bromoacetophenone	281367.86	170281.10	71.03
23.007		10649.52	6136.60	2.74
23.679		103619.85	57028.91	28.23
		386137.27	233446.61	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.652	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.075	4-bromoacetophenone	102695.59	56639.07	48.51
23.199		6303.18	2657.86	3.03
24.031		87596.25	43366.68	42.07
24.889		13308.68	2717.00	6.38
		208203.51	106410.59	100.00



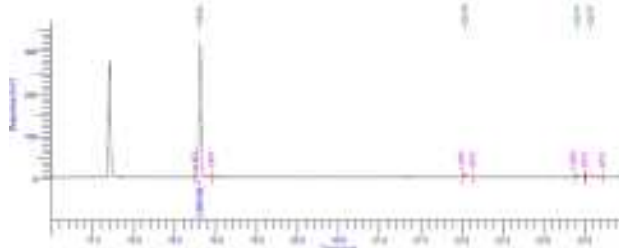
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
15.865	4-bromotoluene	266093.52	103896.30	82.07
17.652	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.735		3348.94	1433.53	1.02
22.011		8695.60	4343.50	2.65
22.968		46736.19	23172.98	14.26
		327876.25	132846.39	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.652	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.452	3-bromo-5-methoxynaphthalene	189169.80	122566.66	83.82
24.640		16771.23	3627.77	3.83
24.584		12011.22	8429.34	4.05
26.179		64456.70	29119.36	26.49
		286459.51	162545.15	100.00

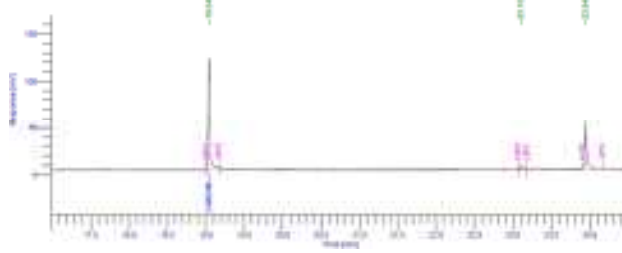


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.786	1-bromo-3-chlorobenzene	435421.47	191230.23	86.20
17.703	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
22.569		4515.96	1567.38	0.74
22.401		18289.98	11578.32	3.01
23.232		164346.17	106046.84	27.05
		607576.58	313441.57	100.00

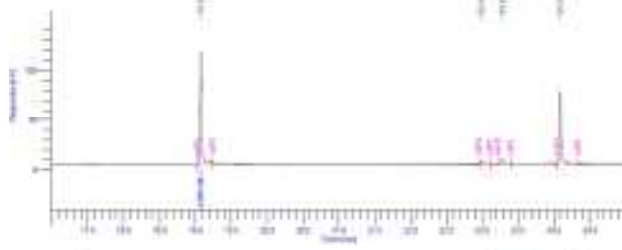


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.703	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
18.809	2-bromoacetophenone	595161.66	312101.92	93.37
22.037		16200.09	9734.63	2.54
23.411		16626.41	6148.31	1.70
23.572		15218.00	6695.19	2.39
		637426.05	334580.06	100.00

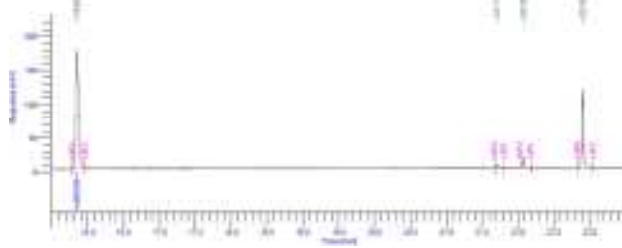
EK 4.9. K1-49-54 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



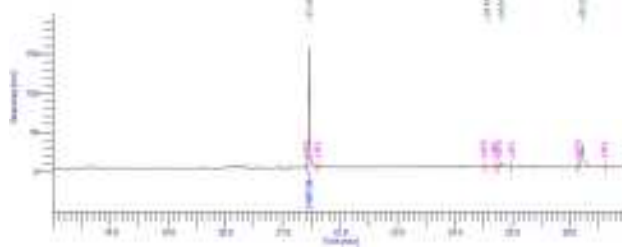
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.703	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.041	3-bromoacetophenone	186781.15	119236.26	65.63
23.101		7894.55	4086.78	2.70
23.644		89272.85	48553.11	31.47
		263718.34	172586.15	100.00



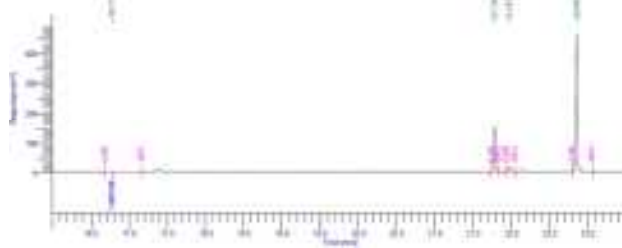
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.703	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
19.078	4-bromoacetophenone	182585.20	111854.33	55.99
22.987		7428.44	2739.19	2.28
23.281		12090.78	5480.98	3.71
24.092		124008.44	73025.82	39.03
		326107.87	192940.32	100.00



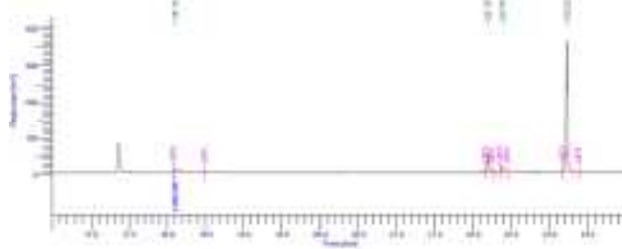
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
15.847	4-bromotoluene	495213.27	174224.36	71.62
17.703	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.711		9893.24	4829.67	1.43
22.076		25588.14	17056.15	3.69
22.904		181121.31	115533.31	23.26
		692825.96	311643.52	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.733	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
21.483	2-bromo-5-methoxynaphthalene	228185.94	152020.85	70.03
24.889		4445.68	1899.54	1.36
24.813		12149.47	5521.67	3.73
26.223		81074.79	27020.91	24.88
		325865.34	189163.36	100.00

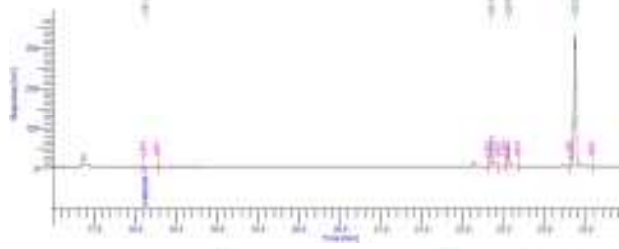


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.773	1-bromo-3-chlorobenzene	118.01	30.90	0.01
17.373	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
21.730		188515.60	148504.07	19.26
21.972		24528.29	17542.62	2.83
22.853		757488.76	458354.15	78.20
		969555.65	624541.65	100.00

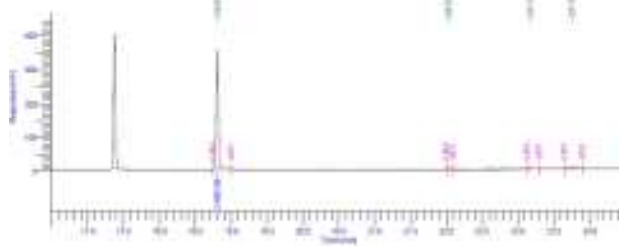


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.703	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.104	3-bromobenzaldehyde	40125.90	10618.13	5.42
22.195		67096.35	51892.41	9.07
22.381		27975.70	18229.38	3.78
23.231		804581.28	362038.97	81.72
		739785.24	442777.87	100.00

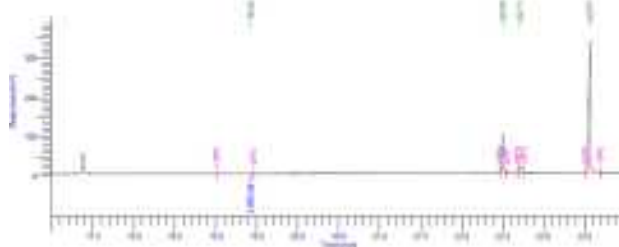
EK 4.10. K1-55-60 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



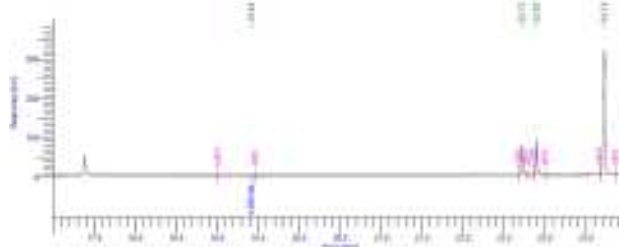
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.124	4-bromobenzaldehyde	66.43	28.46	0.01
22.351		98104.72	76692.19	13.22
22.557		77826.03	55977.97	10.75
23.369		553184.33	328408.34	78.07
		727161.51	461084.96	100.00



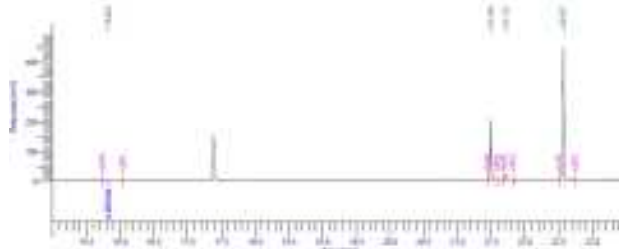
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
18.809	2-bromoacetophenone	721922.75	354289.69	94.15
22.003		10028.38	6362.68	1.29
23.175		12021.45	8089.98	1.66
23.762		23433.53	8746.40	3.01
		777403.08	372617.63	100.00



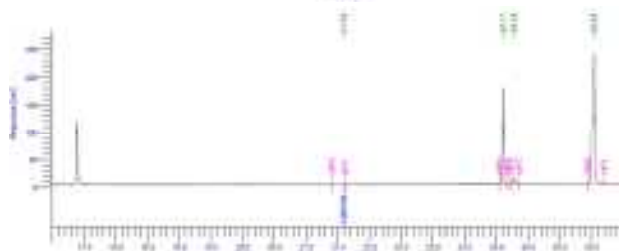
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.430	3-bromoacetophenone	714.49	28.56	0.10
22.503		128832.70	101882.18	17.83
22.713		26789.18	19077.66	3.77
23.565		956918.57	332827.81	78.30
		711298.83	483916.43	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
19.422	4-bromoacetophenone	1052.17	262.40	0.14
22.721		84973.85	75878.62	12.92
22.950		116294.76	87518.18	16.69
23.723		523956.46	318434.01	71.25
		734860.27	482090.22	100.00

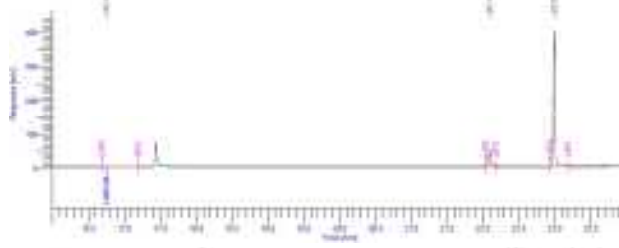


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
15.828	4-bromobenzene	389.21	323.53	0.04
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
21.495		259021.79	203295.95	26.75
21.721		29454.39	19270.79	2.94
22.573		680293.06	443047.11	70.37
		968136.46	669937.37	100.00

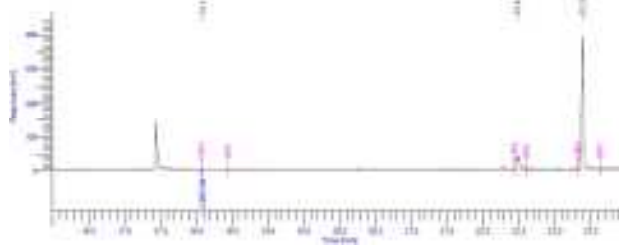


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.373	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
21.894	2-bromo-5-methylnaphthalene	122.88	88.79	0.01
24.107		258904.00	176949.44	27.84
24.279		18821.83	11796.28	2.00
25.540		854091.60	239977.17	70.06
		933820.06	423611.66	100.00

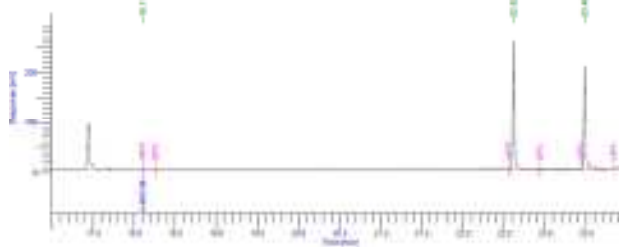
EK 4.11. K1-61-66 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



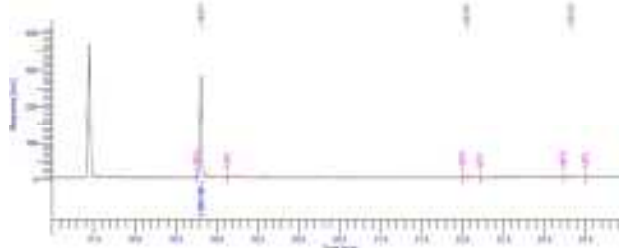
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.749	1-bromo-3-chlorobenzene	19.23	36.03	0.00
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
22.096		75134.87	48510.70	10.18
22.909		664263.06	306219.25	89.84
		739417.06	446766.69	100.00



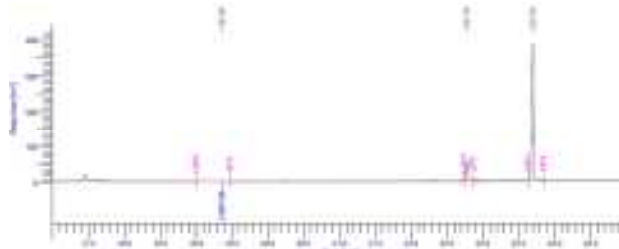
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.096	3-bromobenzaldehyde	12.39	6.96	0.00
22.485		81880.88	35276.24	11.12
23.393		734726.90	388903.31	88.88
		826607.28	424216.52	100.00



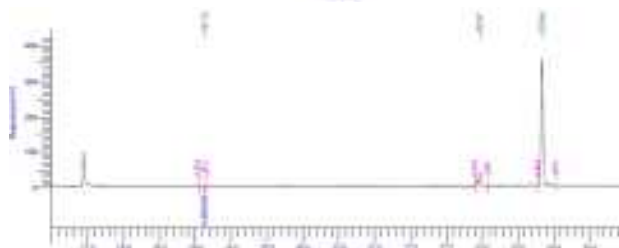
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.441	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.109	4-bromobenzaldehyde	7.71	8.49	0.00
22.817		371953.02	258016.98	82.78
23.481		332748.53	206371.66	47.22
		704701.26	464387.12	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.815	2-bromoacetophenone	953287.43	281347.86	86.28
22.055		11192.43	5205.88	1.85
23.327		10184.72	2730.44	1.77
		974464.57	289288.18	100.00

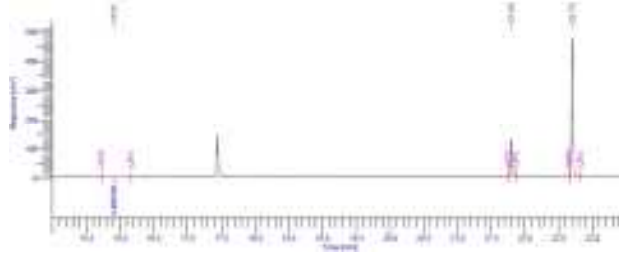


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.364	3-bromoacetophenone	194.34	24.27	0.02
22.777		80407.77	54484.97	10.01
23.701		722900.60	382894.05	89.97
		803402.71	437413.29	100.00

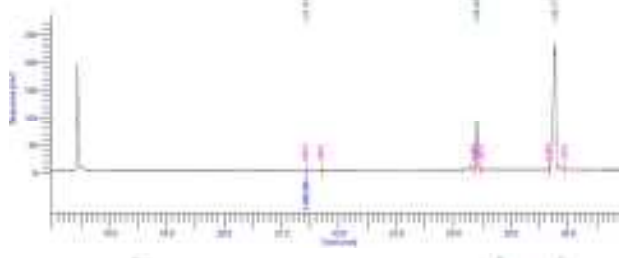


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.130	4-bromoacetophenone	58.75	34.77	0.00
22.905		76691.42	36441.96	10.34
23.846		890311.33	358531.02	89.66
		768921.55	399007.75	100.00

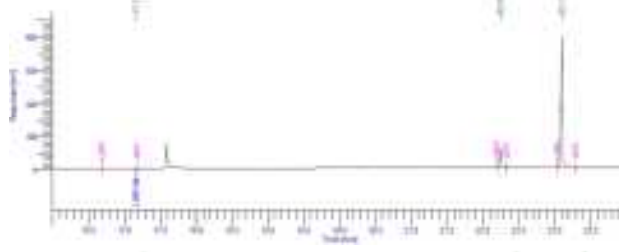
EK 4.12. K1-67-72 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
15.914	4-bromotoluene	1254.65	80.17	0.13
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
21.800		183156.90	126578.37	17.39
22.704		773789.02	472022.55	82.48
		898200.48	598520.74	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.444	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
21.431	2-bromo-6-methoxyphenol	868.83	264.89	0.11
24.404		131502.94	86890.44	15.32
25.773		728396.38	327671.39	84.57
		859955.85	315043.82	100.00



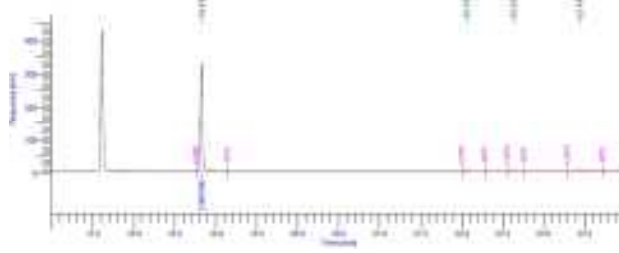
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.189	1-bromo-3-chlorobenzene	1.46	2.23	0.00
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
22.347		83493.01	67290.69	10.96
23.156		678345.28	384869.43	89.04
		761838.73	452103.55	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.119	3-bromobenzaldehyde	196995.61	106849.01	28.99
22.661		61870.03	18074.90	7.80
23.466		430160.92	266195.14	63.41
		678426.56	392216.08	100.00

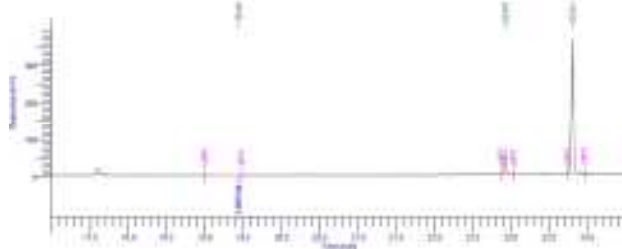


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.306	4-bromobenzaldehyde	323.40	188.41	0.03
22.776		106339.78	42685.78	15.91
23.617		551655.74	315784.59	84.06
		658192.93	368668.75	100.00

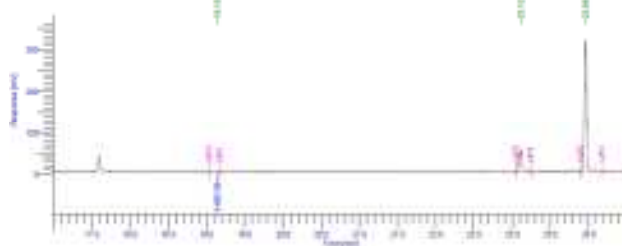


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.828	2-bromoacetophenone	647920.17	327453.03	94.39
22.050		14062.00	6494.52	2.05
22.640		6208.34	1543.36	0.76
23.445		19239.68	4824.21	2.80
		668428.19	340315.14	100.00

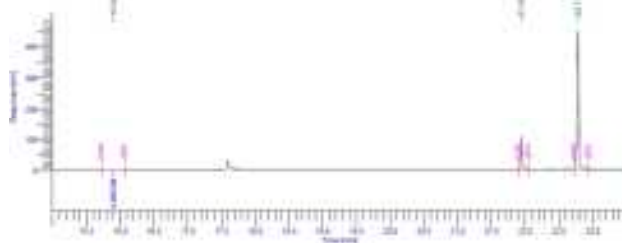
EK 4.13. K1-73-78 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



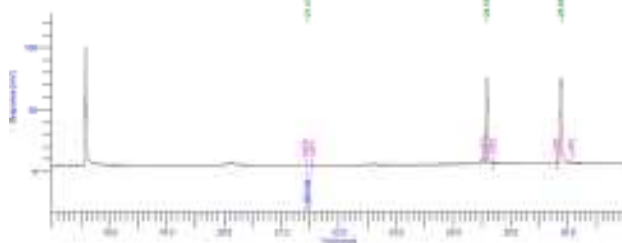
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.444	3-bromoacetophenone	734.32	39.69	0.09
22.929		101516.64	51994.19	12.73
23.812		694936.24	357245.66	87.17
		797188.20	419249.48	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.149	4-bromoacetophenone	28.11	48.44	0.00
23.118		126649.32	52779.24	16.94
23.981		620432.69	316218.95	83.06
		747010.12	369048.63	100.00



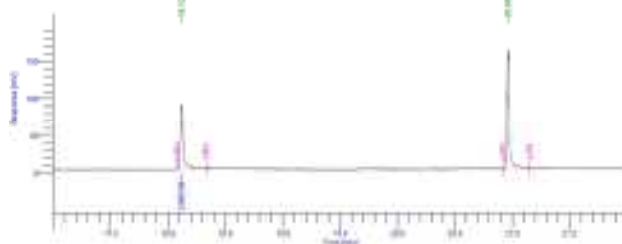
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
15.904	4-bromotoluene	102.23	52.66	0.01
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
21.947		140089.19	105274.24	16.36
22.787		718146.88	448032.66	83.63
		858337.30	551359.55	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
17.589	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
21.471	2-bromo-6-methoxynaphthalene	407.72	162.88	0.14
24.594		114140.75	69948.38	39.16
25.851		178953.94	70015.14	60.71
		293192.41	139769.62	100.00

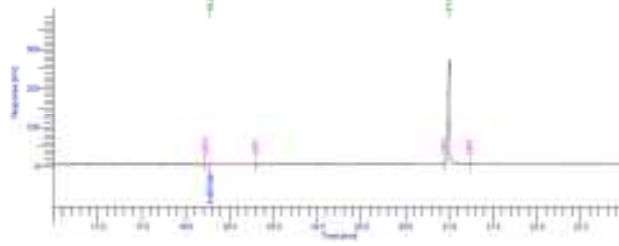


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
16.791	1-bromo-3-chlorobenzene	53042.48	19992.36	7.76
20.452		630843.42	305905.75	82.24
		683885.90	325798.13	100.00

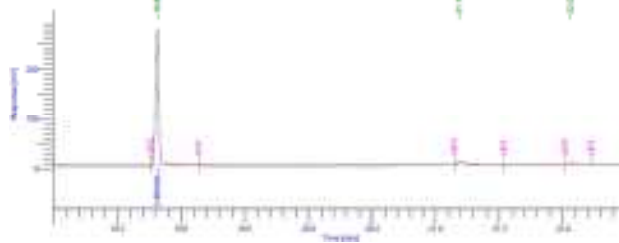


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.117	5-bromobenzaldehyde	158169.06	87035.25	36.97
20.963		248267.39	156177.77	81.03
		406436.45	246211.05	100.00

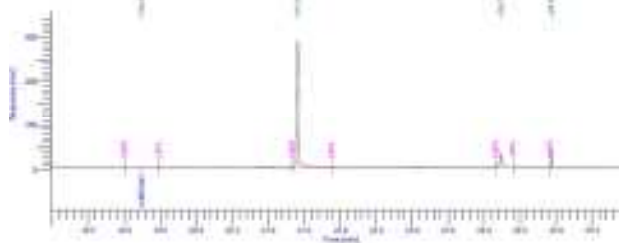
EK 4.14. K1-79-84 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



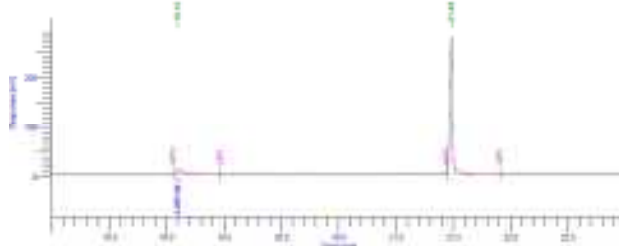
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
18.282	4-bromobenzaldehyde	18709.09	1264.95	3.85
21.000		467581.02	289723.54	96.15
		486290.11	270988.49	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.819	2-bromoacetophenone	534986.93	274881.91	91.55
21.184		34611.28	8670.95	5.98
22.059		12047.11	5988.07	2.07
		581645.32	289220.93	100.00



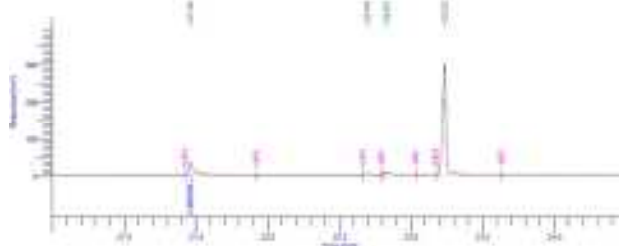
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.248	3-bromoacetophenone	4234.99	534.86	0.72
21.412		509602.73	288110.59	87.11
24.231		55589.42	30953.70	9.50
24.932		15603.18	34823.22	2.87
		584910.31	364822.38	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.089	4-bromoacetophenone	48897.59	10438.12	8.11
21.483		468921.78	276229.10	90.89
		537919.44	286667.22	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.643	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
15.871	4-bromotoluene	323825.58	125984.93	45.90
20.179		381744.25	264032.00	54.10
		705569.84	390016.93	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
21.483	2-bromo-5-methylnaphthalene	83422.08	35492.41	13.98
22.699		7246.32	3208.73	1.18
23.931		16809.64	6922.33	2.89
25.239		508975.29	298003.00	82.95
		614153.33	343917.63	100.00

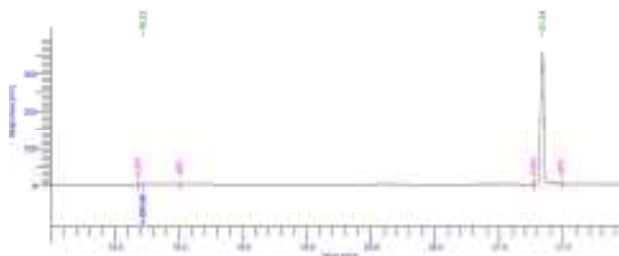
EK 4.15. K1-85-90 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



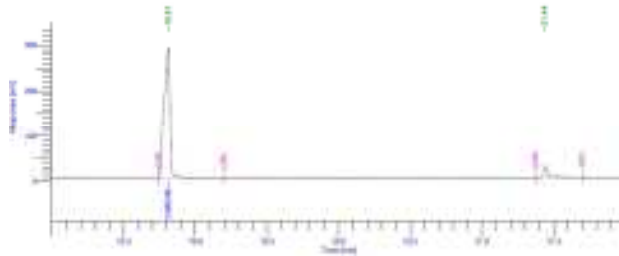
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
16.804	1-bromo-3-chlorobenzene	83000.13	16725.66	8.36
20.820		646327.63	345886.11	81.54
		666327.76	362421.67	100.00



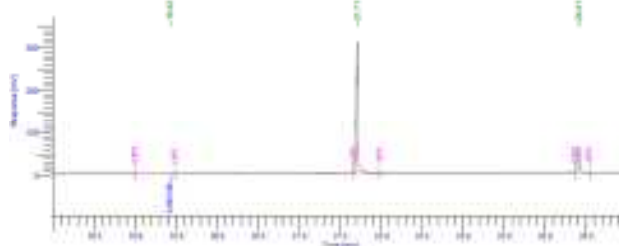
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
16.116	3-bromobenzaldehyde	288869.88	168254.21	36.53
21.293		501672.61	297562.58	93.47
		790542.69	465616.79	100.00



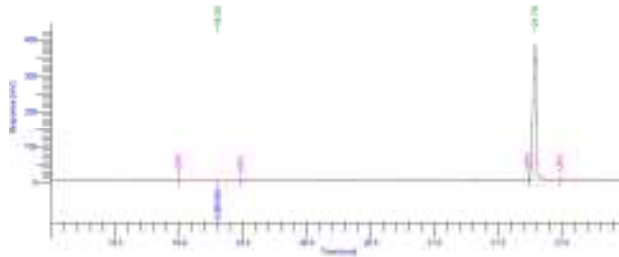
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.217	4-bromobenzaldehyde	15104.11	2084.24	2.43
21.337		606168.18	351302.91	87.57
		621272.29	353367.16	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
16.812	2-bromoacetophenone	817564.69	266575.77	93.20
21.439		56677.36	26270.30	6.80
		877262.24	312846.07	100.00

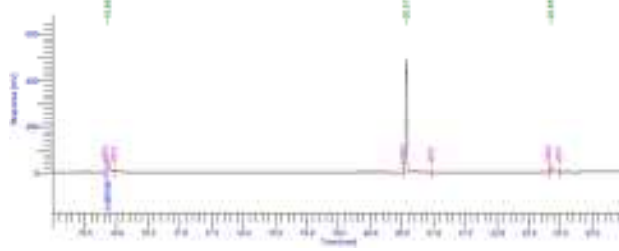


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.422	3-bromoacetophenone	56.81	10.16	0.01
21.712		518066.56	307731.53	84.85
24.412		92447.08	57222.37	15.14
		610574.45	364964.08	100.00

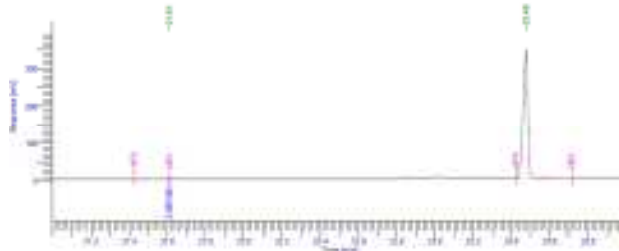


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.541	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.302	4-bromoacetophenone	57.72	84.76	0.01
21.793		710406.92	381115.45	99.99
		710466.64	381050.69	100.00

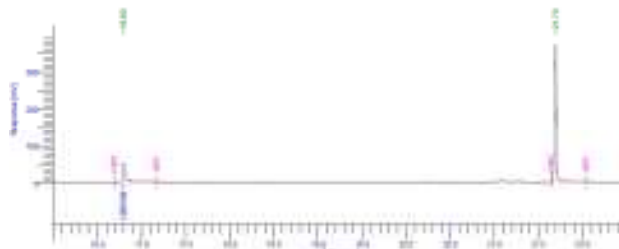
EK 4.16. K1-91-96 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



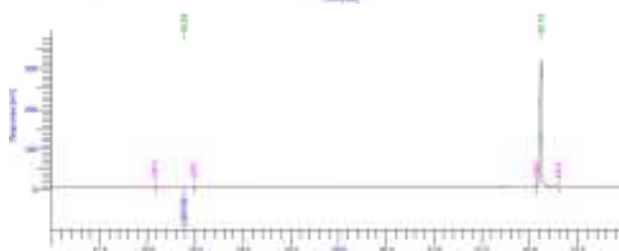
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
15.864	4-bromotoluene	148822.35	60126.31	14.63
20.569		813635.72	489274.92	81.03
22.848		43619.40	29861.82	4.34
		1004177.47	579263.04	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.941	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
21.611	3-bromo-6-methoxynaphthalene	8.54	5.70	0.00
25.477		995434.52	346972.11	100.00
		995431.06	346977.30	100.00



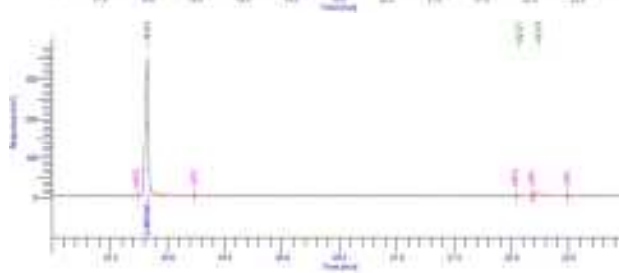
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
16.796	1-bromo-3-chlorobenzene	118320.54	80054.67	17.28
21.896		586067.83	369013.36	62.71
		684388.47	419069.34	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.388	3-bromobenzaldehyde	135.60	17.80	0.03
22.117		506717.17	315762.31	99.97
		506852.77	315769.91	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.171	4-bromobenzaldehyde	100.06	17.87	0.02
22.160		594447.37	355470.40	99.98
		594547.43	355468.07	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
18.825	2-bromoacetophenone	714124.29	548174.34	86.78
22.089		6011.46	2469.66	0.66
22.235		16710.46	5984.54	2.54
		737946.24	566828.35	100.00

EK 4.17. K1-97-100 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



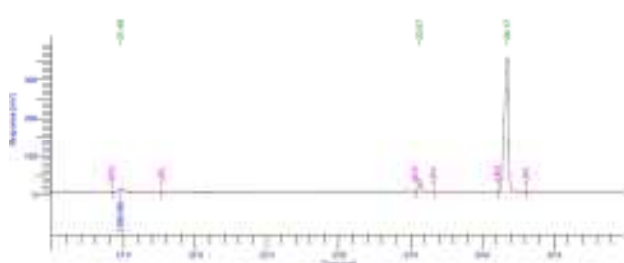
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.047	3-bromoacetophenone	87775.25	36230.73	14.89
22.487		567822.18	342613.52	85.31
		655597.43	380144.25	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.708	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
19.137	4-bromoacetophenone	12.68	13.70	0.00
22.576		687615.89	386905.16	100.00
		687628.67	386922.86	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
15.860	4-bromotoluene	50452.67	15888.37	5.84
21.483		812808.86	513905.52	94.16
		863281.32	529593.89	100.00



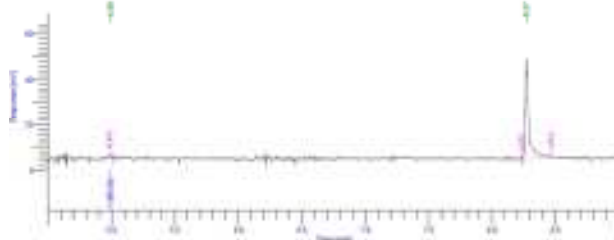
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.728	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
21.478	5-bromo-5-methylnaphthalene	40821.58	11862.30	4.88
23.565		50470.48	35459.48	6.18
24.175		729964.57	352803.44	88.91
		821056.34	386642.21	100.00

EK 5. K1 Katalizörü Varlığında Suzuki Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

EK 5.1. K1-01-06 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



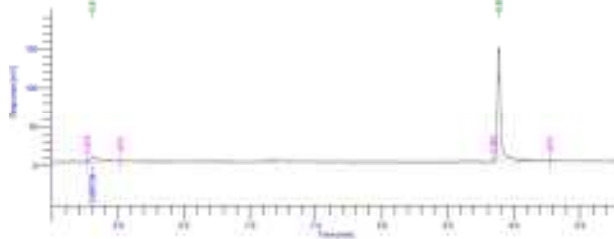
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.581	bromobenzene	4266.99	2960.53	1.57
7.109		268985.60	188803.77	98.43
		273285.58	171764.30	100.00



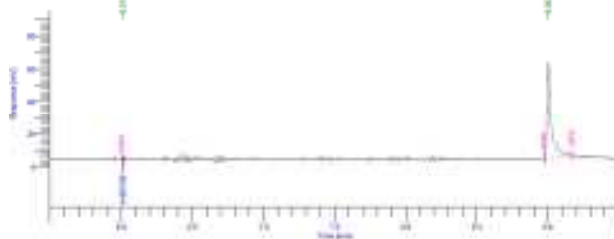
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.864	1-bromo-3-chlorobenzene	497.10	536.17	0.65
8.269		80175.84	44462.73	99.35
		80672.73	45018.91	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.831	2-bromobenzaldehyde	89028.18	42431.53	87.78
6.685		1864.06	380.26	2.22
		90022.21	42811.78	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.805	3-bromobenzaldehyde	27272.99	6887.74	9.19
8.888		266607.36	147341.32	90.81
		296780.34	154229.06	100.00

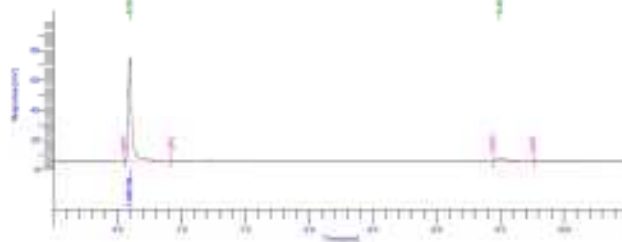


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.013	4-bromobenzaldehyde	1317.03	3455.14	1.07
8.004		122098.46	68722.23	98.93
		123385.49	62177.37	100.00

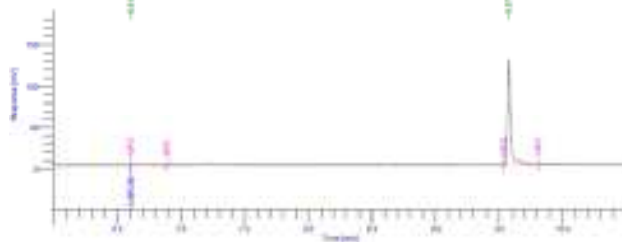


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.371	2-bromocetophenone	162317.07	88610.00	100.00
		162317.07	88610.00	100.00

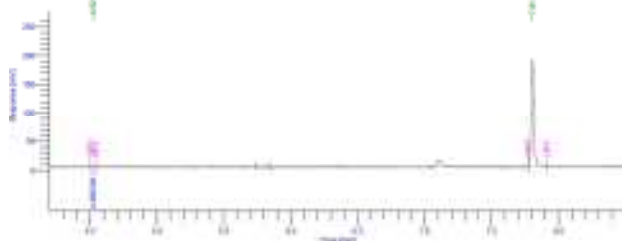
EK 5.2. K1-07-12 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



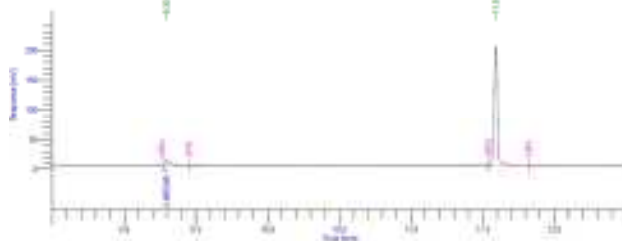
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.595	3-bromoacetophenone	140074.46	70009.21	92.16
9.495		11908.77	1715.52	7.84
		151984.26	71724.73	100.00



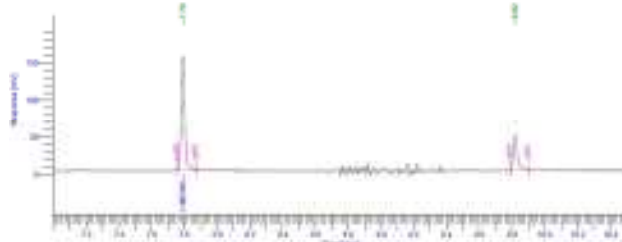
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.613	4-bromoacetophenone	757.84	-44.63	0.35
9.573		217506.66	128962.08	99.65
		218366.70	128917.45	100.00



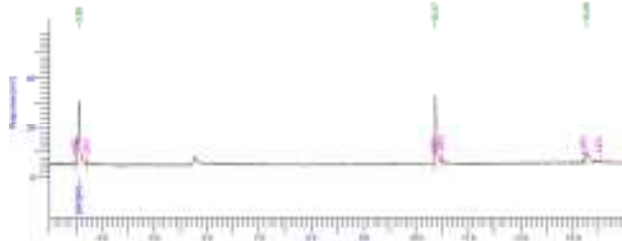
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.524	4-bromotoluene	1557.24	1613.15	0.56
7.807		275300.44	186390.14	99.44
		276857.68	188003.29	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.296	2-bromo-6-methoxynaphthalene	31755.80	11306.01	8.72
11.882		333329.89	201392.94	91.28
		365085.69	212897.94	100.00

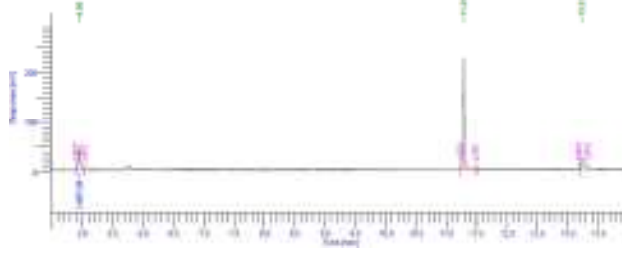


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.792	1-bromonaphthalene	228749.82	161917.62	74.43
9.820		78582.43	47893.53	25.57
		307332.26	198871.15	100.00

