

2005-256



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**Paladyum N-Heterokarbon Kompleksleri İçeren
Zeolitlerin Heck ve Suzuki Tepkimelerinde Katalizör
Olarak Kullanılması**

72424

PROJE NO: TBAG-2311(103T051)

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Committee

**Paladyum N-Heterokarben Kompleksleri İçeren
Zeolitlerin Heck ve Suzuki Tepkimelerinde Katalizör
Olarak Kullanılması**

72424

PROJE NO: TBAG-2311(103T051)

**PROF. DR. LEVENT ARTOK
ÖZGE AKSIN
HATİCE BULUT
GÜLAY DURGUN**

**OCAK 2006
İZMİR**

(51)

1-34

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-2311 (103T051)
Proje Başlığı: Paladyum N-Heterokarben Kompleksleri İçeren Zeolitlerin Heck ve Suzuki Tepkimelerinde Katalizör Olarak Kullanılması
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Levent Artok, Özge Aksın, Hatice Bulut, Gülay Durgun
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Urla 35430, İzmir
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1. 10. 2003-30.09.2005
Öz (en çok 70 kelime) Silika bağlı Pd-N-heterosiklik karben kompleksleri ve paladyum yüklü silika bağlı imidazolinyum tuzları bromoarenlerin Mizoroki-Heck tepkimelerinde yüksek aktivite göstermiştir. Tepkimeler ligandan ayrılan Pd tarafından katalizlenmiştir. Tepkime sonunda Pd silika yüzeyine çökerek tekrar kazanılmıştır. Pd yüklü NaY zeolit bromoarenlerin Suzuki tepkimelerinde yüksek TOF aktivitesi göstermiştir. Katalizörün aktiflik göstermesi için ortamda suyun bulunması elzemdir. Katalizör kloroarenler için de aktivite göstermiştir. Ancak tepkime ortamında suyun bulunması katalizör aktivitesine olumsuz etki göstermiştir.
Anahtar Kelimeler: Mizoroki-Heck tepkimesi, Suzuki tepkimesi, paladyum, N-heterosiklik karbenler, heterojen katalizörler, zeolit
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Aksın, Ö.; Türkmen, H.; Artok, L.; Çetinkaya, B.; Ni, C.; Büyükgüngör, O.; Özkal, E. "Effect of immobilization on the catalytic characteristics of saturated Pd-N-heterocyclic carbenes in Mizoroki-Heck reactions." J. Organomet. Chem., 2006, 691, 3027-3036.
Bilim Dalı: Kimya Doçentlik B. Dalı Kodu: 603.03.00

Önsöz

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TBAG-2311 (103T051) proje numarası ile desteklenmiştir.

Çalışmada kullanılan imidazolinyum tuzlarının ve Pd-N-heterosiklik karben komplekslerinin sentezi Ege Üniversitesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Bekir Çetinkaya' nın laboratuvarlarında doktora öğrencisi Arş. Gör. Hayati Türkmen tarafından sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünlerin NMR analizleri yine Ege Üniversitesi, Kimya Bölümü' nde Arş. Gör. Hayati Türkmen tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bir kompleksin X-ray kristalografik analizi Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Orhan Büyükgüngör tarafından gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin TEM incelenmesi Delaware Üniversitesi (ABD), Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Dr. Chaoying Ni tarafından gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızda kullandığımız amorf silika malzeme Kimya Mühendisliği öğretim üyesi Prof. Dr. Devrim Balköse rehberliğinde sentezlenmiştir.

Atomik Absorbsiyon Spektroskopik Pd analizleri Kimya Bölümü' nde uzman Sayın Sinan Yılmaz tarafından yapılmıştır.

Ayrıca BET analizleri için Kimya Mühendisliği Bölümü' ne ve GC-MS analizlerinin bir kısmının gerçekleştirildiği Çevre Araştırma Merkezi' ne teşekkür ederiz.

İçindekiler

Çizelge Listesi	III
Şekil Listesi	IV
Özet	1
Abstract	2
1. Giriş	3
2. Gereç ve Yöntem	4
2.1. Genel Yöntem.....	4
2.2. 1-Benzil ya da 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(propiltrioksolan)-imidazolinyum tuzlarının sentezi.....	4
2.3. Bis[1-(benzil ya da 2,4,6-trimetilbenzil)-3-(propiltrioksolan)-imidazolidin-2-iliden]dikloropaladyum-II komplekslerinin sentezi.....	5
2.4. Pd-NHK komplekslerin bağlanması.....	6
2.5. İmidazolinyum tuzların bağlanması.....	7
2.6. Silika bağlı imidazolinyum tuzları üzerine Pd yüklenmesi.....	7
2.7. Paladyum yüklü NaY zeolitinin hazırlanması.....	8
2.8. Katalizörlerin karakterizasyonu.....	8
2.9. Mizoroki Heck tepkimeleri.....	9
2.10. Suzuki tepkimesi.....	9
2.11. Ürünlerin fiziksel özellikleri ve spektroskopik incelemeleri.....	9
3. Bulgular ve tartışma	12
3.1. Silika bağlı Pd-NHK kompleksleri ile M-H tepkimeleri.....	12
3.2. Silika bağlı 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-propil-imidazolinyum tuzları ile gerçekleştirilen M-H tepkimeleri.....	24
3.3. Zeolit destekli Pd ile Suzuki tepkimeleri.....	30
4. Sonuç	33
Kaynaklar	35

Çizelge Listesi

Çizelge 1. Katalizör 2 üzerinde bromobenzenin stiren ile M-H tepkimelerine baz etkisi. ^a	13
Çizelge 2. Silika bağlı kompleks 2' nin M-H için tekrar kullanım testi. ^a	15
Çizelge 3. Katalizör 2 üzerinde aril halojenürlerin stiren ile M-H tepkimeleri. ^a	21
Çizelge 4. Aril halojenürlerin ve butil akrilatın Katalizör 2 ile M-H tepkimeleri. ^a	23
Çizelge 5. 4-Bromoasetofenonun silika bağlı Pd(0)-LHCl katalizli M-H tepkimesine baz etkisi. ^a	25
Çizelge 6. Pd (0)-LHX katalizörün M-H tepkimesinde aktivitesine anyon (X ⁻) etkisi. ^a	26
Çizelge 7. Aril halojenürlerin ve butil akrilatın Pd(0)-LHCl ile M-H tepkimeleri. ^a	27
Çizelge 8. 4-Bromoasetofenonun (CH ₃ CO ₂) ₂ Pd-LHCl katalizli M-H tepkimesine baz etkisi. ^a	28
Çizelge 9. (CH ₃ CO ₂) ₂ Pd-LHX katalizörün M-H tepkimesinde aktivitesine anyon etkisi. ^a	28
Çizelge 10. Aril bromürlerin katalizör (CH ₃ CO ₂) ₂ Pd-LHX ile düşük Pd derişimlerinde M-H tepkimeleri.	29
Çizelge 11. 4-Bromoanisol ile fenilboronik asitin Suzuki tepkimesinde optimum koşulların belirlenmesi. ^a	31
Çizelge 12. Bromoarenlerin düşük Pd derişimlerinde fenilboronik asit ile Suzuki tepkimeleri. ^a	32
Çizelge 13. 4-Kloroasetofenonun fenilboronik asit ile Suzuki tepkime koşullarının optimizasyonu.	33

Şekil Listesi

- Şekil 1. Kompleks 1' in X-ray kristalografik yapısı. Seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ (Å) açıları (°): Pd1-C1 2,031; Pd-C11 2,311; C1-Pd1-C11 90,71(7); C1-Pd1-C11i 89,29. 6
- Şekil 2. Katalizör 2' nin 4-bromoasetofenonun stiren ile 1. (üstteki şekil) ve 8. (alttaki şekil) tepkimelerinden sonra TEM mikrografları. Parlak noktalar Pd taneciklerini göstermektedir. 17
- Şekil 3. 4-Bromoasetofenon ve stirenin kompleks 2, katalizör 2 (silika bağlı kompleks 2), ve katalizör 2-PVP karışımı üzerinde dönüşüm kinetikleri. Pd: %0,05; 0,013 mmol Pd/g silika ile. 18

Özet

Bu proje çalışmasında bir katı yüzeye tutturulmuş Pd metalinin C-C bağı oluşturan Mizoroki-Heck (M-H) ve Suzuki kenetlenme tepkimelerinde aktiviteleri ve katalitik davranışları incelenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında Pd metalinin doymuş N-heterosiklik kompleksi üzerinde bulunan trietoksisilan grupları aracılığı ile iki dişli olarak silika üzerine bağlanmıştır. Bu katalizör bromoarenlerin M-H tepkimelerinde çok yüksek aktivite göstermiştir. Tepkimeler 10^5 ler mertebesine ulaşan döngü sayısı (TON) değerlerinde çalışmıştır. Ancak TEM analizleri, sıcak filtrasyon testi, çapraz bağlı poli(vinilpridin) bulunan ortamda gerçekleştirilen tepkimeler ve katalizörün daha düşük Pd derişimlerinde daha yüksek döngü sıklığı (TOF) değerleri göstermesi tepkimelerin büyük bir oranda ligandan ayrılan Pd birimleri ile katalizlendiğini göstermektedir. Tepkime sonunda Pd tekrar silika yüzeyine çökelerek etkin bir şekilde tekrar kazanılmaktadır.

Pd-NHK sentezinde kullanılan imidazolinyum tuzları silika üzerine trietoksisilan grupları aracılığıyla bağlanmış ve üzerine Pd yüklendikten sonra M-H tepkimelerinde aktiviteleri araştırılmıştır. Bu katalizörler ile de yüksek aktivite tespit edilmiş ancak önerilen aksine tepkime ortamında Pd-NHK oluşumu ile ilgili her hangi bir belirti tespit edilememiştir.

Çalışmamızın son kısmında Pd yüklü NaY zeolit düşük Pd derişimlerinde, bromoarenlerin Suzuki tepkimelerinde, hava ortamında yüksek TOF aktivitesi göstermiştir. Bromoarenlerin tepkimelerinde tepkime ortamında suyun bulunması elzemdir. Katalizör kloroarenler için de aktivite göstermiştir. Ancak bromoarenlerle olan tepkimelere ters olarak tepkime ortamında suyun bulunması katalizör aktivitesine olumsuz etki göstermiştir. Pd-NaY zeolit ile kloroarenler aktif bir şekilde biaryl kenetlenme ürünlerine dönüştürülebilmektedir.

Anahtar kelimeler: Mizoroki-Heck tepkimesi, Suzuki tepkimesi, paladyum, N-heterosiklik karbenler, heterojen katalizörler, zeolit

Abstract

Within the context of this project, catalytic activities and characteristics of solid matrix-supported Pd catalysts were examined for Mizoroki-Heck (M-H) and Suzuki reactions.

At the first stage of the study, the bidentate immobilization of N-heterocyclic carbene complexes of Pd metal was carried out thorough triethoxysilane groups of the ligands. This material revealed very high activity towards M-H reactions of bromoarenes. The reactions proceeded within the range of the TONs of 10^5 . Nevertheless, TEM analyses, hot filtration test, reactions that were performed in the presence of a cross-linked polymer poly(vinylpyridine), and that the higher TOFs were afforded at the lower Pd concentrations demonstrated that the large fraction of reactions were rather catalyzed by the Pd leached into the solution. The solubilized Pd was reprecipitated on the silica surface at the end of the reaction.

Imidazolium salts that are used in the synthesis of Pd-NHK complexes were anchored onto the silica through triethoxy groups of the salt. The immobilized imidazolium salts were loaded with Pd and examined for their activities toward M-H reactions. In contrast to previous proposals, no evidences were observed for the formation Pd-NHC within the reaction medium.

At the last stage of the study, It was determined that Pd loaded NaY zeolite presented high TOF activities for the Suzuki reactions of bromoarenes at low Pd concentrations under ambient atmosphere. The presence of water in the reaction medium was essential for the reaction of bromoarenes. Nevertheless, in contrast to the reactions with bromoarenes, water has been highly detrimental for the activity of chloroarenes. Chloroarenes were actively reacted to produce biaryl coupling products over the Pd-NaY zeolite.

Keywords: Mizoroki-Heck reaction, Suzuki reaction, palladium, N-heterocyclic carbenes, heterogeneous catalysts, zeolite

1. Giriş

N-heterosiklik karbenlerin (NHK) Öfele (1968) ve Wanzlick (1968) tarafından ilk defa sentezlenmesinden bu yana organometalik ve anorganik koordinasyon kimyasında evrensel olarak kabul edilen ligandlar olmuşlardır. Bu ligandlar organofosfanlara benzemeleri, güçlü σ -verici ve düşük π -alıcı olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılan fosfanların yerini alabilecekleri düşünülmektedir (Öfele, 1993; Herrmann, 1994; 1994). Hepsinden ötesi NHK'lerin metal kompleksleri kolayca elde edilebilirler, toksik değildirler ve fosfanlara kıyasla çok daha fazla ısı kararlılığına sahiptirler (Albert, 1998; Weskamp, 1999a; Schwarz, 2000). Bu özellikleri nedeniyle bir çok katalitik uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Herrmann, 1997; Çetinkaya, 1997; Calò, 2000; Peri, 2001; Selvakumar, 2002; Viciu, 2003; Weskamp, 1999b; 2000; Bourissou, 2000; Herrmann, 2002; Albert, 1998; Weskamp, 1999b).

Metallerin NHK kompleksleri olağanüstü ısı kararlılıkları nedeniyle bir katı malzeme üzerine bağlanarak sabitleştirildiklerinde tepkime sırasında metalin çözeltiye geçmeyeceği ve katalizörün aktivitesini koruyarak geri dönüşümlü olarak kullanılabilmesi düşünülmüştür (Schwarz, 2000; Byun, 2004; Kim, 2004; Steel, 2004; Gürbüz, 2004a).

Önerilen tepkime mekanizmasına göre haloarenlerin oksidatif paladyum katılmasının hız belirleyen adım olduğuna inanılmaktadır ve katalizörün bu adımdaki aktivitesi Pd üzerindeki elektron yoğunluğu ile ilgilidir. Bu nedenle, bu çalışmada doymamış NHK' lara kıyasla daha güçlü bir elektron verici olan doymuş NHK' ların kullanılması tercih edilmiştir (Viciu, 2003).

Ancak, bu çalışmada yüksek ısı kararlılığına sahip Pd-NHK komplekslerin (Gürbüz, 2004) silika üzerine bağlanarak sabitleştirildiğinde Mizoroki-Heck (M-H) tepkimelerinde bir Pd rezervuarı olarak davrandığını ve tepkimelerin önemli bir oranının kompleksin bozunması ile oluşan çok aktif Pd birimleri tarafından katalizlendiğini göstermekteyiz.

Pd-NHK komplekslerinin sentezinde kullanılan imidazol(in)yum tuzları $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ gibi bir paladyum (II) bileşiği ile birlikte bir Pd katalizli tepkime ortamında bulunduğu Pd-NHK oluşturdukları (*in-situ* oluşum) ve aslen bu kompleksin tepkimeyi katalizlediği iddia edilmektedir (Böhm, 2000; Füstner, 2001; Kando, 2001; Gürbüz, 2004b; Özdemir, 2004a; 2004b; Gürbüz, 2005). Ancak bu çalışmaların bir çoğunda Pd-NHK kompleksinin oluştuğuna dair bir kanıt bulunmamaktadır.

Bu çalışmada çeşitli anyonik gruplu imidazolinyum tuzu türevleri silika yüzeyine bağlanmıştır ve Pd katalizli M-H tepkimelerinde aktiviteleri test edilmiştir.

Pd(0) veya Pd(II) yüklü NaY zeolitinin bromoarenlerin Suzuki tepkimelerinde yüksek aktiviteye sahip oldukları önceki çalışmalarımızda gösterilmişti (Bulut, 2003; Artok, 2004). Bu katalizörlerin maliyeti yukarıda belirtilen organik ligand bağlı Pd katalizörlerine kıyasla daha ucuz ve eldeleri daha kolaydır. O çalışmalarda katalizör tepkimeleri oda sıcaklığında katalizleyebiliyordu. Ancak katalizör etkinliği için tepkimelerin kısmen yüksek Pd derişimlerinde (%2,5) gerçekleştirilmesi gerekiyordu. Bu proje kapsamında Suzuki tepkimeleri paladyum yüklü NaY zeolit ile daha düşük Pd derişimlerinde de çalışılmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Genel Yöntem

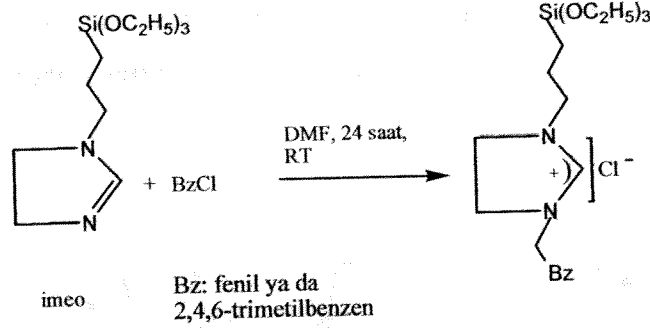
Dietil eter (J. T. Baker), kullanım öncesi, azot altında sodyumbenzofenon ketil üzerinden damıtılmıştır. Polar aprotik çözücüler 4A moleküler elek üzerinde kurutulmuştur. Kloroform (Riedel-de Haën, ekstra saf) susuz CaCl₂ ile kaynatılarak kurutulmuştur. Diğer tüm reaktifler ticari kaynaklardan temin edilmiş ve olduğu gibi kullanılmışlardır. 1,3-Disübstitüye imidazolinyum tuzları ve Pd-NHK komplekslerinin sentezleri azot atmosferi altında standart Schlenk teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Amorf silikanın sentez yöntemi başka bir çalışmada açıklanmıştır (Ülkü, 1993). Bu yöntemde göre 3 N H₂SO₄ ün 500 mL çözeltisine peristaltik bir pompa aracılığı ile 10 mL min⁻¹ akış hızında PH 3,65 oluncaya kadar sodyum silikat çözeltisi (5% NaOH, 13.5% SiO₂, Riedel-de Haën) eklenmiştir. Silikat çözeltisi eklenmesi tamamlandıktan sonra 5 dakika içerisinde jelleşme oluşmuştur. Sentezlenen silika yıkama çözeltisi iletkenliğinde bir değişme oluşmayana kadar su ile yıkanmıştır. BET yüzey alanı: 490 m²/g; tek nokta toplam hacim: 0,75 cm³/g; Ortalama BET gözenek çapı 61 Å.

2.2. 1-Benzil ya da 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-(propiltrioksisilan)-imidazolinyum tuzlarının sentezi

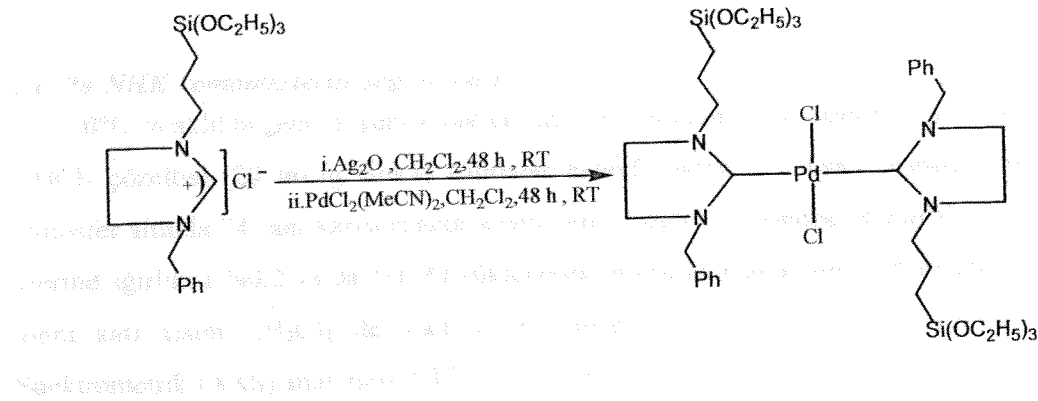
İmidazolinyum klorür tuzlarının sentezi 1-(3-trietoksisililpropil)-2-imidazolin (imeo) bileşiminin kuvaternleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir: İmeo' nun (3,99 g, 14,78 mmol) 5 ml DMF çözeltisine oda sıcaklığında 14,79 mmol benzil klorür ya da 2,4,6-trimetilbenzil klorür eklendi ve 24 saat karıştırıldı. Çözeltiye 25 ml eter eklenerek beyaz kristal oluşumu gözlemlendi, süzülerek ayrılan katı 2 defa 15 ml eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Tuzlar renksiz,

higroskopik ve CHCl_3 içerisinde çözünmektedir, ancak hekzan ya da dietil eterde çözünmemektedir. Yapısal karakterizasyonları başka bir yerde verilmiştir (Çetinkaya, 2002).



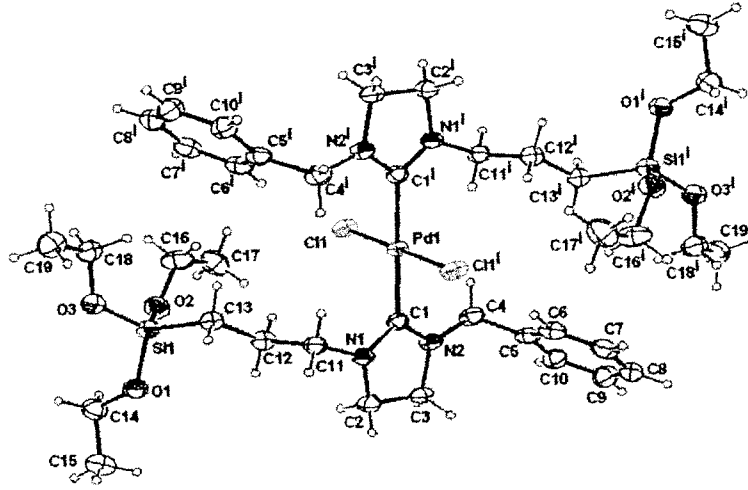
İmidazolinyum tuzlarının diğer anyonlar (Br^- , Cl^- , I^- , PF_6^- , BF_4^-) ile sentezi imidazolinyum klorür tuzunun yüklenecek anyonun sodyum ya da amonyum tuzlarından iyon değişim yöntemi ile sentezlenmiştir: 1 mmol imidazolinyum klor tuzu ve yüklenecek anyonun 1-2 mmol sodyum ya da amonyum tuzu aseton ya da CH_2Cl_2 içerisinde 24 saat kaynatılır. Aseton kullanıldığında işlem sonu uçurulur, CH_2Cl_2 içinde tekrar çözülür, süzülür ve eterle kristallendirilir. İyon değişimi NMR yöntemi ile kontrol edilmiştir.