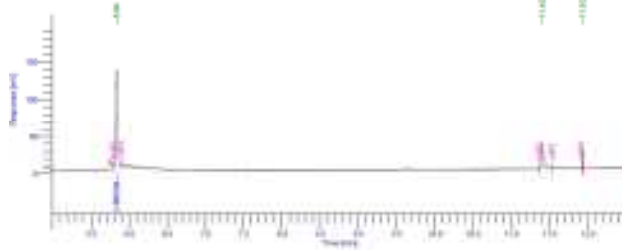


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.553	bromobenzene	69418.72	25671.26	46.66
10.371		57582.02	27603.08	36.72
13.257		21700.77	4401.97	14.59
		148702.51	57676.31	100.00

EK 5.3. K1-13-18 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



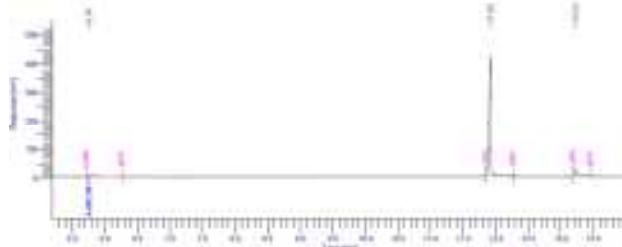
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
4.951	1-bromo-3-chlorobenzene	92252.89	42419.08	18.02
11.289		367601.11	123373.46	71.47
13.233		53755.23	21880.08	10.50
		611789.23	287772.61	100.00



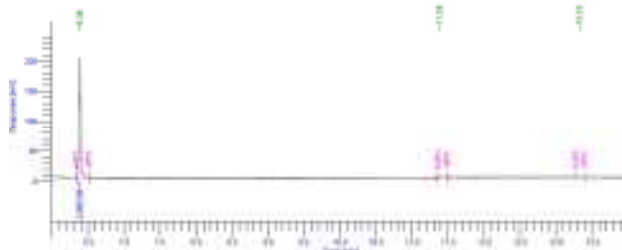
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.637	2-bromobenzaldehyde	204222.04	129593.88	71.69
11.404		89103.12	34195.79	34.22
11.929		11943.47	26935.58	4.19
		295268.63	180985.20	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.911	3-bromobenzaldehyde	34998.68	16993.01	2.03
11.836		582065.13	567725.68	93.27
13.236		80680.24	32101.12	4.69
		671944.05	618698.81	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.767	4-bromobenzaldehyde	38305.45	5091.09	3.40
11.921		954487.83	421167.02	80.29
13.227		87414.44	23860.52	6.31
		1068217.72	480118.63	100.00

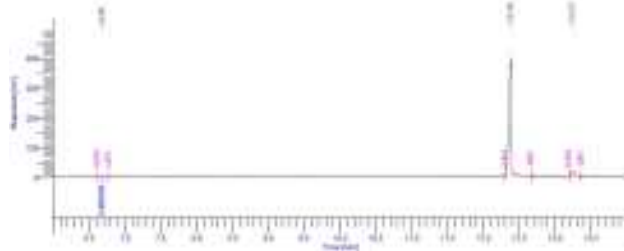


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.384	2-bromoacetophenone	325961.14	189379.91	86.29
11.383		2671.90	1306.32	1.11
13.325		1981.57	826.53	0.60
		331314.61	201215.76	100.00

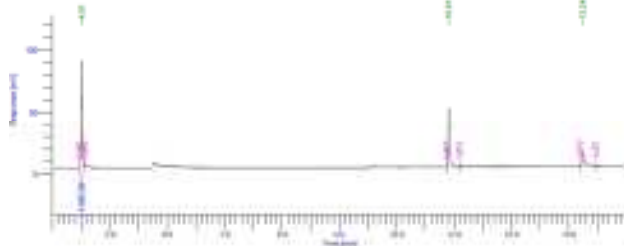


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.601	3-bromoacetophenone	207836.97	129148.35	80.47
12.158		44757.94	18278.08	17.35
13.264		5827.58	1690.75	2.18
		259022.49	148117.18	100.00

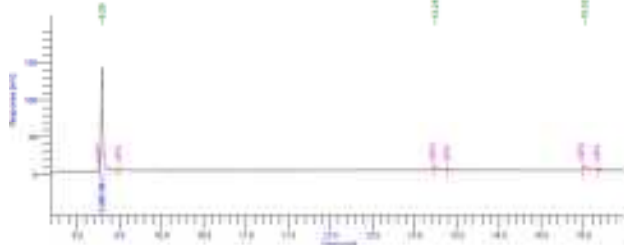
EK 5.4. K1-19-24 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.678	4-bromobenzophenone	209.89	12.78	0.02
12.382		1024656.06	395819.79	95.38
13.235		38221.24	15199.30	0.60
		1053087.28	412008.87	100.00



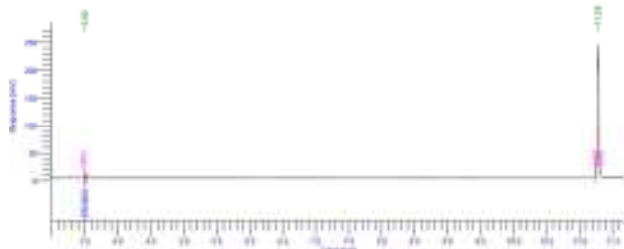
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.605	4-bromotoluene	130648.71	88007.26	51.73
10.908		84678.32	47757.06	33.48
13.243		37403.49	11013.41	14.78
		252931.52	144777.72	100.00



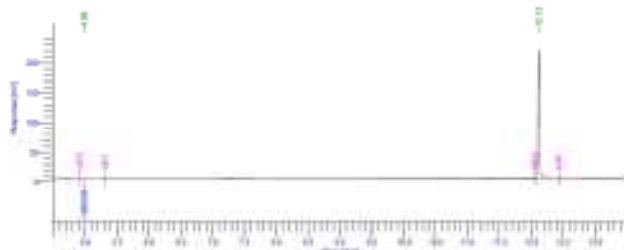
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.286	2-bromo-6-methylnaphthalene	225570.21	136699.31	88.71
13.249		12814.71	4083.93	2.54
16.017		15905.47	3793.12	6.28
		254291.38	148540.37	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
7.793	1-bromonaphthalene	140298.28	84147.53	50.07
12.905		125851.63	76485.97	46.34
13.260		10087.25	3260.07	3.59
		280215.17	163893.57	100.00

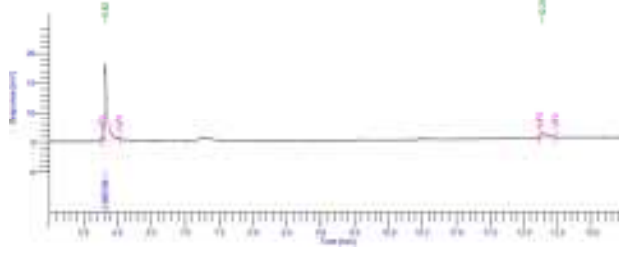


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.504	bromobenzene	10800.91	7188.17	2.89
11.283		350371.47	237030.99	97.01
		361172.38	244220.16	100.00

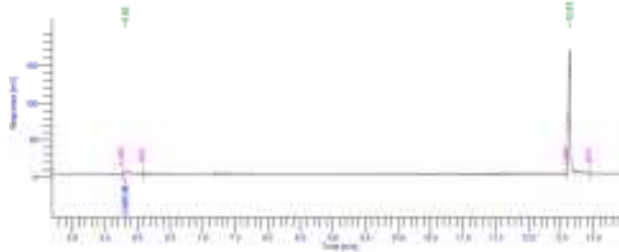


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.990	1-bromo-3-chlorobenzene	1512.79	229.57	0.41
12.121		389997.77	219397.97	99.59
		388420.56	219827.24	100.00

EK 5.5. K1-25-30 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



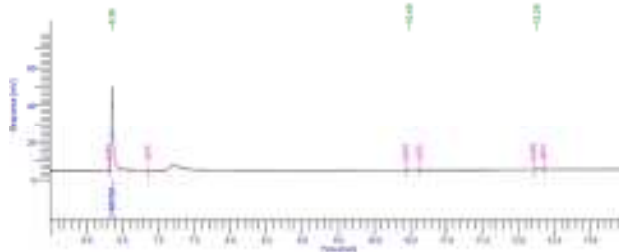
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.820	2-bromobenzaldehyde	34286.37	13051.54	89.33
12.290		4096.63	870.30	10.67
		38386.00	14021.95	100.00



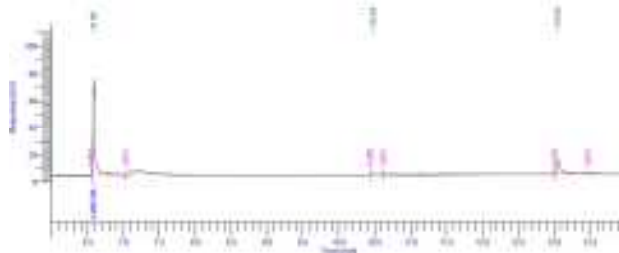
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.617	3-bromobenzaldehyde	14101.53	2873.81	4.25
12.533		317669.48	164897.01	95.75
		331771.01	167942.82	100.00



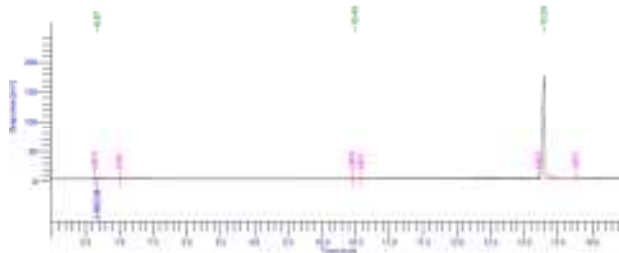
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.963	4-bromobenzaldehyde	295.61	147.41	0.07
12.759		437366.18	214483.11	99.93
		437661.80	214627.51	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.356	2-bromoacetophenone	99593.36	45201.93	95.41
10.493		2302.01	444.35	2.27
12.264		2347.19	438.01	2.32
		101242.56	49084.29	100.00

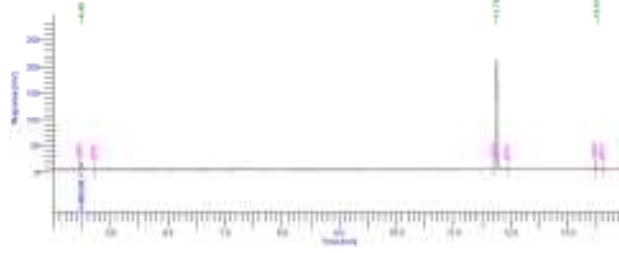


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.581	3-bromoacetophenone	140833.23	70746.08	75.97
10.481		2618.15	562.87	1.41
13.066		41937.94	10962.30	22.62
		186389.32	82301.24	100.00

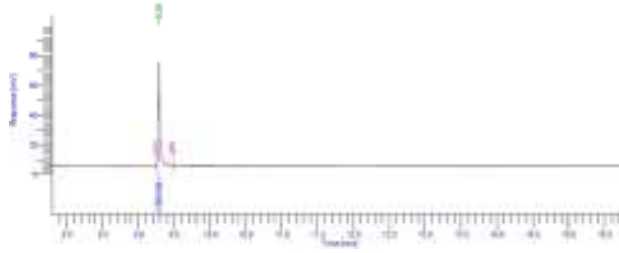


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.671	4-bromoacetophenone	12283.08	2170.17	2.73
10.492		1420.78	354.64	0.32
13.295		436620.33	171825.62	96.96
		450224.19	174560.42	100.00

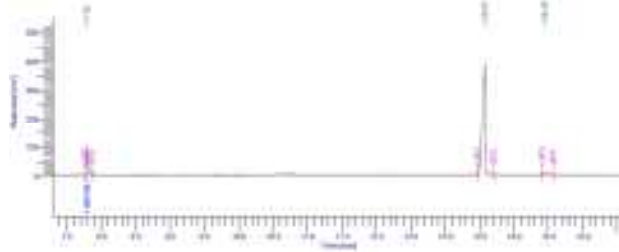
EK 5.6. K1-31-36 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



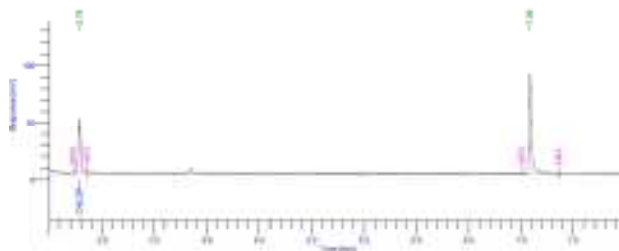
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.487	4-bromotoluene	30890.03	14109.84	8.87
11.758		314293.14	208188.43	88.18
13.511		11239.17	4218.06	3.15
		356422.33	226612.33	100.00



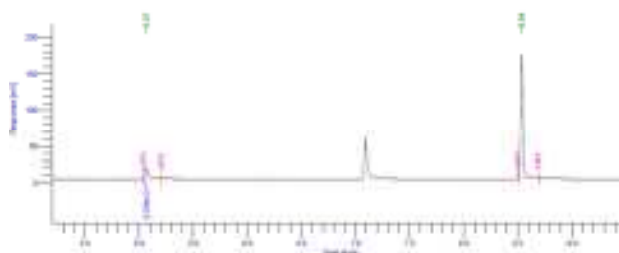
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
9.265	4-bromo-3-methoxyphenylacetylene	117064.16	70132.10	100.00
		117064.16	70132.10	100.00



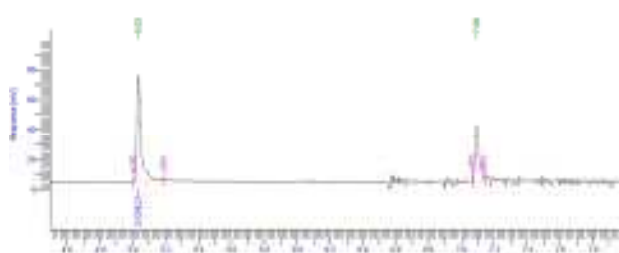
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
7.795	1-bromonaphthalene	143040.26	91134.07	10.31
13.675		1226210.71	383327.78	88.30
14.449		19238.00	8349.15	1.39
		1368888.97	482692.98	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.781	chlorobenzene	78323.19	47884.47	33.82
7.085		153298.18	87171.65	56.18
		231621.35	135056.15	100.00

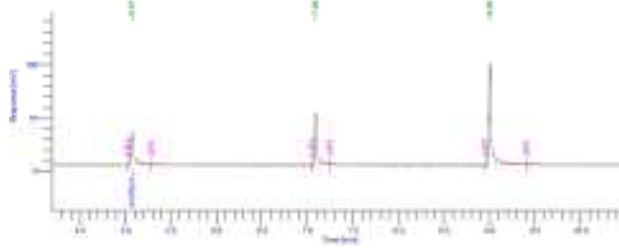


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.069	2-chlorobenzaldehyde	32935.13	14824.52	10.97
5.538		267180.02	169795.98	89.03
		300115.15	184620.51	100.00

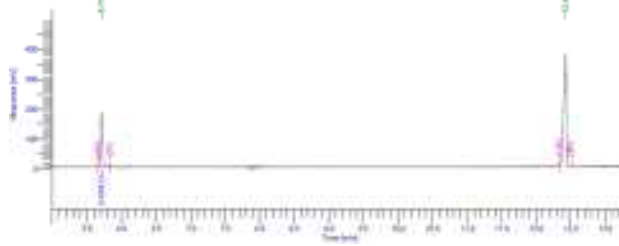


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.035	3-chlorobenzaldehyde	126443.10	69985.55	66.32
7.091		82493.86	37297.18	33.68
		188937.06	107282.74	100.00

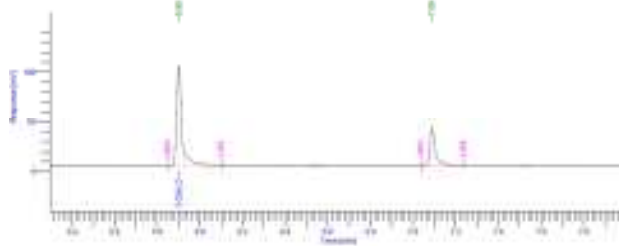
EK 5.7. K1-37-42 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



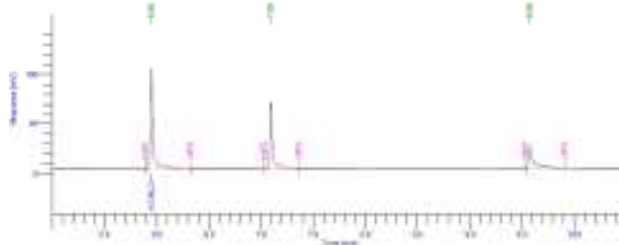
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.072	4-chlorobenzaldehyde	89203.75	31344.36	20.08
7.062		89268.82	48876.73	25.91
9.003		198107.97	85988.07	54.01
		364599.55	177209.16	100.00



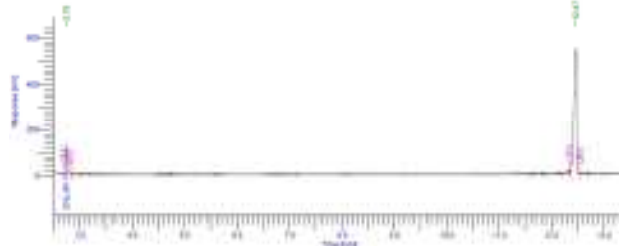
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.707	2-chloroacetophenone	317959.90	195511.54	24.38
12.428		995156.97	572885.26	75.62
		1304155.88	588377.80	100.00



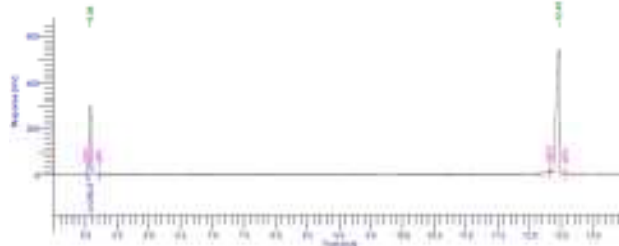
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.901	3-chloroacetophenone	175921.79	101142.65	71.82
7.088		69037.39	37726.09	28.18
		244959.18	138868.74	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.949	4-chloroacetophenone	103085.94	100531.45	48.42
7.083		117430.46	87142.30	31.06
9.576		77573.24	22706.89	20.52
		379089.64	190380.63	100.00

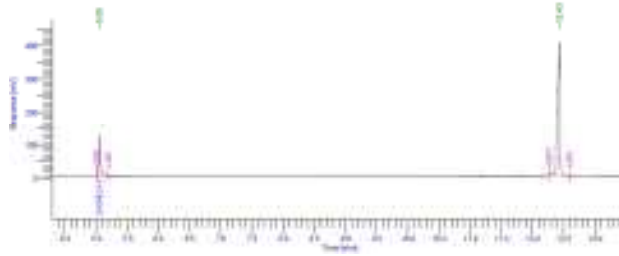


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.751	chlorobenzene	198031.29	120175.34	9.38
12.469		1912378.54	542472.02	90.62
		2110409.83	662647.36	100.00

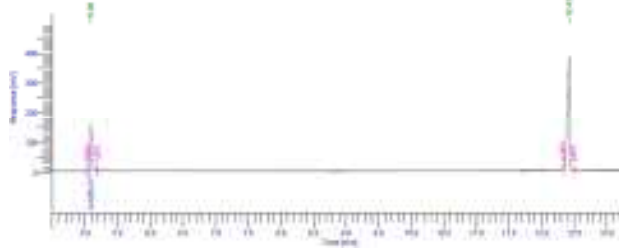


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.077	2-chlorobenzaldehyde	578850.98	301548.25	23.88
12.461		1849246.77	534316.52	76.14
		2417747.75	835862.76	100.00

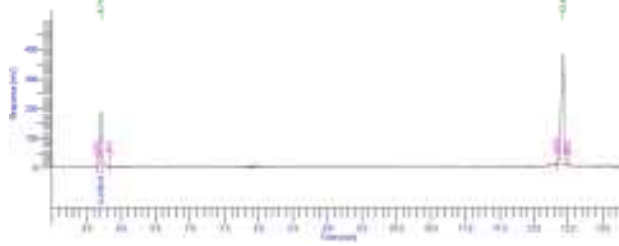
EK 5.8. K1-43-48 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



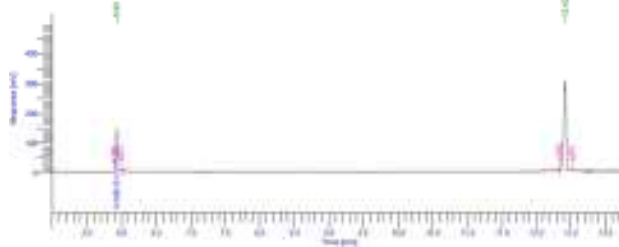
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.052	3-chlorobenzaldehyde	223377.03	122833.00	18.13
12.435		1161556.49	401207.00	81.87
		1384933.52	524040.00	100.00



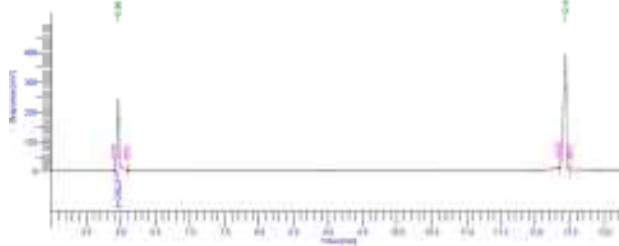
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.084	4-chlorobenzaldehyde	261564.00	152708.34	20.61
12.438		1007776.33	378653.27	79.39
		1269340.33	531269.51	100.00



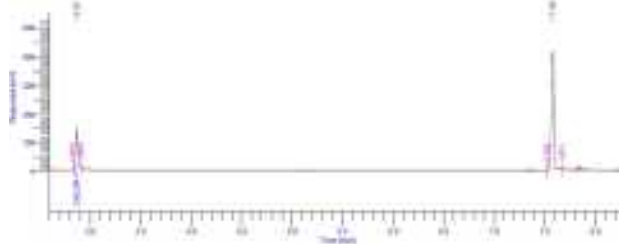
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.707	2-chloroacetophenone	317099.90	185511.54	24.38
12.428		966195.97	372095.26	75.62
		1283295.87	557606.80	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.927	3-chloroacetophenone	217866.36	140056.07	24.08
12.421		887347.48	300951.51	75.92
		1105213.84	441007.58	100.00

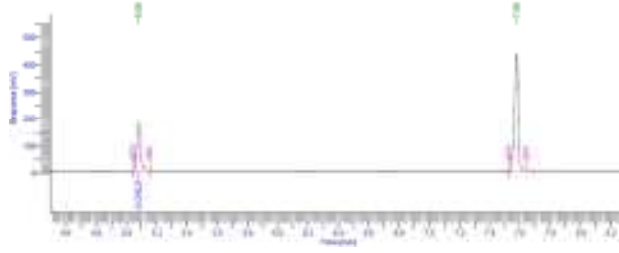


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.960	4-chloroacetophenone	441942.31	240562.77	29.52
12.436		1035024.81	385274.95	70.48
		1476967.12	625837.73	100.00

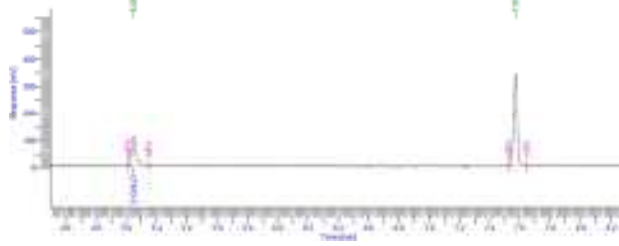


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.865	chlorobenzene	217561.25	142940.74	23.54
7.582		706801.08	414756.20	76.46
		924362.33	557696.95	100.00

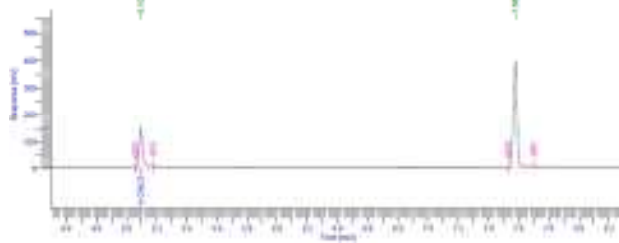
EK 5.9. K1-49-54 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.081	2-chlorobenzaldehyde	294860.68	176171.83	26.23
7.579		746173.11	433982.05	71.77
		1041833.71	610153.88	100.00



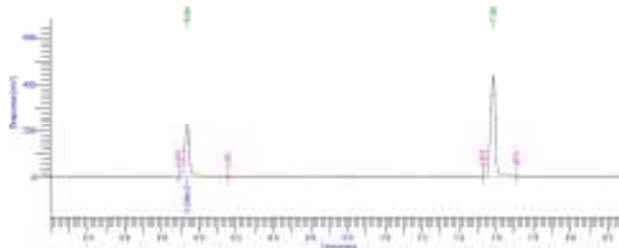
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.049	3-chlorobenzaldehyde	197782.83	109883.58	26.26
7.571		555196.16	340973.72	73.74
		752978.99	450857.30	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.060	4-chlorobenzaldehyde	237998.18	146705.80	26.41
7.581		683143.08	362375.37	73.59
		921141.26	539081.18	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.717	2-chloroacetophenone	538833.87	296880.78	35.85
7.580		866790.14	508280.05	64.15
		1405624.02	805160.83	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.608	3-chloroacetophenone	377915.00	218370.80	32.90
7.584		770546.35	434727.48	67.10
		1148461.35	653098.33	100.00



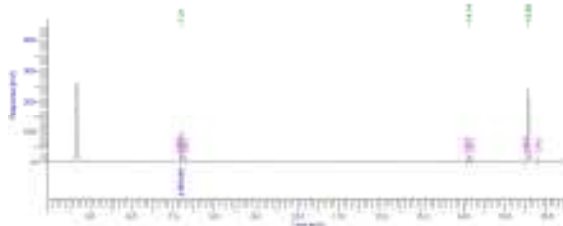
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.662	4-chloroacetophenone	189063.55	117148.19	32.40
7.573		389033.58	245802.71	67.60
		578097.13	362950.89	100.00

EK 6. K2 Katalizörü Varlığında Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

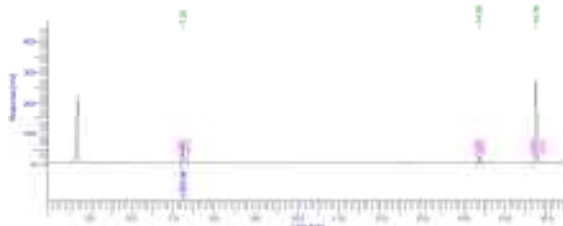
EK 6.1. K2-01-06 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



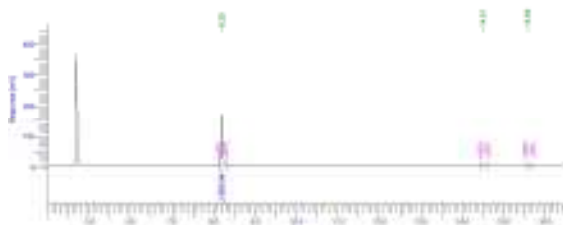
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.656	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.857	1-bromo-3-chlorobenzene	295995.32	145492.00	57.12
13.367		10605.04	7087.11	3.01
14.947		206557.57	123738.35	39.87
		518129.84	276817.51	100.00



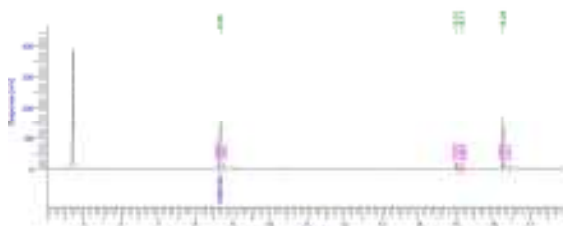
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.688	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.209	3-bromobenzaldehyde	199883.54	91719.52	30.18
14.140		28877.26	14160.35	4.03
15.581		433178.51	238548.05	65.74
		608919.32	344427.92	100.00



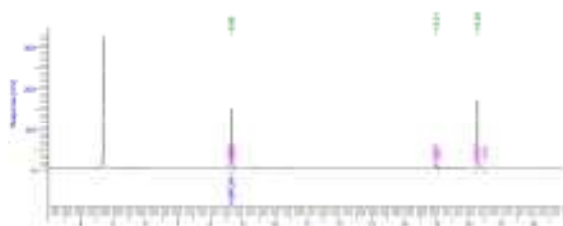
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.688	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.255	4-bromobenzaldehyde	129626.18	60444.00	19.01
14.364		38222.31	20384.61	5.75
15.763		513135.69	270787.74	75.24
		681984.35	351548.56	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.688	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.204	2-bromoacetophenone	391946.69	185233.37	83.78
14.505		18344.42	5710.50	3.67
15.587		10751.50	4490.88	2.57
		418042.92	175434.75	100.00

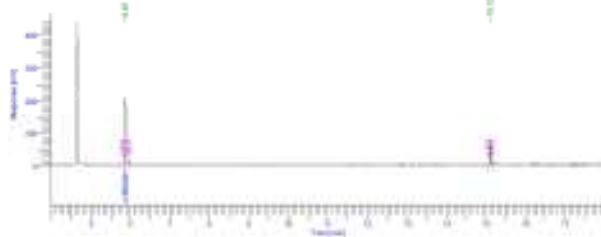


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.688	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.659	3-bromoacetophenone	346302.87	167113.48	53.10
15.011		22472.09	12528.18	3.45
15.175		5167.11	2269.20	0.60
16.279		276170.38	187835.07	42.86
		652132.43	328544.99	100.00

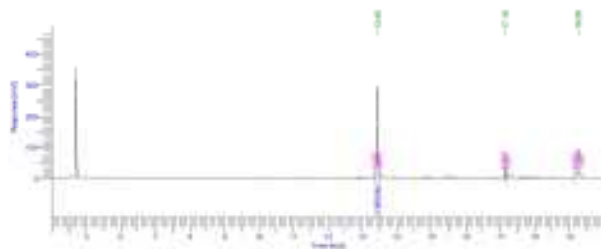


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.657	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.659	4-bromoacetophenone	335063.53	146888.15	52.30
15.011		23588.87	12972.67	3.68
16.279		281060.47	167737.96	44.02
		640714.87	326498.78	100.00

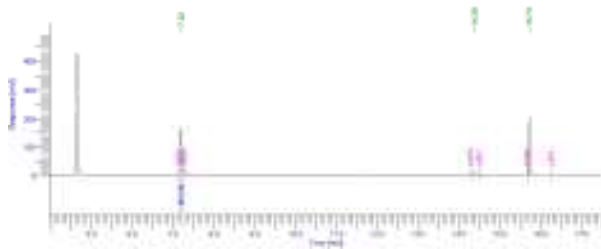
EK 6.2. K2-07-12 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



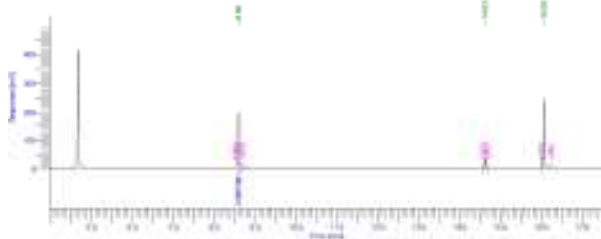
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.871	4-bromotoluene	435914.74	207188.45	81.80
15.116		96301.07	63287.63	18.40
		534215.81	270486.08	100.00



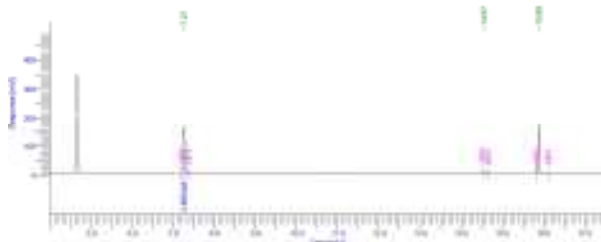
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
13.450	2-bromo-5-methoxynaphthalene	726775.19	291060.98	67.94
17.157		87458.86	35655.32	6.31
19.256		375483.82	89416.33	35.75
		1000000.80	417206.64	100.00



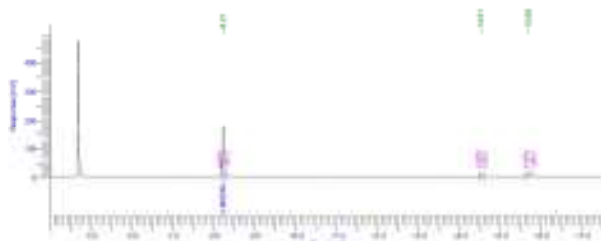
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.216	4-bromo-3-methoxybenzene	938149.48	154144.31	46.36
14.392		16542.50	4844.94	2.01
15.729		373945.27	233296.95	51.60
		1300000.26	362086.10	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.003	3-bromobenzaldehyde	500242.89	164142.76	51.11
14.827		53135.85	30334.97	5.43
16.061		425417.56	244226.75	43.46
		678796.30	488704.48	100.00

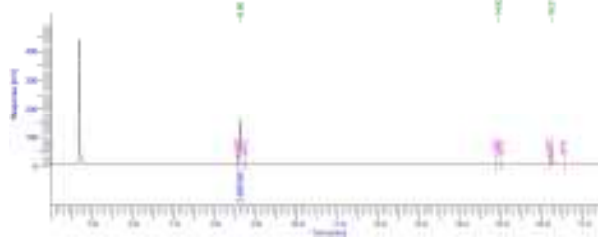


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
14.567	4-bromobenzaldehyde	367061.86	180946.78	83.77
15.861		17276.99	6532.84	2.53
		299265.11	171572.27	43.66
		662651.97	326051.89	100.00

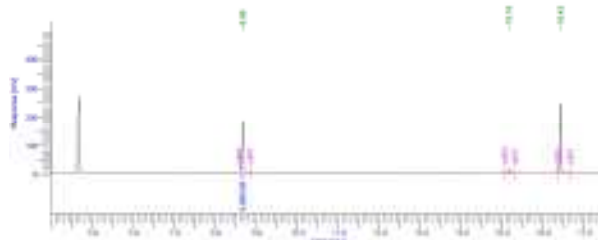


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.888	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.273	2-bromoacetophenone	424865.75	174117.12	90.88
14.512		54563.46	5481.70	3.19
15.660		28772.37	12593.19	6.14
		488401.58	192172.01	100.00

EK 6.3. K2-13-18 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



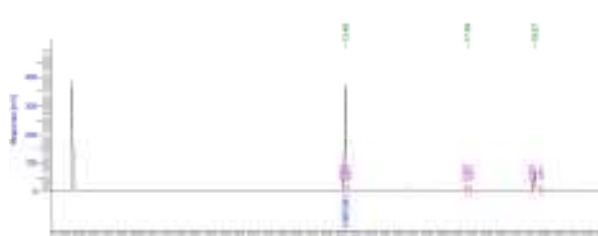
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.688	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.604	4-bromoacetophenone	371134.78	155854.87	75.22
14.920		8346.28	2152.89	1.59
16.253		115924.47	82266.82	23.48
		485427.55	220274.58	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.688	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.603	4-bromoacetophenone	488664.26	181186.53	45.92
15.184		32502.49	13148.22	0.79
16.428		516416.80	241662.64	59.78
		1016673.55	436007.40	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.688	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.264	4-bromostyrene	841970.93	385787.57	81.50
13.091		6976.00	3039.35	0.76
14.643		71270.17	38503.84	7.74
		920228.10	407330.78	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.688	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
13.480	2-bromo-4-methoxynaphthalene	1352481.86	389412.77	88.18
17.360		30619.89	12687.83	2.32
18.569		226794.51	89728.40	17.50
		1512675.15	449168.88	100.00

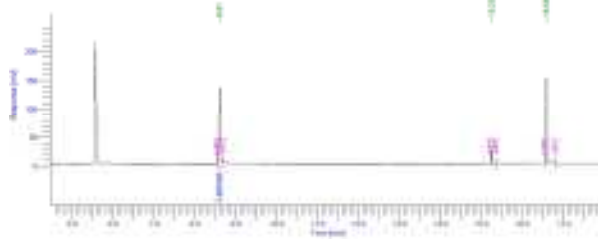


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.009	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.003	1-bromo-3-chlorobenzene	109805.63	93018.91	55.73
14.115		29987.67	15833.23	4.59
16.513		345218.39	292611.59	81.68
		599714.89	308561.86	100.00

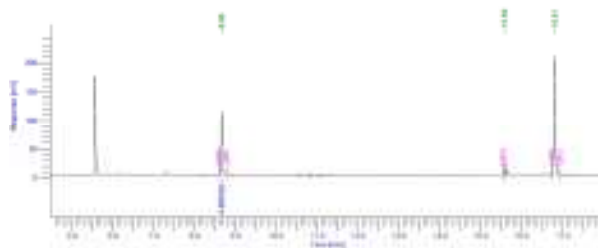


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.008	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.216	2-bromoacetophenone	324803.08	136128.03	80.21
14.519		5418.85	2017.54	1.34
16.823		3229.41	2012.67	0.80
18.057		71465.63	41711.68	17.85
		404800.96	164168.88	100.00

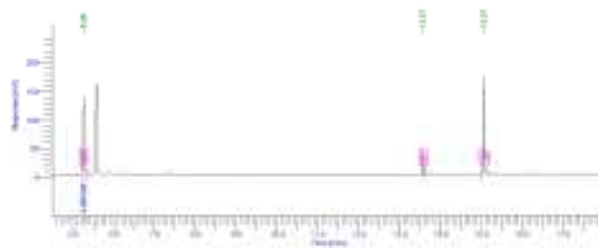
EK 6.4. K2-19-24 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



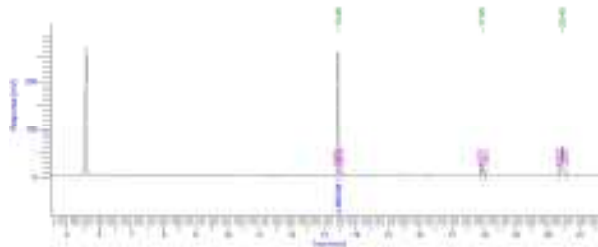
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.568	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.800	3-bromoacetophenone	298126.33	151978.28	47.85
15.251		38553.58	22076.89	6.22
16.583		289572.25	148210.71	46.13
		627734.16	302265.88	100.00



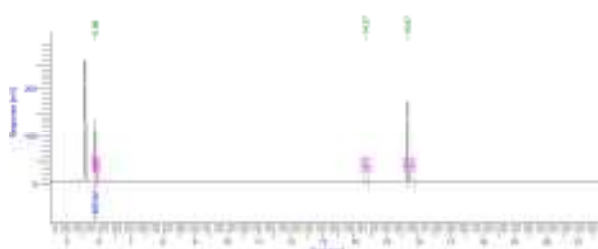
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.568	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.884	4-bromoacetophenone	244214.34	110963.66	33.22
15.589		32661.79	21789.65	4.44
16.812		458292.10	206616.44	62.34
		735168.23	359352.67	100.00



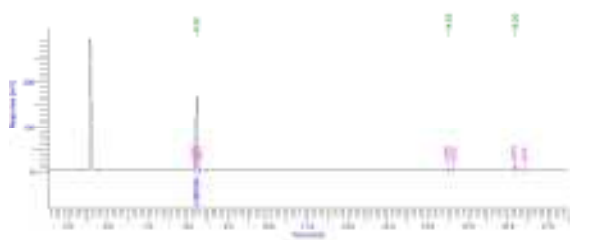
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.257	4-bromotoluene	252840.17	135452.05	43.84
5.568	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.571		49589.38	29374.93	8.60
15.068		274308.98	171737.42	47.56
		576748.54	338564.40	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.505	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.480	2-bromo-5-methoxyphenol	187913.12	254281.88	67.01
17.947		78x74.59	32382.67	8.66
20.455		219896.07	50571.23	34.04
		375584.28	346223.88	100.00

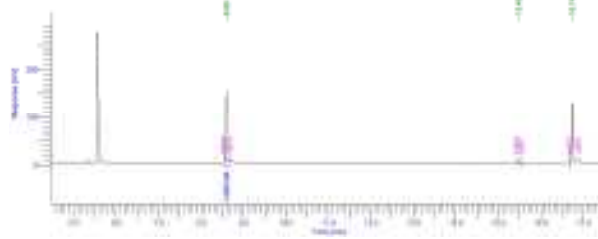


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.588	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
5.888	1-bromo-3-chlorobenzene	257097.94	151462.96	47.28
14.385		6603.46	2434.00	1.20
18.887		280160.81	167729.60	81.52
		543761.62	301636.87	100.00

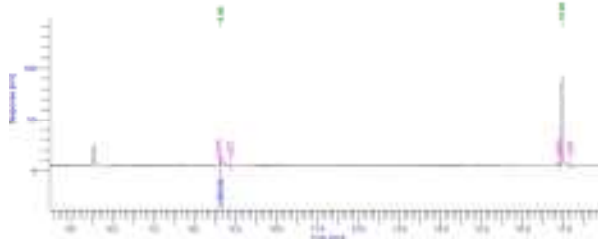


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.588	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.217	2-bromoacetophenone	382594.38	183723.37	83.16
14.533		7132.98	2050.95	1.74
16.196		20960.34	7434.65	5.10
		410687.70	173329.15	100.00

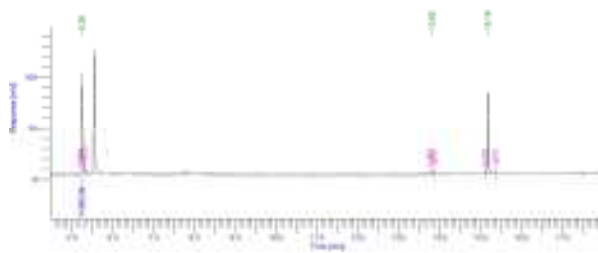
EK 6.5. K2-25-30 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



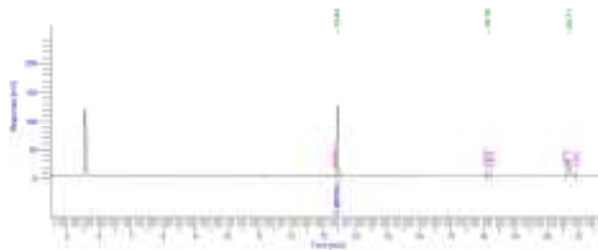
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.588	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.801	3-bromocyclohexene	347474.08	150877.29	58.51
15.485		9116.47	3849.86	1.55
16.741		232210.45	123327.42	39.44
		588801.00	279054.17	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.588	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.801	4-bromocyclohexene	33016.38	8843.50	15.87
16.957		177889.97	89501.30	84.15
		210886.25	95444.80	100.00



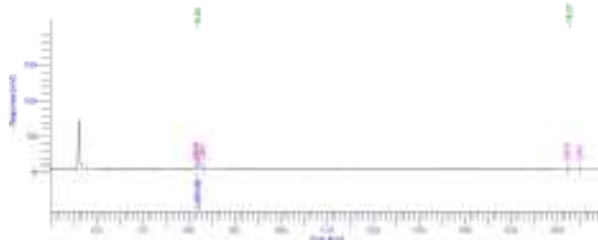
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.257	4-bromostyrene	181025.86	97302.80	58.31
5.588	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.817		4752.93	2323.29	1.33
15.188		124097.14	79835.19	40.16
		310475.93	179552.38	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.588	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.444	2-bromo-6-methoxynaphthalene	218357.88	121087.12	85.53
16.156		10214.44	3815.30	3.10
30.797		102101.40	26882.32	81.27
		329673.68	101584.72	100.00

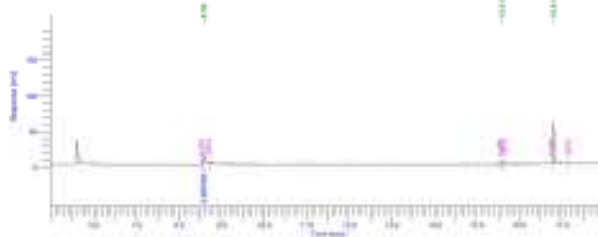


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
5.877	1-bromo-3-chlorobenzene	98668.07	51075.34	30.04
14.853		6547.78	2561.76	2.03
16.720		218816.38	135528.78	87.93
		322031.23	186868.95	100.00

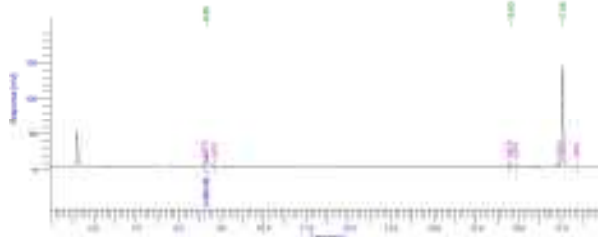


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.201	2-bromocyclohexene	85611.73	37579.75	83.20
16.275		10248.08	1340.82	8.80
		91858.80	38820.58	100.00

EK 6.6. K2-31-36 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



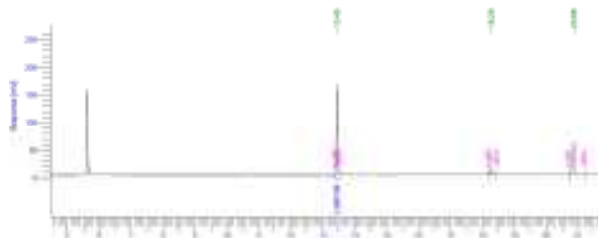
Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.592	3-bromoacetophenone	33695.85	12093.34	21.05
15.825		3580.23	1529.80	2.22
16.936		122676.82	58606.84	76.75
		160103.00	73569.98	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.549	4-bromoacetophenone	55479.37	20095.36	14.15
15.825		9208.07	4270.88	2.35
17.045		327372.19	142254.06	85.50
		392569.63	166010.12	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.263	4-bromotoluene	82163.68	37082.05	65.34
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.821		2624.73	1031.23	2.25
15.224		40750.40	20011.38	32.41
		125738.82	58124.64	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.612	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
10.289	2-(4-bromo-5-methoxyphenyl)ethanol	102397.87	164547.85	93.87
16.259		25479.20	10757.31	4.85
20.877		352498.25	58770.85	41.38
		807895.32	234376.01	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.885	1-bromo-3-chlorobenzene	118279.86	54691.10	64.48
6.655	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
15.332		7522.85	4801.29	4.17
18.841		6810.77	12748.49	16.31
25.997		37144.57	10585.47	25.57
		185556.98	91833.35	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.655	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.220	2-bromoacetophenone	368535.29	180604.55	91.20
14.512		10672.47	4139.35	2.84
15.840		6983.17	4885.85	2.14
18.538		16232.06	5525.86	4.02
		404101.00	175210.81	100.00

EK 6.7. K2-37-42 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



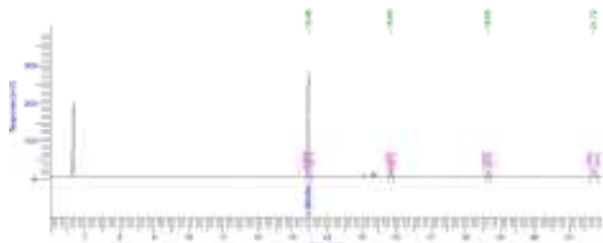
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.655	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.655	3-bromoacetophenone	201676.07	84608.10	85.11
15.711		10287.26	5516.34	3.32
15.836		31483.33	9263.12	10.16
17.093		86292.75	26292.09	21.40
		309739.40	148067.55	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.655	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.652	4-bromoacetophenone	185773.22	75131.00	89.00
15.317		22935.12	13713.96	6.72
16.046		15416.82	9063.92	4.52
17.355		136659.42	62745.00	80.15
		341079.57	182655.48	100.00



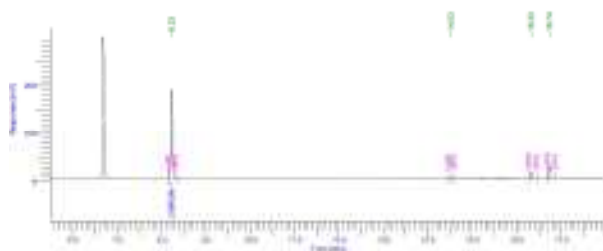
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.261	4-bromotoluene	375584.54	193658.89	74.07
6.655	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.175		14813.84	8448.95	2.88
15.573		55907.85	35768.71	11.03
15.857		60889.81	40582.37	12.03
		507096.03	278466.82	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.655	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.464	3-bromo-5-nitrophenylketone	863222.61	277127.85	90.89
15.693		36430.30	26328.36	5.42
16.647		25547.01	16517.01	4.45
21.717		81766.77	20397.45	9.54
		858966.58	341769.59	100.00

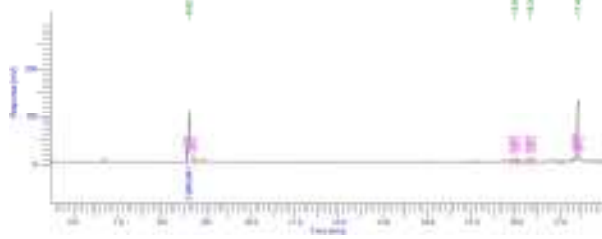


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.880	1-bromo-3-chlorobenzene	193935.76	93742.38	40.35
6.655	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
16.200		210991.93	132622.38	43.88
16.323		75814.90	47195.26	15.77
		480942.59	273558.32	100.00

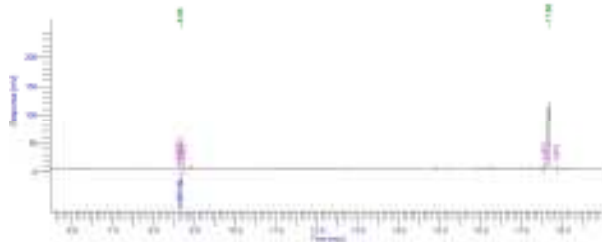


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.655	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
6.295	2-bromoacetophenone	468430.51	187091.61	85.17
14.527		9928.11	4321.26	1.80
16.333		24794.38	14390.85	4.51
16.743		48848.10	23481.80	6.52
		550008.08	229275.52	100.00

EK 6.8. K2-43-48 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



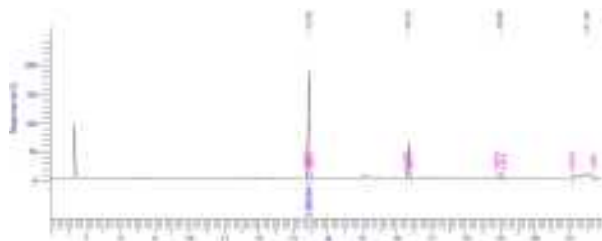
Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
8.555	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.617	3-bromoacetophenone	235259.68	107441.37	41.58
15.985		9667.20	5084.86	1.72
16.356		9545.88	5243.07	1.72
17.403		309611.94	127822.85	54.58
		561778.60	245402.84	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
8.555	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.660	4-bromoacetophenone	113648.87	54775.53	27.37
17.661		302101.14	156616.71	72.63
		415948.01	171362.24	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
5.271	4-bromobenzene	324021.30	165803.34	49.73
8.655	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
15.756		177500.19	117016.35	27.25
16.328		140085.18	95006.32	23.02
		651586.75	378426.01	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
6.950	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.405	2-bromo-6-methoxyphenylketone	389031.18	186983.22	63.58
16.331		83270.05	30185.84	15.38
16.909		21050.12	7538.83	3.60
21.488		188806.73	1063.02	17.44
		608657.05	234418.87	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
6.887	1-bromo-3-chlorobenzene	167263.54	93266.78	41.93
6.748	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
15.388		40348.88	5786.20	2.25
16.272		88906.27	55676.77	10.91
16.951		160415.94	103337.77	36.92
		448935.33	258891.51	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u]	Area [%]
6.760	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.223	2-bromoacetophenone	325144.84	144802.52	73.28
16.544		20346.28	12106.05	4.45
16.615		30508.90	14558.90	6.87
17.545		71373.01	5545.51	15.61
		457371.04	176903.03	100.00

EK 6.9. K2-49-54 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



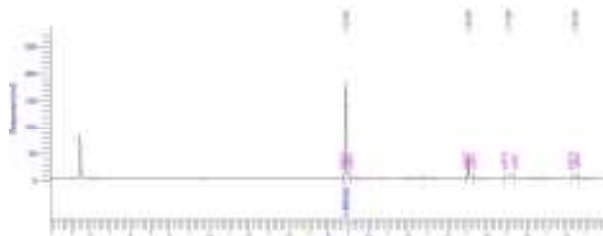
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.740	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.819	3-bromoacetophenone	303505.66	150075.73	40.23
15.276		20207.77	12583.24	2.66
16.565		213644.56	126831.62	27.90
17.509		223603.78	96325.76	29.21
		706541.70	368588.36	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.740	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.858	4-bromoacetophenone	141048.33	8858.39	29.20
16.547		53188.53	48444.01	17.22
17.767		258878.00	103372.82	53.58
		453111.86	220375.21	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.264	4-bromotoluene	269715.88	140576.66	50.12
6.140	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.573		10651.83	11400.61	3.85
15.819		165745.98	113085.89	31.38
16.552		79899.10	49044.88	14.87
		538112.76	314108.05	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.140	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.431	2-bromo-2-methoxyacetophenone	382493.39	181485.37	77.93
16.543		67772.83	49384.23	14.48
17.557		24188.76	4727.16	3.34
18.227		14955.17	9035.02	3.11
		488845.22	231932.69	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.887	1-bromo-3-chlorobenzene	105975.21	50910.30	17.36
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.808		50237.00	7828.21	8.24
14.405		60111.58	26751.81	11.34
16.757		394209.62	225713.54	63.04
		608534.22	311033.65	100.00

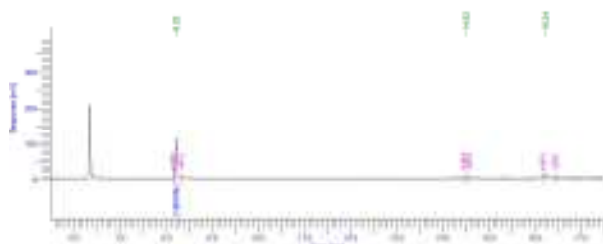


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.227	3-bromobenzaldehyde	33822.36	11248.25	4.18
14.786		52772.82	34120.11	6.66
15.080		14398.61	6824.39	1.79
16.321		703575.54	317771.50	83.47
		804368.33	360784.25	100.00

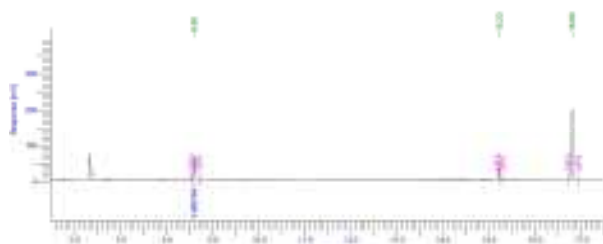
EK 6.10. K2-55-60 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



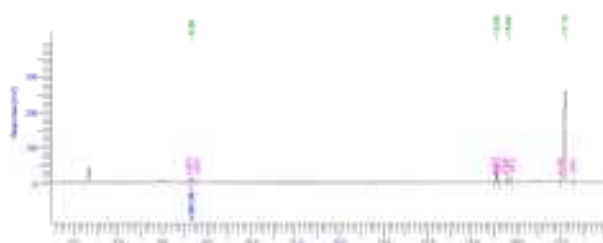
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.984	4-bromobenzaldehyde	24437.18	6218.41	2.93
15.011		47066.07	30175.20	5.84
15.327		36489.39	23035.35	4.37
16.516		728979.60	263189.76	87.07
		834871.25	352615.71	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.220	2-bromocetophenone	243560.25	110370.77	88.10
14.520		7561.85	3200.79	2.56
16.239		25510.69	12845.40	6.34
		278452.50	126411.86	100.00



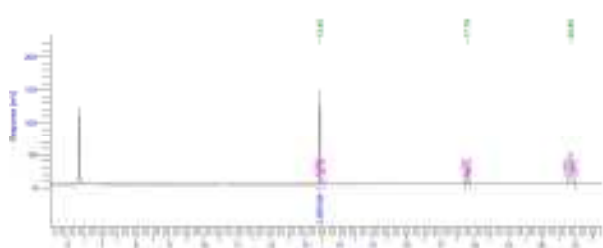
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.601	3-bromocetophenone	124668.43	58037.32	21.20
15.229		47935.70	21266.65	8.13
16.804		416691.58	196038.23	70.67
		589615.75	287343.20	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.659	4-bromocetophenone	37735.68	14118.05	4.82
15.559		54825.35	36891.37	6.58
16.821		29489.44	16012.60	3.24
17.100		698801.21	257084.30	85.46
		817851.69	324088.32	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.271	4-bromobenzonitrile	149437.63	79491.04	28.54
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.592		51691.21	30704.90	8.91
14.825		16692.33	6530.38	3.19
15.333		105582.68	107047.83	58.36
		523604.04	313635.02	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.332	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.447	2-bromo-5-methoxyphenylacetylene	276388.32	144403.31	52.41
17.789		58652.21	27895.49	11.31
22.632		181358.66	46843.07	38.28
		527591.15	326793.88	100.00

EK 6.11. K2-61-66 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



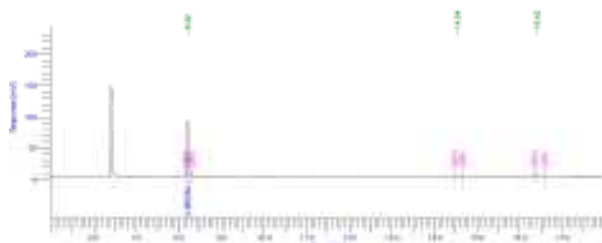
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.862	1-bromo-3-chlorobenzene	114893.15	56289.10	30.59
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.825		8253.60	4830.37	2.59
16.888		201290.42	106986.51	67.00
		378843.17	217905.98	100.00



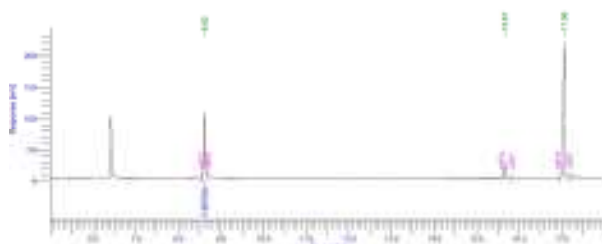
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.224	3-bromobenzaldehyde	47381.22	15852.37	12.53
15.253		10338.27	4095.95	4.22
16.500		214585.51	158895.76	83.15
		378333.00	180215.02	100.00



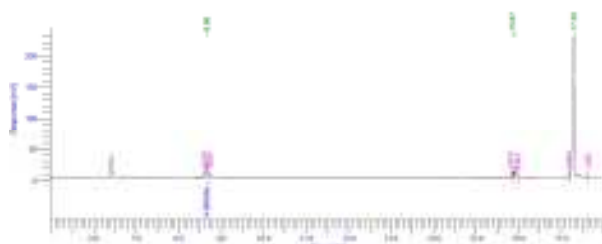
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.290	4-bromobenzaldehyde	10543.16	3724.56	3.14
15.397		42885.14	20033.78	8.15
16.880		486895.52	210538.97	86.70
		526121.61	240287.31	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.216	2-bromoacetophenone	193838.34	89378.64	94.02
14.541		2803.24	832.00	1.29
16.419		9732.81	3105.39	4.72
		206174.39	93314.03	100.00

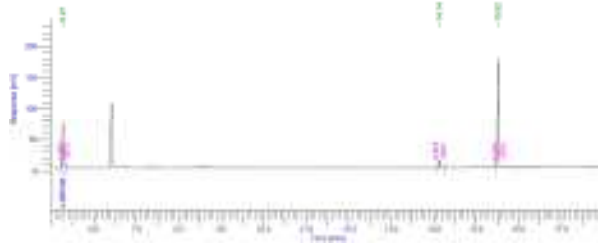


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.617	3-bromoacetophenone	233689.08	105112.58	28.08
16.671		42781.12	20268.34	5.14
17.057		555539.15	210500.40	86.78
		831009.35	341911.31	100.00

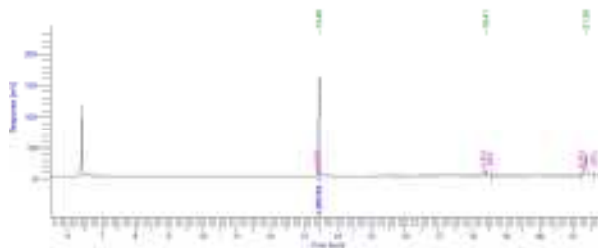


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.857	4-bromoacetophenone	48638.08	21130.40	5.74
15.865		11587.83	8516.32	1.36
16.821		28344.31	15886.25	3.06
17.202		785283.55	236720.45	89.81
		852113.55	281973.42	100.00

EK 6.12. K2-67-72 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.275	4-bromotoluene	143505.35	71885.49	32.47
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.138		23698.18	12237.82	5.98
15.519		275003.73	178839.54	62.18
		442298.27	360782.85	100.00



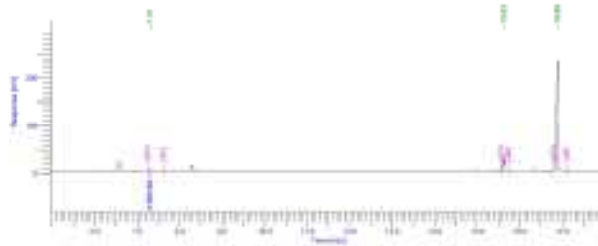
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.411	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
19.456	2-bromo-5-methoxyaniline	381644.88	188158.17	81.42
18.887		26721.90	4756.43	5.58
21.370		152093.23	39541.15	33.00
		460864.08	231457.38	100.00



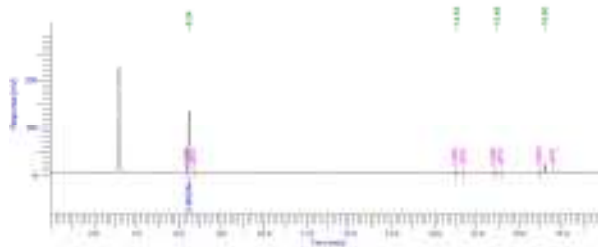
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.895	1-bromo-3-chlorobenzene	129175.67	47184.28	32.38
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.858		14468.28	5637.08	3.85
16.099		252833.43	103444.34	65.77
		386475.38	233275.79	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.231	3-bromobenzaldehyde	51384.13	18724.35	6.34
15.493		80607.88	18801.10	7.53
16.987		698152.02	283287.01	86.13
		810534.84	289822.48	100.00

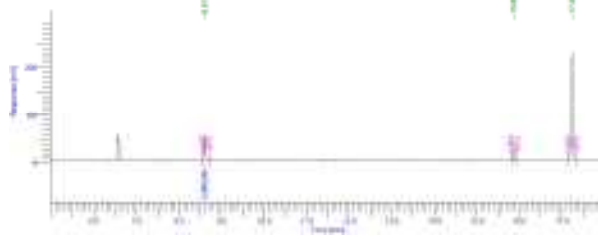


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.309	4-bromobenzaldehyde	14702.52	3089.31	2.19
15.832		75050.48	32403.54	11.11
16.887		585440.36	228408.86	89.70
		675253.37	264878.31	100.00

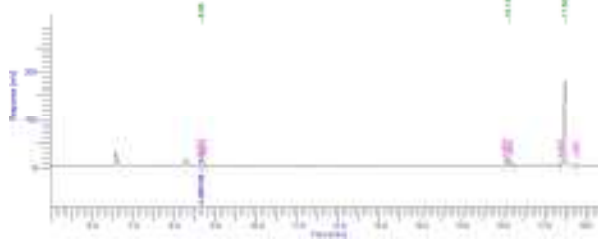


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.236	2-bromocyclohexanone	300834.34	130487.37	84.27
14.531		9888.33	3995.31	2.71
15.461		6500.65	2154.39	1.82
16.880		36628.64	17932.76	11.19
		356737.96	154948.82	100.00

EK 6.13. K2-73-78 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



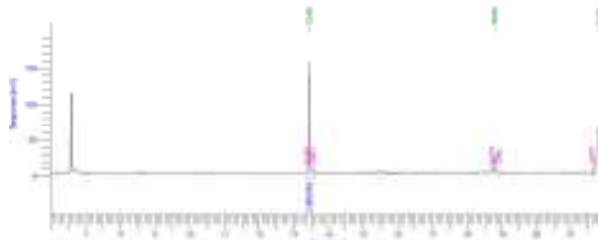
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.807	3-bromoisobutylbenzene	112502.68	52576.82	13.67
15.873		52563.46	25987.44	6.40
17.248		896539.68	226258.04	79.93
		821409.80	304382.28	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.801	4-bromoisobutylbenzene	46973.85	23337.29	8.90
16.129		43178.75	14407.44	7.70
17.604		464542.57	177103.50	89.45
		556693.17	214848.23	100.00



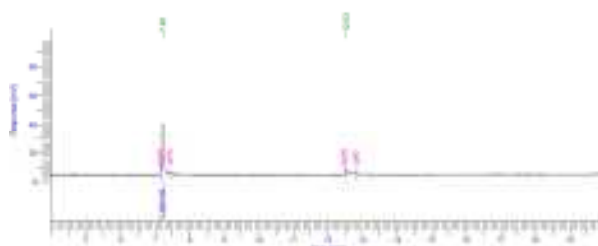
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.291	4-bromotoluene	169970.44	84882.23	44.02
8.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.380		22640.31	11987.56	6.05
15.832		105052.91	125604.16	49.93
		379263.66	222893.95	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
8.579	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.453	2-bromo-4-methoxyphenylbenzene	355182.49	18889.24	42.91
18.984		56429.40	34155.32	9.92
21.612		336804.15	63366.44	46.97
		888216.21	136117.00	100.00

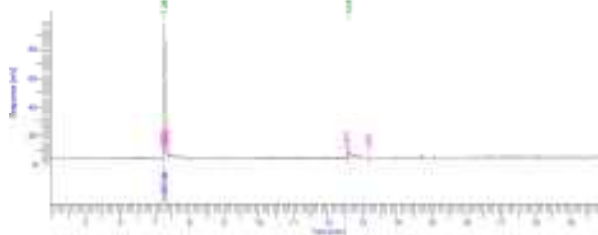


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.437	methacrylate	0.00	0.00	0.00
5.892	1-bromo-3-chlorobenzene	119001.56	53298.02	100.00
		119001.56	53298.02	100.00

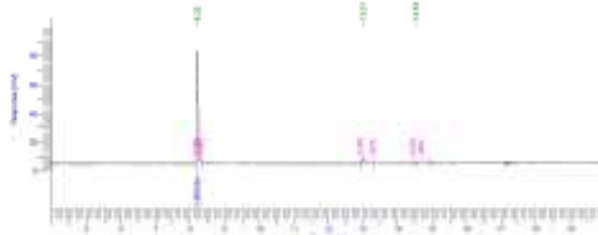


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.437	methacrylate	0.00	0.00	0.00
7.223	3-bromobenzaldehyde	88705.95	35730.34	80.22
12.533		21884.05	3660.78	19.78
		110590.00	38391.12	100.00

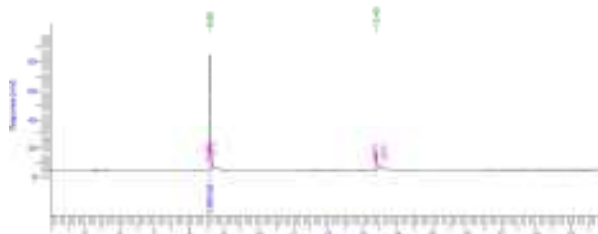
EK 6.14. K2-79-84 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



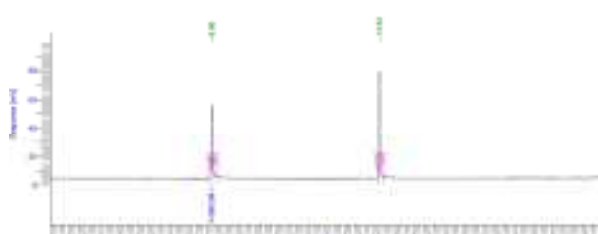
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.281	4-bromobenzaldehyde	194475.32	81886.41	88.81
12.605		24515.66	5080.12	11.19
		219090.98	86866.53	100.00



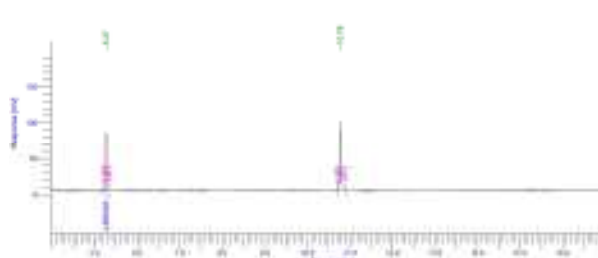
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.220	2-bromoacetophenone	162761.10	78186.03	88.05
13.015		17715.48	3588.78	9.29
14.533		5065.97	1400.06	2.66
		190502.56	83295.77	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.003	3-bromoacetophenone	162754.08	78710.99	80.27
13.404		38694.30	12408.60	19.73
		202748.38	91129.59	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.866	4-bromoacetophenone	112312.25	51128.61	45.31
13.524		136114.38	73855.66	54.79
		248426.63	124979.27	100.00

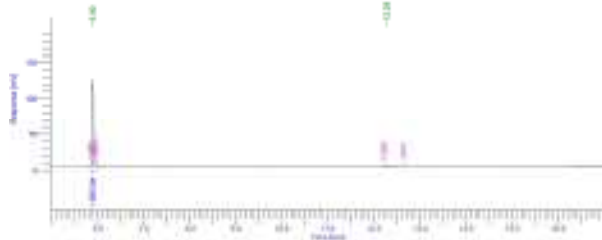


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.275	4-bromotoluene	154504.67	81673.56	44.30
10.780		194262.76	96770.45	55.70
		348767.44	178444.01	100.00

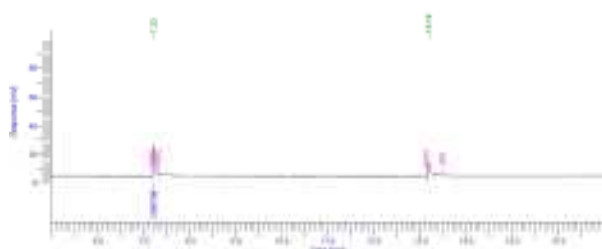


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
2.437	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.449	2-bromo-6-methylacetophenone	268827.90	150764.67	80.01
16.290		55620.10	23886.24	20.09
		761138.00	340834.21	100.00

EK 6.15. K2-85-90 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
12.283	1-bromo-3-ethylbenzene	235037.18	121421.20	96.55
		8400.58	1234.91	3.45
		243437.76	122856.12	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.191	3-bromobenzaldehyde	50799.17	20524.14	59.00
		35297.58	9141.38	41.00
		86096.74	29665.53	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.259	4-bromobenzaldehyde	43267.17	17139.30	20.10
		172099.72	50515.58	79.90
		215366.89	110054.88	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.529	2-bromoisobutylphenone	198887.28	78338.14	84.08
		31600.95	12022.41	15.92
		198487.83	90360.55	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.995	3-bromoacetophenone	159858.67	76804.31	63.85
		30786.40	9586.08	16.15
		190645.27	86375.37	100.00

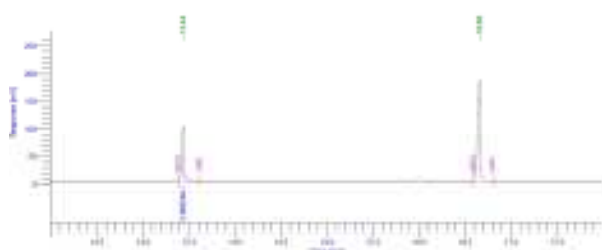


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
14.085	4-bromoacetophenone	87819.73	40814.84	38.25
		141803.98	85428.32	61.75
		229623.72	126043.16	100.00

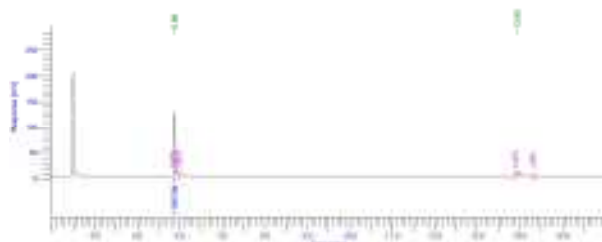
EK 6.16. K2-91-96 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



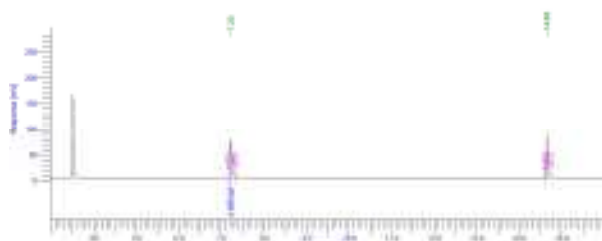
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.255	4-bromotoluene	49556.63	21287.19	47.90
11.864		53908.41	22524.15	52.10
		103465.04	43811.36	100.00



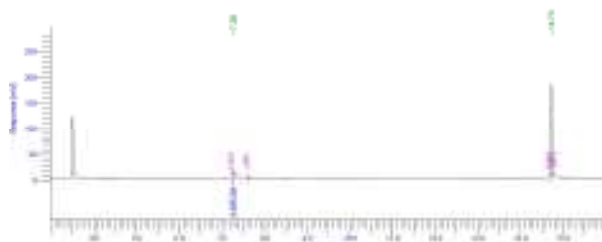
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.149	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
15.437	3-bromo-6-methoxynaphthalene	100317.30	131119.04	34.93
16.057		288196.03	183250.06	85.07
		388503.33	284369.09	100.00



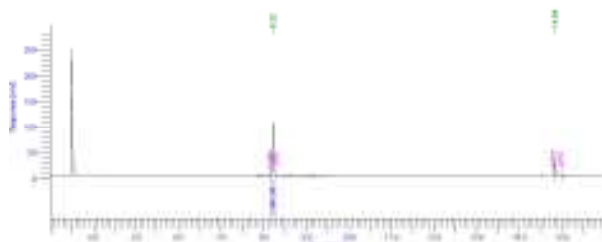
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.497	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.859	1-bromo-3-chlorobenzene	253082.00	128328.99	81.81
13.942		24986.32	8210.98	9.98
		278068.32	134440.97	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.497	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.229	3-bromobenzaldehyde	154568.87	72338.41	83.76
14.652		132970.95	82427.57	46.24
		287539.82	154765.97	100.00



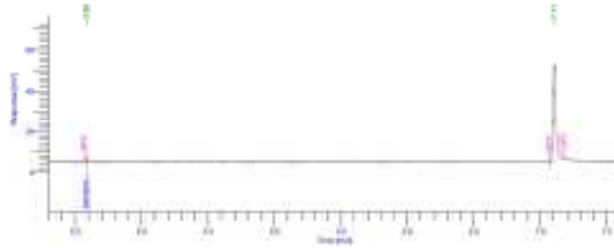
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.497	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.280	4-bromobenzaldehyde	46750.76	14223.84	12.91
14.725		326574.07	182036.83	87.09
		373324.83	196260.67	100.00



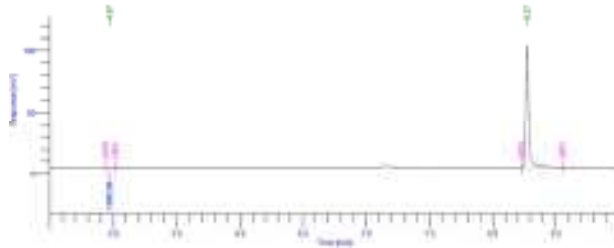
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.497	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.221	2-bromoacetophenone	226247.12	105137.08	79.44
14.836		56548.06	31508.78	20.56
		282795.18	136645.86	100.00

EK 7. K2 Katalizörü Varlığında Suzuki Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

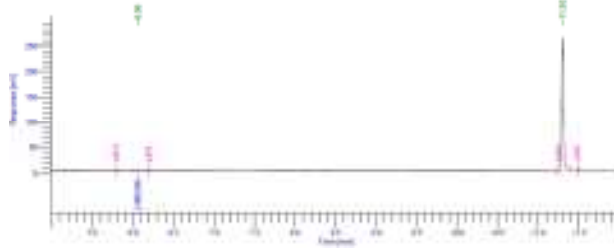
EK 7.1. K2-01-06 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



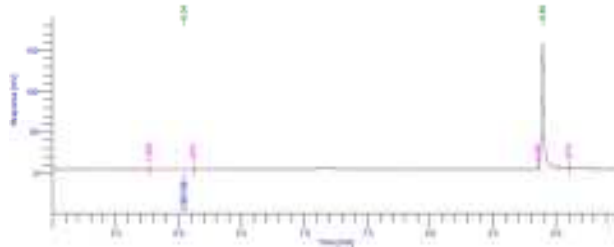
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.584	bromobenzene	567.40	719.87	0.76
7.105		74171.36	47457.56	99.24
		74738.76	48176.43	100.00



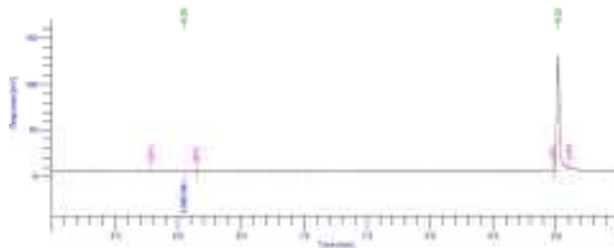
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.971	1-bromo-3-chlorobenzene	1586.53	717.60	0.95
8.272		162860.96	89303.67	99.05
		164447.49	100021.27	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.092	2-bromobenzaldehyde	423.63	118.90	0.10
11.321		415994.27	266710.70	99.90
		416417.90	266830.60	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.043	3-bromobenzaldehyde	308.38	148.90	0.12
8.895		295117.98	183895.90	99.88
		295423.94	184044.80	100.00

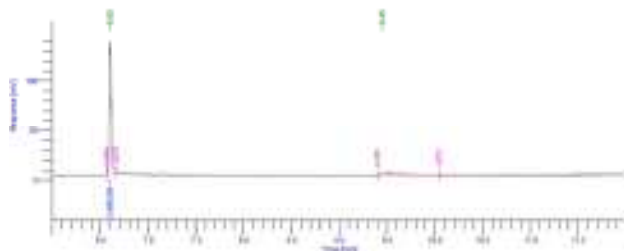


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.048	4-bromobenzaldehyde	920.95	286.68	0.48
9.018		190474.59	125062.40	99.52
		191395.55	125378.08	100.00

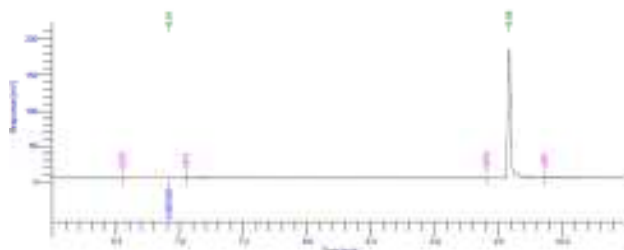


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.385	2-bromoacetophenone	204829.21	128435.57	100.00
		204829.21	128435.57	100.00

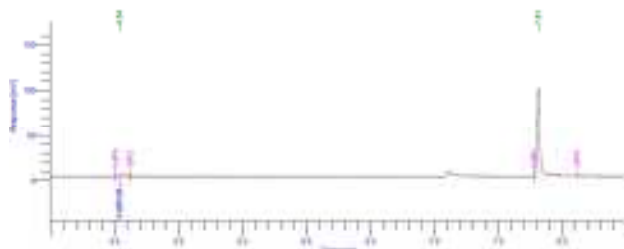
EK 7.2. K2-07-12 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.603	3-bromacetophenone	201311.08	133188.42	90.77
9.451		20469.33	2771.30	9.23
		221780.41	135909.72	100.00



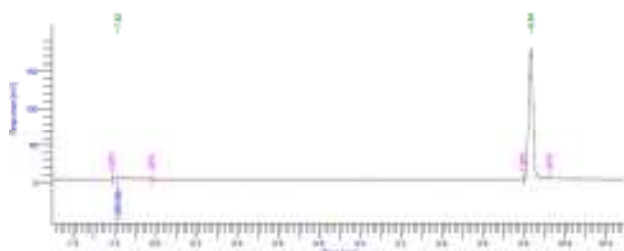
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.913	4-bromacetophenone	872.22	244.83	0.29
9.591		300418.17	190750.93	99.71
		301289.39	190995.66	100.00