2.3. Bis[1-(benzil ya da 2,4,6-trimetilbenzil)-3-(propiltrioksolan)-imidazolidin-2-iliden]dikloropaladyum-II komplekslerinin sentezi



İmidazolinyum tuzunun (1 mmol) 10 mL CH_2Cl_2 çözeltisine 0,5 mmol Ag_2O eklendi. Oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldıktan sonra, 0,13 g (0,53 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ eklendi ve oda sıcaklığında 48 saat daha karıştırıldı. Çöken AgCl karışımdan süzülerek ayrıldı ve kompleks

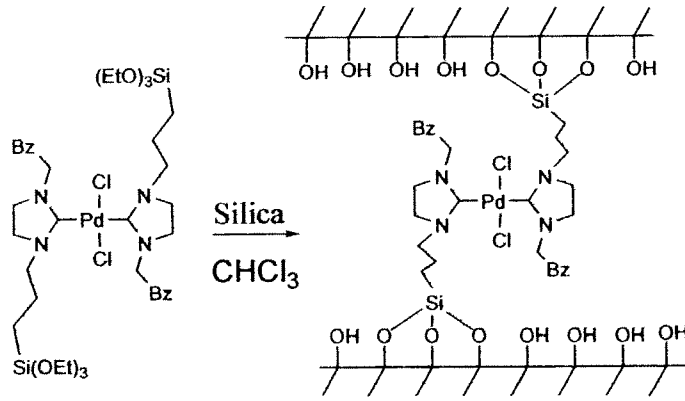
eterden tekrar kristallendi. Verim %62 dir. Benzil gruplu kompleks (kompleks 1) formül $C_{38}H_{64}Cl_2N_4PdSi_2$ için elementel bileşimi C: %50,36, H: %7,12, N: %6,18; saptanan C: %48,8, H: %6,8, N: %6,1. Kompleksin yapısal çözümü X-ışını kristalografisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). 2,4,6-trimetilbenzil gruplu kompleksin karakterizasyonu (kompleks 2) başka bir yerde verilmiştir (Gürbüz, 2004a).



Şekil 1. Kompleks 1' in X-ray kristalografik yapısı. Seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ (Å) açıları (°): Pd1-C1 2,031; Pd-Cl1 2,311; C1-Pd1-Cl1 90,71(7); C1-Pd1-Cl1i 89,29.

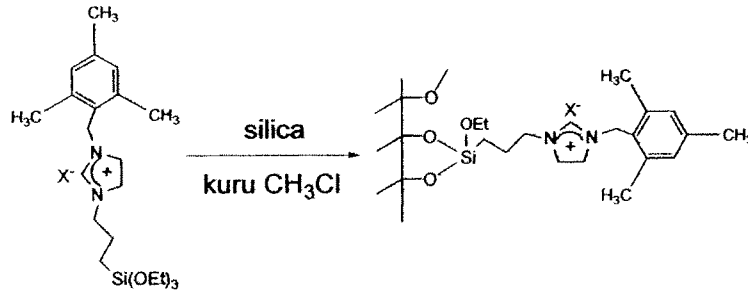
2.4. Pd-NHK komplekslerin bağlanması

120°C sıcaklıkta gece boyunca vakum altında kurutulan silika üzerine Pd-NHK' nın kuru $CHCl_3$ çözeltisi (20 mL/g silika) damlalar halinde eklendi. Oluşan suspansiyon inört bir atmosfer altında 24 saat karıştırılarak kaynatıldı. Çözelti içerisindeki kompleks miktarı silika üzerine ağırlıkça %0,2 ya da %1 Pd yüklenecek miktarda ayarlanmıştır. Karışım süzüldükten sonra katı kısım CH_2Cl_2 ile yıkandı. Kompleks yüklü silikaların Atomik Absorpsiyon Spektrometrik (AAS) analizleri 0,013 ya da 0,066 mmol g^{-1} Pd içerdiklerini göstermiştir.



2.5. İmidazolinyum tuzların bağlanması

Vakum altında 110 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulan silika imidazolinyum tuzu içeren (2 mmol tuz/g silika) kuru CHCl_3 (40mL/gr silika) içerisine eklendi ve karışım kaynar halde N_2 altında 24 saat karıştırıldı. Tuz yüklenmiş silika filtrasyon ile ayrıldı ve CH_2Cl_2 ile yıkandı. Elementel analiz sonuçları tuz yüklenmiş örneklerin $0,43 \pm 0,2$ mmol tuz/g içerdiğini göstermektedir.



2.6. Silika bağlı imidazolinyum tuzları üzerine Pd yüklenmesi

Hazırlanan tuz bağlı destek maddesi üzerine Pd yüklemek amacı ile Na_2PdCl_4 ve $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ bileşikleri kullanılmıştır.

Tuz yüklenmiş silika %0,2 Pd yüklenecek kadar yeterli miktarda Na_2PdCl_4 10 mL H_2O /gr silika içerisinde çözünür. Bu çözeltiliye tuz yüklü silika eklenir ve 1 gece oda sıcaklığında karıştırılır. Katı faz süzülüp sırasıyla metanol ve su ile yıkanır. Hazırlanan bu katalizör NaBH_4 içeren (4 mol/mol Pd) etanol (10 mL/gr silika) içerisine eklendi ve 2-3 saat N_2 altında kaynatılarak indirgenme işlemi yapıldı.

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ yükleme işlemi %0,2 Pd içerecek miktarda $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ THF içerisinde (10 mL/gr silika) çözüldü ve 1 gece karıştırıldı. Katı faz süzülüp THF ile yıkandı.

AAS analizleri örneklerin $0,19 \pm 0,1$ Pd içerdiğini göstermektedir. Örneklerde tuz/Pd molar oranı 23 civarındadır.

2.7. Paladyum yüklü NaY zeolitinin hazırlanması

$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ NaY zeolit (Zeolyst International; Si/Al: 5,1) üzerine $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ bileşiğinin 0,1 M NH_4OH çözeltisinden zeolit üzerine iyon değişim yöntemi ile yüklenmiştir. Çözeltideki Pd derişimi zeolite %0,2 oranında Pd yüklenmesi için gerekli miktardadır. AAS analizi katalizörün %0,16 Pd içerdiğini göstermiştir.

2.8. Katalizörlerin karakterizasyonu

Yüzey ölçümleri Micrometrics ASAP 2010 cihazı ile azot kullanarak 77 K de gerçekleştirilmiştir. Spesifik yüzey alanı BET metodu ile, ortalama gözenek çapı gözenek boyut dağılımları Barrett, Joyner ve Helenda (BJH) metodu kullanarak adsorbsiyon izotermelerinde hesaplanmıştır. Ölçüm öncesi tüm örnekler 300°C sıcaklıkta gece boyunca degaze edilmiştir. Elementel analizler TÜBİTAK tarafından LECO CHNS-932 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin Pd içerikleri AAS ile (Solaar AAS, Thermol Elementel) gerçekleştirilmiştir. Örnekler (100 mg) HNO_3 (65%, 3 mL), HF (40 %, 2 mL) ve HClO_4 (65 %, 1 mL) karışımında Ethos Plus Microwave Labstation mikrodalga fırınında çözülmüştür. Mikrodalga fırında aşağıdaki ısıtma ve mikrodalga gücü programı uygulanarak çözülmüştür:

Adım	Süre (dak)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Mikrodalga Gücü (W)
1	4	120	500
2	4	150	550
3	5	180	550
4	17	180	600

TEM analizleri bir JEM-2010F alan emisyon geçirgenli mikroskop ile 200kV da tarama modunda ve yüksek açılı annular koyu alan dedektörü kullanılarak yapılmıştır.

2.9. Mizoroki Heck tepkimeleri

Aril halojenür, olefin, baz, 100°C de vakum altında kurutulmuş katalizör, bir internal standart olarak hegzadekan ve *N,N*-dimetilformamit (DMF) bir septum ve geri soğutucu bağlı 3-boyunlu yuvarlak altlı bir balona eklendi. Tepkime kabı 140°C sıcaklığa ısıtılmış bir yağ banyosuna daldırıldı ve tepkime süresince inört atmosfer altında karıştırıldı. Küçük miktarlarda örnekler periyodik olarak tepkime süresince bir şırınga yardımı ile alındı CH_2Cl_2 ile seyreltildi ve GC ile analiz edildi. Tepkimeler ürün oluşumu sabit olana kadar devam edilmiştir. Tepkime sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışımdan katalizör 0,2 μm gözenekli bir membran ile süzölmüştür.

Ürünler kolon kromatografisi ile izole edilmiş ve GC, GC/MS ve NMR teknikleri ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorbe olmuş organiklerin ve bazların giderilmesi için, katalizör ilk olarak CH_2Cl_2 ile ve sonrasında baz olarak sodyum asetat kullanılan deneylerde CH_3OH ile diğer bazlar için ise su ile yıkanmıştır. Tekrar kullanım tepkimelerinde bir önceki tepkimeden kazanılan katalizör 110 °C sıcaklıkta en az 2 saat kurutulmuştur. Tepkime çözeltisinden küçük bir örnek GC analizi için ayrılmış geri kalan çözelti ise Pd analizi için saklanmıştır. AAS analizi için çözeltinin organik çözügen içeriği tamamen uçurulduktan sonra % 40 lık H_2O_2 ve konsantre HNO_3 karışımında bozundurulmuştur.

2.10. Suzuki tepkimesi

Manyetik bar içeren bir 50 mL yuvarlak altlı cam balon içerisine aril halojenür, baz, katalizör ve çözücü eklendi. Karışım bir yağ banyosu içerisinde geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Tepkime sonunda katalizör süzülerek ayrıldı ve etil asetat ile yıkandı. Etil asetat ekstraktı su ile ekstrakte edilerek arilboronik asit DMA tepkime çözücü reaktifinden arındırıldı. Hekzadekan bir iç standart olarak eklendi. Sulu fazdan ayrılan organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Ürünler GC, GC/MS ve NMR teknikleri ile analiz edildi.

2.11. Ürünlerin fiziksel özellikleri ve spektroskopik incelemesi

4-Nitro-trans-stilben: Hekzan: CH_2Cl_2 (2:1); sarı granüller; E.N.: 156-157 °C; saflığı: >99%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,21 (d, 2H, $J=9,2$ Hz); 7,61 (d, 2H, $J=9,2$ Hz); 7,52 (d, 2H, $J=7,2$ Hz); 7,28-7,42 (m, 3H); 7,24 (d, 1H, $J=16$ Hz); 7,12 (d, 1H, $J=16,4$ Hz); ^{13}C

NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 147,2; 143,9; 136,4; 133,5; 129,1; 129,0; 127,2; 127,0; 126,5; 124,3; MS: 225 (M⁺); 178.

4-Asetil-*trans*-stilben: Hekzan:CH₂Cl₂ (4:1); beyaz granüler; E.N.: 138,7-144,8 °C; saflığı: > 99%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,92 (d, 2H, *J*=8,0 Hz); 7,55 (d, 2H, *J*=8,0 Hz); 7,50 (d, 2H, *J*=8,0 Hz); 7,24-7,38 (m, 3H); 7,19 (d, 1H, *J*=16,4 Hz); 7,04 (d, 1H, *J*=16,4 Hz); 2,28 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 196,6; 142,1; 136,9; 136,3; 131,7; 129,0; 129,0; 128,5; 127,7; 127,0; 126,7; 26,6; MS: 222 (M⁺); 207; 178.

4-Metoksi-*trans*-stilben Hekzan:CH₂Cl₂ (4:1); açık sarı granüler; E.N.: 135,4-137,1 °C; saflığı: > 99%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,37 (d, 2H, *J*=7,2 Hz); 7,33 (d, 2H, *J*=8,4 Hz); 7,23 (t, 2H, *J*=7,2 Hz); 7,12 (t, 1H, *J*=6,8 Hz); 6,95 (d, 1H, *J*=16,0 Hz); 6,85 (d, 1H, *J*=16,4 Hz); 6,78 (d, 2H, *J*=8,4 Hz); 3,73 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 159,4; 137,8; 130,3; 128,7; 128,4; 127,8; 127,2; 126,8; 126,4; 114,2; 55,2; MS: 210 (M⁺); 165.

2-Metoksi-*trans*-stilben: Hekzan:CH₂Cl₂ (9:1); açık sarı granüler; E.N.: 59,5-65,5 °C; saflığı: > 99%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,46 (d, 1H, *J*=8,0 Hz); 7,40 (d, 2H, *J*=7,2 Hz); 7,35 (d, 1H, *J*=16,8 Hz); 7,21 (t, 2H, *J*=7,6 Hz); 7,06-7,13 (m, 2H); 6,97 (d, 1H, *J*=16,4 Hz); 6,83 (t, 1H, *J*=7,6 Hz); 6,74 (d, 1H, *J*=8,0 Hz); 3,76 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 157,2; 138,3; 129,3; 128,8; 127,6; 126,9; 126,8; 126,7; 123,9; 121,0; 111,1; 55,6; MS: 210 (M⁺).