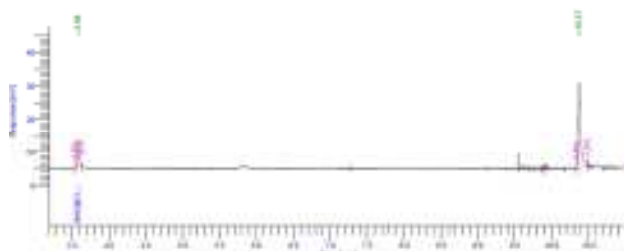
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.540	4-bromotoluene	2729.64	979.76	1.75
7.815		153670.09	87320.72	98.25
		156399.72	88300.49	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
9.307	2-bromo-6-methylnaphthalene	34863.73	12972.73	9.98
11.807		395524.28	224797.03	91.34
		400179.01	237769.76	100.00

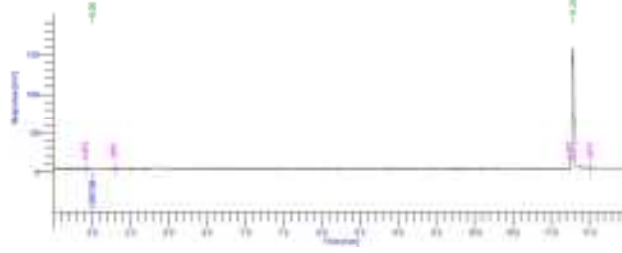


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.821	1-bromonaphthalene	10873.82	3479.27	4.04
9.839		258307.43	175900.20	95.96
		269180.25	179379.47	100.00

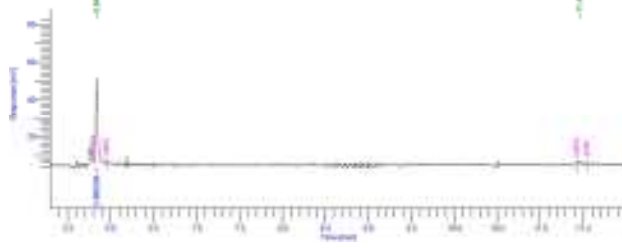


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.577	bromobenzene	14408.12	8019.27	21.89
10.389		51412.39	25555.88	78.11
		65820.51	33574.84	100.00

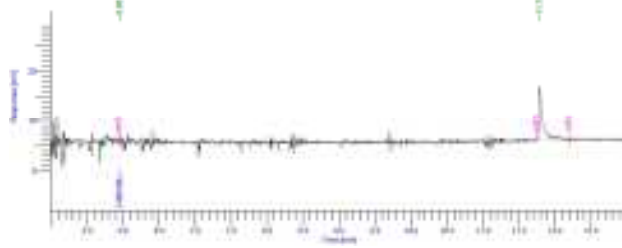
EK 7.3. K2-13-18 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



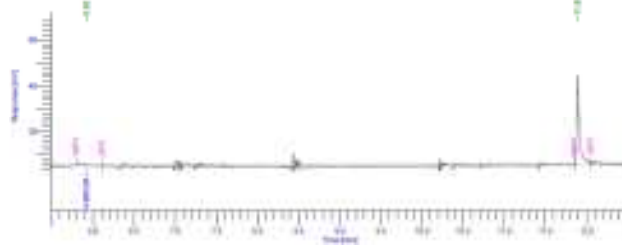
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.002	1-bromo-3-chlorobenzene	1695.48	434.73	0.67
11.288		249949.43	153975.04	99.33
		251641.89	154409.77	100.00



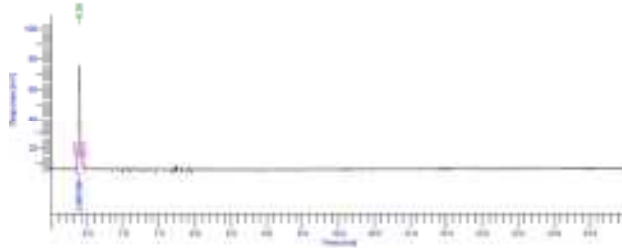
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.836	2-bromobenzaldehyde	81544.94	45398.69	62.94
11.458		8188.98	1854.28	7.00
		87734.90	47252.87	100.00



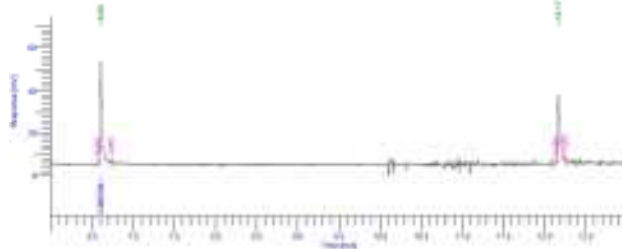
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.947	3-bromobenzaldehyde	71.00	300.34	0.18
11.788		42998.00	11025.58	99.84
		43067.00	11225.91	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.920	4-bromobenzaldehyde	3456.90	328.33	4.02
11.893		82542.29	38982.88	95.98
		95999.09	39311.33	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
6.380	2-bromoacetophenone	105708.35	69541.88	100.00
		105708.35	69541.88	100.00

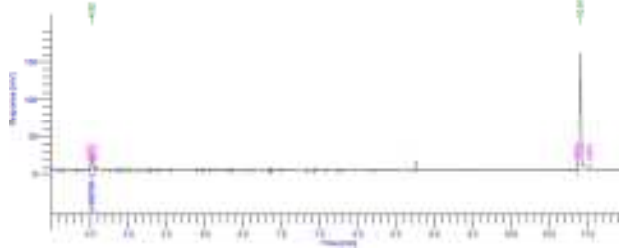


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
8.603	3-bromoacetophenone	81650.93	48038.70	57.89
12.171		59389.57	31859.29	42.11
		141040.50	79897.99	100.00

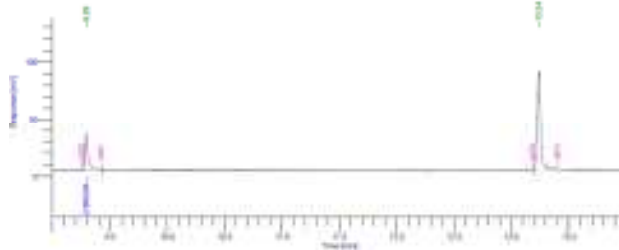
EK 7.4. K2-19-24 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



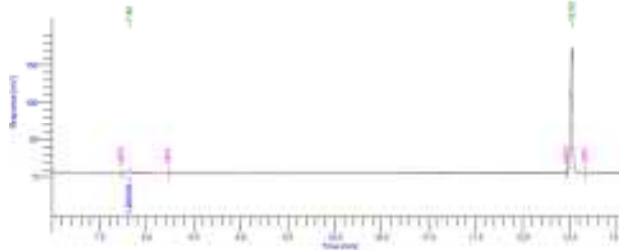
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
9.704	4-bromacetophenone	606.17	222.97	0.58
12.347		103892.85	52226.18	99.42
		104302.02	52448.16	100.00



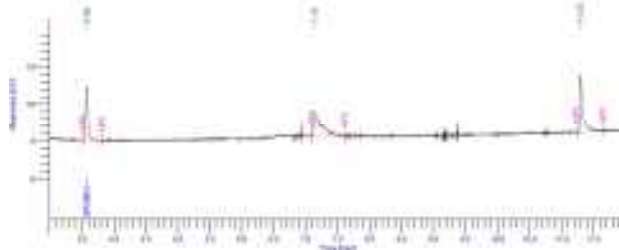
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.523	4-bromotoluene	29534.81	16690.74	11.17
10.911		234921.25	158550.39	88.83
		264456.06	173241.13	100.00



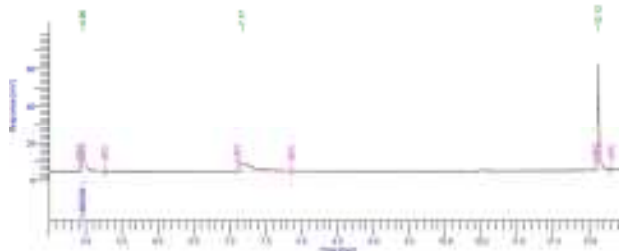
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
8.282	2-bromo-5-methylnaphthalene	6047.87	21195.94	25.23
12.241		177979.15	88998.44	74.77
		238026.01	117294.06	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
7.817	1-bromonaphthalene	17290.07	3527.61	5.62
12.521		290202.53	188032.26	94.38
		307492.60	171559.87	100.00

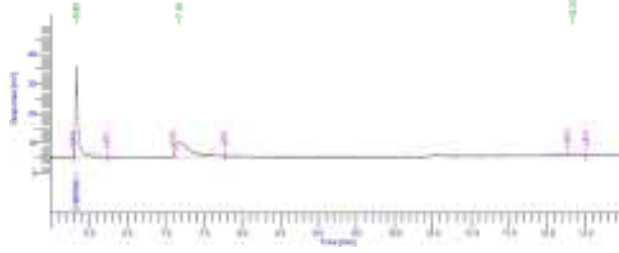


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.577	bromobenzene	20345.74	7291.95	27.45
7.151		27986.77	3283.69	37.94
11.300		25631.80	7750.17	34.61
		73764.11	18335.81	100.00

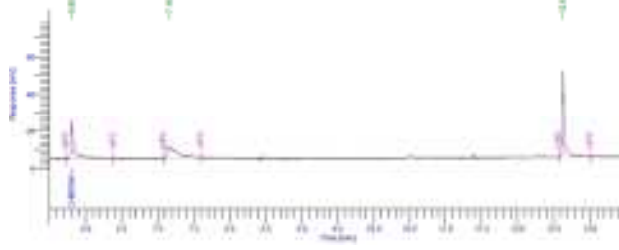


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.869	1-bromo-3-chlorobenzene	28862.50	14626.54	20.87
7.169		53444.52	4540.31	28.04
12.123		97180.35	57029.53	60.99
		180587.37	76596.38	100.00

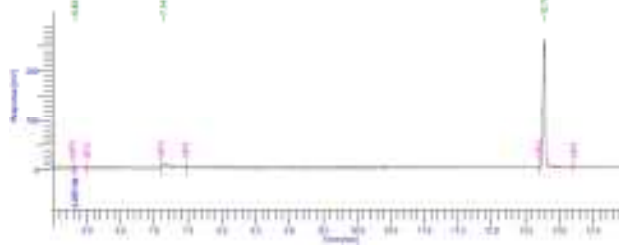
EK 7.5. K2-25-30 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



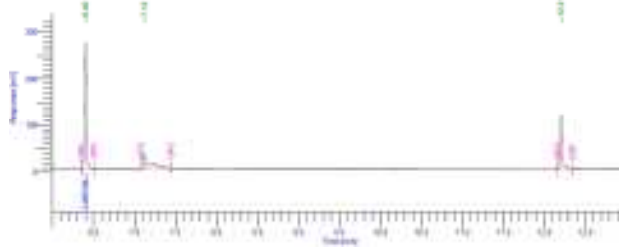
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.829	2-bromobenzaldehyde	75059.26	30088.23	53.66
7.185		61617.33	4882.25	44.04
12.355		3216.25	620.23	2.30
		139952.84	36400.75	100.00



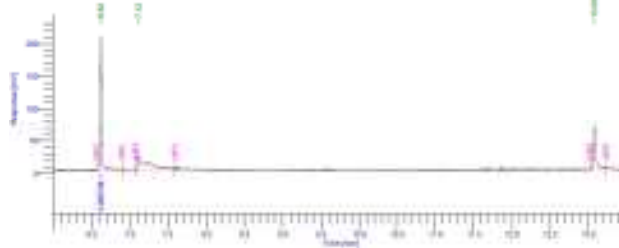
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.803	3-bromobenzaldehyde	64725.59	20276.30	29.38
7.101		64385.66	5985.46	24.69
12.631		101225.01	46395.13	45.94
		229336.16	72626.88	100.00



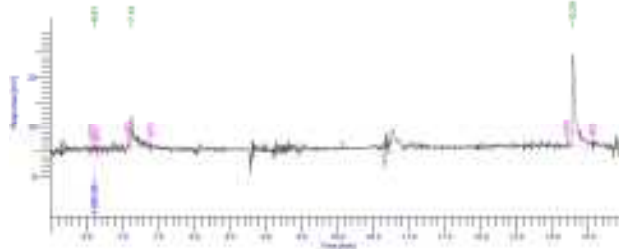
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.827	4-bromobenzaldehyde	287.38	283.11	0.04
7.137		65405.98	5880.29	7.83
12.791		809932.28	259240.39	82.32
		690625.02	264363.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.403	2-bromoacetophenone	499841.62	271671.41	58.66
7.123		162980.36	31636.51	17.82
12.209		199579.11	116775.42	23.42
		862101.09	419988.73	100.00

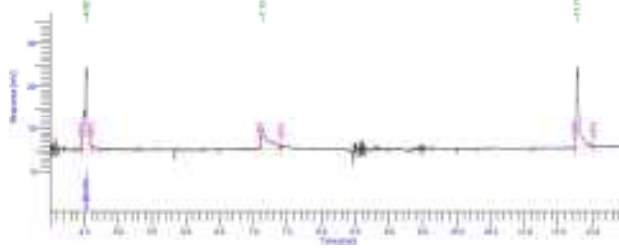


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.623	3-bromoacetophenone	358203.39	205961.54	52.24
7.116		186138.90	23373.45	27.15
13.079		141331.75	64581.92	20.61
		685674.05	293916.91	100.00

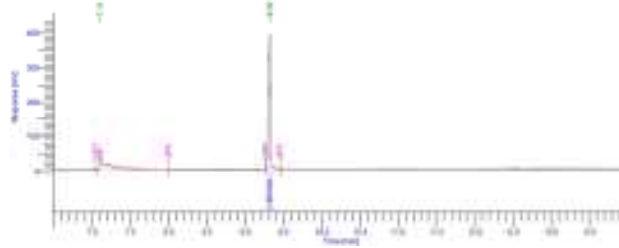


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.809	4-bromoacetophenone	2938.82	1365.65	3.03
7.127		23267.93	6493.83	24.00
13.286		70826.52	18485.97	72.97
		97063.07	28318.44	100.00

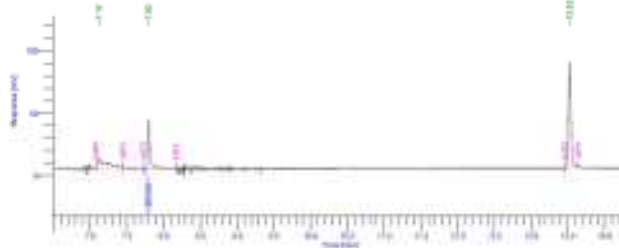
EK 7.6. K2-31-36 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



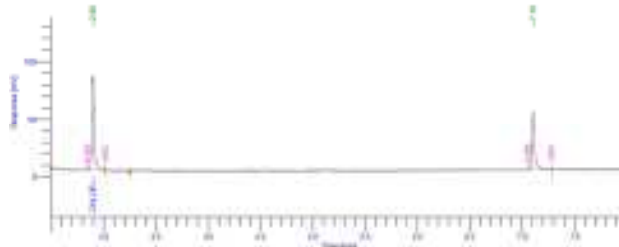
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.824	4-bromotoluene	50735.65	19345.17	37.42
7.135		30674.51	4803.23	22.62
11.776		54174.72	19200.76	39.96
		136584.88	43349.16	100.00



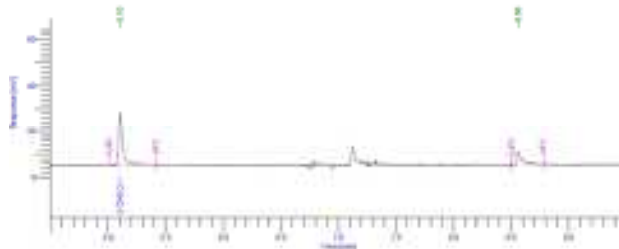
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.107		356470.79	62348.20	36.69
8.324	2-bromo-8-methoxynaphthalene	771628.83	268499.67	73.37
		1065389.42	490747.77	100.00



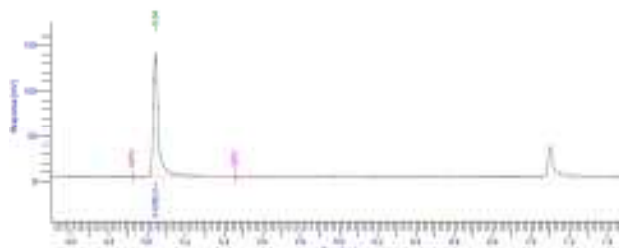
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.119		58859.07	7248.84	16.16
7.890	1-bromonaphthalene	83284.20	39454.21	25.72
11.524		181734.22	95170.39	56.12
		323926.48	131671.24	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.899	chlorobenzene	139656.48	82319.05	61.88
7.104		86034.48	51355.06	38.12
		225690.97	133674.11	100.00

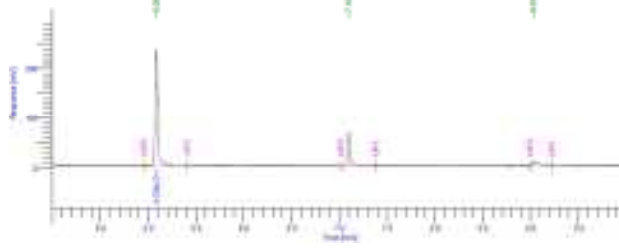


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.104	2-chlorobenzaldehyde	49889.68	22899.08	72.63
8.591		18799.91	9589.85	27.37
		68689.60	29488.93	100.00

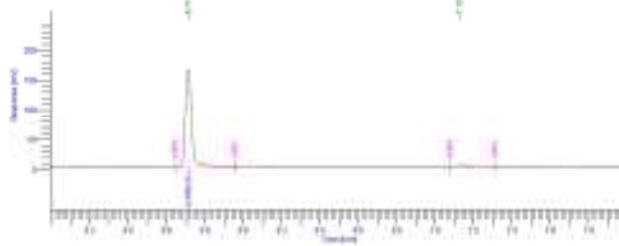


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.044	3-chlorobenzaldehyde	254347.30	135702.30	100.00
		254347.30	135702.30	100.00

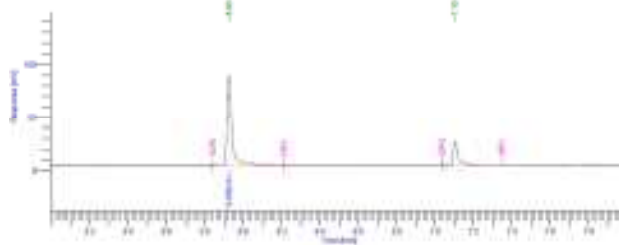
EK 7.7. K2-37-42 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



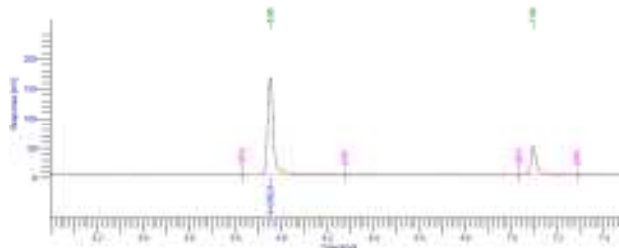
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.088	4-chlorobenzaldehyde	441225.68	233130.21	74.34
7.097		118310.82	87483.25	19.60
9.027		36009.50	5638.53	6.07
		595544.09	307251.86	100.00



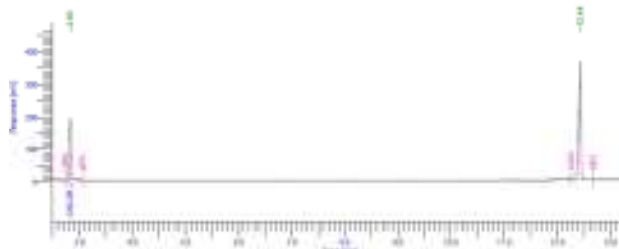
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.713	2-chloroacetophenone	363005.70	163185.55	87.76
7.128		8347.23	2283.18	2.24
		371855.93	165468.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.927	3-chloroacetophenone	147727.77	54840.41	77.79
7.104		42187.50	21979.44	22.21
		189915.27	106518.85	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.952	4-chloroacetophenone	285770.69	163375.81	77.28
7.093		84125.53	47944.53	22.74
		369896.52	211323.14	100.00

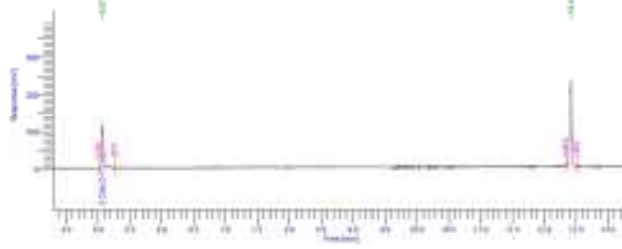


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.829	chlorobenzene	338710.33	191628.38	26.07
12.436		950628.24	382344.88	73.93
		1289338.58	563873.26	100.00

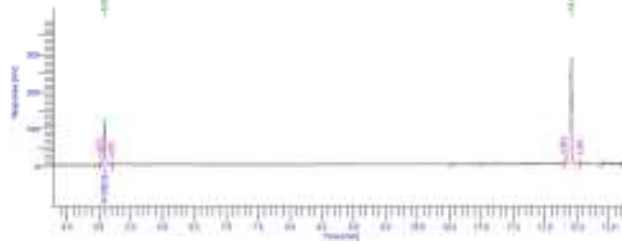


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.071	2-chlorobenzaldehyde	130694.09	100455.25	31.00
12.434		831035.82	295591.59	79.00
		962029.91	397446.84	100.00

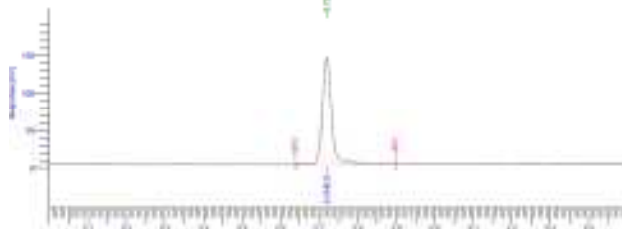
EK 7.8. K2-43-48 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



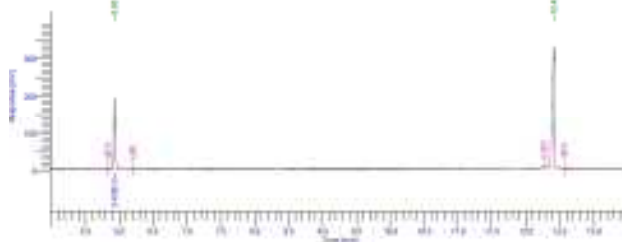
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.073	3-chlorobenzaldehyde	198203.68	117090.00	28.77
12.438		480781.28	228088.87	71.23
		680984.96	346178.87	100.00



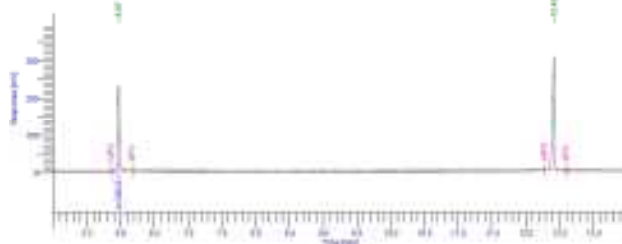
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.083	4-chlorobenzaldehyde	201184.89	118018.18	23.08
12.419		670384.18	283195.88	76.92
		871569.08	402704.01	100.00



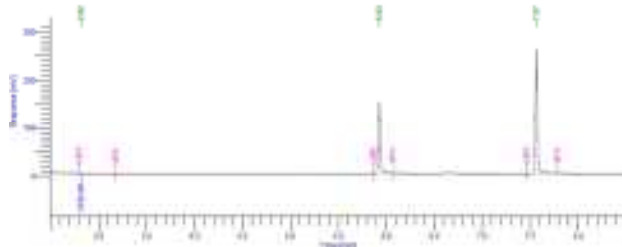
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.720	2-chloroacetophenone	236470.51	142854.34	100.00
		236470.51	142854.34	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.932	3-chloroacetophenone	328820.83	190728.02	28.76
12.410		794821.04	323191.08	71.24
		1123641.87	513919.10	100.00

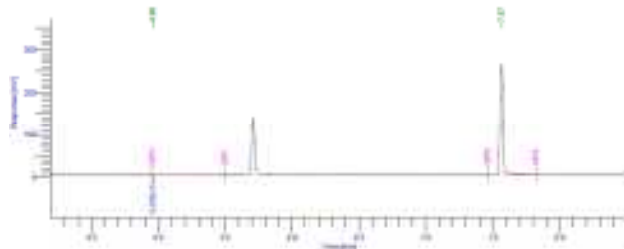


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.989	4-chloroacetophenone	387116.83	228766.49	35.17
12.420		713686.42	302288.33	64.83
		1100803.25	531054.82	100.00

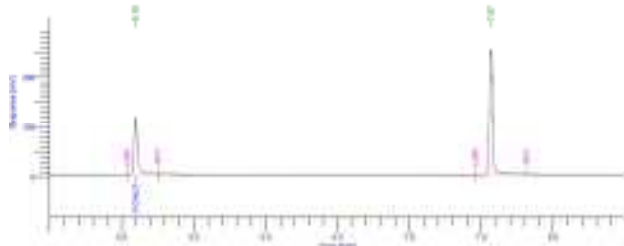


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.816	chlorobenzene	224.05	53.48	0.03
5.925		237082.70	148558.25	36.26
7.667		416621.18	258880.08	63.70
		653703.94	408271.81	100.00

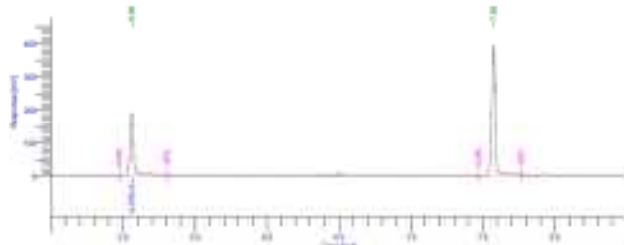
EK 7.9. K2-49-54 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



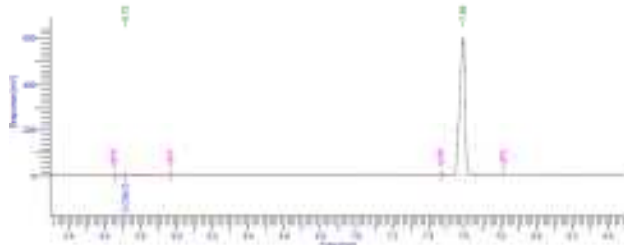
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.989	2-chlorobenzaldehyde	1237.25	77.33	0.30
7.566		417046.47	26079.33	99.70
		418283.71	260786.67	100.00



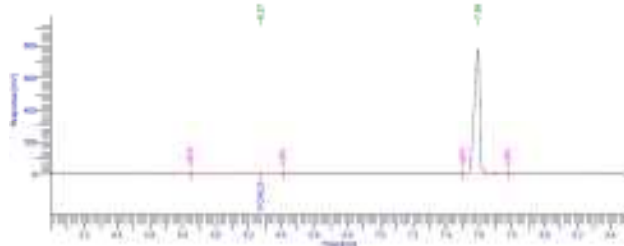
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.095	3-chlorobenzaldehyde	182696.93	115740.01	32.54
7.568		386471.08	251394.57	67.46
		5692188.01	367134.58	100.00



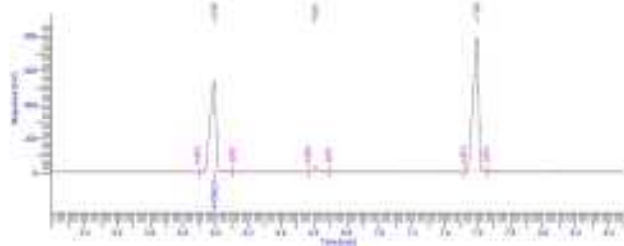
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.090	4-chlorobenzaldehyde	313676.66	189169.87	32.10
7.579		663383.44	380547.29	67.90
		977080.09	578717.15	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.716	3-chloroacetophenone	25792.01	9878.82	2.07
7.566		1221607.96	597937.45	97.93
		1247599.97	607516.27	100.00



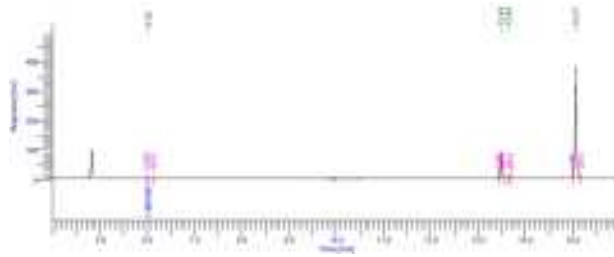
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.274	3-chloroacetophenone	1432.78	143.46	0.08
7.566		1795619.99	772242.36	99.92
		1787062.79	772386.82	100.00



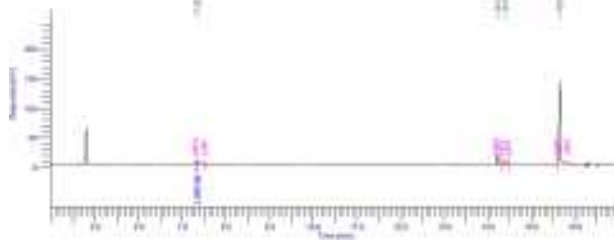
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.952	4-chloroacetophenone	1301096.81	636065.89	41.12
6.609		56042.35	30143.93	1.77
7.566		1607244.82	760242.14	67.11
		3164393.49	1345451.96	100.00

EK 8. K3 Katalizörü Varlığında Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

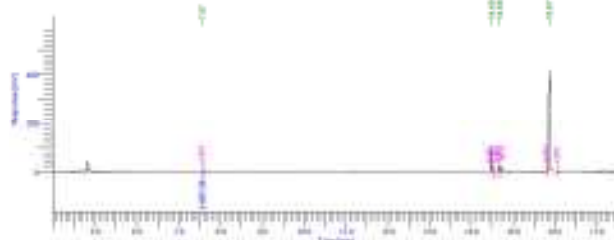
EK 8.1. K3-01-06 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



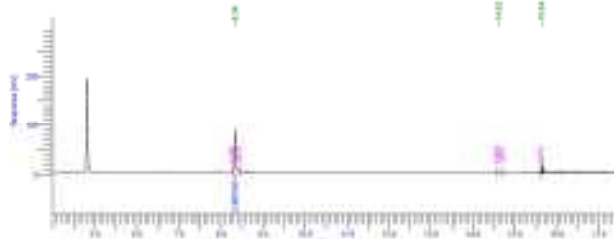
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.817	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.024	4-bromo-3-chlorobenzene	7485.96	2426.31	0.77
13.487		148548.44	89481.11	18.18
13.856		8885.30	5881.85	1.01
18.073		812485.24	379728.31	83.04
		878366.14	477288.57	100.00



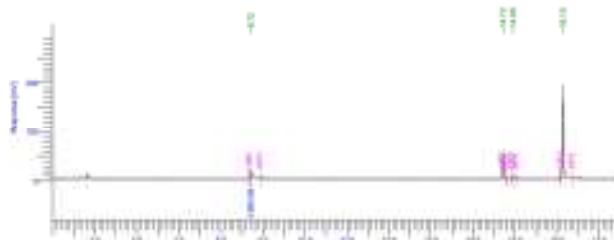
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.793	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.352	3-bromobenzaldehyde	22164.67	6982.22	7.18
14.233		30236.72	17141.86	8.88
14.409		10819.48	4888.87	3.48
18.655		248804.52	142401.12	78.70
		312345.37	170114.07	100.00



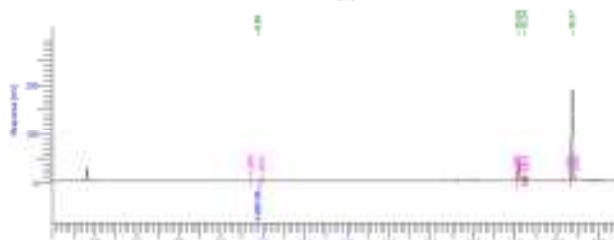
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.823	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.571	4-bromobenzaldehyde	409.85	194.88	0.03
14.487		147277.77	80488.27	12.35
14.690		42688.52	24338.99	3.68
18.873		1001829.34	412183.88	84.03
		1182302.28	529154.63	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.823	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.339	2-bromoacetophenone	188623.85	87009.68	96.92
14.820		8368.35	1861.50	2.48
15.837		23197.84	28683.28	10.82
		218389.89	115844.44	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.823	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.724	3-bromoacetophenone	47345.71	16238.71	9.90
14.724		81182.58	51705.81	18.97
14.960		8020.02	3848.42	1.58
18.149		341870.25	191402.82	71.48
		478437.55	282183.38	100.00

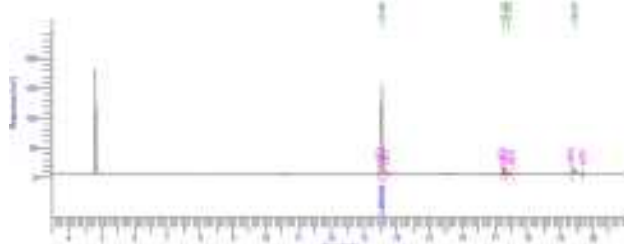


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.823	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.887	4-bromoacetophenone	2019.75	474.80	0.47
18.091		84651.85	42341.33	14.90
18.238		13237.40	7318.15	3.36
18.387		353388.18	185261.67	81.58
		433207.17	236488.75	100.00

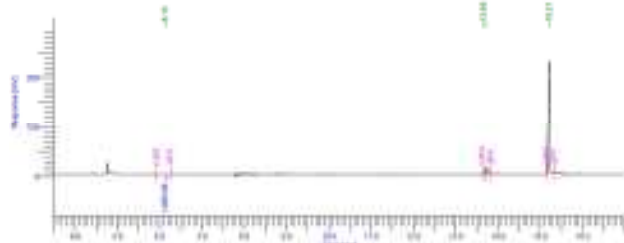
EK 8.2. K3-07-12 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



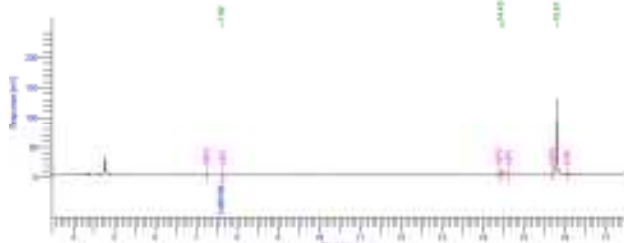
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.323	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.372	4-bromotoluene	144781.27	76017.16	30.67
12.869		81736.12	45418.36	17.31
13.100		4052.29	1523.03	0.86
14.555		241555.36	150623.47	51.16
		472125.03	273582.02	100.00



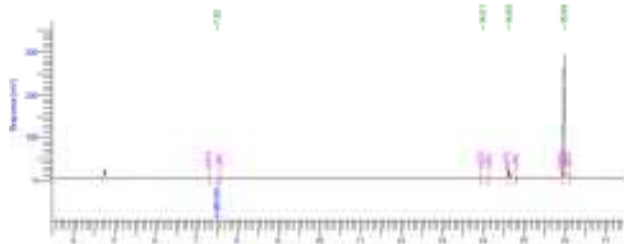
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.809	2-methylstyrene	0.00	3.06	0.00
13.506	2-bromo-6-methylnaphthalene	288622.15	149078.64	91.02
17.284		21245.70	10902.43	5.80
17.491		8120.27	3074.26	2.22
19.428		45126.66	3544.67	10.96
		368175.76	173188.30	100.00



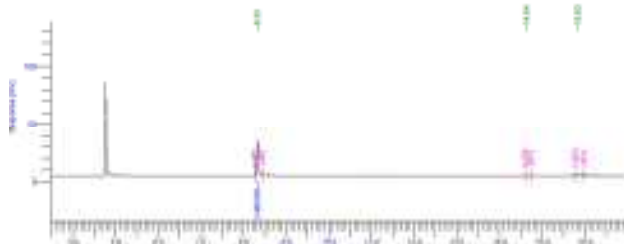
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.761	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.132	1-bromo-3-chlorobenzene	348.61	56.93	0.06
13.859		2267.37	1268.33	0.52
13.737		27023.86	14729.43	8.21
15.215		406548.85	227767.61	91.19
		435166.66	243941.50	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.761	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.616	3-bromobenzaldehyde	405.22	62.99	0.17
14.435		807.43	541.65	0.35
14.487		8159.18	3457.97	3.49
15.807		224151.86	127070.83	95.99
		233623.67	131133.44	100.00

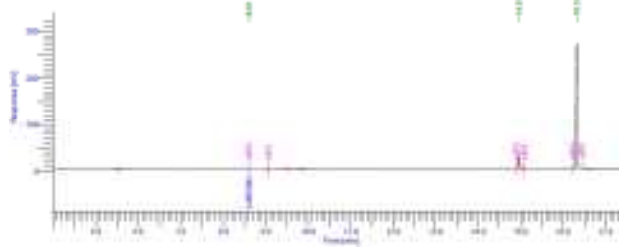


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.761	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.516	4-bromobenzaldehyde	434.63	101.17	0.07
14.006		3259.11	767.19	0.51
14.648		41663.40	19664.02	6.56
15.982		586228.45	287467.42	82.84
		633685.49	308019.80	100.00

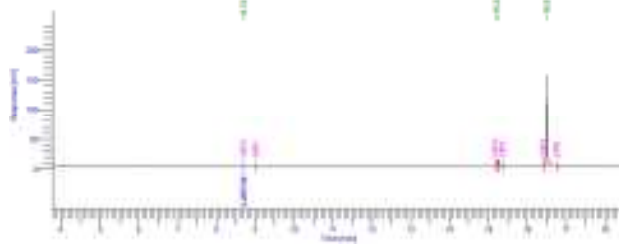


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
4.761	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.329	2-bromoacetophenone	69491.26	29382.30	91.55
14.637		2037.84	626.91	2.69
15.835		4286.48	894.70	5.56
		75818.57	30883.90	100.00

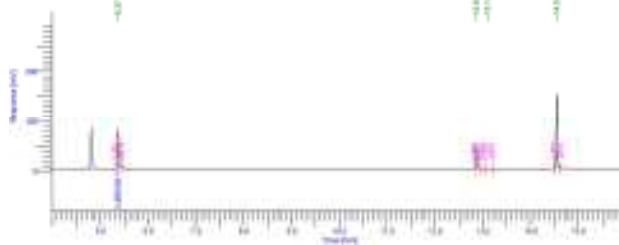
EK 8.3. K3-13-18 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



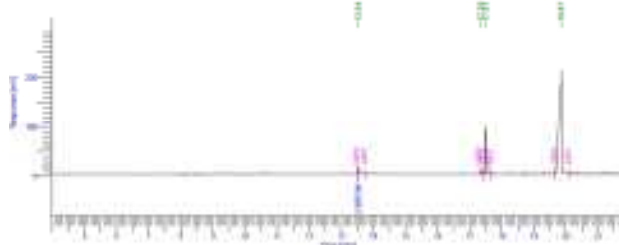
Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
4.791	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.611	3-bromoacetophenone	378.41	5.09	0.14
14.972		56105.74	28151.32	8.83
16.323		575405.60	258703.30	91.03
		635449.75	206359.74	100.00



Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
4.791	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.715	4-bromoacetophenone	544.87	171.51	0.17
15.216		1716.46	1301.59	0.54
16.261		14364.37	7905.41	4.51
16.513		301584.54	152217.75	94.78
		315210.34	161595.26	100.00



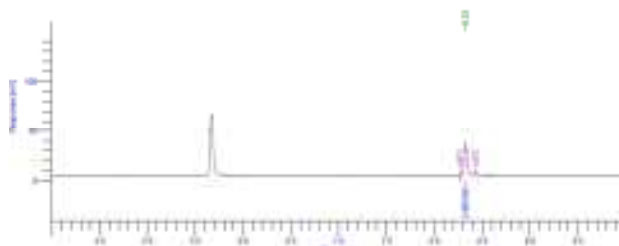
Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
4.823	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.372	4-bromotoluene	144781.27	76017.16	30.67
12.869		51736.12	45418.36	17.31
13.100		4062.29	1523.03	0.86
14.555		241555.36	150623.47	51.16
		472125.03	273682.02	100.00



Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
4.791	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
13.640	3-bromo-5-methoxynaphthalene	40625.66	14801.76	2.79
17.347		10237.39	4812.42	0.70
17.515		164273.16	94459.73	13.26
19.660		1220183.62	206799.11	83.25
		1460099.83	322682.02	100.00

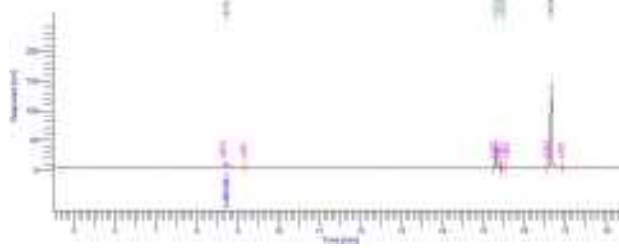


Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
5.668	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
6.216	1-bromo-3-chlorobenzene	117.55	2.74	0.02
14.204		75647.66	48328.31	12.83
14.281		3069.00	2325.92	0.88
15.821		510011.94	382704.65	86.48
		686776.25	311361.65	100.00

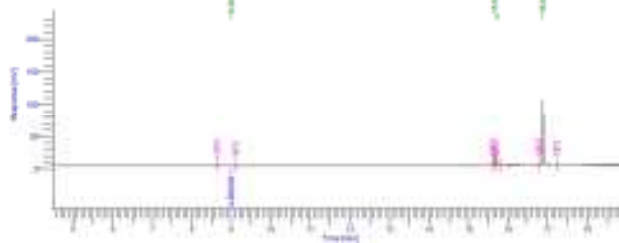


Time [min]	Component Name	Area [$\mu\text{V}^2\text{sec}$]	Height [μV]	Area [%]
5.666	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.327	2-bromoacetophenone	75380.25	32295.38	100.00
		75380.25	32295.38	100.00

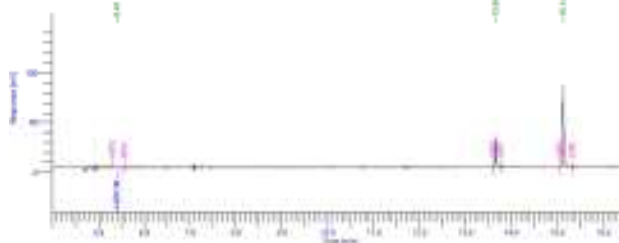
EK 8.4. K3-19-24 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



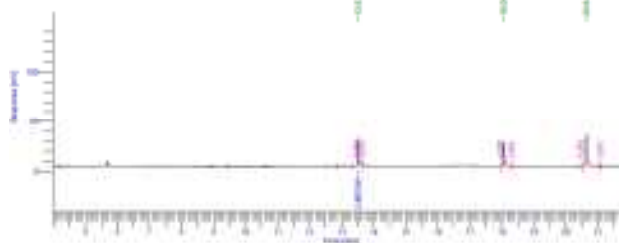
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.668	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.724	3-bromoacetophenone	29497.71	6514.67	7.87
13.320		59422.82	36556.25	15.33
15.475		4164.66	1430.76	1.11
18.899		281419.34	141637.81	75.14
		374544.27	185238.48	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.668	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
9.002	4-bromoacetophenone	759.31	184.61	0.30
15.984		32699.26	20045.67	13.02
18.741		2634.20	1347.55	1.01
19.880		215227.28	101435.38	85.67
		251220.05	123011.21	100.00



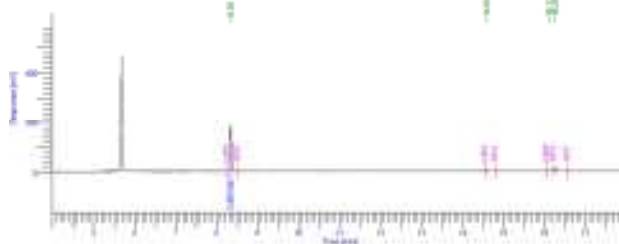
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.406	4-bromotoluene	2405.12	859.70	1.23
5.868	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.680		54267.97	31112.76	27.86
15.137		138188.12	82667.76	70.91
		194861.22	114440.21	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.668	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.525	2-bromo-5-methylstyrene	83368.94	27826.08	24.88
16.064		88072.86	23473.83	23.17
20.843		132537.14	32649.29	51.96
		254978.94	84328.88	100.00

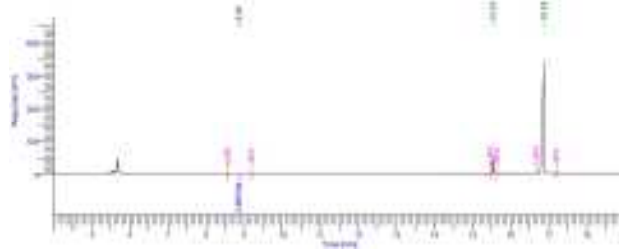


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.729	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
9.929	1-bromo-3-chlorobenzene	129.07	80.71	0.05
14.449		10300.72	3725.93	4.79
15.740		204548.77	118158.29	95.16
		214978.56	121984.93	100.00

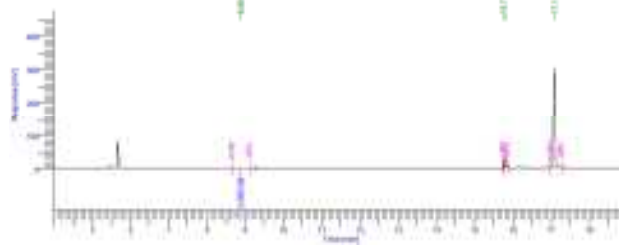


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.729	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.353	2-bromoacetophenone	466594.66	179292.40	86.74
14.000		18641.31	7354.43	3.26
16.125		3074.83	1330.67	0.59
18.277		33303.99	13243.34	6.41
		510915.03	201221.14	100.00

EK 8.5. K3-25-30 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



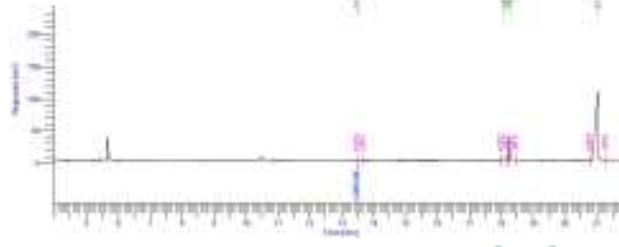
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.673	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.882	3-bromoacetophenone	424.97	155.48	0.04
16.541		77283.45	43740.05	6.43
16.881		1124833.99	358088.45	83.54
		1202542.41	381983.98	100.00



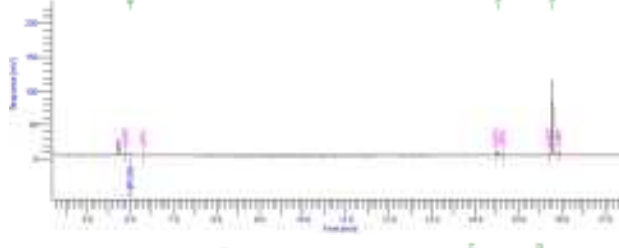
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.673	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.882	4-bromoacetophenone	1918.88	176.60	0.19
16.767		3477.36	2985.89	0.24
16.803		34411.47	23927.00	3.37
17.108		882866.89	300334.55	96.20
		1021784.74	327483.84	100.00



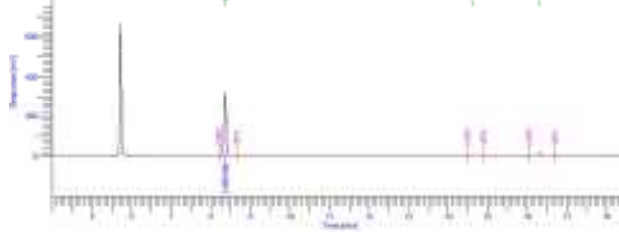
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.377	4-bromotoluene	83883.30	24740.42	5.94
5.676	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.831		3917.83	3022.00	0.36
13.888		102386.70	65533.12	9.50
15.283		906851.21	364788.49	84.19
		1077098.74	488064.03	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.672	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.477	2-bromo-5-methoxynaphthalene	96.36	25.58	0.01
18.112		8948.89	3515.48	1.13
18.276		84962.62	36772.19	11.18
21.029		888888.32	106715.82	87.75
		782261.38	146028.78	100.00

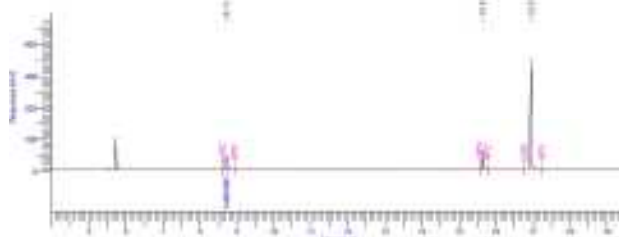


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.728	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
6.066	1-bromo-3-chlorobenzene	9929.68	1963.45	2.61
14.533		10898.71	9368.88	0.34
15.796		183839.69	111822.00	91.75
		200368.86	118852.14	100.00

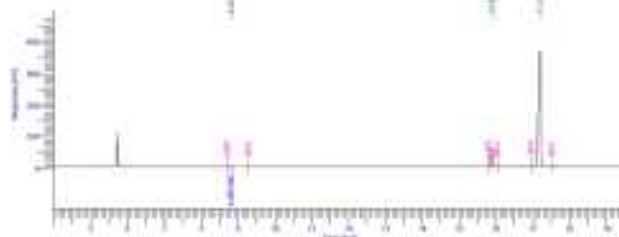


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.717	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.373	2-bromoacetophenone	1588971.38	330230.97	95.86
14.607		8498.23	2362.12	0.76
16.304		37782.52	10657.52	3.38
		116220.13	333270.60	100.00

EK 8.6. K3-31-36 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



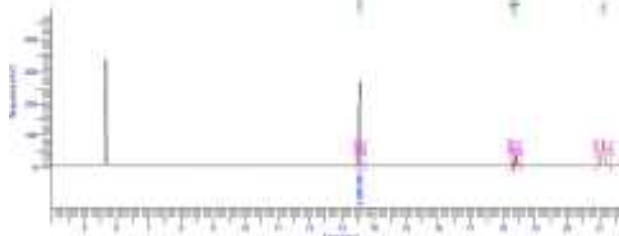
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.723	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.716	3-bromoacetophenone	105905.38	43223.69	7.38
15.644		96639.55	82540.54	8.94
16.973		1229460.58	347535.78	83.68
		1435011.81	463300.40	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.723	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.816	4-bromoacetophenone	16916.07	2029.99	1.05
15.882		100772.95	60837.51	6.26
17.206		1488410.71	368453.68	92.68
		1604099.54	431271.18	100.00



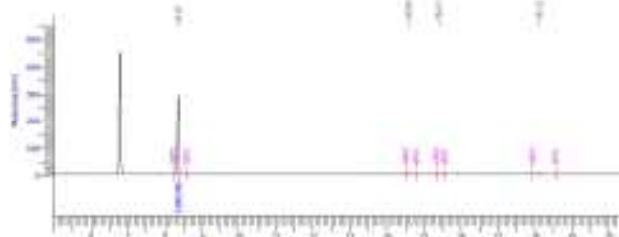
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.360	4-bromostyrene	178871.48	83057.48	18.64
5.717	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.883		223046.55	139280.30	23.54
15.328		547946.81	282444.39	67.82
		947064.84	504782.18	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.879	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.891	2-bromo-5-methoxynaphthalene	544577.55	26214.71	94.36
18.290		6329.62	2637.84	0.54
18.423		83825.30	32918.18	7.16
21.145		438899.81	92394.71	87.36
		1172899.51	351485.18	100.00

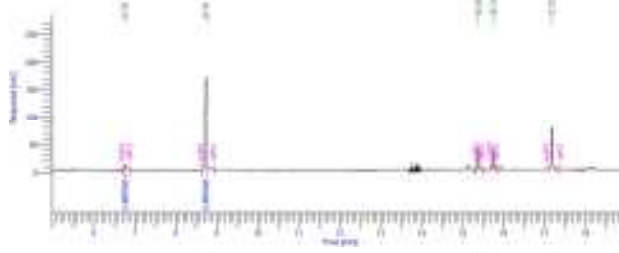


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.993	1-bromo-3-chlorobenzene	347248.49	165223.32	82.59
8.765	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.755		29851.98	20098.50	5.38
16.309		68545.46	41940.02	12.00
18.063		111111.41	70794.06	20.03
		654767.34	287818.00	100.00

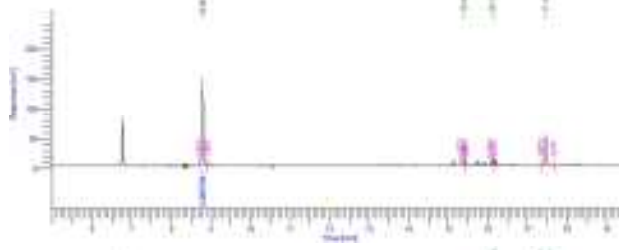


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.785	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.367	2-bromoacetophenone	833435.40	291276.81	94.23
14.591		9785.15	4204.49	0.99
15.405		8823.52	2799.58	0.69
18.123		38572.13	7149.74	3.89
		890589.24	305420.62	100.00

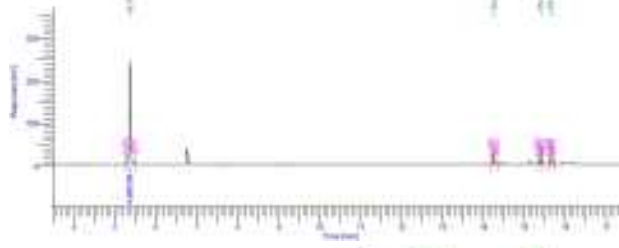
EK 8.7. K3-37-42 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



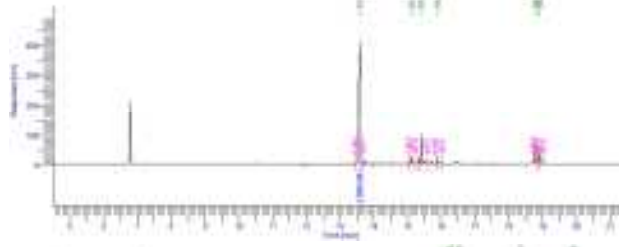
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.776	2-bromostyrene	16884.90	7666.74	2.54
8.741	3-bromoacetophenone	442031.30	16848.38	69.34
15.424		65863.77	39350.67	8.64
15.777		89403.71	33977.48	7.86
17.185		158621.80	74535.65	21.30
		744853.47	324106.91	100.00



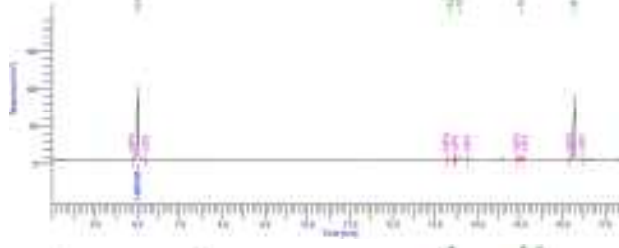
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.760	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.797	4-bromoacetophenone	345483.08	145747.53	63.47
15.404		50514.11	34429.10	10.29
16.120		28555.02	17472.83	4.83
17.468		117048.20	51486.21	21.41
		549093.41	249135.67	100.00



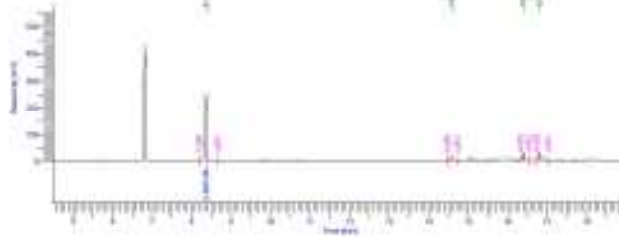
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.371	4-bromotoluene	804829.88	243659.38	72.38
6.759	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.257		49162.64	31206.20	7.05
15.400		66383.88	41240.79	8.62
15.648		77062.67	52556.14	11.05
		897439.05	368665.52	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.760	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.888	2-bromo-5-methoxynaphthalene	1204558.20	407369.78	80.83
15.145		42807.08	23834.58	2.36
15.407		195295.94	98937.88	10.78
15.806		30673.90	15822.11	1.71
15.811		195372.00	89338.48	10.40
15.933		95247.09	39745.17	4.90
		1811118.25	852887.96	100.00

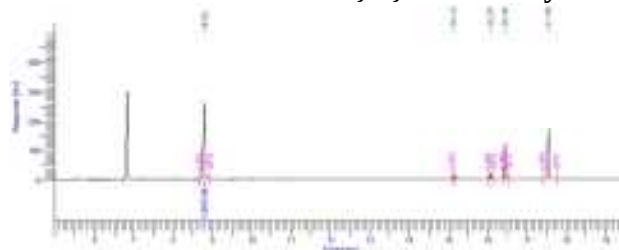


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.003	1-bromo-3-chlorobenzene	257467.25	69758.78	53.33
6.815	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.389		8141.19	1828.95	2.09
13.679		17980.89	3428.10	4.60
15.031		11481.48	3572.31	3.95
18.276		144289.88	37883.82	37.03
		389100.67	195637.77	100.00

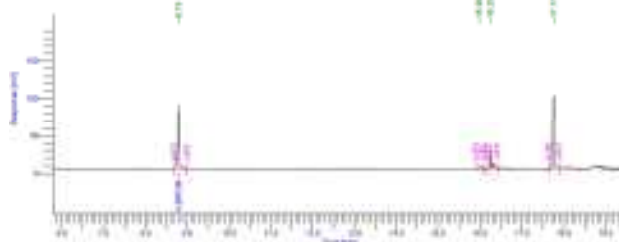


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.815	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.365	2-bromoacetophenone	703689.61	243368.40	84.79
14.581		23295.21	12888.58	2.81
16.403		44868.20	20117.11	5.42
19.821		58045.28	29904.83	8.99
		830188.27	311878.92	100.00

EK 8.8. K3-43-48 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



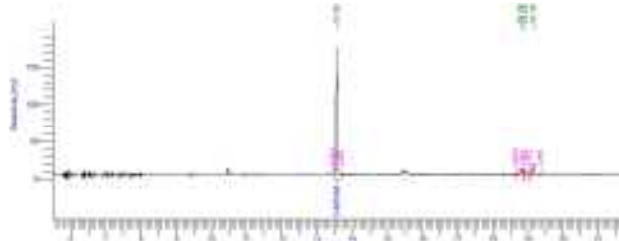
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.935	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.803	3-bromoacetophenone	839134.42	259156.74	83.04
15.132		18045.48	12237.48	1.14
16.072		36074.86	21062.58	2.28
16.448		209063.83	120969.00	13.21
17.588		479835.85	198470.83	30.33
		1582154.47	679826.73	100.00



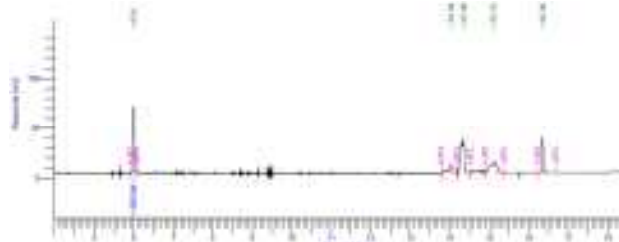
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.635	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.703	4-bromoacetophenone	195603.02	86715.82	36.41
15.967		7698.13	3625.22	1.54
16.246		59857.94	29767.34	11.89
17.771		247490.96	98406.26	48.95
		511837.34	218514.64	100.00



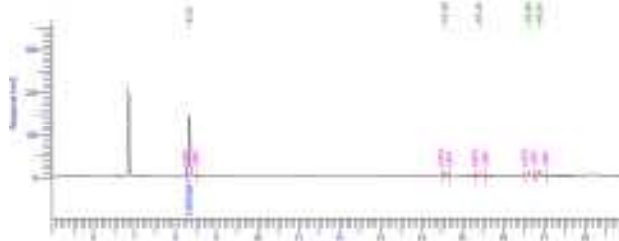
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.383	4-bromotoluene	988412.95	368106.15	67.85
8.783	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.534		33862.96	22410.18	2.83
15.844		305853.15	183006.21	23.57
16.407		72459.57	41349.72	5.85
		1281388.63	634872.27	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.793	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.863	2-bromo-6-methoxynaphthalene	358095.79	170795.34	32.44
16.761		21972.39	7734.18	4.88
18.919		15733.63	8056.66	3.64
19.180		36071.55	14344.31	9.05
		401862.27	190792.48	100.00

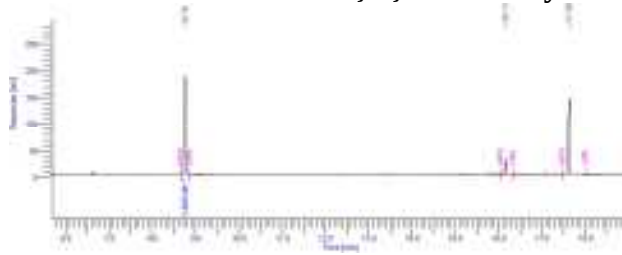


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.005	1-bromo-3-chlorobenzene	133524.47	68836.93	23.40
8.881	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.041		83552.72	3891.10	9.47
14.357		988144.49	34257.28	34.98
15.097		115981.12	9323.73	20.48
16.358		65238.18	35551.81	11.89
		558418.99	154854.00	100.00

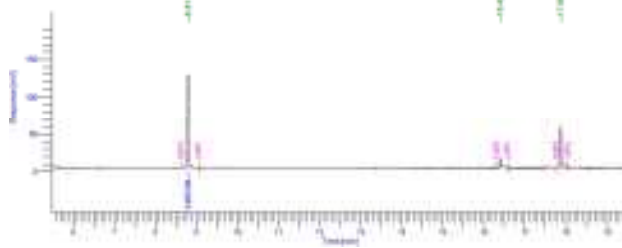


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.661	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.347	3-bromoacetophenone	346542.90	144039.02	85.50
14.593		12900.90	7117.07	3.18
15.425		12265.22	5901.20	3.03
16.836		12488.90	6812.65	3.08
16.915		21109.87	8568.90	6.21
		403317.50	172436.84	100.00

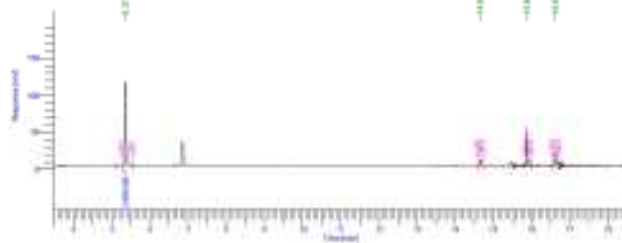
EK 8.9. K3-49-54 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



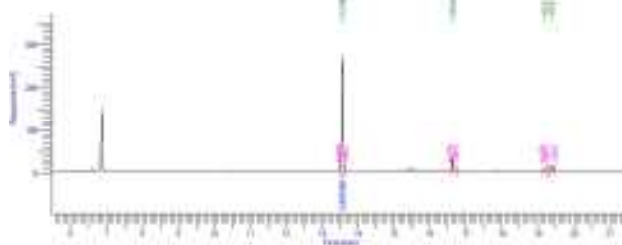
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.619	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.759	3-bromoacetophenone	503699.15	186371.62	82.88
16.166		81680.56	28752.99	6.47
17.637		387357.13	143046.00	40.65
		952978.84	358170.62	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.619	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.805	4-bromoacetophenone	301750.97	123729.73	66.14
16.401		31356.36	12129.53	6.67
17.679		123146.55	52664.60	26.99
		456263.88	185118.86	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.369	4-bromotoluene	222129.93	114197.43	65.65
6.656	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.653		13832.19	7840.52	4.09
16.687		72448.86	48701.98	21.41
16.631		29622.29	16304.96	8.84
		338333.27	187044.90	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.689	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.677	2-bromo-6-methoxynaphthalene	652200.21	289142.94	96.14
16.640		61399.79	38637.88	8.11
19.267		12027.34	6215.73	1.58
19.407		21871.36	11129.23	4.17
		752205.50	319123.19	100.00

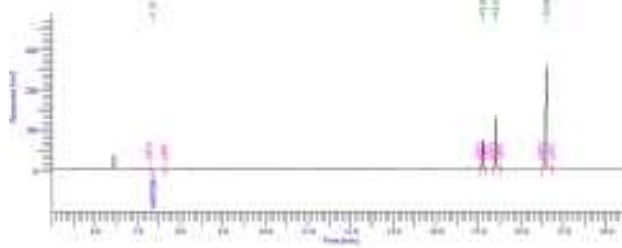


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.613	1-bromo-3-chlorobenzene	2588.73	999.57	0.23
6.444	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.200		122030.14	77030.97	10.98
14.513		41927.32	23834.32	3.77
14.684		136527.37	22239.68	12.35
15.826		605376.96	365642.20	72.46
		1111488.51	490325.21	100.00

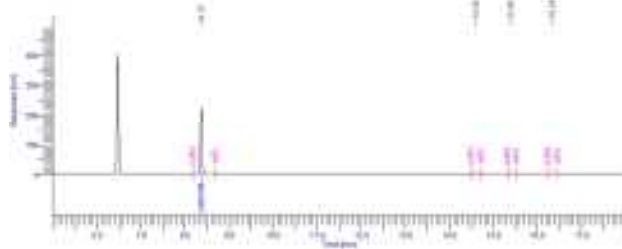


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.449	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.344	3-bromobenzaldehyde	31431.61	11371.33	3.29
14.871		85820.17	57347.36	6.56
15.183		132919.82	91950.07	14.64
16.404		698497.22	284328.54	73.06
		955688.82	444897.30	100.00

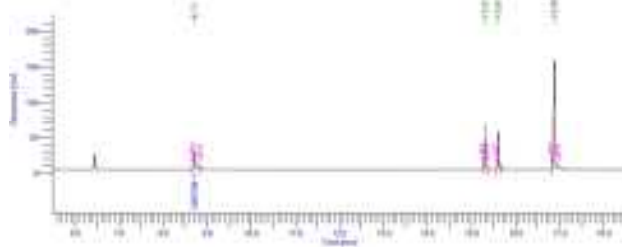
EK 8.10. K3-55-60 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



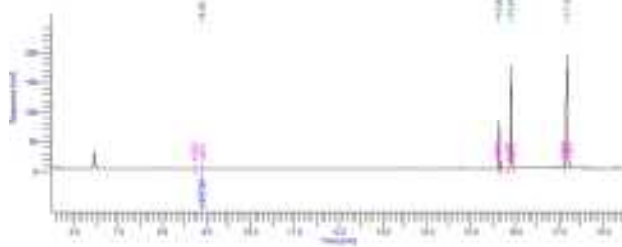
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.447	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.369	4-bromobenzaldehyde	174.35	79.87	0.02
15.091		106665.98	71540.38	11.39
19.411		211055.46	132542.25	22.51
19.596		619840.59	359994.01	66.08
		937976.26	463858.33	100.00



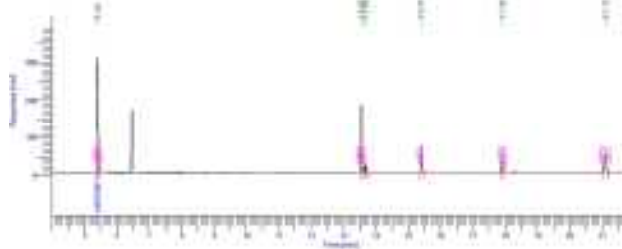
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.465	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
9.371	2-bromoacetophenone	622676.78	219654.84	97.35
14.601		7504.55	3525.13	1.17
18.397		5412.27	2348.14	0.88
19.339		4018.00	1316.27	0.63
		639613.58	226848.38	100.00



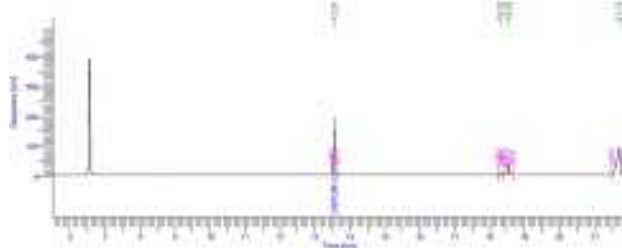
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.465	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.715	3-bromoacetophenone	50685.40	25209.00	11.22
15.307		31424.45	61478.67	16.90
19.609		78691.51	53790.55	14.76
19.885		309097.48	153584.38	57.12
		541101.83	293862.67	100.00



Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.465	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
9.904	4-bromoacetophenone	71.79	69.62	0.01
15.643		113453.99	73764.95	13.03
16.911		287281.61	172809.18	30.71
17.183		489617.47	196679.02	56.25
		870374.28	442412.79	100.00

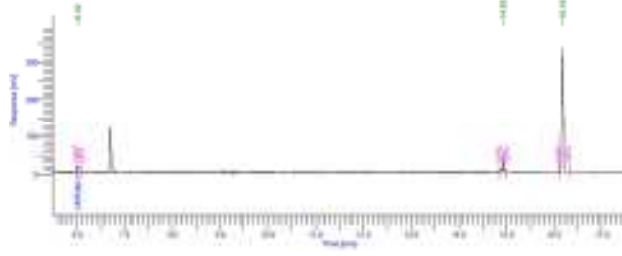


Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
5.400	4-bromotoluene	625277.16	306959.38	42.86
6.465	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.569		388997.94	182667.47	26.62
13.695		33612.85	21208.35	2.30
15.409		108252.63	72143.01	7.42
17.523		76379.82	34738.25	5.24
21.119		226481.97	81830.55	15.66
		1489002.29	671487.10	100.00

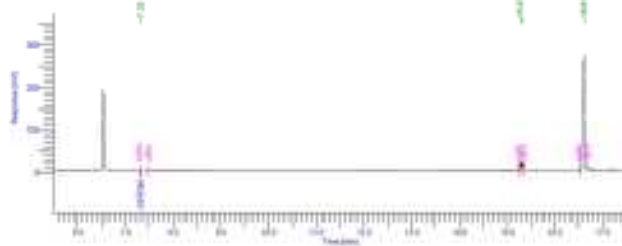


Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.469	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.689	4-bromo-5-methoxynaphthalene	421330.14	192994.02	37.85
18.317		14908.63	6393.07	1.33
19.285		60309.63	36969.04	6.32
21.727		381849.37	96294.29	12.79
		1121128.14	328911.38	100.00

EK 8.11. K3-61-66 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



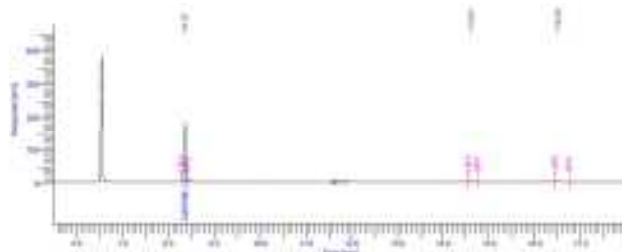
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.023	1-bromo-3-chlorobenzene	38170.54	18888.37	4.56
6.707	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.832		88057.83	38207.32	7.82
16.188		782171.40	833728.16	87.62
		880596.87	388805.85	100.00



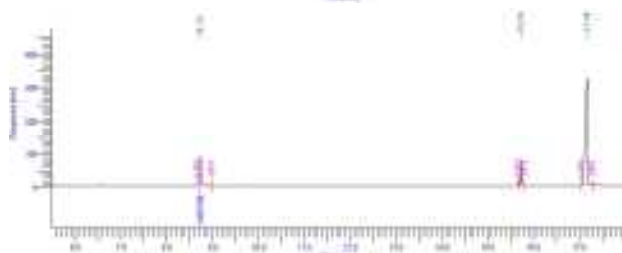
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.325	3-bromobenzaldehyde	240.30	100.26	0.03
15.275		17566.78	13026.89	2.39
15.324		29306.33	19170.32	3.99
16.812		686735.50	269475.28	93.58
		733868.96	301775.45	100.00



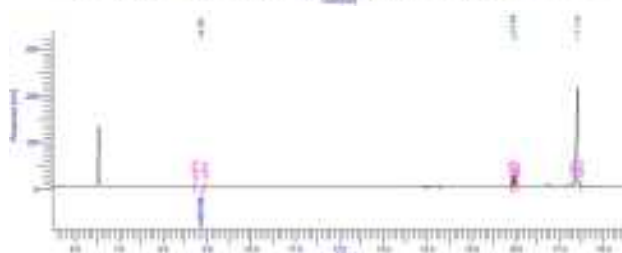
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.370	4-bromobenzaldehyde	244.63	124.52	0.06
15.475		51735.84	30121.36	11.81
16.767		386608.68	178954.62	88.14
		438641.15	206300.49	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.367	2-bromoacetophenone	468809.02	183880.96	96.94
14.613		8500.95	2532.72	1.09
16.616		9608.15	2865.66	1.87
		484765.16	188168.35	100.00

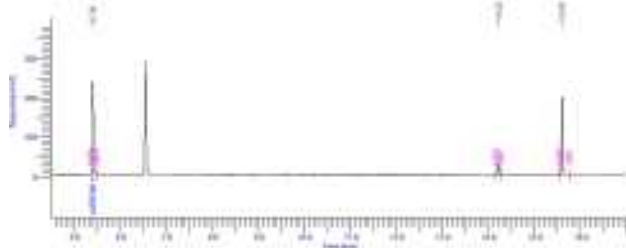


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.731	2-bromoacetophenone	303324.83	89070.44	13.52
15.737		129147.80	76471.35	8.30
17.177		1187757.72	322186.14	78.18
		1519230.35	487727.97	100.00

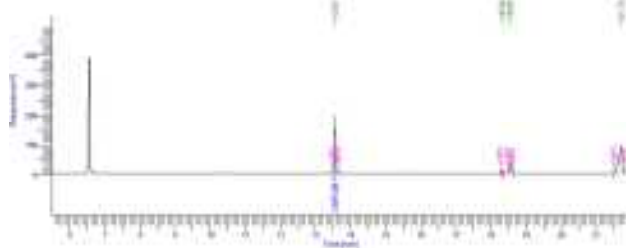


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.862	4-bromoacetophenone	563.87	185.79	0.09
15.943		31590.87	23283.04	4.36
16.000		80609.72	34921.81	6.99
17.413		841077.90	214197.04	88.57
		723832.28	272887.89	100.00

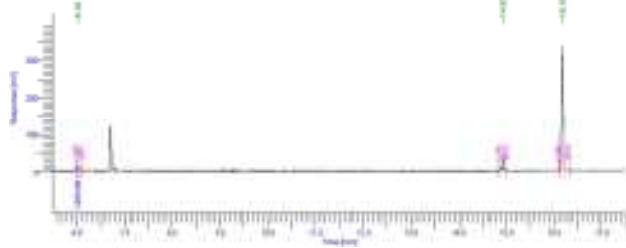
EK 8.12. K3-67-72 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



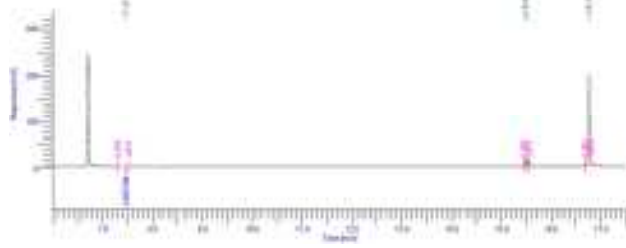
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.392	4-bromotoluene	470689.43	235501.77	55.18
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.220		50937.14	28598.78	5.97
16.887		331411.73	197132.63	38.85
		853038.31	482233.15	100.00



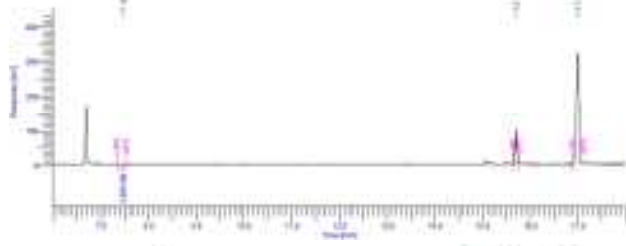
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.540	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.845	2-ethyl-4-methoxynaphthalene	422198.12	193157.19	87.73
18.317		14479.54	6233.34	1.28
18.885		52885.74	9988.17	8.37
21.727		589488.34	90060.82	52.67
		1118134.24	326377.21	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.023	1-bromo-3-chlorobenzene	39179.54	18868.57	4.88
8.707	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.032		68257.03	38207.32	7.92
16.186		752171.40	332728.16	67.23
		839298.97	388803.85	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.473	3-bromobenzaldehyde	434.06	123.34	0.05
15.497		10426.40	8482.73	2.16
16.531		24619.31	15750.46	5.00
16.764		456272.40	196944.91	92.78
		491948.77	221311.44	100.00

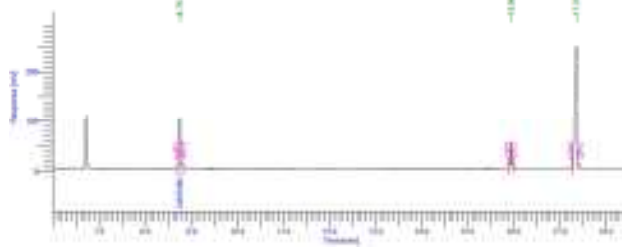


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.481	3-bromobenzaldehyde	469.61	269.62	0.04
15.716		230349.06	98667.54	16.88
17.097		1125726.42	319211.65	82.98
		1356584.28	416339.00	100.00

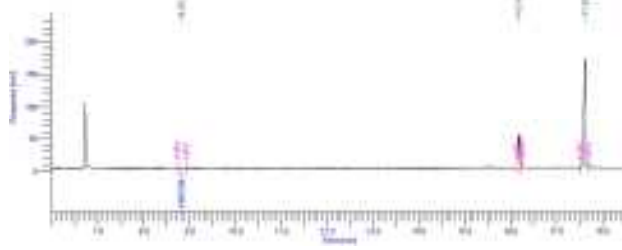


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.392	2-bromoacetophenone	541872.10	220638.84	54.66
14.619		8097.02	3594.76	1.41
16.563		8905.79	2213.88	1.21
16.757		15594.16	6323.72	2.72
		972469.08	212139.20	100.00

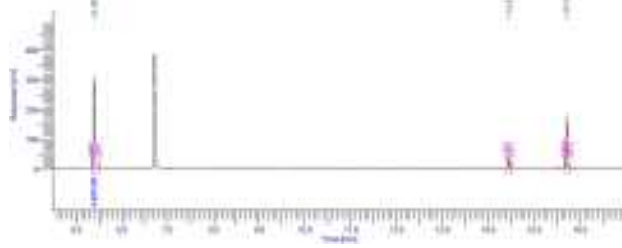
EK 8.13. K3-73-78 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



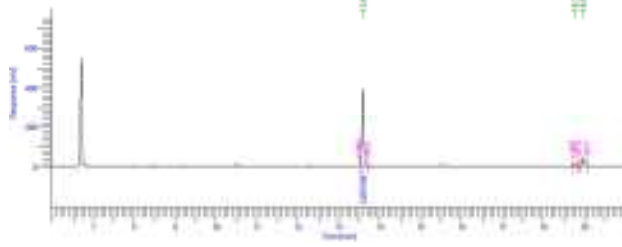
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.753	3-bromoacetophenone	219711.22	101051.77	20.07
13.939		98148.83	51992.94	8.96
17.372		777127.21	344183.97	70.97
		1094987.96	397238.68	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.825	4-bromoacetophenone	12.44	40.24	0.00
14.185		145105.53	50317.25	21.97
17.633		515448.07	187164.40	78.03
		660581.54	217521.89	100.00



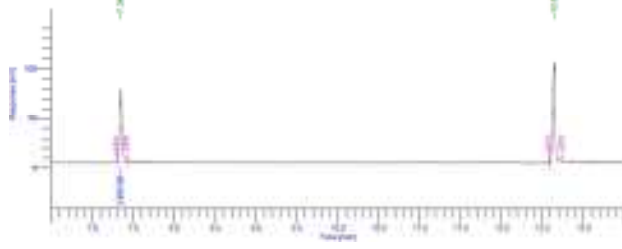
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.356	4-bromofluorene	547935.83	308342.80	85.87
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.455		55705.32	32824.50	5.95
18.717		279988.34	174826.08	38.38
		986629.50	513993.37	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.707	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.813	2-bromo-6-methoxynaphthalene	1106895.80	291082.17	89.83
16.787		24318.87	8482.72	1.86
18.884		110442.41	44489.81	8.11
		1216336.24	445934.70	100.00

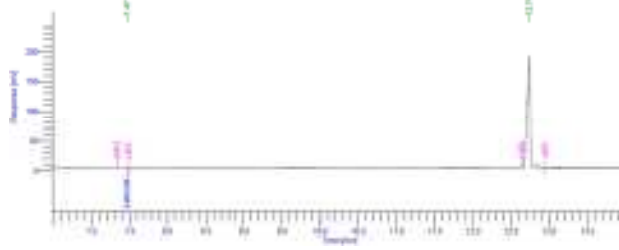


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.999	1-bromo-3-chlorobenzene	184747.82	86804.15	37.64
11.819		322611.63	138067.86	82.36
		507359.45	224881.71	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.344	3-bromobenzaldehyde	158013.48	73898.05	41.10
12.647		222192.60	100068.74	58.90
		377207.09	173664.79	100.00