4-Metil-*trans*-stilben: Hekzan; beyaz granüler; E.N.: 117-118 °C; saflığı > 99%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7,38 (d, 2H, *J*=8,4 Hz); 7,29 (d, 2H, *J*=8,0 Hz); 7,23 (t, 2H, *J*=7,6 Hz); 7,12 (t, 1H, *J*=6,4 Hz); 7,043 (d, 2H, *J*=8,0 Hz); 6,97 (d, 1H, *J*=16,5 Hz); 6,93 (d, 1H, *J*=16,3 Hz); 2,27 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 137,7; 137,3; 134,8; 129,5; 128,8; 128,7; 127,9; 127,5; 126,6; 126,6; 21,5; MS: 194 (M⁺); 179; 178.

***trans*-3-Stirilpridin:** Hekzan:eter (2:3); açık sarı granüler; E.N.: 78.6-81.6 °C; saflığı: >99%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,62 (s, 1H), 8,38 (d, 1H, *J*=4.8 Hz); 7,70 (d, 1H, *J*=8,4 Hz); 7,40 (d, 2H, *J*=7,2 Hz); 7,26 (t, 2H, *J*=7,2 Hz); 7,12-7,20 (m, 2H); 7,05 (d, 1H, *J*=16,4 Hz); 6,95 (d, 1H, *J*=16,0 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 148,7; 148,6; 136,8; 133,0; 132,6; 131,0; 128,9; 128,3; 126,8; 125,0; 123,5; MS: 181 (M⁺).

***trans*-4-Nitrosinnamik asit butil ester:** Hekzan; sarı granüler; E.N.: 59,6-64,4 °C; saflığı: 97,3%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 8,24 (d, 2H, *J*=8,8 Hz); 7,65-7,71 (m, 3H); 6,55 (d, 1H, *J*=16 Hz); 4,23 (t, 2H, *J*=6,8 Hz); 1,68 (quint, 2H, *J*=7,6 Hz); 1,43 (sixet, 2H,

$J=7,6$ Hz); 0,96 (t, 3H, $J=7,4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,3; 148,7; 141,8; 140,8; 128,8; 124,4; 122,9; 65,1; 30,9; 19,4; 13,9; MS: 249 (M^+); 194; 176; 130.

trans-4-Asetilsinnamik asit butil ester: Hekzan:etil asetat (gradiyent akış, 8:2 ve 6:4); renksiz, yağimsı; saflığı: 99,1%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,93 (d, 2H, $J=8,8$ Hz); 7,64 (d, 1H, $J=16$ Hz); 7,58 (d, 2H, $J=8,4$ Hz); 6,47 (d, 1H, $J=16$ Hz); 4,19 (t, 2H, $J=7,2$ Hz); 2,57 (s, 3H); 1,70 (quint, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,42 (sixet, 2H, $J=7,2$ Hz); 0,96 (t, 3H, $J=7,4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 196,3; 166,2; 143,0; 139,0; 138,2; 129,0; 128,2; 121,1; 64,6; 31,0; 26,6; 19,4; 14,0; MS: 246 (M^+); 231; 190; 175; 131; 115.

trans-3-Pridinil akrilik asit butil ester: Hekzan:etil asetat (2:1); yağimsı; renksiz; saflığı: 99,1%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,72 (s, 1H); 8,60 (m, 1H); 7,82 (d, 1H, $J=8,4$ Hz); 7,64 (d, 1H, $J=16$ Hz); 7,31 (m, 1H); 6,49 (d, 1H, $J=16,4$ Hz); 4,2 (t, 2H, $J=6,6$ Hz); 1,67 (quint, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,41 (sixet, 2H, $J=7,2$ Hz); 0,94 (t, 3H, $J=7,4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 166,6; 150,9; 149,7; 140,9; 134,6; 130,6; 124,0; 120,9; 64,9; 30,9; 21,2; 19,4; 13,9; MS: 205 (M^+); 190; 176; 150; 132; 121; 104; 77.

trans-4-Metil-sinnamik asit butil ester: Hekzan:etil asetat (12:1); yağimsı; renksiz; saflığı: 97%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,66 (d, 1H, $J=16$ Hz); 7,42 (d, 2H, $J=8,4$ Hz); 7,19 (d, 2H, $J=8,4$ Hz); 6,39 (d, 1H, $J=16$ Hz); 4,20 (t, 2H, $J=6,4$ Hz); 2,37 (s, 3H), 1,68 (quint, 2H, $J=6$ Hz); 1,45 (sixet, 2H, $J=7,2$ Hz); 0,97 (t, 3H, $J=7,4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167,5; 144,8; 140,8; 132,0; 129,8; 128,3; 117,5; 64,5; 31,0; 21,7; 19,4; 14,0; MS: 218 (M^+); 162; 145; 115; 91.

trans-Sinnamik asit butil ester: Hekzan: CH_2Cl_2 (7:3); yağimsı; renksiz; saflığı: 98,7%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,69 (d, 1H, $J=16$ Hz); 7,52 (m, 2H); 7,38 (m, 3H); 6,44 (d, 1H, $J=16$ Hz); 4,22 (t, 2H, $J=6,8$ Hz); 1,71 (quint, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,44 (sixet, 2H, $J=7,2$ Hz); 0,97 (t, 3H, $J=7,2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167,3; 144,7; 134,8; 130,4; 129,1; 128,3; 118,6; 64,6; 31,0; 19,4; 13,5; MS: 204 (M^+) 148; 131; 103; 77.

trans-3-(2-Naftil)-propiyonik asit butil ester: Hekzan:etil asetat (11:1); beyaz granüler; E.N.: 56,6-64 °C; saflığı: 98,8%; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,93-7,49 (m, 8H); 6,56 (d, 1H, $J=16$ Hz); 4,25 (t, 2H, $J=6,6$); 1,71 (quint, 2H, $J=7,2$ Hz); 1,44 (sixet, 2H, $J=7,2$ Hz); 0,97 (t, 3H, $J=7,2$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 167,4; 144,8; 134,5; 133,6; 132,3; 130,0; 128,9; 128,8; 128,0; 127,4; 126,9; 123,8; 118,7; 64,7; 31,1; 19,5; 14,0; MS: 254 (M^+); 198; 181; 152.

trans-4-Siyanosinnamik asit butil ester: Hekzan:etil asetat (14:1); beyaz granüler; E.N.: 43,5-46,9; saflığı: > 99% ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,67-7,58 (m, 5H); 6,51 (d, 1H, J=16 Hz); 4,22 (t, 2H, J=6,6 Hz); 1,68 (quint, 2H, J=7,2 Hz); 1,43 (sixet, 2H, J=7,4 Hz); 0,96 (t, 3H, J=7,4 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 166,4; 142,3; 139,0; 132,8; 128,6; 122,2; 118,5; 113,6; 65,0; 30,9; 19,4; 13,9; MS: 229 (M⁺); 173; 156; 128.

4-Metilbifenil: beyaz granüler; E.N.: 45,5-47,4; saflığı: > %99; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,69-7,25 (m, 9H); 2,45 (s, 3); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 141,5; 138,7; 137,3; 129,8; 129,0; 127,3; 21,4; MS: 168 (M⁺);

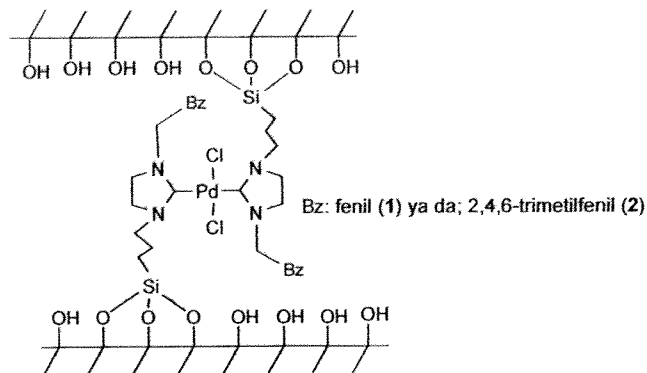
4-Metoksibifenil: beyaz granüler; E.N.: 85,8-88,4; saflığı: > %99; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,58 (t, 4H, J=10,4); 7,45 (t, 2H, J=8,4); 7,33 (t, 1H, J=8,8); 7,01 (d, 2H, J=8,8); 3,88 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 159,4; 141,1; 134,1; 128,9; 128,4; 127,0; 126,9; 55,6; MS: 184 (M⁺);

4-Asetilbifenil: beyaz granüler; E.N.: 119,2-121,2; saflığı: > %99; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,03 (d, 2H, J=8); 7,77 (d, 2H, J=8); 7,63 (2H, J=7,2); 7,47 (t, 2H, J=8,4); 7,40 (t, 1H, J=8); 2,63 (s, 3H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 197,9; 146,0; 140,1; 136,1; 129,2; 128,5; 127,5; MS: 196 (M⁺);

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Silika bağlı Pd-NHK kompleksleri ile M-H tepkimeleri

Amorf silika üzerine kovalent bağlı Pd-NHK kompleksler, **1** ve **2**, bu çalışmada kullanılan katalizörlerdir. Örneklerin molar N/C oranları komplekslerin üzerinde silika üzerine yüklenme işleminden sonra hiç bir etoksi grubunun kalmadığını göstermektedir.

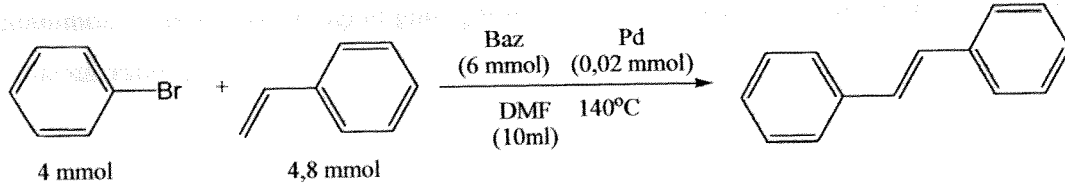


İlk denemeler tepkimelerde en uygun baz tipinin saptanması için gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimeler bromobenzen ve stiren reaktifleri ile, 140°C sıcaklıkta, DMF çözeltilisinde, %0,5 Pd derişiminde katalizör 2 (0,066 mmol Pd/g silika) üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Katalizör 2 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ve Cs_2CO_3 (Çizelge 1) ile çok düşük aktivite göstermiştir. Na_2CO_3 bazının K_3PO_4 den biraz daha etkin olduğu görünmektedir.

Katalizörlerin stirenin M-H tepkimelerinde tekrar kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Her bir döngüde kullanılacak çözücü ve reaktiflerin miktarları bir önceki tepkimeden kazanılan katalizörün miktarına bağlı olarak ayarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 2 de sunulmuştur.

Çizelge 1. Katalizör 2 üzerinde bromobenzenin stiren ile M-H tepkimelerine baz etkisi.^a



Baz	Süre, saat	%Dönüşüm	%Ürün, <i>trans</i> -
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	14	40	25
Na_2CO_3	7	87	78
Cs_2CO_3	18	46	12
K_3PO_4	14	>99	70

^a0,066 mmol Pd/g silika ile, inört atmosfer.

Silika üzerinde bağlanmış kompleks 2 (katalizör 2) 4-iyodotoluen için 10 defa tekrar kullanılabilir görünmektedir. Ancak altıncı kullanımdan sonra her kullanımda daha uzun tepkime süresi gerekmektedir. İlk 6 kullanım için 7-8 saatlik tepkime süreleri yeterli görünmekte iken onuncu kullanımda yüksek ürün verimliliğine ulaşmak için 14 saatlik bir süre gerekmiştir.