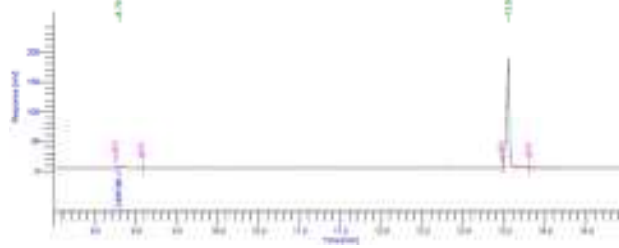
EK 8.14. K3-79-84 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



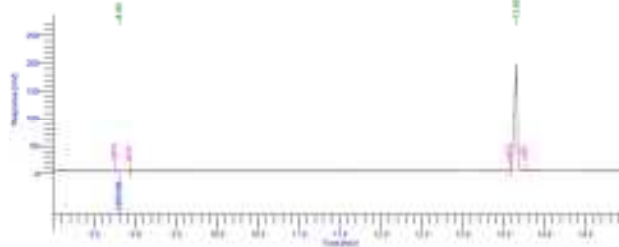
Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.472	4-bromobenzaldehyde	62.35	49.05	0.01
12.740		522564.73	187372.53	99.99
		522627.08	187421.64	100.00



Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.372	3-bromoacetophenone	411964.16	169171.59	95.48
13.109		19622.02	4473.83	4.52
		431486.18	173645.76	100.00



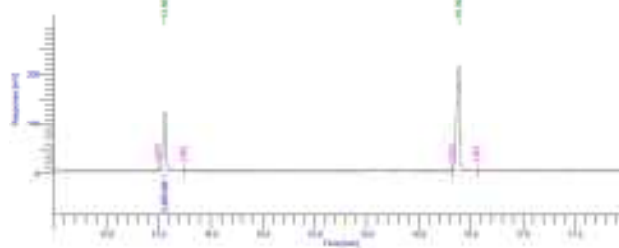
Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.791	3-bromoacetophenone	5490.89	1068.72	1.38
13.561		482176.95	184547.74	98.62
		482667.83	185616.46	100.00



Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.800	4-bromoacetophenone	328.40	141.81	0.35
13.655		477719.99	192519.00	99.65
		477947.39	193060.84	100.00

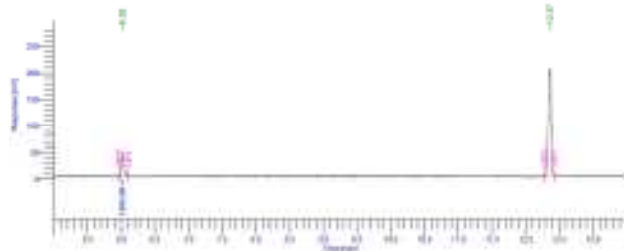


Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.381	4-bromotoluene	77420.05	37835.89	15.00
10.938		438859.28	179567.45	85.00
		515979.33	217403.03	100.00



Time [min]	Component Name	Area [$\mu V \cdot sec$]	Height [μV]	Area [%]
1.700	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.881	2-bromo-6-methoxyaniline	232864.76	126325.46	81.80
15.385		496648.79	212382.72	88.20
		729513.55	338688.17	100.00

EK 8.15. K3-85-90 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.021	1-bromo-3-chlorobenzene	90707.11	42804.25	14.68
12.370		527338.88	202966.88	88.32
		618046.07	248471.10	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.371	3-bromobenzaldehyde	92618.63	43018.82	25.39
13.328		272169.27	131867.35	74.61
		364787.90	174886.17	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.454	4-bromobenzaldehyde	332.94	173.49	0.04
13.419		819232.32	278441.34	99.96
		819565.25	278616.83	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.388	2-bromoacetophenone	536954.80	202014.48	94.67
13.628		30256.52	12686.02	5.33
		567217.33	214700.50	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.905	3-bromoacetophenone	15708.02	1334.51	1.51
14.103		698672.59	256910.87	98.49
		709380.62	258245.75	100.00

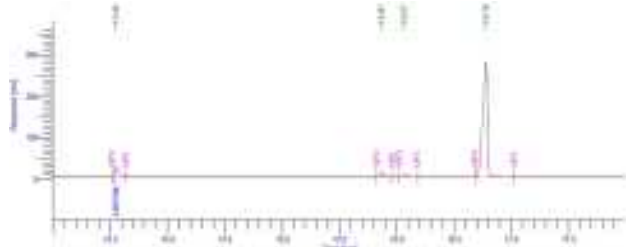


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.746	4-bromoacetophenone	639.59	152.76	0.06
14.229		838271.88	294543.32	99.92
		838911.87	294855.11	100.00

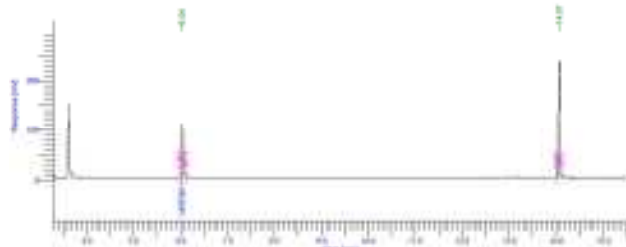
EK 8.16. K3-91-96 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



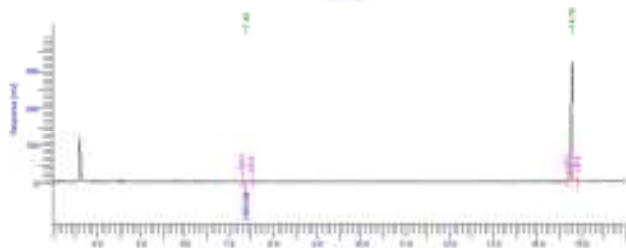
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.438	4-bromotoluene	234.50	135.17	0.03
11.839		738539.17	259307.06	99.97
		738773.67	259442.24	100.00



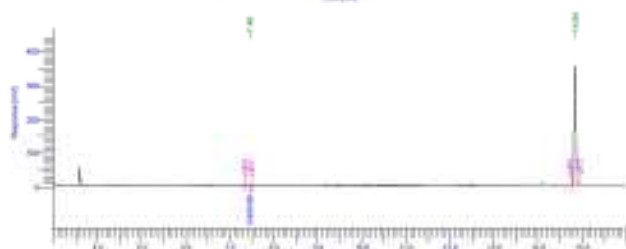
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
1.713	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
12.549	2-bromo-6-methoxyaniline	60784.47	26489.69	8.82
18.587		15687.45	11759.23	2.24
18.587		11244.85	5952.27	1.29
18.781		790381.28	278995.18	90.64
		871918.23	321859.14	100.00



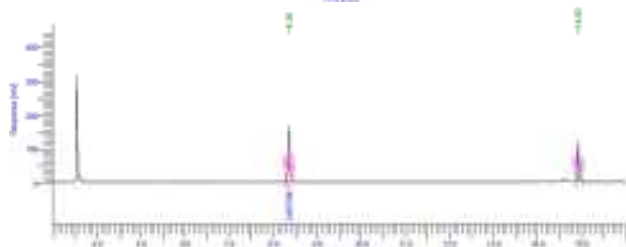
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
6.036	1-bromo-3-chlorobenzene	220392.80	166872.85	33.11
14.073		445276.98	330809.05	66.89
		665669.78	338761.90	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.396	3-bromobenzaldehyde	314.88	110.03	0.04
14.764		800253.62	322115.51	99.99
		800988.48	322225.94	100.00

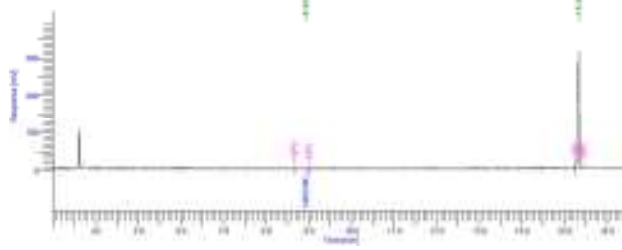


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.462	4-bromobenzaldehyde	106.46	162.56	0.01
14.844		919789.40	351485.15	99.99
		919891.85	351650.71	100.00

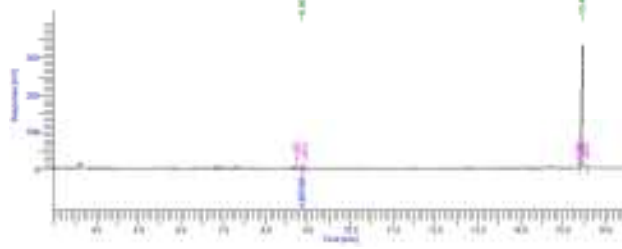


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.361	2-bromoacetophenone	411824.21	166357.36	68.36
14.928		190497.03	117718.60	31.64
		602321.24	284026.22	100.00

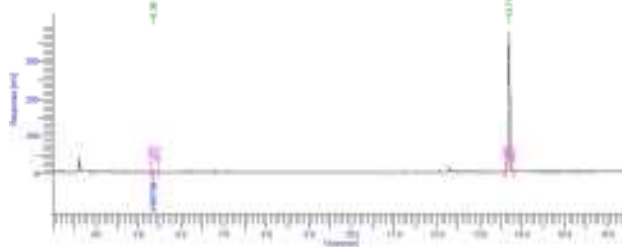
EK 8.17. K3-97-100 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



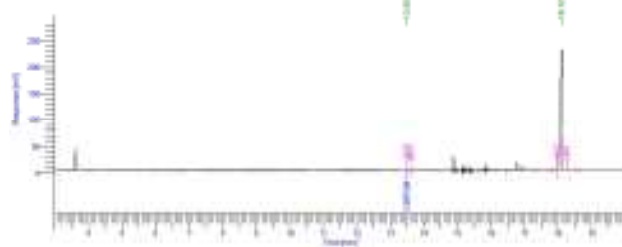
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
9.833	3-bromoacetophenone	1358.51	129.51	0.18
18.339		753107.69	313001.90	99.82
		754466.20	313131.42	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
9.864	4-bromoacetophenone	5502.12	6296.05	0.80
18.464		735671.94	328151.94	99.20
		741573.90	334450.39	100.00



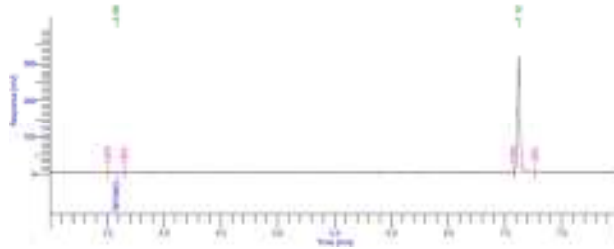
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.358	4-bromotoluene	175.84	162.23	0.02
13.708		846232.88	372417.81	99.98
		846408.72	372580.04	100.00



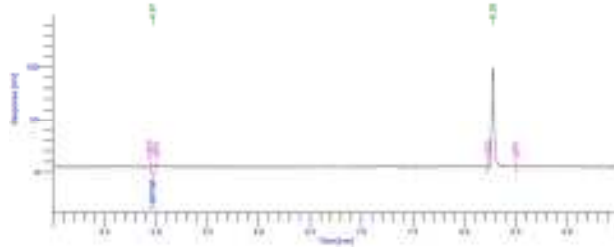
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.609	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
12.487	2-bromo-4-methoxyacetophenone	95.43	83.23	0.01
18.117		664729.31	227796.82	99.99
		664824.76	227862.15	100.00

EK 9. K3 Katalizörü Varlığında Suzuki Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

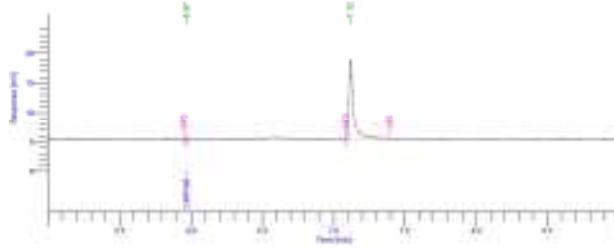
EK 9.1. K3-01-06 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



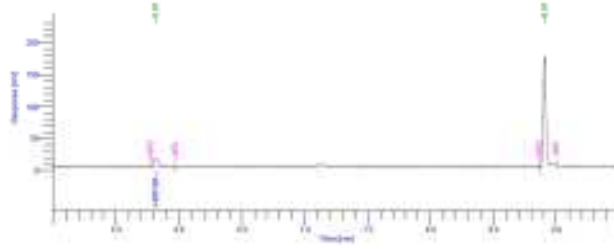
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.581	bromobenzene	1984.46	1019.14	0.41
7.120		483636.61	313793.80	99.59
		485621.07	314812.94	100.00



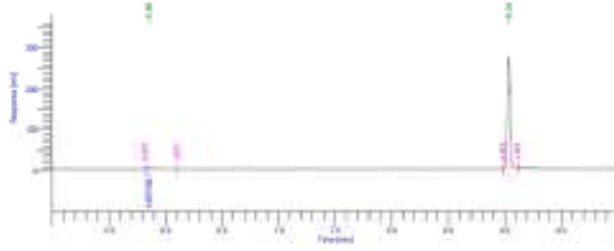
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.972	1-bromo-3-chlorobenzene	2079.96	1063.37	1.39
8.277		147632.60	34531.94	98.61
		149809.56	35595.31	100.00



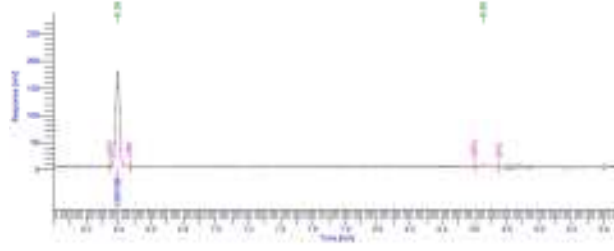
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.970	2-bromobenzaldehyde	99.07	121.76	0.32
7.117		30409.64	13515.48	99.68
		30508.71	13637.20	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.813	3-bromobenzaldehyde	35001.98	14647.30	11.56
8.907		267712.01	173212.23	88.44
		302713.99	187859.53	100.00

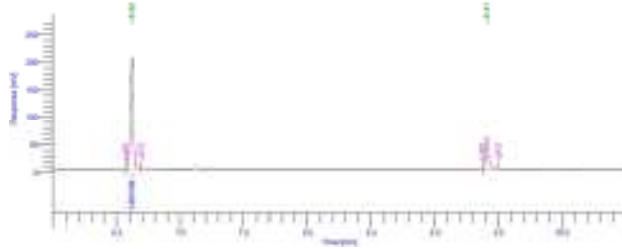


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.856	4-bromobenzaldehyde	14328.57	3584.97	3.04
9.036		456924.25	273323.54	96.96
		471252.82	276908.51	100.00

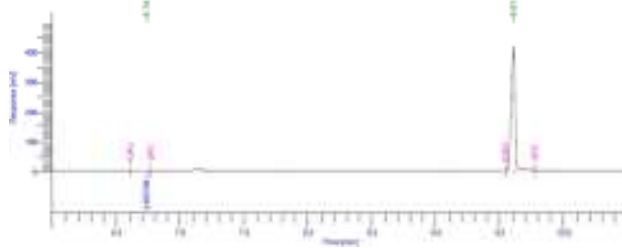


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
9.395	2-bromacetophenone	290133.11	176277.87	97.06
9.655		8795.66	4246.83	2.94
		298928.77	180524.70	100.00

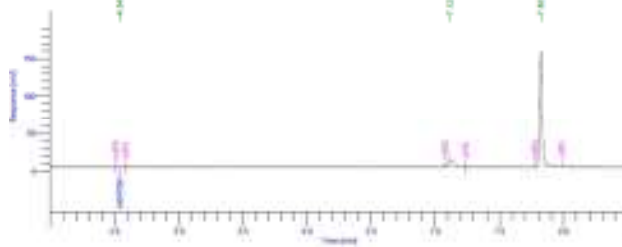
EK 9.2. K3-07-12 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.521	3-bromoacetophenone	335418.55	203286.46	77.53
9.407		97502.35	86496.81	22.47
		433920.90	291783.26	100.00



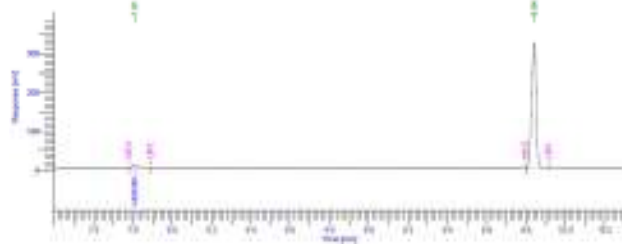
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.738	4-bromoacetophenone	186.58	174.99	0.02
9.608		844525.33	413217.42	99.98
		844711.91	413392.41	100.00



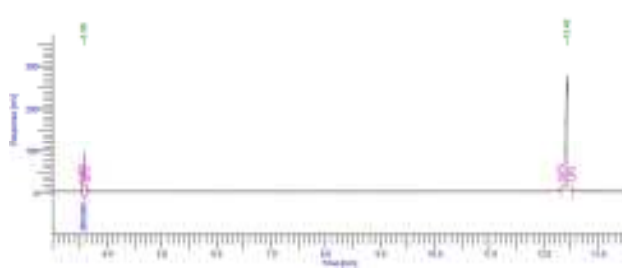
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
4.542	4-bromotoluene	2855.77	1511.48	1.14
7.117		22466.42	10959.75	8.84
7.823		226039.05	154209.16	89.93
		251361.25	166280.39	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
8.390	2-bromo-6-nitroisophtalene	138404.00	90682.34	82.63
11.583		28700.34	15643.39	17.07
		168104.04	106325.73	100.00

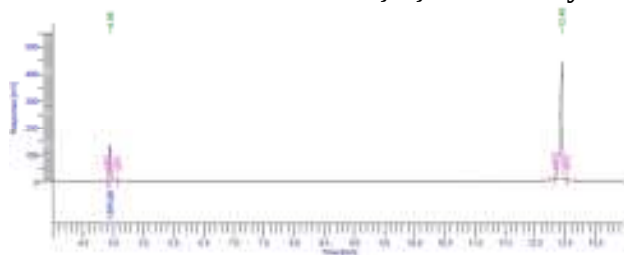


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
7.811	1-bromonaphthalene	17946.80	8260.73	3.30
9.843		514056.00	321514.02	96.70
		531602.79	330774.75	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.560	bromobenzene	170007.17	81351.12	21.84
12.424		619379.75	270849.00	78.46
		789386.92	352200.12	100.00

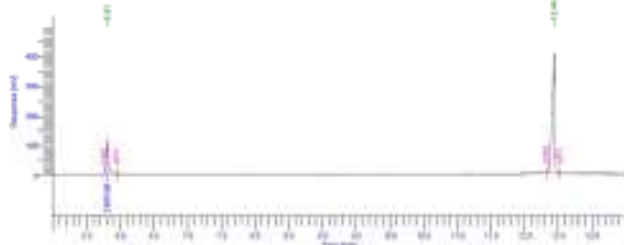
EK 9.3. K3-13-18 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



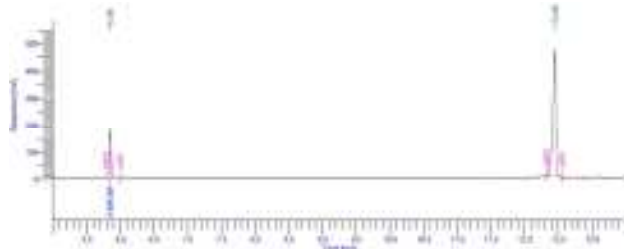
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
4.953	1-bromo-3-chlorobenzene	231625.57	133343.24	15.52
12.448		1269602.53	434354.02	84.48
		1491228.10	567697.27	100.00



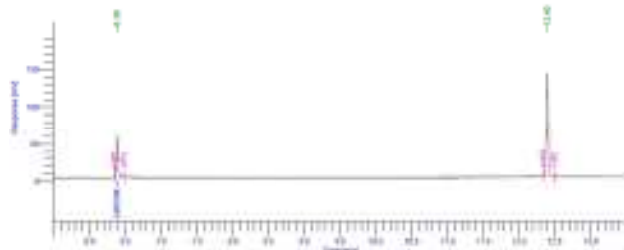
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.029	3-bromobenzaldehyde	184.58	91.46	0.02
12.444		1091832.41	353855.64	99.98
		1092017.00	353958.10	100.00



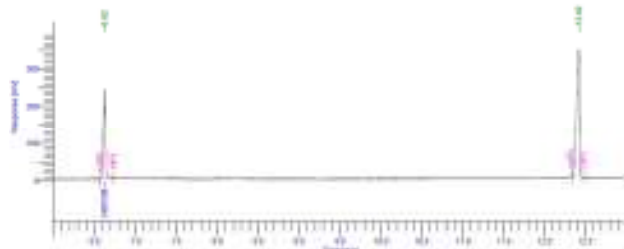
Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.868	3-bromobenzaldehyde	188951.19	112862.38	14.18
12.440		1128563.53	400253.33	85.82
		1311514.72	512915.70	100.00



Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
5.852	4-bromobenzaldehyde	290353.46	179413.69	17.20
12.453		1414738.40	469352.76	82.80
		1708091.87	648766.46	100.00



Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.383	2-bromoacetophenone	90602.67	56403.90	27.67
12.399		237416.17	137904.68	72.33
		328020.84	194308.59	100.00

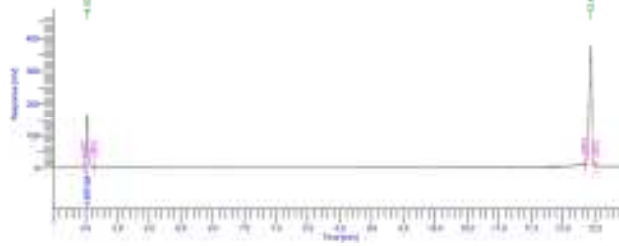


Time [min]	Component Name	Area [mV*sec]	Height [mV]	Area [%]
6.821	3-bromoacetophenone	430856.10	240169.44	32.29
12.419		903534.64	342365.45	67.71
		1334490.74	582534.88	100.00

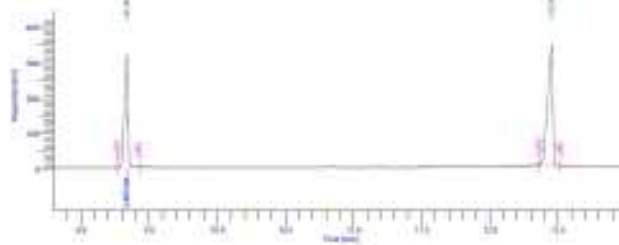
EK 9.4. K3-19-24 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.653	4-bromoisobutylphenone	265383.77	164076.42	16.04
12.449		1135677.85	603301.55	81.06
		1401061.62	507379.97	100.00



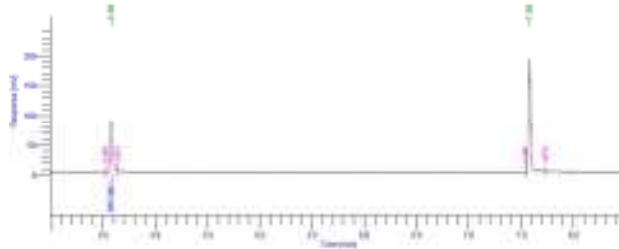
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.328	4-bromotoluene	257600.90	162747.45	20.73
12.444		985032.90	368013.13	79.27
		1242633.80	530760.57	100.00



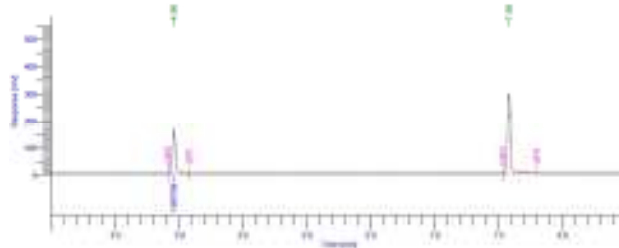
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.338	2-bromo-6-methoxynaphthalene	87906.17	318627.89	16.19
12.453		89062.57	338269.05	58.84
		1478748.34	685177.74	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.832	1-bromonaphthalene	662981.73	376297.79	55.40
12.460		1321906.69	443896.19	66.60
		1984888.51	820193.98	100.00

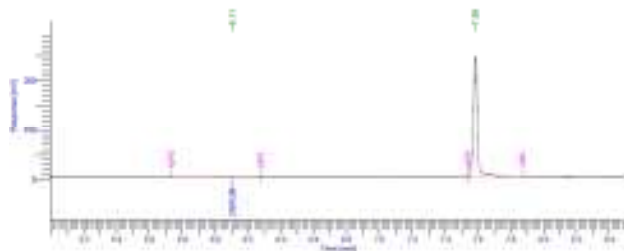


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.576	bromobenzene	135966.70	85355.15	31.14
7.580		300619.80	189699.04	68.86
		436586.50	274928.19	100.00

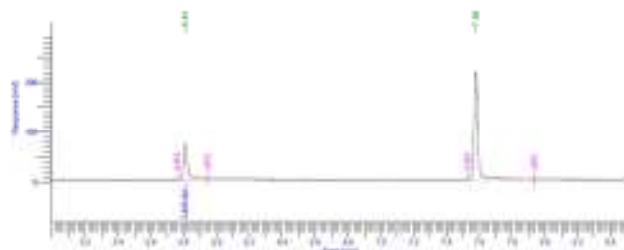


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.956	1-bromo-3-chlorobenzene	356481.87	153741.30	34.72
7.581		501629.23	297227.15	55.28
		757511.20	460970.45	100.00

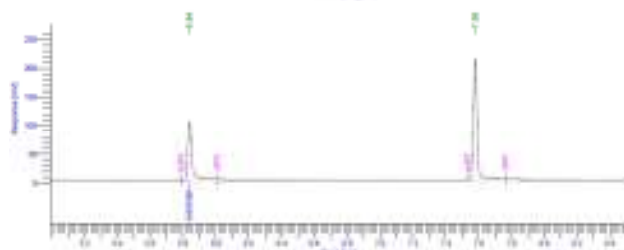
EK 9.5. K3-25-30 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



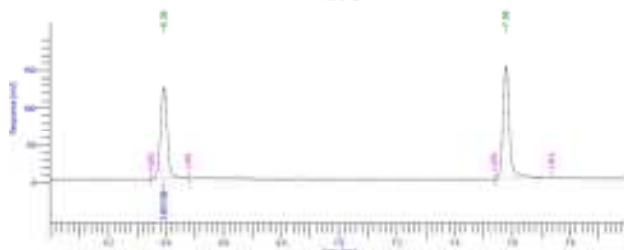
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.108	2-bromobenzaldehyde	855.54	389.63	0.21
7.588		406082.31	244386.67	99.79
		406951.85	244785.22	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.811	3-bromobenzaldehyde	120025.55	70970.78	25.29
7.580		354493.50	216836.90	74.71
		474519.04	287895.68	100.00



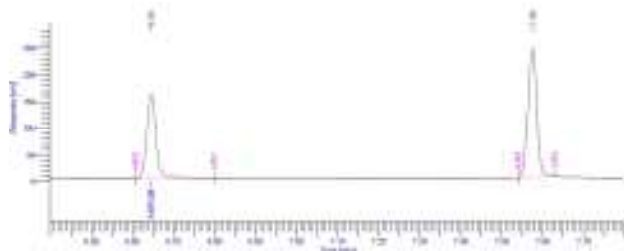
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.841	4-bromobenzaldehyde	173469.95	102890.52	34.46
7.580		329893.24	211181.43	65.54
		503363.19	314042.15	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.333	2-bromacetophenone	190321.43	122720.01	44.48
7.577		237893.29	150995.33	55.52
		428174.72	273676.34	100.00

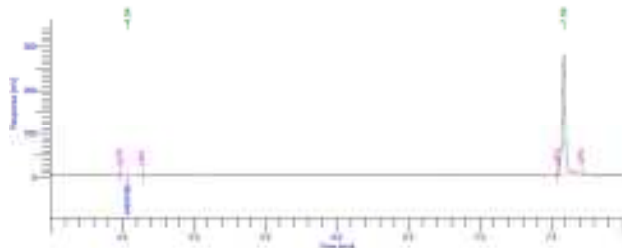


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.521	3-bromacetophenone	294865.35	181299.67	41.01
7.584		424125.12	261890.58	58.99
		719020.50	443169.55	100.00

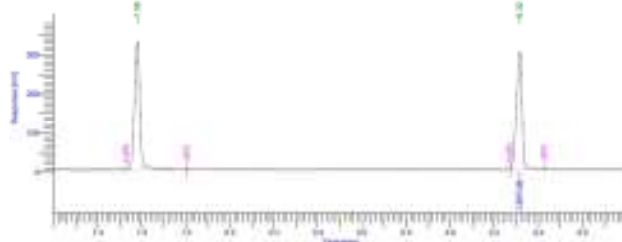


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.847	4-bromacetophenone	259997.64	159108.18	41.15
7.576		360087.61	241007.37	58.85
		620085.25	400115.55	100.00

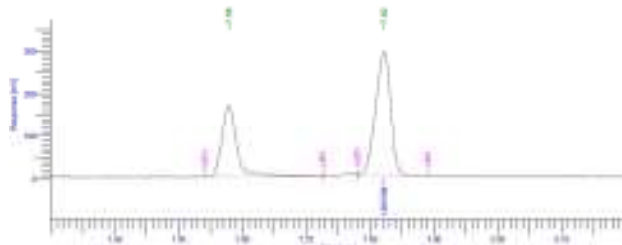
EK 9.6. K3-31-36 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



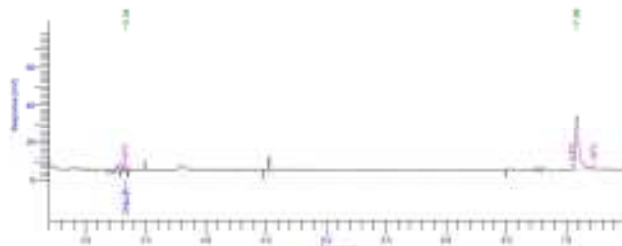
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
4.537	4-bromotoluene	115.70	84.83	0.03
7.568		436920.27	275681.44	99.97
		437036.96	275766.27	100.00



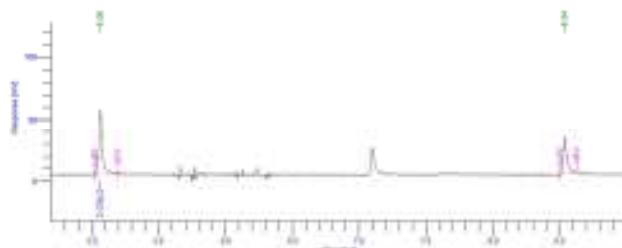
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
7.500		503801.69	328027.84	81.12
9.316	3-bromo-4-methoxynaphthalene	536024.68	303320.23	46.88
		1103146.27	631348.07	100.00



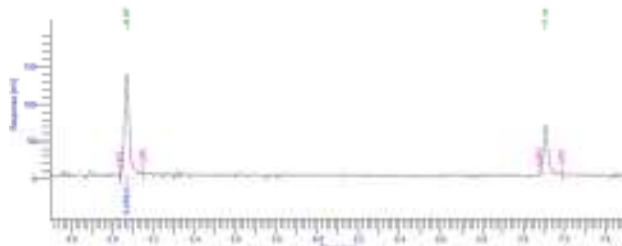
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
7.579		272074.08	167717.62	36.55
7.821	1-bromonaphthalene	472259.20	289507.82	63.45
		744333.28	457225.54	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
3.338	chlorobenzene	131.97	415.55	0.24
7.087		55917.33	28999.55	99.76
		56049.30	29415.10	100.00

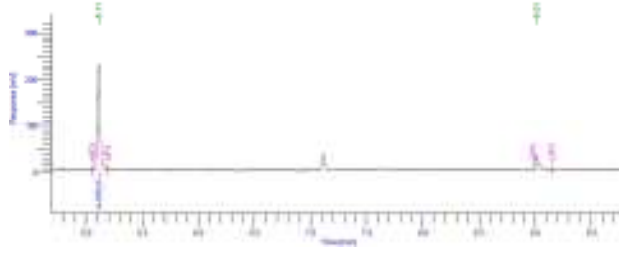


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.064	2-chlorobenzaldehyde	53985.31	52581.65	63.00
8.539		55196.30	29540.76	37.00
		149187.66	82222.42	100.00

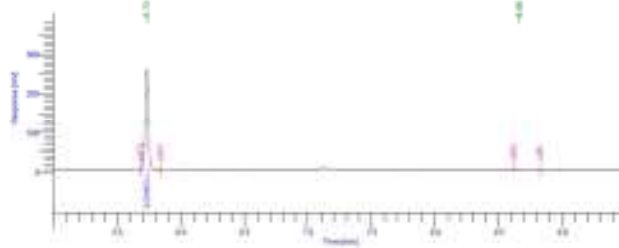


Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.089	3-chlorobenzaldehyde	230270.22	137437.99	68.90
7.112		103621.53	66816.38	31.10
		334191.75	204254.37	100.00

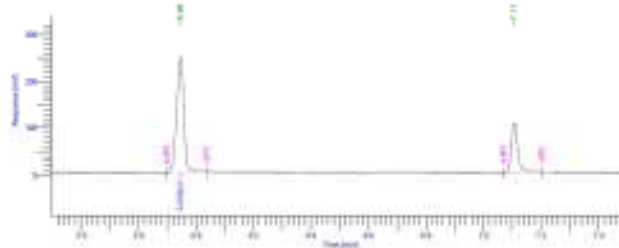
EK 9.7. K3-37-42 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



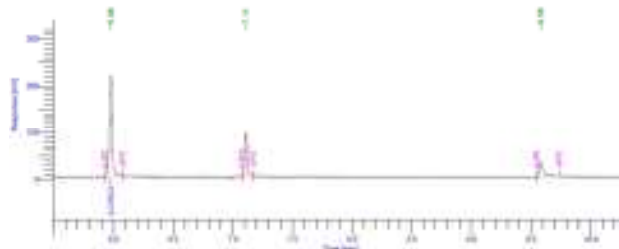
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.113	4-chlorobenzaldehyde	405596.92	228177.95	85.58
9.014		62356.18	29127.37	13.32
		468253.11	257305.36	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.732	2-chloroacetophenone	450341.50	258032.32	97.45
8.881		11782.79	3880.19	2.55
		462124.29	261712.51	100.00



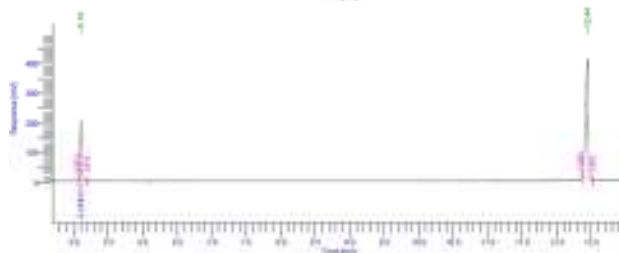
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.945	3-chloroacetophenone	421618.86	247780.59	72.92
7.107		158599.00	105347.93	27.08
		578217.86	353128.51	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.980	4-chloroacetophenone	365474.22	217124.35	63.51
7.113		136981.66	92764.46	23.94
9.583		72081.47	31573.05	12.55
		574537.35	341461.67	100.00

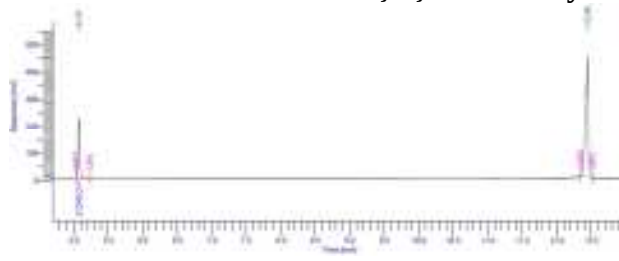


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.335	chlorobenzene	31.98	86.52	0.00
12.436		1082485.04	394055.19	100.00
		1082518.02	394141.71	100.00

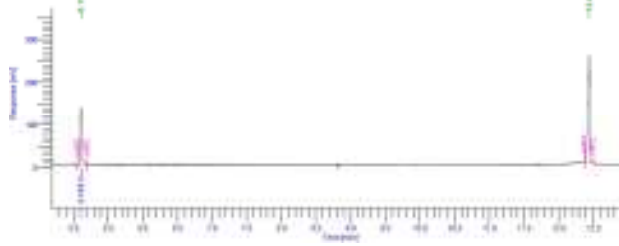


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.103	3-chlorobenzaldehyde	351953.88	205593.61	22.85
12.444		1181494.87	404218.59	77.05
		1533448.45	609812.20	100.00

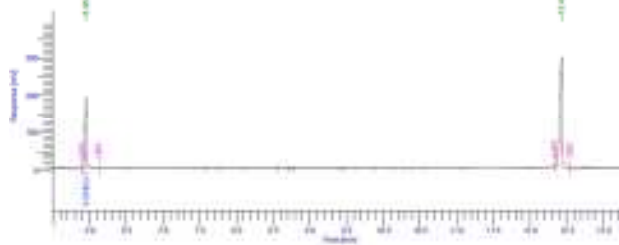
EK 9.8. K3-43-48 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



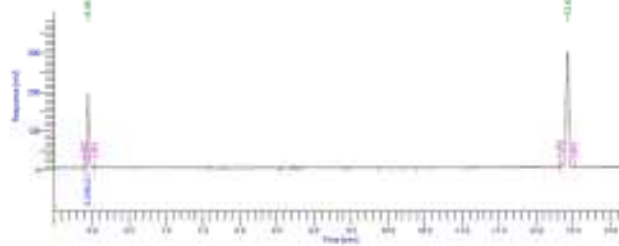
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.075	3-chlorobenzaldehyde	397619.06	225257.30	22.56
12.449	3-chlorobenzaldehyde	1364860.03	449989.73	77.44
		1762479.10	675247.02	100.00



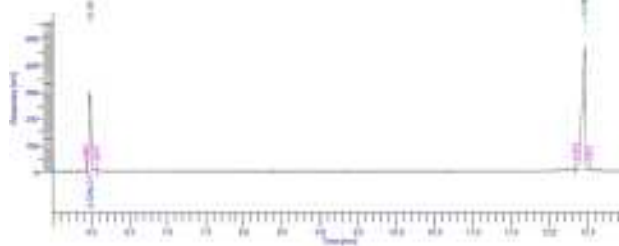
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.108	4-chlorobenzaldehyde	215511.64	136245.56	27.53
12.439	4-chlorobenzaldehyde	675637.69	262180.79	72.47
		791149.23	388426.35	100.00



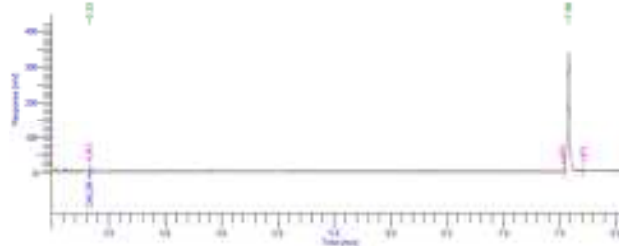
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.947	3-chloroacetophenone	317448.51	191653.57	30.29
12.431	3-chloroacetophenone	730528.61	294156.64	69.71
		1047977.31	485810.21	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.947	3-chloroacetophenone	308596.49	191070.55	29.61
12.431	3-chloroacetophenone	728960.82	294043.78	70.39
		1037557.31	485114.33	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.987	4-chloroacetophenone	534592.65	298316.16	27.63
12.461	4-chloroacetophenone	1329627.12	486782.10	72.37
		1864219.76	785100.26	100.00

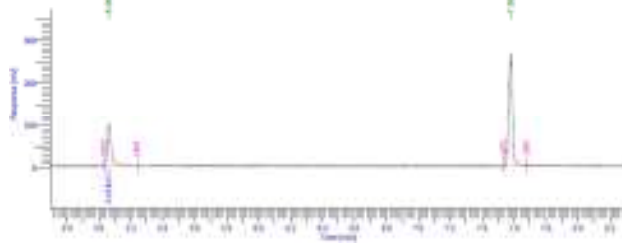


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.331	chlorobenzene	79.43	540.63	0.01
7.583	chlorobenzene	559217.35	336174.01	99.99
		559296.78	336714.64	100.00

EK 9.9. K3-49-54 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



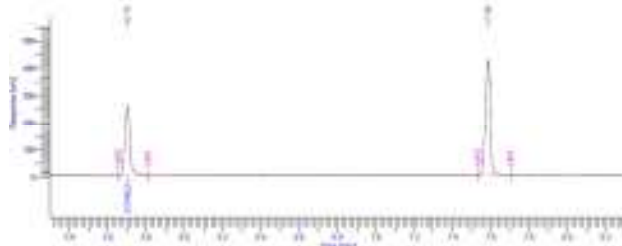
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.101	2-chlorobenzaldehyde	320052.14	131451.38	37.87
7.589		625101.31	321116.59	62.13
		945153.45	512567.98	100.00



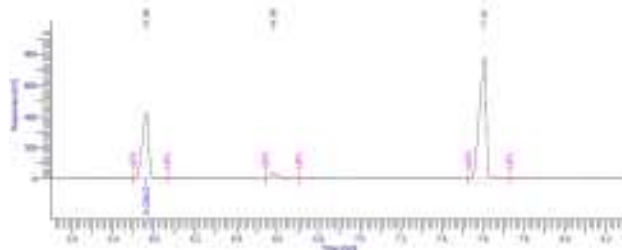
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.063	3-chlorobenzaldehyde	170477.04	98313.85	29.18
7.589		413775.30	254291.51	70.82
		584253.34	352605.25	100.00



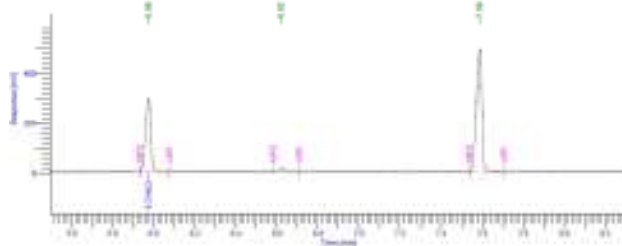
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.122	4-chlorobenzaldehyde	690543.29	354162.62	32.86
7.605		1410963.68	687944.11	67.14
		2101427.17	1032006.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
5.704	2-chloroacetophenone	471320.65	257632.49	38.27
7.587		750334.90	428308.93	61.73
		1221655.56	685942.42	100.00



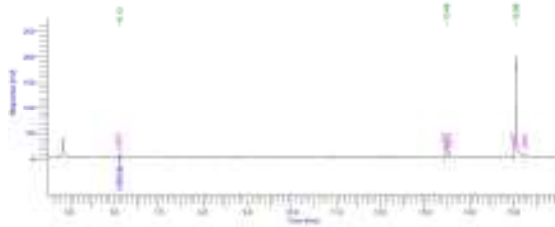
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.963	3-chloroacetophenone	904374.21	422628.63	32.93
7.608		71388.03	38783.18	2.60
		1770544.93	773128.71	64.47
		2746307.17	1231917.51	100.00



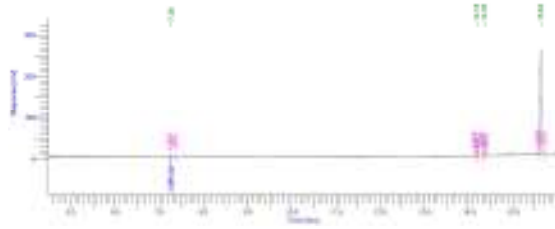
Time [min]	Component Name	Area [μV·sec]	Height [μV]	Area [%]
6.578	4-chloroacetophenone	541338.80	296540.72	36.59
7.588		31368.20	14077.32	2.12
		908572.75	452982.71	51.28
		1479280.74	804900.75	100.00

EK 10. K4 Katalizörü Varlığında Heck Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

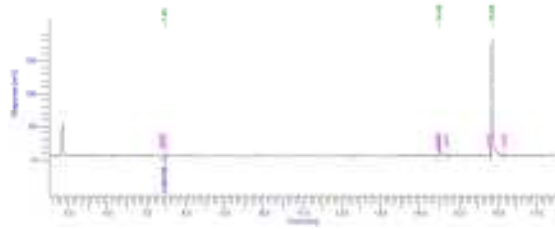
EK 10.1. K4-01-06 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



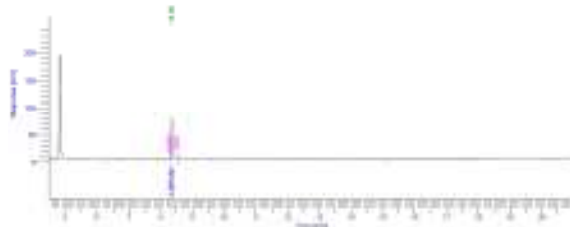
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.835	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
6.133	1-bromo-3-chlorobenzene	1480.48	883.96	0.32
13.488		52800.48	27549.13	11.77
15.056		395524.79	168064.18	87.90
		449305.25	227197.26	100.00



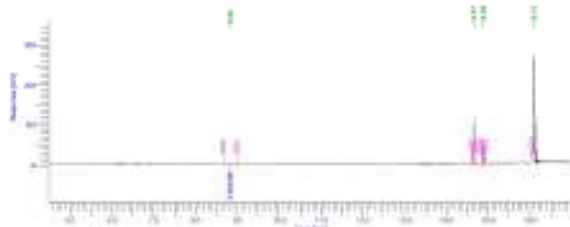
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.835	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.275	3-bromobenzaldehyde	9148.05	886.81	0.52
14.179		53285.04	34278.68	8.76
14.345		70090.04	45115.50	11.52
15.627		481736.18	251880.00	79.21
		606210.31	332150.08	100.00



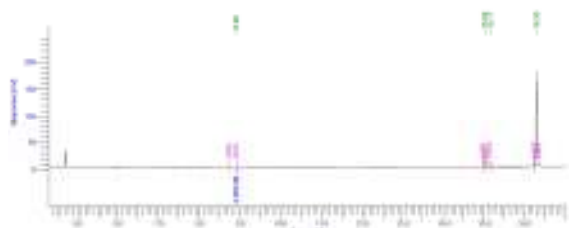
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.835	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.452	4-bromobenzaldehyde	1047.87	562.99	0.23
14.495		77257.37	32178.29	18.31
15.852		395290.88	177290.68	81.47
		473596.31	210031.98	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.835	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.355	2-bromocetophenone	188656.02	76580.49	100.00
		188656.02	76580.49	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.872	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.840	3-bromocetophenone	301.08	341.68	0.04
14.698		159262.16	104577.53	22.32
14.887		88529.59	57356.44	12.41
16.101		485369.69	258894.12	85.23
		713462.52	420962.78	100.00

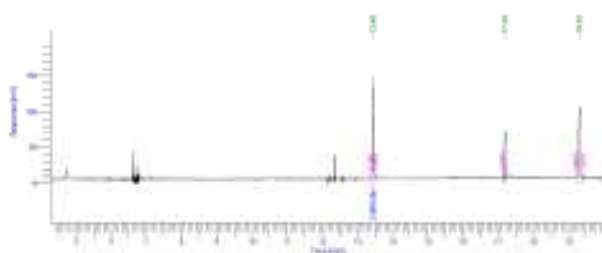


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.705	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.501	4-bromocetophenone	80.14	120.88	0.02
15.023		52171.82	38472.74	14.07
15.168		4080.88	2621.53	1.08
16.300		216858.32	178822.25	84.83
		370911.96	218237.51	100.00

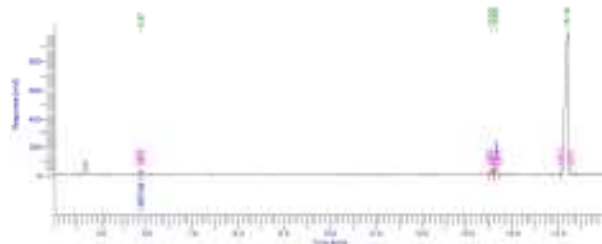
EK 10.2. K4-07-12 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



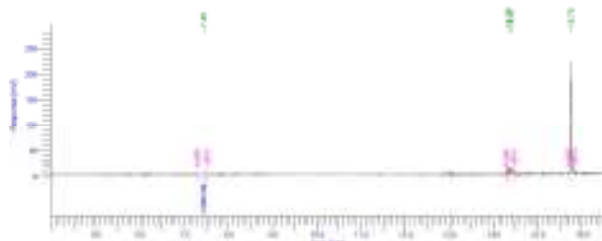
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.837	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.425	4-bromotoluene	3251.09	885.25	0.51
12.875		171637.43	82197.28	26.85
14.581		484428.39	240504.66	72.64
		636347.81	323587.18	100.00



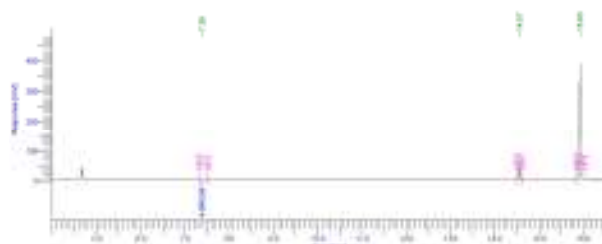
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.837	2-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
13.483	2-bromo-5-methylstyrylbenzene	26837.21	14993.13	39.81
17.293		118252.59	88200.35	17.22
18.319		302893.15	97972.51	44.10
		689594.94	305128.00	100.00



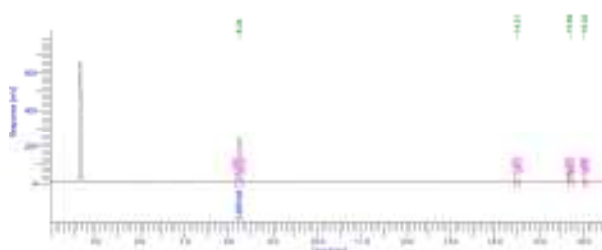
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.676	1-bromo-3-chlorobenzene	48198.67	24507.81	5.55
13.638		68342.49	37181.10	1.18
15.166		403754.15	225901.88	7.26
		563181.18	983825.28	96.71
		5847985.90	1272518.16	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.449	3-bromobenzaldehyde	885.88	785.68	0.19
14.308		19948.58	11952.55	4.95
14.407		25089.29	12137.38	5.85
16.795		382788.03	218195.56	89.30
		428630.96	243081.15	100.00

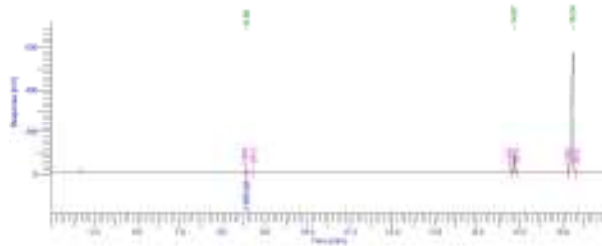


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
7.390	4-bromobenzaldehyde	797.47	265.78	0.08
14.587		64476.89	39583.58	6.73
15.935		893134.43	384880.89	83.19
		958408.79	424450.25	100.00

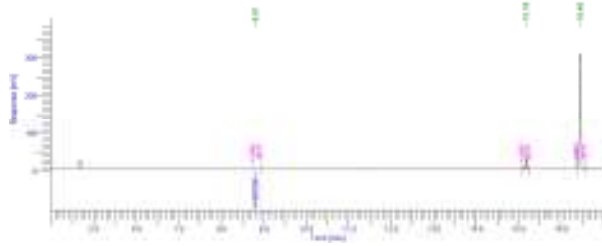


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.239	2-bromoacetophenone	889991.42	241522.87	82.86
14.511		24810.57	12791.45	2.93
15.885		104537.48	74146.65	12.35
18.020		17438.31	11150.23	2.86
		548875.77	339811.51	100.00

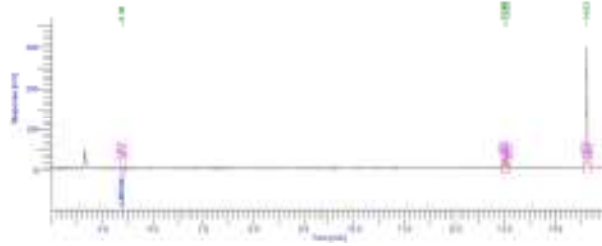
EK 10.3. K4-13-18 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



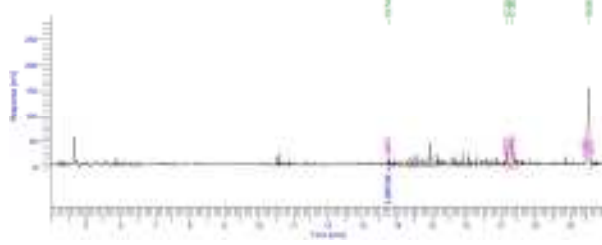
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.808	3-bromoisobutylphenone	40512.45	15861.25	2.19
14.688		151987.25	89461.39	8.21
16.244		1657662.25	572376.25	89.80
		1850161.05	675496.88	100.00



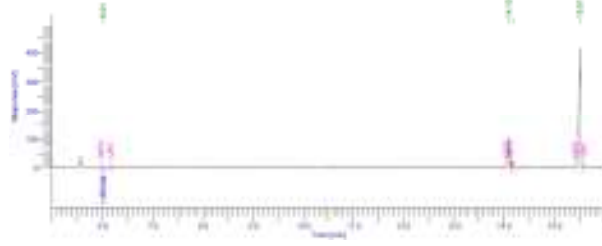
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
8.808	4-bromoisobutylphenone	135.41	703.85	0.02
15.179		53760.11	31112.99	7.48
16.459		694657.66	304034.44	92.50
		718753.18	336251.28	100.00



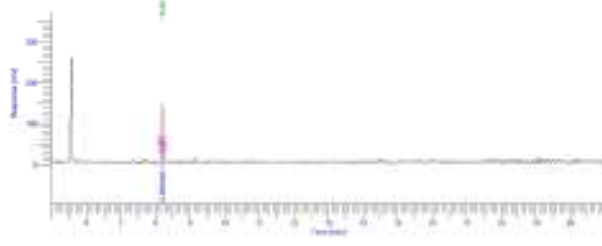
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
5.380	4-bromoisobutylphenone	3347.40	1916.54	0.53
12.983		33522.99	21971.44	5.34
13.055		60156.51	49068.61	12.77
14.632		510982.88	294041.03	81.36
		627689.78	367027.62	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.867	3-methylstyrene	0.00	0.00	0.00
13.744	2-bromo-5-methylstyrene	21652.57	26435.84	2.61
17.126		42066.57	28542.52	5.48
17.355		90016.54	61945.42	13.08
19.564		800111.12	168494.87	78.83
		770674.38	274882.53	100.00

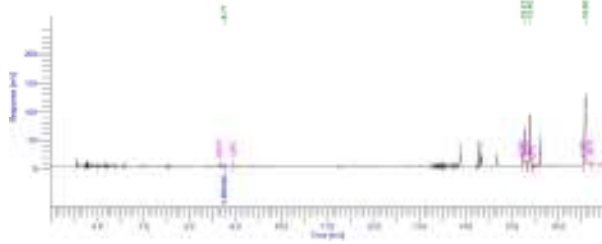


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.505	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.014	1-bromo-3-chlorobenzene	1413.63	614.87	0.13
14.099		393321.86	98096.81	15.12
14.167		18885.50	11920.17	1.26
15.511		888881.93	411355.33	83.15
		1300003.12	521967.87	100.00

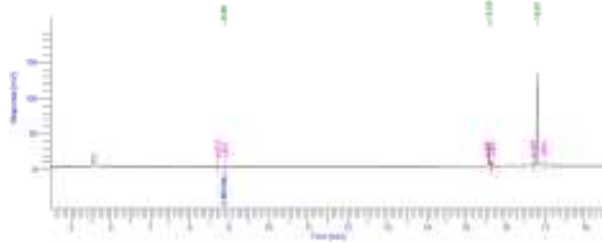


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.505	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.203	2-bromoisobutylphenone	318889.04	141171.48	100.00
		318889.04	141171.48	100.00

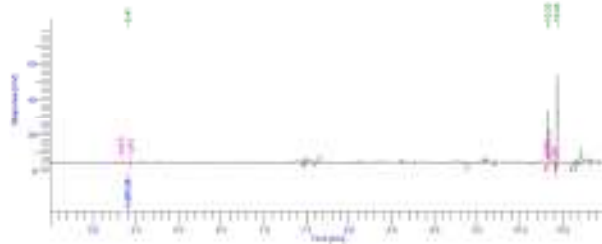
EK 10.4. K4-19-24 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



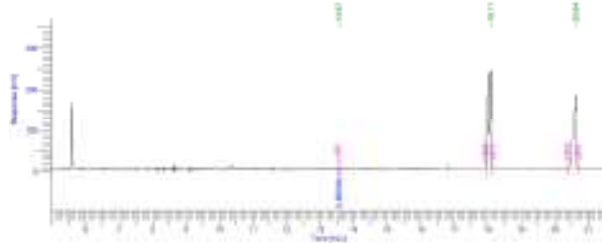
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.565	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.767	3-bromoacetophenone	14385.33	5158.78	2.29
15.271		97709.86	84248.00	19.89
10.403		153640.13	92917.06	31.36
16.601		234567.24	125579.91	48.86
		496332.56	287004.75	100.00



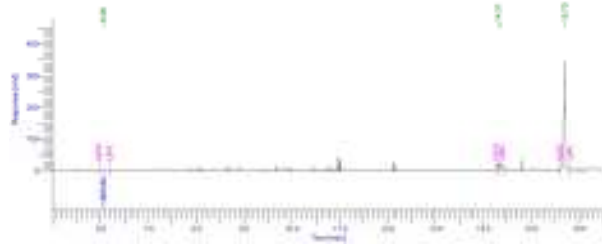
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.565	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.879	4-bromoacetophenone	265.47	329.07	0.09
15.091		42514.25	26459.04	14.11
10.853		3145.66	2225.74	1.04
16.805		255315.70	128888.89	84.75
		301241.06	160999.74	100.00



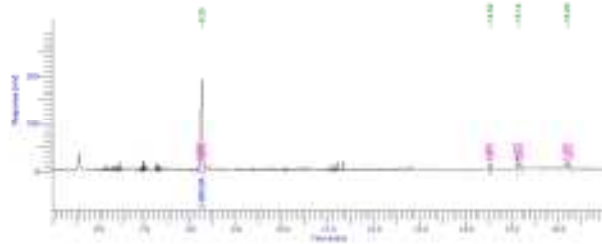
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.411	4-bromotoluene	1212.10	518.76	3.00
5.536	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
10.326		9238.36	24395.68	22.84
10.341		6150.10	15566.44	15.20
10.433		23851.73	51582.84	58.96
		40452.29	92043.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.589	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
10.570	2-bromo-3-chlorostyrene	706.21	487.79	0.83
16.111		143960.82	236662.47	53.77
20.644		128362.73	160291.15	48.21
		2735162.76	419841.33	100.00

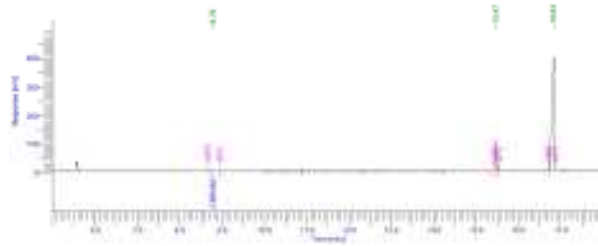


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.572	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
6.057	1-bromo-3-chlorostyrene	1227.69	1.81	0.16
14.313		21243.26	49973.55	2.66
14.365		25368.70	17660.79	3.21
15.701		743685.07	344249.84	93.96
		791744.72	375324.49	100.00

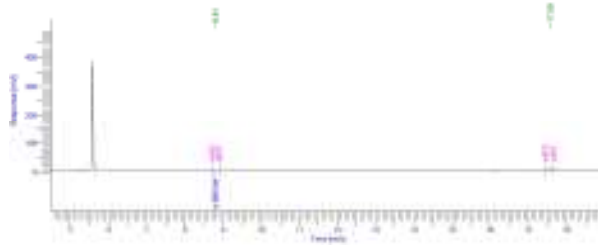


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.572	2-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.248	3-bromoacetophenone	471808.54	188480.25	85.53
14.525		14569.60	8145.55	2.84
15.137		41230.52	26958.74	7.47
16.203		24030.27	14075.04	4.36
		551638.92	236928.58	100.00

EK 10.5. K4-25-30 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



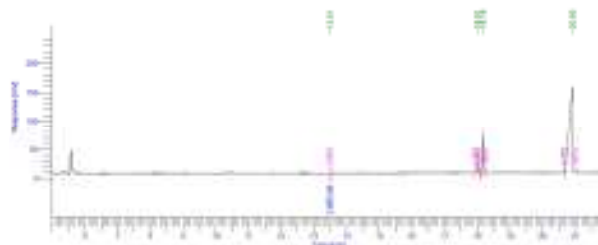
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.572	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.758	3-bromoacetophenone	5947.12	1501.96	0.36
15.475		242056.36	111506.10	15.19
16.826		1345307.86	393744.44	84.45
		15925533.33	504748.58	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.572	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.811	3-bromoacetophenone	130.31	145.07	0.40
17.565		32394.70	5671.81	99.60
		32525.01	5818.88	100.00



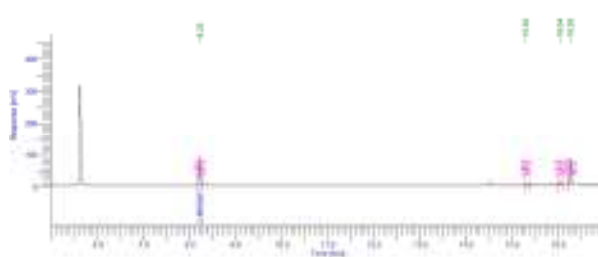
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.391	4-bromotoluene	591.13	515.77	1.04
5.572	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.825		4345.48	2195.37	7.82
15.199		52145.14	32776.21	91.35
		57064.76	35487.35	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.572	3-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.558	2-bromo-6-methoxyacetophenone	131.36	87.71	0.01
19.810		32440.39	15595.13	2.39
18.184		66672.10	72887.09	12.51
20.620		1178495.00	140849.94	85.02
		1301832.52	236832.87	100.00

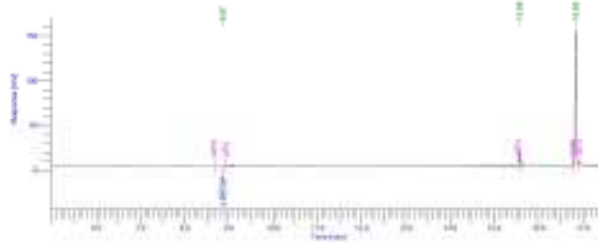


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
16.485	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
16.888	1-bromo-3-chlorobenzene	4977.51	288.05	0.43
22.000		62015.81	74488.27	7.55
22.889		1070380.42	544518.96	91.82
		1158469.54	818241.18	100.00

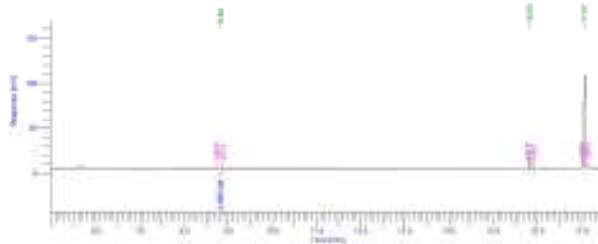


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.628	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.231	2-bromoacetophenone	181815.54	87825.83	54.04
15.301		3904.03	4578.54	2.26
16.039		20855.15	11734.19	6.20
16.264		126181.86	80612.05	37.50
		336458.58	184661.52	100.00

EK 10.6. K4-31-36 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



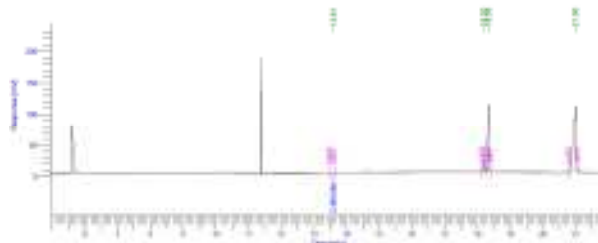
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.628	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.873	3-bromoacetophenone	885.38	411.75	0.22
15.581		22259.80	14542.61	7.07
16.648		291827.81	151227.06	82.71
		314869.97	185581.64	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.628	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
8.837	4-bromoacetophenone	123.53	198.62	0.05
15.835		30225.98	14174.95	12.85
17.009		254798.51	103160.23	67.09
		255148.01	117532.00	100.00



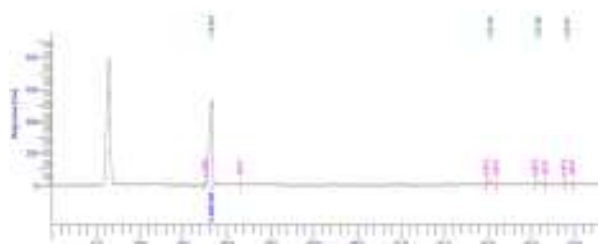
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.376	4-bromotoluene	502.70	288.96	0.07
5.628	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.908		76098.33	48935.06	10.52
15.273		628548.56	318705.70	89.41
		705147.59	367929.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.600	4-chlorostyrene	0.00	0.00	0.00
13.812	2-bromo-5-methoxystyrene	483.80	522.77	0.05
18.254		51238.47	13729.53	3.39
18.348		273728.84	188354.61	29.99
21.603		618555.13	159226.73	86.57
		821867.15	228135.84	100.00

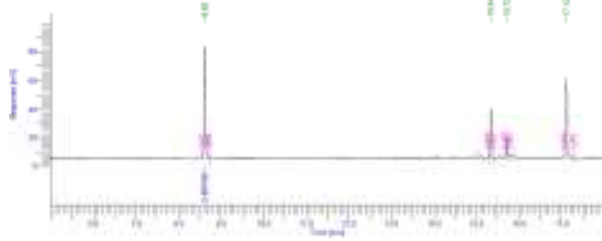


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.895	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
6.048	1-bromo-3-chlorobenzene	6827.97	772.21	4.21
14.685		17380.99	15841.55	10.63
15.332		44312.70	30787.20	27.29
16.000		89983.78	67884.03	57.87
		162385.43	108540.57	100.00

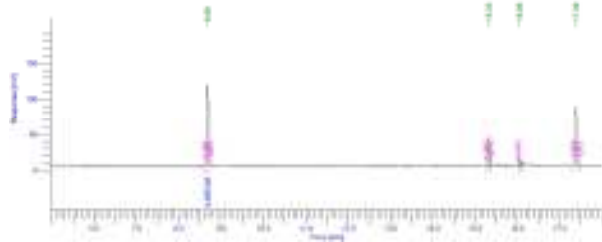


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
17.690	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
18.829	2-bromoacetophenone	1382527.44	555281.55	92.08
22.031		45738.00	32509.28	3.02
22.679		45614.76	19114.44	3.01
22.912		26397.08	21132.32	1.88
		1512177.27	608015.58	100.00

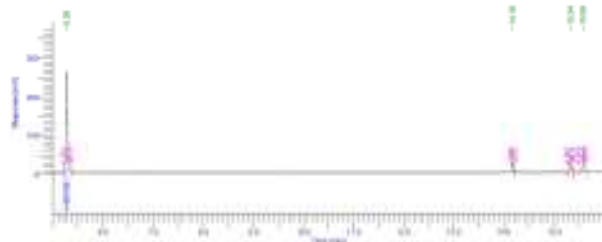
EK 10.7. K4-37-42 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



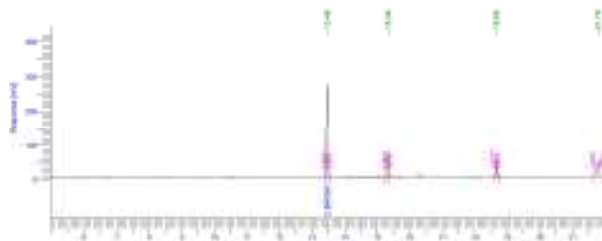
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
0.000	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.621	5-bromoacetophenone	166202.77	77120.89	48.57
15.341		53117.68	34626.34	15.24
15.724		19906.08	13360.72	5.71
17.119		106225.21	55710.44	30.48
		345541.71	181153.39	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
0.000	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.655	4-bromoacetophenone	247189.69	114406.10	45.87
10.332		63462.73	41643.67	12.55
16.037		21368.72	14185.53	4.23
17.387		173732.63	89428.23	34.35
		505781.76	253641.53	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.281	4-bromotoluene	524121.37	261956.31	72.52
5.695	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.184		35700.01	23454.56	4.54
15.340		63089.78	43375.05	8.85
15.588		98924.35	68425.02	13.09
		722735.51	397209.97	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
0.000	2-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.680	2-bromo-6-methoxypyridine	688568.69	273140.17	60.58
13.479		199155.61	73243.36	9.59
15.330		119268.97	48205.64	10.47
16.676		220026.23	48865.08	19.36
21.783				
		1138028.41	443268.75	100.00

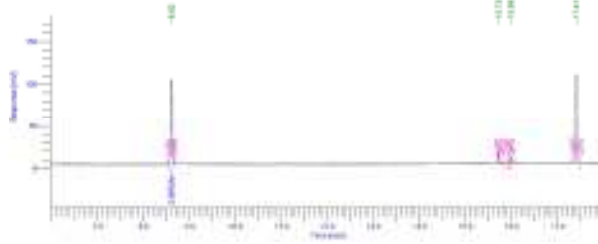


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
16.795	1-bromo-3-chlorobenzene	212656.97	109662.24	71.40
17.652	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
22.072		3683.45	1270.65	1.24
22.329		3296.81	2564.48	1.78
23.173		70211.29	45278.28	25.59
		297952.02	158786.64	100.00

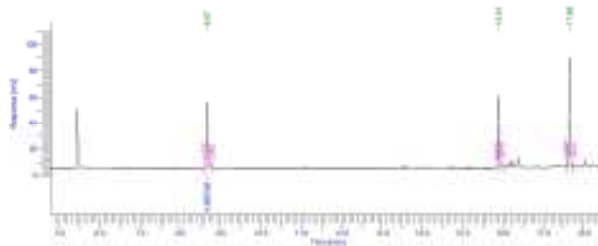


Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
0.078	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.219	2-bromoacetophenone	51659.76	24537.47	7.71
14.515		61709.95	38821.25	9.21
16.028		124576.95	83786.39	18.59
18.339		184334.20	15835.86	27.50
18.761		247807.95	121073.51	36.99
		670188.82	38357.49	100.00

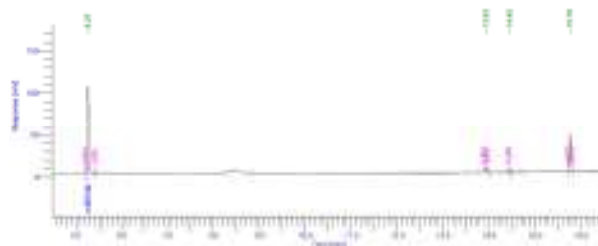
EK 10.8. K4-43-48 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



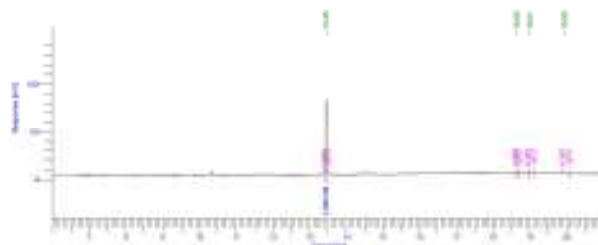
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
8.876	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.820	3-bromoacetophenone	213661.29	89936.44	44.06
15.725		23855.03	14034.13	4.52
15.987		15633.98	8211.25	3.22
17.409		231832.23	104886.36	47.80
		484881.94	228952.18	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.440	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
5.669	4-bromoacetophenone	111765.31	50847.38	26.04
15.909		81156.11	56054.85	21.59
17.863		191922.52	83490.70	49.87
		384836.93	180382.95	100.00



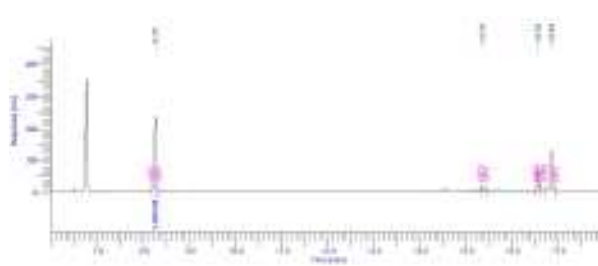
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.267	4-bromotoluene	200428.91	102950.27	72.46
6.878	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.932		10330.30	7080.99	3.73
14.453		4994.81	3367.65	1.81
15.757		60842.11	42501.98	22.00
		276694.13	156000.89	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
8.876	3-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.823	2-bromo-6-methylcyclohexa-1,4-diene	137944.71	78862.41	88.82
15.823		5790.42	2388.35	3.75
19.011		7435.22	2881.45	4.82
19.943		4335.21	1133.45	2.82
		154346.36	80148.89	100.00

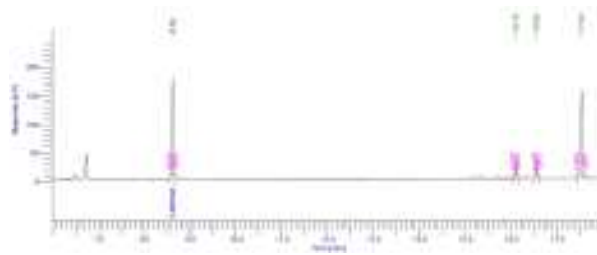


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.877	1-bromo-3-chlorobenzene	185727.19	93088.53	91.86
8.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.687		3795.24	2182.98	1.07
15.009		11628.81	6312.40	3.28
18.293		155158.17	97073.40	43.79
		354308.42	198835.31	100.00

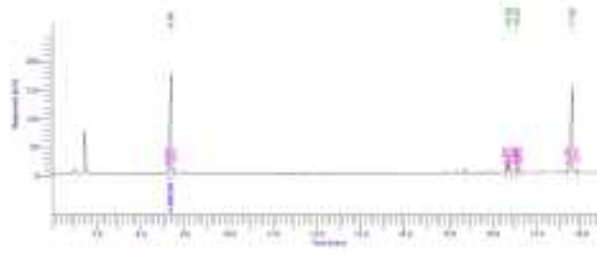


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
8.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.245	2-bromoacetophenone	845178.30	231388.20	62.46
15.345		26717.31	10758.14	2.56
16.568		94057.77	51239.52	9.11
16.847		260942.90	124454.54	25.84
		1132895.68	427838.38	100.00

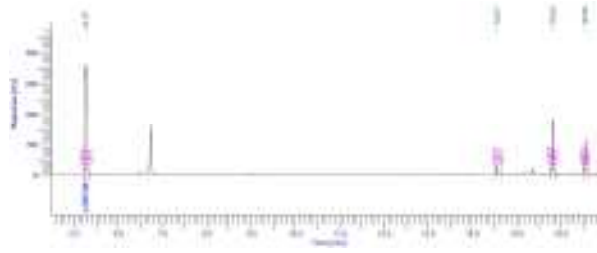
EK 10.9. K4-49-54 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



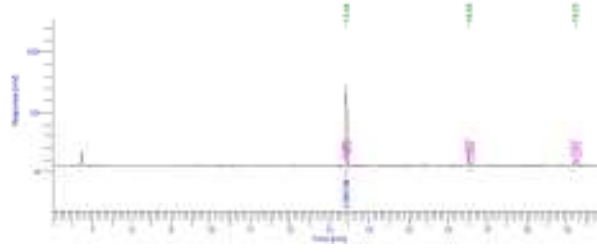
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.624	4-bromobenzophenone	438430.62	175401.59	47.73
16.100		37973.86	23652.62	4.13
16.551		42239.73	27866.67	4.60
17.531		396077.30	152734.73	43.54
		918621.53	379716.11	100.00



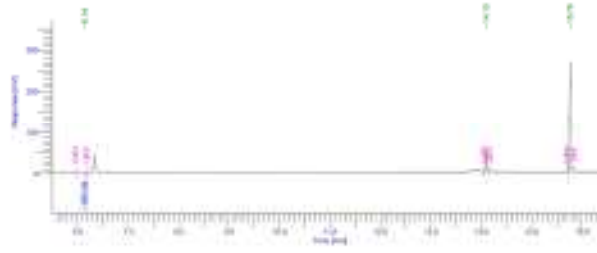
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
8.589	4-bromobenzophenone	432353.50	173479.89	43.80
16.361		52617.01	21729.07	5.36
16.552		65158.02	40055.80	6.80
17.800		439698.60	152988.25	44.24
		987126.34	388129.82	100.00



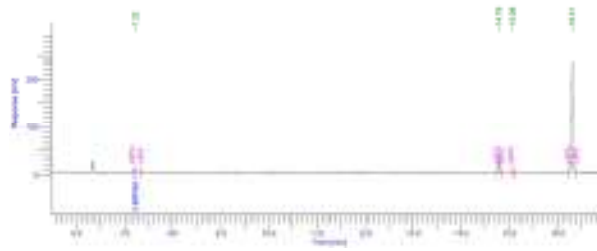
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.285	4-bromobenzene	766221.13	358028.28	50.78
6.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
14.568		41903.71	27099.74	3.27
15.625		298579.64	179741.20	23.30
16.559		174935.23	107033.71	13.65
		1281639.72	671900.90	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.829	4-bromostyrene	0.00	0.00	0.00
13.439	2-bromo-6-methylcyclohexene	118000.03	87274.68	18.97
16.548		13671.26	7688.17	0.30
16.233		17519.24	5670.24	11.88
		549249.66	91033.66	100.00

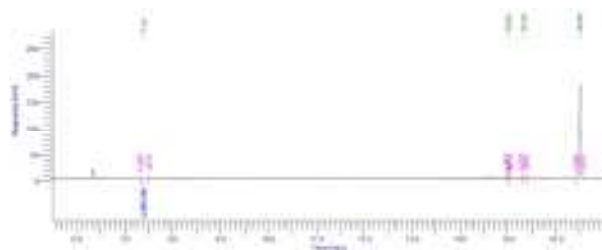


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.143	1-bromo-3-chlorobenzene	357.90	253.18	0.07
8.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.104		76430.11	48143.17	14.01
15.764		469902.69	265728.03	85.93
		545890.67	312122.37	100.00

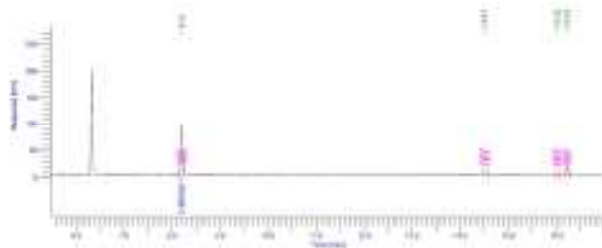


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.326	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.224	3-bromobenzaldehyde	23787.29	8833.81	4.48
14.761		41750.60	27498.71	7.87
15.077		5790.25	3617.22	1.58
15.312		456036.86	232201.49	86.57
		530254.80	272648.02	100.00

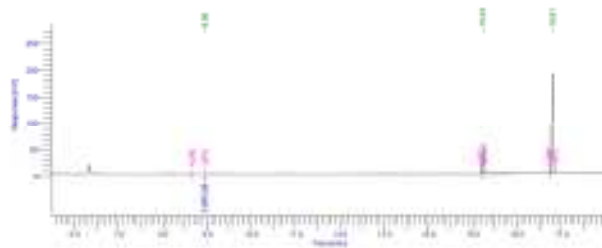
EK 10.10. K4-55-60 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



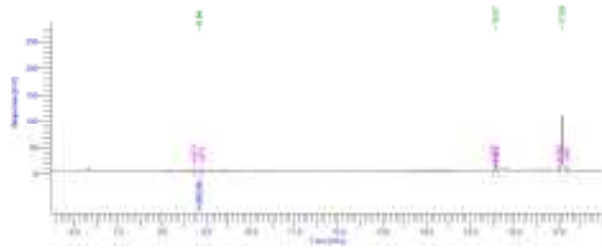
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.405	4-bromobenzaldehyde	460.31	163.30	0.12
15.016		47982.41	32837.36	12.16
15.335		9586.09	5574.03	2.42
16.504		539504.94	177177.26	85.30
		394823.76	215751.66	100.00



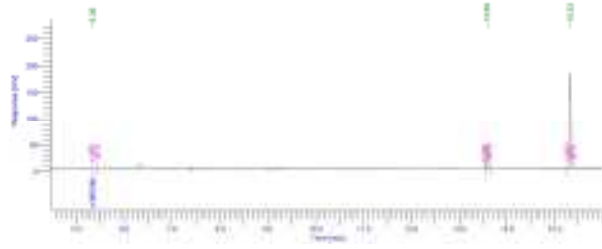
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.212	2-bromoacetophenone	196518.79	92850.83	85.83
14.509		9431.05	4995.52	3.87
16.023		3508.59	2116.14	1.46
16.232		25268.83	16556.84	10.83
		237727.26	116922.14	100.00