İlk döngüde 4-bromoasetofenonun 4-iyodotoluenden daha hızlı tepkime verdiği görünmektedir, ancak sonraki her döngüde %90 üzerinde *trans*-kenetlenme ürünü oluşumu için daha uzun tepkime süreleri gerekmiştir. Katalizörün ilk kullanımında %95 *trans*-kenetlenme ürünü oluşumu için 2 saat tepkime süresi yeterli iken, aynı ürün miktarını elde etmek için yedinci kullanımda 18 saat tepkime süresi gerekmiştir. Son sekizinci kullanımda ise 28,5 saat sonra ancak %64 oranında ürün elde edilmiştir. Bu sonuçlar katalizörün her kullanımda deaktivasyona uğradığını göstermektedir. Silika bağlı kompleks 1 de benzer şekilde davranmıştır.

Çizelge 2. Silika bağlı kompleks **2**' nin M-H için tekrar kullanım testi.^a

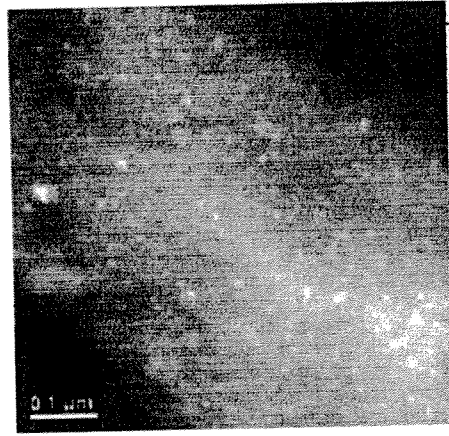
Aril	%trans-ürün (stir, saat)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
haljenür/Döngü										
4-CH ₃ C ₆ H ₄ I	87(7,3)	85(6,8)	88(6,6)	91(7,5)	89(8)	88(7,4)	88(10,5)	88(11,5)	90(11,3)	86(14,3)
4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	95(2)	95(3)	96(4)	96(4,7)	93(7,3)	83(11,2)	93(18)	65(28,5)	-	-

^aTepkime koşulları Çizelge 1' de belirtildiği gibidir.

AAS analizleri ile tepkime süzüntülerinde Pd tespit edilememiştir. Ancak, sıcak süzöntü çözeltisinde önemli miktarda Pd saptanmıştır. Standart koşullarda gerçekleştirilen 2 mmol 4-bromoasetofenonun stiren ile tepkimesinin 15. dakikasında çözelti N₂ atmosferi altında sıcak olarak süzülerek katalizör ve çözünmeyen bazdan ayrıldı. Bu noktada dönüşüm %16, *trans*-ürün oluşumu ise %9 civarındadır. AAS analizi çözeltide 3,6 ppm Pd bulunduğunu göstermektedir ve bu miktar başlangıçta yüklenen Pd miktarının %3,4 oranına tekabül etmektedir. Katı fazdan ayrılan bu çözeltiye bir miktar baz eklenip 3,75 saat kadar daha ısıtıldığında *trans*-ürün oluşumu %34 seviyesine ulaşmıştır. Bu sonuçlar silika bağlı kompleksin tepkimeyi heterojen olarak katalizlediği olasılığını tamamen yok etmese de, katalizörden ayrılmış serbest aktif Pd birimlerinin tepkime çözeltisine geçtiğini kanıtlamaktadır.

TEM analizleri 4-bromoasetofenon ve stiren ile ilk ve sekizinci tepkimelerinde kullanılan katalizörün silika desteği üzerinde Pd taneciklerinin bulunduğunu göstermektedir (Şekil 2). Birinci kullanım sonrası, Pd kümeleri oldukça büyük boyutta, ortalama olarak 53 nm boyutunda olup, 90 nm büyüklükte taneciklere de rastlamak mümkündür. Bununla birlikte, sekizinci kullanım sonunda katalizör daha küçük ortalama boyutta (9 nm) daha fazla Pd tanecikleri içermektedir. Bu sonuçlar katalizörün her döngüde bozunmaya uğradığını kanıtlamaktadır, ancak aktivite kaybının kompleks bozunması sonucunu olduğu, yoksa çözünür aktif Pd birimlerinin kaynağının tükenmesi nedeniyledir olduğu sorusuna yanıt verememektedir. Diğer bir değişle M-H katalizlenmesi büyük bir oranda ya bağlı Pd ile, ya da çözünür Pd ile gerçekleşmektedir. Diğer yönden paladyumun kompleksden ayrılmış olması bizim için sürpriz olmuştur. Çünkü kompleks 2' nin 250°C sıcaklığa kadar ısıtılmalarda kararlı olduğu daha önce saptanmıştır (Gürbüz, 2004a).

Sabitleştirilmiş bir Pd-SCS pinser kompleksinden ayrılan Pd birimlerinin hangi oranda M-H tepkimelerini katalizlediğini tespit edebilmek amacıyla You ve diğ. (2004, 2005) organiklerde çözünmeyen, çapraz-bağlı poli(vinilpridin) polimerinin (PVP) bulunduğu ortamda tepkimeler gerçekleştirmiştir. PVP Pd(II) yapılarına güçlü olarak koordine olabilmektedir. Ancak katı Pd ile etkileşemezler. Deneylerinde tepkimelerinin PVP tarafından tamamen engellendiğini saptamışlardır. Bu tepkimenin tamamen katı katalizörden ayrılmış çözünür Pd yapıları tarafından katalizlendiğini kanıtlamaktadır.



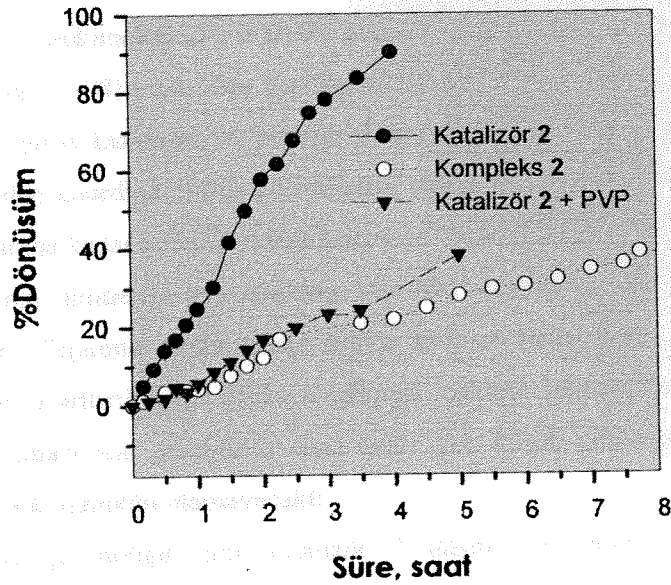
Şekil 2. Katalizör 2' nin 4-bromoasetofenonun stiren ile 1. (üstteki şekil) ve 8. (alttaki şekil) tepkimelerinden sonra TEM mikrografları. Parlak noktalar Pd taneciklerini göstermektedir.

Aynı amaçla biz de çalışmamızda bu yöntemi uyguladık. Şekil 3 4-bromoasetofenonun tepkimesinde dönüşüm kinetiğine PVP eklenmesinin etkisini göstermektedir. Ancak yüksek Pd derişiminin indüksiyon periyodu gibi tepkimelerin bir çok aşamasını maskeleyebileceği düşüncesi ile bu tepkimeler tekrar kullanılabilirlik testlerinden daha düşük paladyum derişiminde (%0,05) gerçekleştirilmiştir.

PVP' nin bulunmadığı ortamda 4 saatlik tepkime sonunda dönüşüm %90 civarında olmuştur ve dönüşüm eğrisinden bir indüksiyon periyodu saptanmamıştır (Şekil 3). Ancak PVP ile katalizör aktivitesi önemli derecede azalmış ve 5 saatlik tepkime sonunda yalnızca %28 dönüşüm elde edilmiştir. Bu fark tepkimenin çoğunlukla çözünmüş Pd ile katalizlendiğini göstermektedir. Ancak PVP' nin dönüşümü tamamen durdurmaması ve hatta

24 saat sonunda tepkimenin %68 dönüşüm vermesi, ayrıca PVP tarafından tutulmamış, Pd yapıların da katalizlemeye bir miktar katkıda bulunduğunu ima etmektedir.

Kıyas açısından, kompleks 2 ile bir homojen tepkime gerçekleştirilmiştir. İlginç olarak, homojen tepkimenin kinetik profili bağlı kompleks-PVP bileşimi üzerinde gerçekleştirilen tepkime ile hemen hemen aynı olduğu görünmektedir (Şekil 3). Bu benzerlik her iki tepkime ortamında benzer Pd yapılarının tepkimeyi katalizlediği fikrini vermektedir. Daha önce PVP destekli nano-kümlerin M-H tepkimelerini katalizlediği gösterilmiştir (Pathak, 2000). O halde M-H katalizlenmesi ya Pd kümeleri üzerinde ya da katalizör 2 üzerindeki ligand bağlı Pd ile gerçekleşmiştir.



Şekil 3. 4-Bromoasetofenon ve stirenin kompleks 2, katalizör 2 (silika bağlı kompleks 2), ve katalizör 2-PVP karışımı üzerinde dönüşüm kinetikleri. Pd: %0,05; 0,013 mmol Pd/g silika ile.

Hg zehirlenme testi bir tepkime ortamında paladyumun konumu (homojen ya da heterojen) ile ilgili bilgi verebilmektedir (Peris, 2001; Whitesides, 1985; Widegen, 2003; Consorti, 2005). Metalik cıva koloidal paladyumu amalgam oluşturarak deaktif eder. Serbest kompleks ya da katalizör 2 bulunan tepkime ortamına 300 eşdeğer miktar Hg eklendiğinde (cıva %10' luk HNO₃ ile aktive edilmiştir) 4-bromoasetofenon ve stirenin M-H tepkimesini tamamen deaktif ettiği gözlemlenmiştir. Negatif bir cıva testi homojen bir katalitik sistemi onaylayabilir

(Peris, 2001; Whitesides, 1985; Consorti, 2005), ve pozitif bir sonuç esas olarak bir tepkimenin Pd(0)-Pd(II) döngüsü ile yürüdüğünü gösterir, ancak heterojen koloidal Pd katalizli bir tepkimeyi garanti edemez (Consorti, 2005).

Homojen koşullar altında (kompleks 2 ile), tepkime sonunda çözelti rengi açık sarıdan sarı-portakal rengine dönmüş, ve Pd siyahı oluşumu gözlenmemiştir. Oysa katı katalizör, metalik Pd oluşumunu belirten gri renge dönmüştür. Pd-NHK serberst formda, bozunmuş olsun ya da olmasın ligand çözelti ortamında paladyumun herhangi bir formu ile koordine olarak Pd siyahı oluşumunu engeller, diğer yönden Pd üzerine güçlü koordinasyonu nedeniyle tepkime reaktiflerinin paladyuma koordinasyonunu zorlaştırır, dolayısıyla paladyumun katalitik aktivitesini düşürebilir. Ligandların sabitleştirilmiş olması bir tepkime döngüsünde oluşan geçiş aşaması ve ara ürün yapılarında gerekli en uygun geometrik yapıları almasını zorlaştırabilir. M-H tepkimelerinde P-NHK komplekslerinin dönüşebileceği önerilen ara yapılar Albert ve diğ. (1998) tarafından yapılan bir çalışmada gösterilmektedir. Bu hal geçici yapılara yüksek gerginlik kazandırır ve bu nedenle kompleks bozunabilir. Ligandan ayrılmış daha zayıf bir şekilde koordine olmuş Pd birimleri silika yüzeyine daha düşük aktivitede Pd çökeltilerini oluşturana kadar tepkimeyi katalizlemeye devam eder.

Katalitik sistemin limitlerini anlayabilmek için M-H tepkimeleri düşük derişimlerde de gerçekleştirilmiştir. Tepkime ortamındaki silika miktarı paladyum yüklenmemiş silika eklenerek 300 mg' a artırılmıştır. Silika eklenmesi tepkime sonrası katalizörün daha etkin olarak geri kazanılması için gereklidir. Aksi halde çok düşük miktardaki katalizörün geri kazanımı pratikte pek mümkün olamayacaktı.

Çizelge 3' de görüldüğü gibi katalizör 2 düşük derişimlerde de stirenin M-H tepkimelerinde yüksek aktivite göstermiştir. Her iki %0,5 ve 0,05 Pd derişimlerinde 4-iyodoanisol aynı tepkime hızında dönüşmüştür (deney no. 1,2). Iyodo- ve bromoarenler için *trans*-kenetlenme ürünü oluşum miktarından çok yüksek döngü sayıları (TON) ve döngü sıklıkları (TOF) hesaplanmıştır. Daha düşük Pd derişimlerinde daha yüksek TOF değerleri elde edilmiştir. Yüksek ürün oluşumlarında TON değerleri 4-iyodoanisol için 166.000, 4-bromoasetofenon için 18.600, ve TOF değerleri bu reaktifler için, sırasıyla $\approx 6.900 \text{ saat}^{-1}$ and $\approx 1.200 \text{ saat}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (deney no. 5,9). 4-Bromoasetofenondan %66 ürün oluşumu için çok yüksek TON değeri (66.000) saptanmıştır (deney no. 1-11), oysa 4-bromoasetofenon için tekrar kullanılabilirlik testlerinde 8 kullanım sonunda toplam TON ve TOF değerleri, sırasıyla, yalnızca 1.422 and 18 saat^{-1} idi. %0,005 Pd derişiminde 4-bromoasetofenonun M-H tepkimesinde kullanılan katalizör 2 ikinci kullanımda daha düşük

aktivite göstererek 38 saatlik tepkime süresi sonunda %48 *trans*-kenetlenme ürünü vermiştir. (deney no. 10).

Sterik olarak engelli 2-iodoanisol için kısmen daha uzun tepkime süreleri gerektirmiştir (deney no. 6). Diğer bir aktive olmuş aril bromür, 4-bromonitrobenzene, %0,005 Pd derişiminde 15.600 TON değerinde kısmen daha düşük miktarda, %78, ürün oluşturmuştur (deney no. 12). Heteroaril bileşiklerine model molekül olarak 3-bromopridin %0,05 ve 0,01 Pd derişimlerinde etkin olarak dönüşerek sırasıyla %87 ve %60 *trans*-kenetlenme ürünleri vermiştir (deney no. 13-14).

Aktive olmamış bromoarenler, bromobenzen ve 4-bromotoluen %0,5 ve %0,05 Pd derişimlerinde orta derece ve yüksek miktarlarda ürünler vermişlerdir (deney no. 15-22). Katalizör 2 ancak 4-bromoanisol ve 4-kloroasetofenonun M-H tepkimelerine düşük aktivite göstermiştir (deney no. 21-23). Bununla birlikte, ürün oluşumu her iki Pd derişiminde aynı miktarda idi.

1,1-Diariletan tipi izomerler olefin kaynağı olarak kullanılan stirenin M-H tepkimelerinde çoğunluktaki izomer tipidir. Bu izomer oluşumu bromoarenler için %3-6 arasında değişirken iyodoarenler için %10-12 arasında değişmektedir. *cis*-Kenetlenme izomer oluşumu genellikle %1 den daha azdır.

Çizelge 3. Katalizör 2 üzerinde aril halojenürlerin stiren ile M-H tepkimeleri.^a

Deney No.	Aril halojenürler	%Pd	Süre, saat	% Dönüşüm	%Ürün (<i>trans</i>)	TON ^b	TOF, ^b saat ⁻¹
1	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^c	5x10 ⁻¹	6	98	83	166	28
2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I	5x10 ⁻²	5.3	> 99	82	1.640	309
3	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^d	5x10 ⁻³	14.5	100	82	16.400	1.131
4	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^{d,e}	5x10 ⁻³	22	50	44	8.800	400
5	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^f	5x10 ⁻⁴	24	94	83	166.000	6.917
6	2-CH ₃ OC ₆ H ₄ I ^c	5x10 ⁻¹	23	96	90	180	8
7	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^c	5x10 ⁻¹	2	> 99	95	190	85
8	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻²	4	90	87	1.740	450
9	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^f	5x10 ⁻³	15	99	93	18.600	1.240
10	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^{e,f}	5x10 ⁻³	38	54	48	9.600	253
11	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^f	1x10 ⁻³	37	77	66	66.000	1.784
12	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^d	5x10 ⁻³	22	93	78	15.600	709
13	3-BrC ₆ H ₅ N	5x10 ⁻²	16	> 99	87	1.740	109
14	3-BrC ₆ H ₅ N	1x10 ⁻²	35	82	60	6.000	171
15	C ₆ H ₅ Br	5x10 ⁻¹	7	87	78	156	22
16	C ₆ H ₅ Br	5x10 ⁻²	15	84	59	1.180	79
17	C ₆ H ₅ Br	1x10 ⁻²	8	57	28	2.800	350
18	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻¹	10.7	69	63	126	12
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻²	15	73	64	1.280	85
20	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	1x10 ⁻²	9	35	29	2.900	322
21	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻¹	5	23	19	38	7,6
22	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br ^f	5x10 ⁻²	6	15	14	280	47
23	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Cl	5x10 ⁻¹	19	28	15	30	2

^a[Stiren]/[aril halojenür] = 1,2; [Na₂CO₃]/[aril halojenür] = 1,5; 0,013 mmol Pd/g silika ile; 4 mmol aril halojenür; 10 ml DMF; 140°C; inört atmosfer altında; tepkime ortamına toplam silika miktarı 300 mg olması için yeterli miktarda silika eklenmiştir; ^bTON=[*trans*- ürün]/[Pd]; TOF=TON/saat; ^ckatalizör 0,066 mmol Pd/g silika içermiştir; ek silika içermemektedir; ^d6,7 mmol aril halojenür; ^eikinci kullanım; ^f20 mmol aril halojenür; 15 mL DMF. ^g33 mmol aril halojenür; 20 mL DMF.

Düşük Pd miktarlarında tepkimeler bir olefin kaynağı olarak butil akrilat içinde gerçekleştirilmiştir. Beklendiği gibi butil akrilat stirene kıyasla çok daha fazla aktivite göstermiştir (Çizelge 4). Tepkime *trans*-kenetlenme ürünlerine daha fazla seçimlilik göstermiştir (toplam izomerik ürün miktarları genellikle %1 den az). Bu reaktif içinde aril halojenürler ile tepkimelerinde daha düşük Pd miktarlarında daha yüksek TOF değerleri elde edilmiştir. Katalizör 2 bütün aktive olmuş aril bromürler ile son derece yüksek TON değerleri vermiştir. En yüksek TON değerleri 4-bromobenzonitril için 500.000, 4-nitrobromobenzen için 700.000, ve 4-bromoasetofenon için 840.000 dir (deney no. 1-12). Ancak, katalizör tepkime koşullarında hava atmosferine duyarlı olduğu görünmektedir. 4-Bromoasetofenondan *trans*-kenetlenme ürünü oluşumu inört atmosfer ortamında 6,8 saat tepkime süresi sonunda %95 iken hava altında 9 saatlik tepkime sonunda ancak %63 kadar ürün oluşmuştur. Butil akrilat için, düşük Pd derişimli koşullarda katalizör ikinci kullanımı sırasında etkin değildir (deney no. 5). Katalizör 2 3-bromopridin ve 2-bromonaftalinin tepkimelerinde de yüksek aktifliğe sahiptir. Düşük Pd derişimlerinde oldukça yüksek kenetlenme ürünleri vermiştir (deney no. 13-15). Bromobenzen ve 4-bromotoluen ile orta derecede ürün oluşumu sağlanmıştır (deney no. 16-19).

de Vries ve Reetz TOF değerleri ile Pd derişiminin ters orantısal bir ilişkisinin olmasının çok aktif Pd birimleri ile düşük aktivitedeki Pd kümeleri arasında bir dengenin varlığının bir göstergesi olduğunu belirtmişlerdir. Pd/aril halojenür oranının düşürülmesi dengeyi aktif Pd birimleri yönüne kaydıracaktır (de Vries, 2003; Reetz ve de Vries, 2004).

Çeşitli desteklenmiş Pd katalizörler (Köhler ve Wagener, 2001; Prockl, 2004; Okumura, 2005; Heidenreich, 2002a; 2002b; Köhler, 2002), bazı pinser kompleksleri (Yu, 2004; 2005; Takenaka ve Uozumi, 2004; Eberhard, 2004; Bergbreiter, 2005), palladahalkalı yapılar (Yu, 2004; deVries, 2003) ve basit Pd bileşiklerinin (Köhler ve Wagener, 2001; Reetz ve Westermann, 2000) M-H tepkimelerinde Pd rezervuarları olarak davrandıkları gösterilmiştir.

Burada verilen sonuçlar daha önce çeşitli katı destek malzemeler üzerine bağlanmış doymamış Pd-NHK kompleksleri ile yapılan çalışmalar ile paralellik göstermektedir, örneğin; Schwarz ve diğ. (2000) bir polimer bağlı Pd-N-heterosiklik dikarben şelat kompleksinin, %0,15 Pd derişiminde 4-bromoasetofenonun stiren ile M-H tepkimesinde en az 14 defa tekrar kullanılabilir olduğunu göstermişlerdir, oysa %0,02 Pd derişimlerinde çalışıldığında katalizör aktivetisinde beşinci. kullanımdan sonra azalma gözmlenmektedir. Yine bir kaç polimer bağlı Pd-NHK kompleksleri M-H (Shönfelder, 2005) ve Suzuki (Byun ve Lee, 2004) tepkimelerinde tekrar kullanımlarında daha düşük aktivite göstermişlerdir.

Çizelge 4. Aril halojenürlerin ve butil akrilatın Katalizör 2 ile M-H tepkimeleri.^a

Deney No.	Aril halojenür	%Pd	Süre, saat	% Dönüşüm	%Ürün (<i>trans</i> -)	TON ^b	TOF ^b saat ⁻¹
1	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^c	5x10 ⁻³	2.5	100	98	19.600	7.840
2	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^d	5x10 ⁻⁴	6.8	97	95	190.000	27.941
3	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^{d,e}	5x10 ⁻⁴	9	69	63	126.000	14.000
4	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^d	2x10 ⁻⁴	12	73	68	340.000	28.333
5	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^{d,f}	2x10 ⁻⁴	28	30	12	60.000	2.143
6	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^g	1x10 ⁻⁴	28	87	84	840.000	30.000
7	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^h	5x10 ⁻⁴	24	77	74	148.000	6.167
8	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^d	2x10 ⁻⁴	24	78	71	355.000	14.792
9	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^d	1x10 ⁻⁴	25	77	70	700.000	28.000
10	4-CNC ₆ H ₄ Br ^d	5x10 ⁻⁴	22	98	96	192.000	8.727
11	4-CNC ₆ H ₄ Br ^d	2x10 ⁻⁴	24	89	80	400.000	16.667
12	4-CNC ₆ H ₄ Br ^d	1x10 ⁻⁴	24	53	50	500.000	20.833
13	3-BrC ₆ H ₅ N ⁱ	1x10 ⁻²	16	99	98	9.800	613
14	3-BrC ₆ H ₅ N ^c	5x10 ⁻³	28	81	80	16.000	571
15	2-Bromonaftalin ^c	5x10 ⁻³	20	97	94	18.000	940
16	C ₆ H ₅ Br ⁱ	5x10 ⁻²	7.8	74	64	1.280	164
17	C ₆ H ₅ Br ⁱ	1x10 ⁻²	9	64	54	5.400	600
18	C ₆ H ₅ Br ^c	5x10 ⁻³	20	39	31	6.200	310
19	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br ⁱ	5x10 ⁻²	11	52	48	960	82

^a[butil akrilat]/[aril halojenür] = 1,2; [Na₂CO₃]/[aril halojenür] = 1.5, 0,013 mmol Pd/g silika ile; inört atmosfer altında; tepkime ortamına toplam silika miktarı 300 mg olması için yeterli miktarda silika eklenmiştir; ^bTON=[*trans*- ürün]/[Pd], TOF=TON/saat; ^c6,67 mmol aril halojenür, 10 mL DMF; ^d20 mmol aril halojenür, 15 mL DMF; ^ehava altında; ^fikinci kullanım; ^g40 mmol, 20 mL DMF; ^h10 mmol aril halojenür, 10 mL DMF; ⁱ4 mmol aril halojenür, 10 mL DMF.