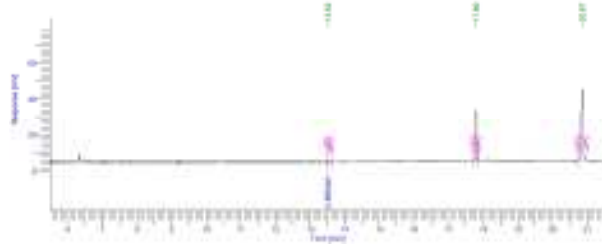
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.949	3-bromoacetophenone	2234.34	457.83	0.46
15.235		83709.55	56843.62	17.10
16.611		403658.28	167686.46	62.45
		486603.15	246907.68	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.842	4-bromoacetophenone	133.04	83.38	0.06
15.573		27026.92	18685.43	11.85
17.087		204919.67	103761.23	88.30
		232079.63	122730.04	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.349	4-bromotoluene	45.23	56.14	0.01
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.587		79877.83	49305.63	23.06
15.327		271562.68	162072.77	77.93
		348485.55	231434.55	100.00

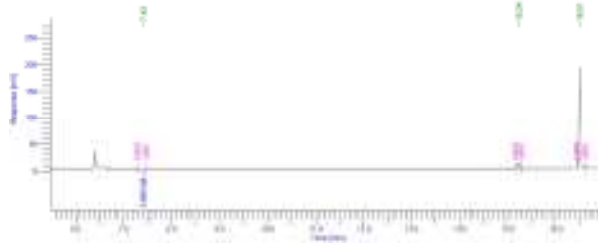


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.325	2-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.519	2-isopropyl-6-methoxynaphthalene	100.90	183.83	0.05
17.790		89427.25	28997.25	27.36
20.889		180197.87	45249.87	72.57
		230734.82	68349.84	100.00

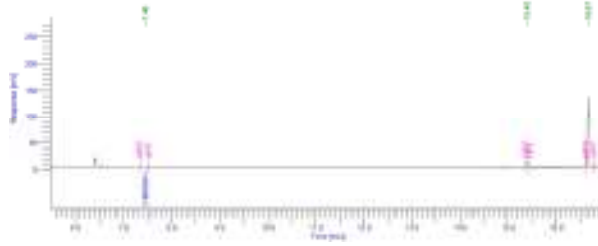
EK 10.11. K4-61-66 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



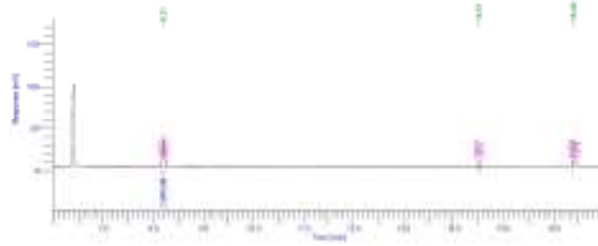
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.051	1-bromo-3-dimethoxybenzene	173.54	154.07	0.06
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.612		20513.80	13324.03	6.56
15.939		201912.34	178873.18	93.38
		312999.68	192351.28	100.00



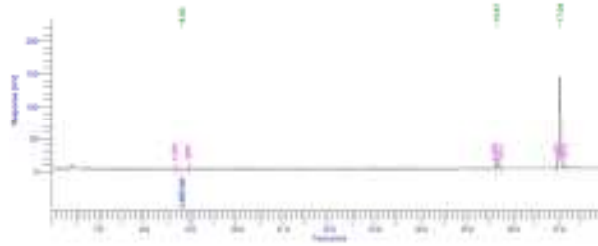
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.427	3-bromobenzaldehyde	185.57	100.30	0.05
15.343		23063.33	9925.60	4.96
16.507		384459.35	189157.79	94.99
		404798.24	109182.60	100.00



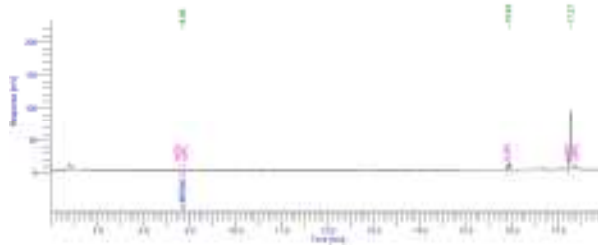
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.458	3-bromobenzaldehyde	268.51	211.65	0.10
15.387		13473.13	10296.86	6.60
16.669		260565.07	152085.88	93.30
		279726.71	142576.48	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.209	2-bromoacetophenone	75410.71	35526.84	58.56
14.513		8305.04	4482.87	6.34
16.404		60715.54	31338.15	37.70
		134521.29	71437.68	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.825	5-bromoacetophenone	104.41	185.87	0.03
16.688		28448.57	17661.14	9.40
17.037		283737.84	140052.23	90.57
		313290.81	158189.24	100.00

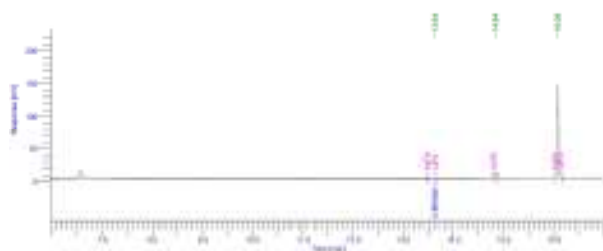


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.852	4-bromoacetophenone	647.59	384.78	0.30
15.927		15095.81	10268.23	7.14
17.275		202142.06	62878.08	82.56
		218385.26	103112.07	100.00

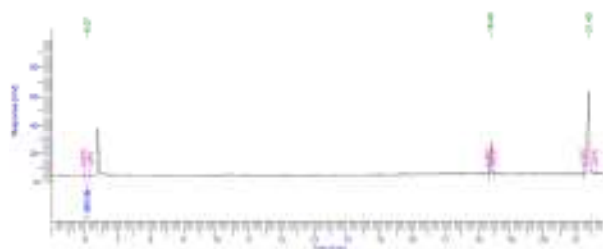
EK 10.12. K4-67-72 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
5.397	4-bromotoluene	656.78	390.14	0.21
6.325	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.127		40492.39	26688.04	12.74
15.511		276606.86	101815.12	87.05
		317771.05	268352.30	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.571	3-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.658	2-bromo-4-methoxyaniline	8.14	23.81	0.00
14.948		13257.66	8655.81	5.71
16.000		219013.89	142783.49	94.29
		232281.01	151762.31	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.660	1-bromo-3-chlorobenzene	251.87	137.30	0.09
6.395	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
18.367		82460.09	21912.42	16.45
21.360		267371.87	58240.42	83.46
		320343.83	80290.23	100.00



Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.567	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.374	3-bromobenzaldehyde	289.32	223.84	0.07
15.480		31139.35	13901.42	7.60
16.677		376463.62	181409.45	92.34
		409872.50	186534.70	100.00

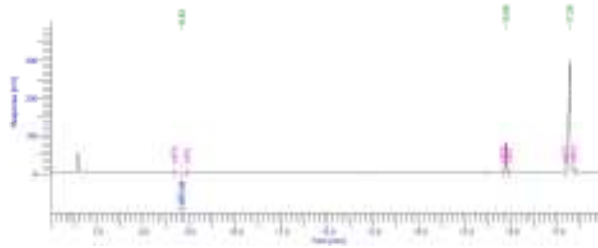


Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.567	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
7.348	4-bromobenzaldehyde	162.83	76.43	0.05
15.604		28803.85	13776.71	8.63
16.866		304923.79	149186.26	81.32
		333890.47	163042.43	100.00

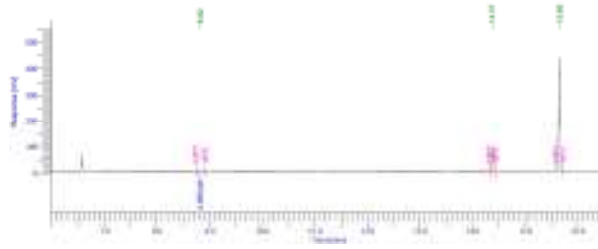


Time [min]	Component Name	Area [a.u.*sec]	Height [a.u.]	Area [%]
6.567	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.223	2-bromoacetophenone	265078.07	122621.42	75.12
14.513		12985.10	8809.05	3.57
16.021		11157.00	5688.54	3.16
16.591		64037.82	36577.87	18.15
		352857.79	173598.71	100.00

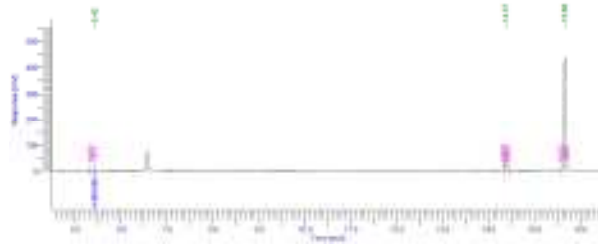
EK 10.13. K4-73-78 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



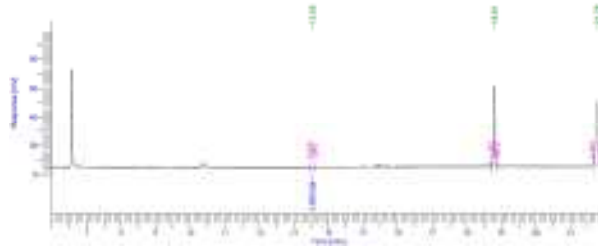
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.587	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.833	3-bromoacetophenone	841.47	202.53	0.06
15.876		119883.85	79336.21	98.97
17.263		107054.29	295244.17	98.97
		1081159.82	374777.30	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.587	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
8.822	4-bromoacetophenone	325.32	124.55	0.03
14.375		140543.70	68960.88	13.04
15.659		857028.20	437671.79	86.93
		1077897.23	520897.34	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.423	4-bromobutane	227.18	172.82	0.02
6.587	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
14.375		146820.93	66462.42	13.50
15.659		940844.92	434560.40	86.48
		1047893.03	531255.86	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.587	4-methoxystyrene	0.00	0.00	0.00
13.549	2-bromo-4-methoxystyrene	102.67	88.36	0.03
18.813		142457.28	65779.63	40.88
21.793		225903.14	45949.03	59.09
		348485.07	101617.03	100.00

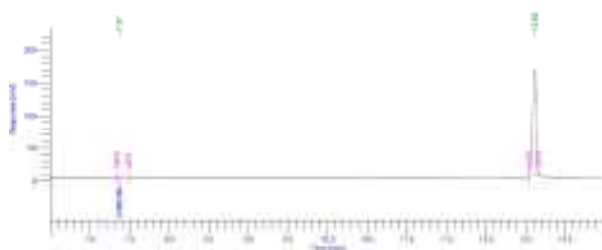


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
6.097	1-bromo-3-chlorobenzene	412.37	166.73	0.09
11.391		452290.82	168841.42	86.91
		452413.19	168706.15	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.229	3-bromobenzaldehyde	54432.12	24540.80	12.20
12.580		391758.21	148976.28	87.80
		446190.33	173826.09	100.00

EK 10.14. K4-79-84 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.572	4-bromobenzaldehyde	40.42	51.83	0.01
12.623		455214.89	853197.70	99.99
		455255.30	853288.53	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.224	3-bromoacetophenone	227195.26	105180.48	80.04
12.991		42274.19	58865.29	14.89
14.315		3777.48	1800.25	1.33
14.516		10594.48	5636.87	3.73
		283941.61	128301.88	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.609	3-bromoacetophenone	36362.94	14830.61	8.84
13.489		511639.79	203614.22	93.38
		548032.73	218444.83	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.773	4-bromoacetophenone	60.90	506.20	0.01
13.576		645763.25	239357.87	99.99
		645832.15	239464.77	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.267	4-bromotoluene	28463.29	14611.19	4.95
10.808		546648.31	220732.08	95.05
		575308.61	235343.26	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
2.443	methylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.433	3-bromo-4-methoxyphenylamine	41150.72	24757.02	7.87
16.267		481806.34	232064.63	92.13
		523057.06	256881.65	100.00

EK 10.15. K4-85-90 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.037	1-bromo-3-chlorobenzene	31.48	171.99	0.02
12.240		499202.90	190718.99	99.98
		499284.38	190988.85	100.00



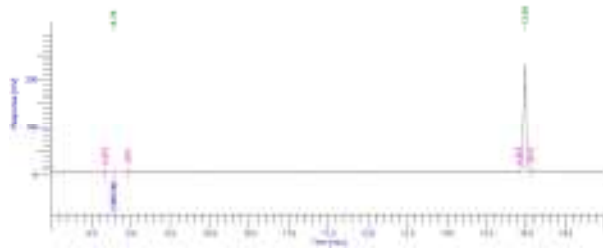
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.449	3-bromobenzaldehyde	308.15	196.67	0.05
13.239		611523.87	233747.00	99.95
		611682.03	233943.67	100.00



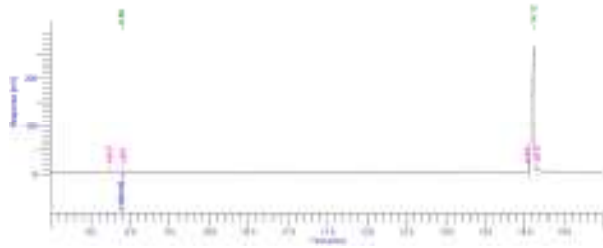
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.441	3-bromobenzaldehyde	123.47	74.48	0.02
13.269		538855.06	220571.48	99.98
		538978.55	220645.95	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.220	2-bromoacetophenone	185921.28	89583.45	70.90
13.528		78297.05	40524.94	29.10
		264218.33	130208.39	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.784	3-bromoacetophenone	280.61	99.82	0.06
13.995		492485.53	226061.82	99.94
		492778.14	226178.64	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.891	4-bromoacetophenone	868.35	220.96	0.14
14.117		624037.15	266276.13	99.98
		624903.40	266487.09	100.00

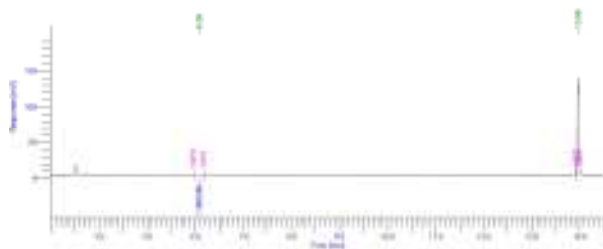
EK 10.16. K4-91-96 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



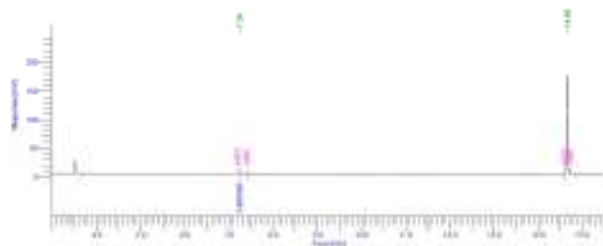
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
5.409	4-bromotoluene	195.12	207.83	0.06
11.671		340254.32	154710.27	99.94
		340449.45	154918.10	100.00



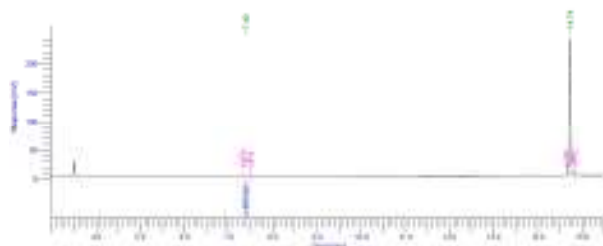
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.173	ethylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.589	3-bromo-5-ethylacrylate	318.38	217.21	0.06
15.787		14434.70	9904.96	2.90
18.683		894832.89	275376.44	97.85
		896488.38	280586.62	100.00



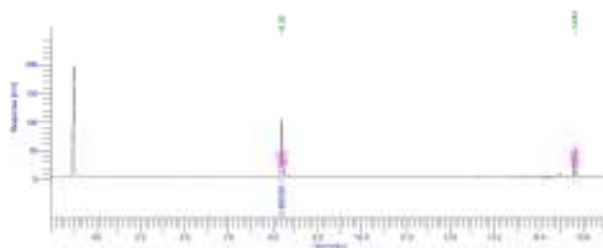
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.308	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
6.090	1-bromo-3-chlorobenzene	334.10	160.57	0.14
13.960		215695.61	135163.34	99.86
		215999.62	135323.91	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.243	5-bromobenzaldehyde	12747.66	3242.24	4.11
14.561		297259.86	172130.88	95.89
		310007.54	175373.13	100.00

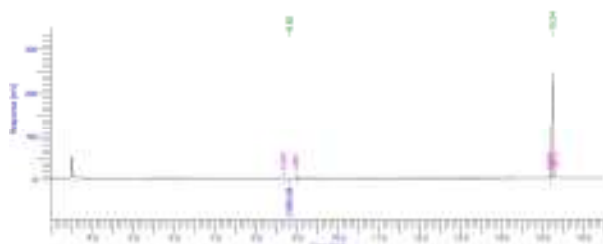


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
7.403	4-bromobenzaldehyde	895.55	267.92	0.18
14.730		502030.82	236081.34	99.82
		502929.37	238548.28	100.00

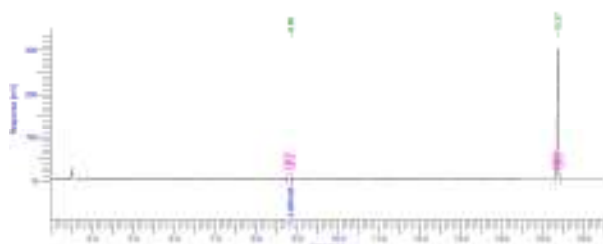


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.200	2-bromoacetophenone	217033.75	102119.84	74.38
14.823		74852.27	51985.63	25.62
		291886.02	154105.47	100.00

EK 10.17. K4-97-100 Heck Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



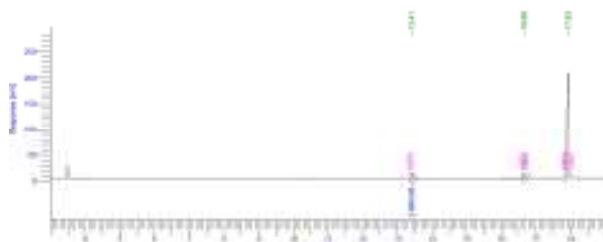
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.816	3-bromoisobutylphenone	1987.69	42.01	0.42
15.236		474336.16	240360.35	99.58
		476323.75	240360.34	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.852	4-bromoisobutylphenone	2240.36	442.52	0.35
15.369		645167.69	290249.59	99.65
		647428.03	290993.11	100.00



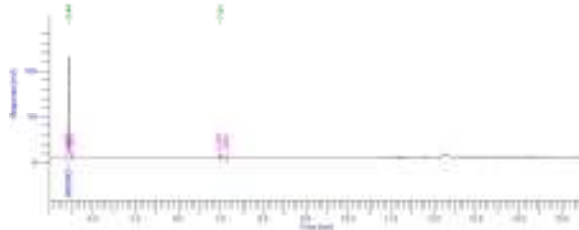
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
8.255	4-bromotoluene	15719.61	6712.66	2.92
13.587		522552.53	273648.17	97.08
		538272.14	280560.83	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.508	butylacrylate	0.00	0.00	0.00
13.415	2-bromopropyl-methoxycarbonylphenone	18888.14	9772.94	2.71
16.883		13822.67	6174.33	1.90
17.491		953679.44	200768.56	95.39
		965282.15	221748.89	100.00

EK 11. K4 Katalizörü Varlığında Suzuki Eşleşme Reaksiyonu Uygulama Sonuçları

EK 11.1. K4-01-06 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.444	bromobenzene	175178.14	109337.53	93.69
7.012		11820.07	4323.16	6.31
		186978.22	113660.69	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.837	1-bromo-3-chlorobenzene	169334.57	111199.09	61.07
8.105		39533.61	24611.00	18.93
		208868.18	135800.09	100.00



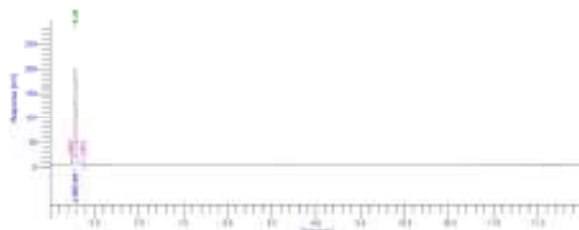
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.721	2-bromobenzaldehyde	185987.41	120485.73	98.43
6.525		2976.11	644.25	1.57
		188963.52	121129.97	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.696	3-bromobenzaldehyde	171772.49	113554.76	63.30
8.794		99580.02	99199.07	36.70
		271352.51	172753.83	100.00

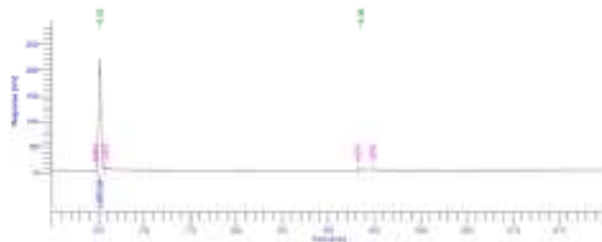


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.733	4-bromobenzaldehyde	16657.86	5850.02	4.53
8.915		351281.85	221206.16	95.47
		367939.51	226956.16	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.284	2-bromacetophenone	313519.44	195965.28	100.00
		313519.44	195965.28	100.00

EK 11.2. K4-07-12 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
6.517	3-bromoacetophenone	356431.92	215917.51	99.02
6.357		7195.50	1629.10	1.98
		363627.43	217737.61	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
6.536	4-bromoacetophenone	55144.50	32974.60	10.38
6.492		488104.13	271037.77	89.62
		543248.64	304612.57	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.407	4-bromotoluene	190981.98	123104.19	81.93
7.712		42119.65	26126.36	18.07
		233081.63	151233.56	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
8.217	3-bromo-5-methylbenzophenone	48537.36	274243.92	80.05
11.489		53484.19	32915.55	9.95
		102021.55	307057.25	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
7.705	1-bromonaphthalene	384528.77	243343.13	91.80
9.726		33860.25	21373.37	8.20
		418389.02	264716.50	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
3.455	bromobenzene	185038.42	108135.20	52.51
5.627		149279.60	93222.43	47.49
		334318.02	201357.72	100.00

EK 11.3. K4-13-18 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



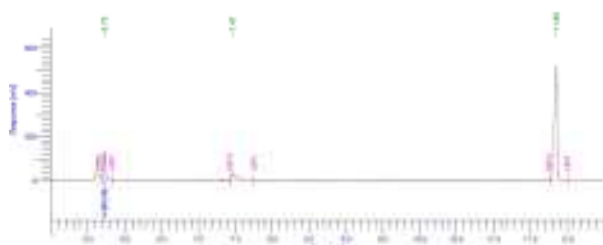
Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
4.837	1-bromo-3-chlorobenzene	194544.42	102135.39	50.21
5.029		74922.10	28816.79	24.38
11.184		77794.01	58647.44	25.31
		307260.53	178769.63	100.00



Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
5.727	2-bromobenzaldehyde	241807.27	154318.53	91.87
11.315		21369.56	10364.06	8.13
		263206.82	164912.89	100.00



Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
5.885	3-bromobenzaldehyde	211955.89	141379.45	70.35
11.884		89325.39	52025.39	29.65
		301314.06	194304.84	100.00



Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
5.727	4-bromobenzaldehyde	197291.88	123874.05	15.94
7.468		118575.67	52984.22	7.17
11.825		1336821.10	515175.24	86.89
		1652691.71	671716.50	100.00

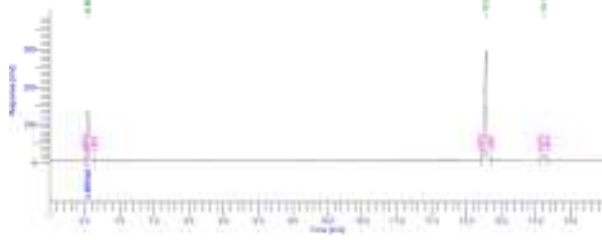


Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
6.292	2-bromoacetophenone	370905.15	227835.92	96.00
19.132		15458.87	4680.65	4.00
		386382.03	232516.57	100.00

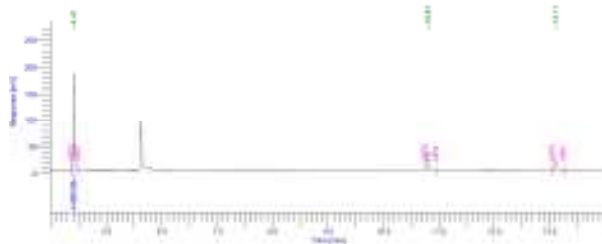


Time (min)	Component Name	Area (μV*sec)	Height (μV)	Area (%)
6.524	3-bromoacetophenone	555337.75	299677.57	85.23
12.079		70636.03	48665.41	10.84
13.119		25631.12	10526.88	3.93
		651604.90	351169.86	100.00

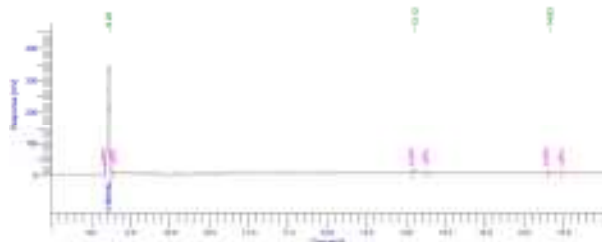
EK 11.4. K4-19-24 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
6.545	3-bromoacetophenone	204255.00	133059.85	24.38
12.284		601806.80	286804.18	71.82
13.120		31860.36	18310.78	3.80
		837925.18	438180.82	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.409	4-bromobenzene	286274.67	183651.00	73.68
10.808		58320.32	34846.88	15.28
13.109		43028.52	18024.38	11.07
		386623.52	236522.26	100.00



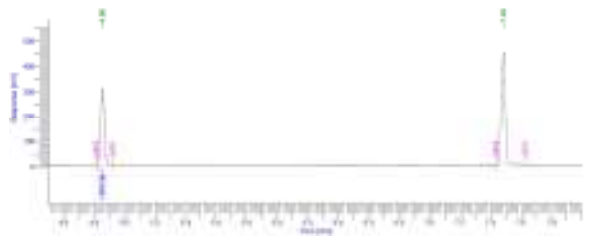
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.224	2-bromo-6-methoxyphenol	811339.20	342026.22	83.98
13.117		28028.90	11448.15	4.17
14.832		12692.79	3475.12	1.85
		852027.88	356954.08	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.708	1-bromonaphthalene	380747.87	231581.03	82.72
12.413		55894.82	38483.80	12.82
13.120		19477.77	7882.56	4.47
		436120.67	275932.40	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
3.453	bromobenzene	129778.90	79551.01	27.77
7.488		337500.63	225524.75	72.23
		467279.52	305075.75	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.858	1-bromo-3-chlorobenzene	520580.14	309034.33	38.86
7.485		826995.39	449175.86	61.14
		1347575.53	758190.28	100.00

EK 11.5. K4-25-30 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



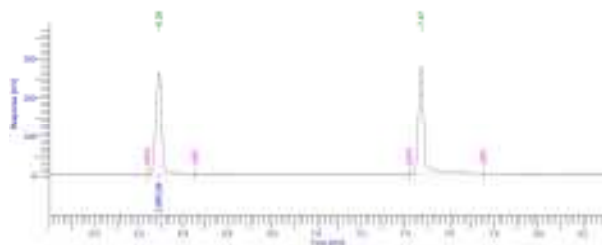
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.747	2-bromobenzaldehyde	537066.40	305579.67	24.08
7.567		1758165.41	752515.22	75.92
		2313261.82	9053094.89	100.00



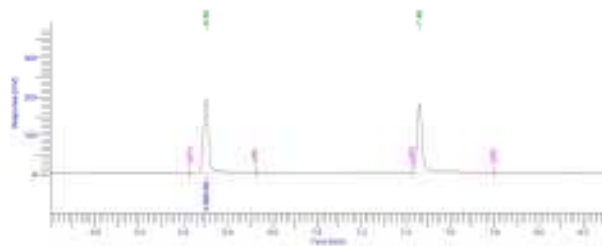
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.707	3-bromobenzaldehyde	375760.27	210816.02	37.65
7.476		622148.35	366119.82	62.35
		997908.62	587935.83	100.00



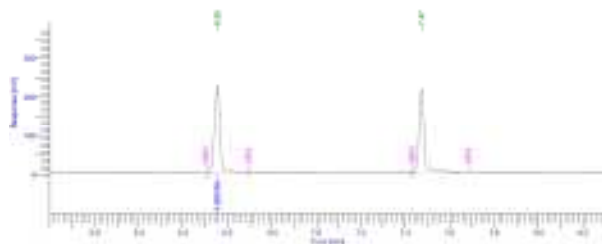
Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
5.747	4-bromobenzaldehyde	495100.80	271511.68	31.84
7.489		1090065.97	557612.38	68.16
		1585172.77	828524.04	100.00



Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.292	2-bromocacetophenone	482140.93	261300.63	49.93
7.472		489255.40	275927.37	50.07
		971396.34	537228.00	100.00

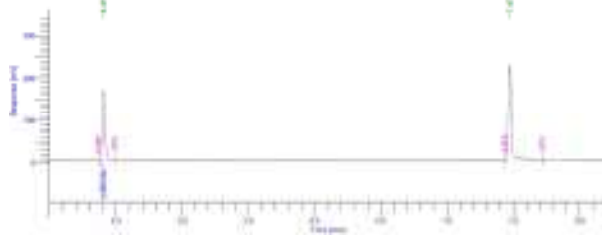


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.503	3-bromocacetophenone	322249.97	191097.51	52.12
7.483		299572.23	177653.49	47.88
		618322.20	368751.00	100.00

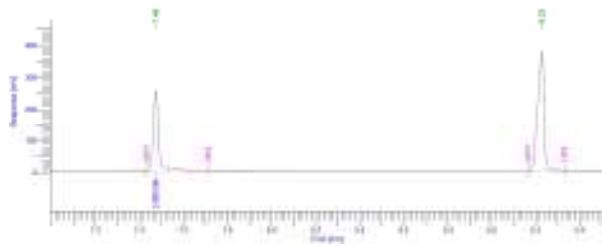


Time [min]	Component Name	Area [μV*sec]	Height [μV]	Area [%]
6.555	4-bromocacetophenone	376786.81	225488.77	51.84
7.476		351947.08	219978.95	48.16
		730733.87	441447.72	100.00

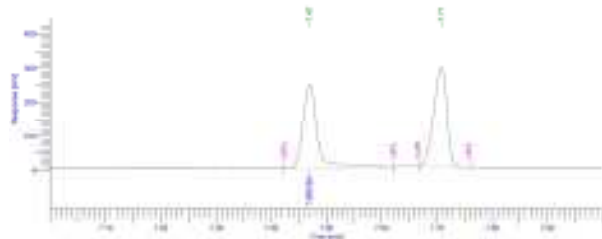
EK 11.6. K4-31-36 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



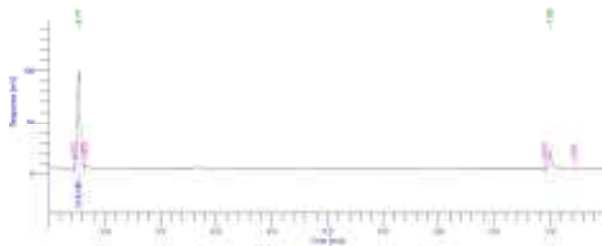
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.405	4-bromotoluene	259669.06	167746.89	40.33
7.475		384220.97	226841.52	59.67
		643890.03	394588.20	100.00



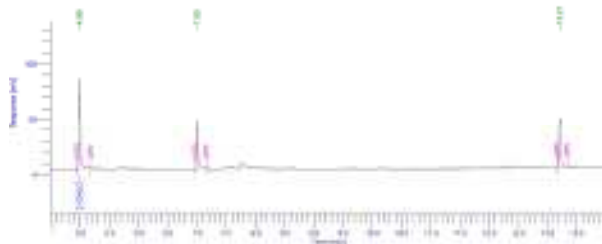
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.476	3-bromo-5-methoxyphenyltoluene	450234.85	253167.47	37.12
9.220		743817.03	376979.83	62.88
		1194051.88	630147.31	100.00



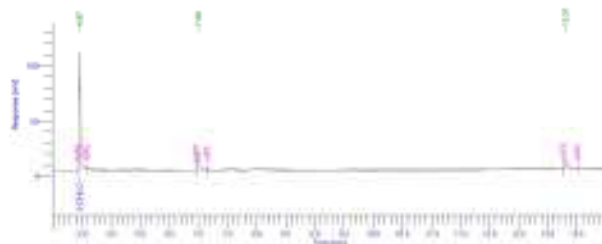
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
7.489	1-bromonaphthalene	431520.42	244673.72	47.12
7.708		484325.87	292767.49	52.88
		915846.10	537441.21	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.767	chlorobenzene	161364.65	84091.29	81.33
6.999		37034.64	16616.52	18.67
		198399.29	110907.81	100.00

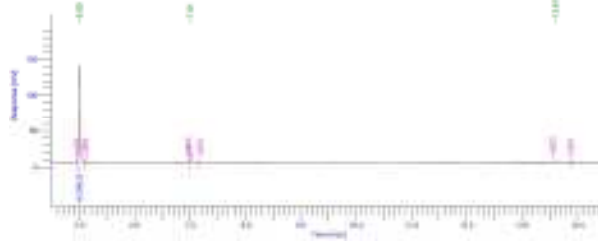


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.991	2-chlorobenzaldehyde	136490.32	81568.89	45.03
7.003		77559.42	44360.74	25.22
13.211		91468.06	44615.13	29.75
		305517.80	170544.76	100.00

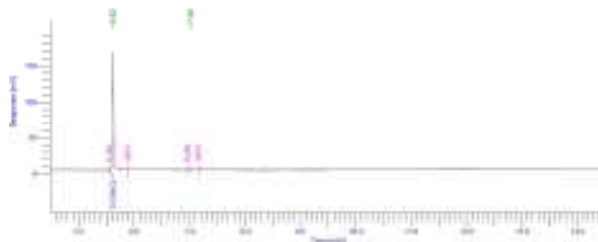


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.985	3-chlorobenzaldehyde	170000.52	106247.01	73.70
7.004		35044.21	16674.26	15.19
13.307		25823.35	7927.66	11.11
		230868.07	130948.94	100.00

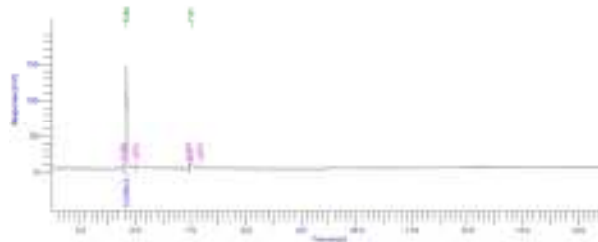
EK 11.7. K4-37-42 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



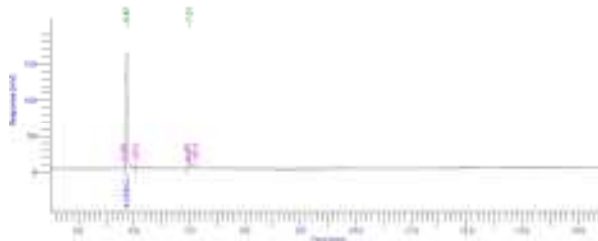
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.003	4-chlorobenzaldehyde	213150.12	136535.89	77.48
7.005		51294.80	26347.90	16.84
13.611		10713.31	1521.10	3.89
		275157.43	164404.90	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.617	2-chloroacetophenone	266773.44	163627.78	96.91
7.019		6594.97	2816.47	3.09
		273278.41	166444.25	100.00



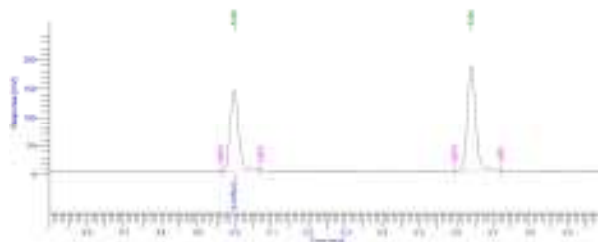
Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.837	3-chloroacetophenone	224369.80	142754.34	82.07
7.008		49323.90	25665.66	17.93
		273423.70	168709.99	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.871	4-chloroacetophenone	280671.05	160324.54	85.37
7.005		44714.82	25185.06	14.63
		305585.87	185509.61	100.00

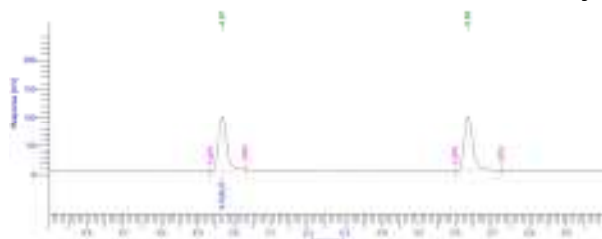


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.796	chlorobenzene	181652.81	68406.10	48.78
5.629		190752.62	109817.47	51.22
		372405.43	178226.57	100.00

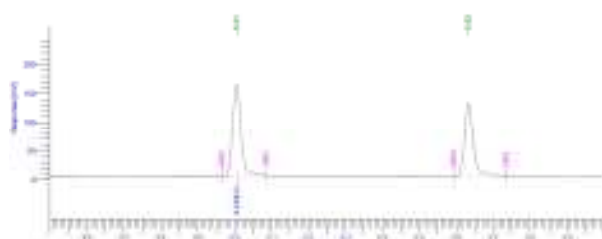


Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.969	2-chlorobenzaldehyde	224852.14	140961.00	43.95
5.640		286726.85	183302.72	56.05
		511580.99	324263.72	100.00

EK 11.8. K4-43-48 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
4.965	3-chlorobenzaldehyde	147218.24	93858.57	47.88
5.633		161679.24	96022.86	52.34
		308895.48	189881.87	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.003	4-chlorobenzaldehyde	250491.85	159860.47	54.79
5.632		206731.85	127283.95	45.21
		457223.30	286924.42	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.627	2-chloroacetophenone	507579.51	288902.40	100.00
		507579.51	288902.40	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.836	3-chloroacetophenone	247731.61	158921.11	41.48
5.847		349392.86	214445.61	58.51
		597034.47	368366.72	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
5.631	4-chloroacetophenone	330267.26	218855.41	42.28
5.876		483587.49	267628.30	57.74
		802854.77	484483.73	100.00



Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
2.801	chlorobenzene	164815.23	113309.11	25.54
7.481		567426.93	344768.59	74.46
		732244.16	458167.70	100.00

EK 11.9. K4-49-54 Suzuki Eşleşme Reaksiyonu GC Sonuçları



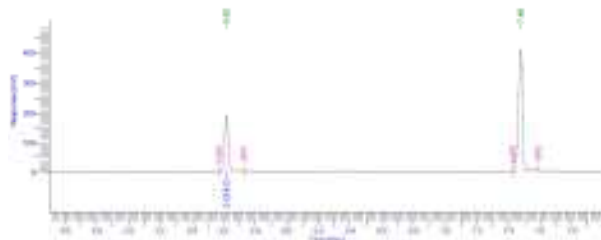
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.600	2-chlorobenzaldehyde	153070.11	95503.55	19.33
7.489		636903.76	380612.67	80.67
		789973.87	476116.22	100.00



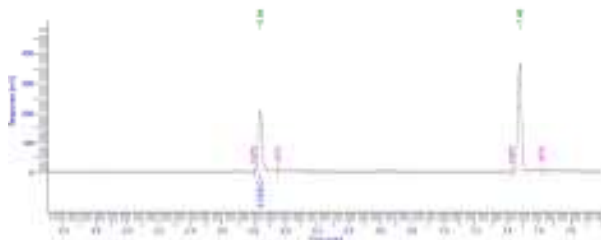
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
4.956	3-chlorobenzaldehyde	234495.87	143462.48	25.55
7.479		683332.73	401507.80	74.45
		917828.61	545030.34	100.00



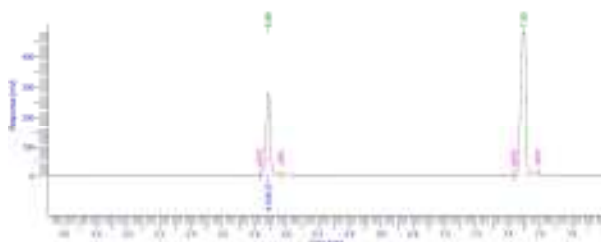
Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.005	4-chlorobenzaldehyde	280731.03	172232.33	29.97
7.485		65836.71	387302.44	70.03
		938567.74	569534.77	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.817	2-chloroacetophenone	301716.81	187373.57	30.09
7.479		701127.00	407299.88	69.91
		1002843.81	594673.45	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.841	3-chloroacetophenone	336133.81	204527.95	36.22
7.481		597084.21	362396.65	63.78
		933218.02	566924.60	100.00



Time [min]	Component Name	Area [µV*sec]	Height [µV]	Area [%]
5.887	4-chloroacetophenone	681220.77	273992.42	30.54
7.500		1094527.64	585251.73	69.46
		1575748.42	841244.15	100.00