Bu çalışma yüksek ısı kararlılığına sahip bir kompleksin, genelleştirmesekde, bir tepkime sırasında bozunabileceğini göstermektedir. Çeşitli sabitleştirilmiş metal komplekslerin tekrar kullanılabilir heterojen katalizör olduğunu iddia eden bir çok rapor mevcuttur, ancak çoğunda metalin gerçek aktif hali bilinmemektedir. Burada çalışılan katalizör gibi, çözeltiye metal aktaran bir katalizör kullanıcı tarafından hoş karşılanmayacaktır. Ancak paladyumun tepkime sonunda tamamen tekrar kazanımı katalizörün avantajı olduğu görünmektedir. Eğer tepkime sonunda metal tekrar kazanımı bir katalizör seçiminde en önemli kriter ise daha kolay elde edilebilir, daha düşük maliyetli, metal oksit, zeolit ya da karbon destekli metallerin kullanımı daha uygun olabilir (Köhler ve Wagner, 2001; Pröckl, 2004; Okumura, 2005; Heidenreich, 2002a; 2002b; Köhler, 2002; Bulut, 2003; Artok ve Bulut, 2004). Ancak tepkimenin yüksek TON ve TOF değerlerinde gerçekleştirilmesi ve metal kontaminasyonunun ilaç endüstrisi tarafından çok kısıtlayıcı olması nedeniyle tepkime ürünlerinde hiç bir miktarda metal kalıntısının kalmaması katalizör seçimi için esastır.

3.2. Silika bağlı 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-propil-imidazolinyum tuzları ile gerçekleştirilen M-H tepkimeleri.

Silika bağlı 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-3-propil-imidazolinyumun Cl⁻, Br⁻, I⁻, PF₆⁻ ve BF₄⁻ anyonları ile olan tuzlarının (LHX) Pd katalizli M-H tepkimelerine etkileri incelenmiştir.

Çizelge 5 Pd(0)-LHCl katalizörü ile %0,05 Pd derişiminde M-H tepkimesine baz etkisini göstermektedir. Denenen bazlar içerisinde katalizör aktivitesine en olumlu etki CH₃CO₂Na ve Na₂CO₃ tarafından olmuştur. Diğer bazlar Cs₂CO₃ ve K₃PO₄ ile katalizör çok düşük aktivite göstermiş ve tributilamin (TBA) ile orta derecede aktivite göstermiştir. Tepkimeler yaklaşık 26,6 mg katalizör içermektedir. Bu düşük miktardaki katalizörün etkin bir şekilde tekrar kazanılıp kullanılması pratik değildir. Bu nedenle Na₂CO₃ bazının kullanıldığı bir tepkime ortamına toplam 250 mg silika olacak miktarda yeterince işlem görmemiş silika eklenmiştir. Bu ek silika eklenmesinin katalizör aktivitesini bir miktar arttırdığı gözlemlenmektedir. Ancak tekrar kazanılan katalizör aktivitesinin ikinci kullanımda daha düşük olduğu görünmektedir.

Çizelge 5. 4-Bromoasetofenonun silika bağı Pd(0)-LHCl katalizli M-H tepkimesine baz etkisi.^a

Baz	Tepkime Süresi, saat	%Dönüşüm	%Ürün, <i>trans</i> -
CH ₃ CO ₂ Na	8,5	95	92
Na ₂ CO ₃	8,5	100	92
Cs ₂ CO ₃	7	20	6
K ₃ PO ₄	7	37	5
NBu ₃	24	64	55
Na ₂ CO ₃ ^b	7,5	> 99	95
Na ₂ CO ₃ ^c	14	75	57

^aTepkime koşulu: 1,0 mmol aril halojenür; 1,2 mmol stiren; 1,2 mmol baz; 5×10^{-4} mmol Pd; 5 mL DMA; 140

°C.^bTepkime ortamındaki silika miktarı yeterli miktarda işlem görmemiş silika eklenerek 250 mg a artırılmıştır.

^cİkinci kullanım.

Pd(0)-LHX katalitik aktivitesine anyon etkisi de araştırılmıştır (Çizelge 6). Denenen anyonlar içerisinde en etkin olanının Cl⁻ olduğu görünmektedir.

Pd-NHK' nin M-H tepkimelerinde genel aktivite eğilimini düşünerek katalizör Pd(0)-LHCl ile de düşük Pd derişimlerinde aktivite sınırları test edilmiştir. Pd-NHK kadar olmasa da bu katalizöründe yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir (Çizelge 7). Pd(0)-LHCl, katalizör 2 ile paralel olarak butil akrilat için stirene kıyasla daha yüksek aktivite göstermiştir. 4-Bromoasetofenonun stiren ile olan tepkimelerinde ~30.000 TON değerlerine ulaşılırken butil akrilat ile olan tepkimesinde 328.000 TON değerine yüksek ürün oluşumları ile ulaşılabilmiştir (deney no.1-4). Katalizör %0,05 Pd derişiminde her iki Na₂CO₃ ve CH₃CO₂Na ile 4-bromoasetofenon ve stirenin tepkimesinde benzer aktivite gösterirken daha düşük Pd derişiminde (% 0,003) Na₂CO₃ ile daha yüksek aktivite sağlanmıştır (deney no. 2). Katalizör diğer aktive olmuş bromoarenler 4-bromonitrobenzen ve 4-bromobenzonitril bileşiklerinin tepkimelerinde 4-bromoasetofenon için olduğu kadar olmasa da yüksek aktivite göstermiştir (deney no. 5-11). 3-Bromopridin ve 2-bromonaftalin sübstratları da > 1000 TON değerleri ile yüksek verimde *trans*-kenetlenme ürünleri vermiştir (deney no 12-16).

Çizelge 6. Pd (0)-LHX katalizörün M-H tepkimesinde aktivitesine anyon (X⁻) etkisi.^a

Anion	Tepkime Süresi, saat	%Dönüşüm	%Ürün, <i>trans</i> -
Cl ⁻	7,5	> 99	95
Br ⁻	5	100	87
I ⁻	8,8	86	68
BF ₄ ⁻	9	100	78
PF ₆ ⁻	8,8	100	73

^a1 mmol aril halojenür; 1,2 mmol of stiren; 1,2 mmol Na₂CO₃; 5x10⁻⁴ mmol Pd; 5 mL DMA; 140 °C.

(CH₃CO₂)₂Pd yüklü LHCl Cs₂CO₃ ve K₃PO₄ bazları ile çok düşük aktivite göstermiştir. CH₃CO₂Na bazı ile Na₂CO₃ veya NBU₃ bazları bulunan ortamlara göre katalizör aktivitesi bir miktar daha yüksektir (Çizelge 8).

Bu katalizör için anyon etkisi araştırıldığında Pd(0) yüklü LHCl' den farklı olarak en fazla aktivite BF₄⁻ ile sağlanmıştır (Çizelge 9). Cl⁻ iyonu ile yüksek ürün miktarına ulaşmak için bir miktar daha uzun süre gerekmektedir (6,75 saate karşın 9,5 saat). Katalizör aktivitesi diğer anyonlar ile daha düşüktür. Yine BF₄⁻ anyonu içeren katalizör ile de CH₃CO₂Na, Na₂CO₃ ve TBA bazları arasında tepkime verimliliğinde en etkin olanı CH₃CO₂Na olduğu saptanmıştır.

.Bu katalizör ile de düşük Pd derişilerimlerinde aril bromürlerin stiren ve butil akrilat ile M-H tepkimeleri gerçekleştirilmiş ve TON limitleri test edilmiştir (Çizelge 10). Bu defa ilginç olarak ve genel eyilime ters olarak 4-bromobenzonitril ve 3-bromopridin hariç tüm aril bromürler için butil akrilat ile stirene kıyasla katalizör daha yüksek aktivite göstermiştir. Bu sonuç (CH₃CO₂)₂Pd ile tepkimenin daha farklı bir katalitik mekanizma ile yürüdüğünü ima etmektedir. 4-Bromonitril için katalizör aktivitesi Pd(0)-LHCl ile benzerlik göstermektedir.

Tuzun tepkimedeki rolünü anlamak için bir M-H tepkimesi tuzsuz silika üzerine tutturulmuş Pd(OOCCH₃)₂ ile de gerçekleştirilmiştir. Katalizör Pd(OOCCH₃)₂ bileşiminin THF çözeltilisi içerisine silika eklenip 24 h karıştırılması ve çözücünün evaporatörde uzaklaştırılması ile hazırlanmıştır. Evaporasyon yerine katı faz süzülerek ayrıldığında silika üzerinde Pd bileşiminin tutulmadığı saptanmıştır. Çizelge 10' da görüldüğü gibi tuzsuz ortamda Pd çok daha düşük aktivite göstermiştir (deney no. 4). Bu sonuç tuzun olumlu etkisini göstermektedir. Ancak aşırı tuz miktarı tepkime verimine olumsuz etki göstermiştir.

Çizelge 7. Aril halojenürlerin ve butil akrilatın Pd(0)-LHCl ile M-H tepkimeleri.^a

Deney No.	Aril halojenür	Olefin	%Pd	Süre, saat	% Dönüşüm	%Ürün (<i>trans</i> -)	TON ^b
1	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^b	Stiren	3x10 ⁻³	16	95	91	30.303
2	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^{b,c}	Stiren	3x10 ⁻³	22	86	75	25.000
3	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^d	Butil akrilat	5x10 ⁻⁴	13	89	78	156.000
4	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br ^e	Butil akrilat	2,5x10 ⁻⁴	31	86	82	328.000
5	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^f	Stiren	1x10 ⁻¹	12	100	84	840
6	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^f	Stiren	5x10 ⁻²	27	93	77	1.540
7	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^g	Butil akrilat	5x10 ⁻²	14	> 99	89	1.780
8	4-NO ₂ C ₆ H ₄ Br ^d	Butil akrilat	5x10 ⁻⁴	40	71	65	130.000
9	4-CNC ₆ H ₄ Br ^f	Stiren	5x10 ⁻²	23	100	97	1.940
10	4-CNC ₆ H ₄ Br ^f	Butil akrilat	5x10 ⁻²	5	> 99	84	1.680
11	4-CNC ₆ H ₄ Br ^g	Butil akrilat	5x10 ⁻³	11	98	93	18.600
12	3-BrC ₆ H ₅ N ^f	Stiren	2x10 ⁻¹	26	89	78	390
13	3-BrC ₆ H ₅ N ^f	Butil akrilat	2x10 ⁻¹	24	98	94	470
14	3-BrC ₆ H ₅ N ^f	Butil akrilat	5x10 ⁻²	26	78	63	1.260
15	2-Bromonaphthalene ^f	Stiren	5x10 ⁻²	20	91	89	1.780
16	2-Bromonaphthalene ^f	Butil akrilat	5x10 ⁻²	20	85	78	1.560

^a[Stiren]/[aril halojenür] = 1,2; [Na₂CO₃]/[aril halojenür] = 1,2; 20 mL DMA; silika içeriği silika eklenerek 250 mg a tamamlandı. ^b10 Mmol aril halojenür. ^cBaz olarak CH₃CO₂Na kullanıldı. ^d20 Mmol aril halojenür. ^e40 Mmol aril halojenür. ^f1 Mmol aril halojenür; 10 mL DMA. ^g2 Mmol aril halojenür; 10 mL DMA.

Çizelge 8. 4-Bromoasetofenonun $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd-LHCl}$ katalizli M-H tepkimesine baz etkisi.^a

Baz	Süre, saat	%Dönüşüm	%Ürün, <i>trans</i> -
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	9,5	97	94
Na_2CO_3	10,8	95	86
Cs_2CO_3	10	33	2
K_3PO_4	9,5	37	5
NBu_3	9,3	75	72

^a1 Mmol aril halojenür; 1,2 mmol of stiren; 1,2 mmol baz; 5×10^{-4} mmol Pd; 5 mL DMA; 140 °C.

Çizelge 9. $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd-LHX}$ katalizörün M-H tepkimesinde aktivitesine anyon etkisi.^a

Anion	Tepkime Süresi, saat	%Dönüşüm	%Ürün, <i>trans</i> -
Cl^-	9,5	97	94
Br^-	10	57	46
I^-	10	26	15
PF_6^-	10	65	50
BF_4^-	6,75	100	91
$(\text{BF}_4)^b$	9,75	100	79
$(\text{BF}_4)^c$	10	74	70

^a1 Mmol aril halojenür; 1,2 mmol of stiren; 1,2 mmol $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Na}$; 5×10^{-4} mmol Pd; 10 mL DMA; 140 °C. ^bBaz olarak Na_2CO_3 kullanıldı. ^cBaz olarak TBA kullanıldı.

Çizelge 10. Aril bromürlerin katalizör $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd-LHX}$ ile düşük Pd derişimlerinde M-H tepkimeleri.

Deney No.	Aril halojenür	Olefin	%Pd	Süre, saat	% Dönüşüm	%Ürün (<i>trans</i> -)	TON ^b
1	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^b$	Stiren	5×10^{-3}	16	95	88	17.600
2	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^b$	Stiren	3×10^{-3}	20	92	88	29.333
3	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^{b,c}$	Stiren	3×10^{-3}	20	43	37	12.333
4	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^{b,d}$	Stiren	3×10^{-3}	20	45	44	14.667
5	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^b$	Stiren	1×10^{-3}	30	77	75	13.333
6	4- $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}^e$	Butil akrilat	5×10^{-2}	20	67	52	1.040
7	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^f$	Stiren	1×10^{-2}	23	91	67	6.700
8	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^e$	Butil akrilat	1×10^{-2}	24	51	48	4.800
9	4- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Br}^e$	Stiren	5×10^{-2}	13	98	96	1.920
10	4- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Br}^e$	Butil akrilat	5×10^{-2}	5	93	80	1.600
11	4- $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Br}^g$	Butil akrilat	5×10^{-3}	23	100	86	17.200
12	3- $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{N}^e$	Stiren	2×10^{-1}	42	98	90	450
13	3- $\text{BrC}_6\text{H}_5\text{N}^e$	Butil akrilat	2×10^{-1}	24	89	86	430
14	2-Bromonaphthalene ^e	stiren	5×10^{-2}	25	89	87	1.740
15	2-Bromonaphthalene ^e	Butil akrilat	5×10^{-2}	7	33	26	520

^a[Stiren]/[aril halojenür] = 1,2; [NaOOCCH₃]/[aril halojenür] = 1,2; 20 mL DMA; silica içeriği 250 mg a tamamlandı. ^b10 Mmol aril halojenür. ^cTuz eklendi. ^dPd içeren tuz yüklenmemiş katalizör üzerinde gerçekleştirildi. ^e1 Mmol aril halojenür; 10 mL DMA. ^f2,2 Mmol; ^g2 Mmol aril halojenür; 10 mL DMA.

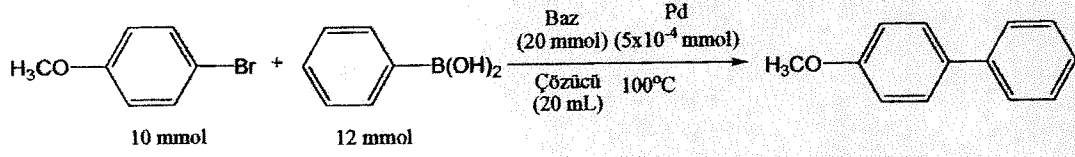
3.3. Zeolit destekli Pd ile Suzuki tepkimeleri.

Pd zeolit üzerine $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ bileşiğinin sudaki çözeltisinden iyon-değişim metodu ile yüklenmiştir. Önceki çalışmamızda kullanılan Pd(II)-NaY bu hazırlanan $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -NaY materyalinin hava altında kalsinasyonu ile, ve Pd(0)-NaY, Pd(II)-NaY' nin H_2 altında indirgenmesi ile elde edilmiştir. O çalışmalarda her iki Pd(0) ve Pd(II) yüklü NaY katalizörler bromoarenlerin arilboronik asitler ile Suzuki tepkimelerinde oda sıcaklığında yüksek aktivite gösterirken $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -NaY hiç bir aktivite göstermemiştir. Bunun muhtemel nedeni $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ yapısının oda sıcaklığında indirgenememesi olabilir. Oysa burada görüleceği gibi 100°C sıcaklıkta $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -NaY çok düşük Pd derişimlerinde dahi yüksek aktivite göstermiştir.

Önceki çalışmamızda tepkime verimliliği açısından en iyi baz tipinin karbonatlar olduğu, tepkimenin bir amit tipi polar protik çözücü-su karışımında gerçekleştirilmesi gerektiğini tespit etmiştik. Çizelge 11' da görüleceği gibi 100°C tepkime sıcaklığında, %0,005 Pd derişiminde 30 dakika gibi kısa sürede çok yüksek ürün miktarları elde edilebilmektedir. *N,N*-dimetilformamit (DMF):su oranı 1:1 olarak uygulandığında katalizör denenen karbonat bazları içerisinde en yüksek aktiviteyi Na_2CO_3 ile göstermektedir (deney no 1-3). *N*-metilprolidon (NMP) çözücü ile gerçekleştirilen tepkime DMF ve *N,N*-dimetilasetamit (DMA) ile olanlara kıyasla bir miktar daha az biaryl kenetlenme ürünü vermiştir (deney no 4-5).

Tepkime ortamında suyun bulunması esas görünmektedir. Denenen DMA:su oranlarında en iyi oran daha önceki bulgularımızla paralel olarak 1:1 olduğu görünmektedir. Ancak bu defa sistem daha yüksek su miktarlarını da tolere etmiştir. Tepkimeler ~ 32 mg %0,16 oranında Pd yüklü zeolit içermektedir. Bir tepkimede ortama yeterli miktarda paladyum içermeyen NaY zeolit eklenerek tepkimenin zeolit içeriği 1 grama tamamlanmıştır. Ortama ek zeolit katılmasının tepkime verimliliğini daha da arttırdığı görülmektedir (deney no. 11). Muhtemelen fazla NaY paladyumun düşük aktivitedeki büyük Pd kümelerine dönüşümünü yavaşlatmaktadır. Katalizörün hava ortamında da inört atmosfer ile aynı aktiviteyi göstermesi çok olumlu bir bulgudur (deney no. 12).

Çizelge 11. 4-Bromoanisol ile fenilboronik asitin Suzuki tepkimesinde optimum koşulların belirlenmesi.^a



Deney No	Baz	Çözücü	%Ürün
1	Na ₂ CO ₃	DMF:su (1:1)	87
2	Cs ₂ CO ₃	DMF:su (1:1)	52
3	K ₂ CO ₃	DMF:su (1:1)	63
4	Na ₂ CO ₃	DMA:su (1:1)	89
5	Na ₂ CO ₃	NMP:su (1:1)	83
6	Na ₂ CO ₃	DMF ^b	7
7	Na ₂ CO ₃	DMA:su (2:1)	70
8	Na ₂ CO ₃	DMA:su (1:2)	85
9	Na ₂ CO ₃	DMA:su (1:3)	77
10	Na ₂ CO ₃	DMA:su (1:1) ^c	94
11	Na ₂ CO ₃	DMA:su (1:1) ^{c,d}	94

^aİnört atmosfer, 30 dak.; ^b5 mmol 4-bromoanisol, 6 mmol fenilboronik asit, 10 mmol baz, 10 mL çözücü; ^cNaY içeriği 1 grama tamamlandı; ^dhava altında.

Çizelge 12 aktif bir bromoaren olarak, 4-bromoasetofenon, ve diğer bromoarenler bromobenzen, 4-bromotoluen ve 4-bromoanisolün fenilboronik asit ile, hava altında 100°C sıcaklıkta Suzuki tepkimelerini kıyaslamaktadır. Tepkimelerin çok düşük Pd derişimlerinde 15-45 dakika arasında çok kısa sürelerde yüksek verimde yürümesi 10⁵ ler seviyesinde son derece yüksek TOF değerlerinin hesaplanabilmesini sağlamıştır.

Çizelge 12. Bromoarenlerin düşük Pd derişimlerinde fenilboronik asit ile Suzuki tepkimeleri.^a

Deney no	bromoaren	%Pd	%Ürün ^b	Süre, dak.	TOF
1	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻³	94	30	37.600
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻³	(82)	15	65.600
3	4-CH ₃ C ₆ H ₄ Br	1x10 ⁻³	76	15	304.000
4	C ₆ H ₅ Br	1x10 ⁻³	90	30	180.000
5	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	5x10 ⁻³	(95)	15	76.000
6	4-CH ₃ COC ₆ H ₄ Br	1x10 ⁻³	98	30	196.000

^a10 Mmol bromoaren; 12 mmol fenilboronik asit, 20 mmol baz, 20 mL çözücü (DMA:su, 1:1); NaY içeriği 1 grama tamamlandı; hava altında. ^bGC ile saptanmış ürünler, parantez içindeki miktarlar izole ürün miktarlarıdır.

Kloroarenler daha düşük maliyetleri nedeniyle endüstri için tercih edilen reaktiftir. Malesef güçlü C-Cl bağı nedeniyle kloroarenlerin reaktiviteleri çok düşüktür. Daha önceki çalışmalarımızda kloroarenler ile başarılı sonuçlar elde edememiştik. Ancak daha yüksek verimler elde edebilmek amacıyla tekrar dikkatli bir şekilde uygun tepkime koşullarını araştırdık.

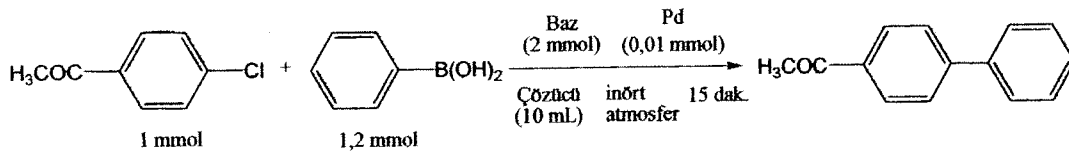
4-Kloroasetofenonun %1 Pd derişimindeki (kloroarenler ile gerçekleştirilen tepkimelerde kullanılan NaY zeolit %0,68 oranında Pd içermektedir) tepkimesinde bromoarenler için tespit edilen optimum koşullarda çok az dönüşüm vermiştir (Çizelge 13, deney no. 1). Tepkime 140°C sıcaklıkta da tekrarlanmıştır ancak sonuç olumsuzdur (deney no. 2). Suyun bu yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirliği nedeniyle tepkime içerisinde bir cam kap bulunan çelik bir otoklav içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Susuz ortamda, 140°C sıcaklıkta, Na₂CO₃ bazı ile katalizör aktivite göstererek %36 kenetlenme ürünü elde edilmiştir (deney no: 3). Tepkime ortamında 0,5 mmol tetrabutylamonyum bromür (NBu₄Br) eklenmesi ürün oluşumunu %48 oranına arttırmıştır (deney no. 4). Muhtemelen NBu₄Br paladyumun inaktif küme yapılarına dönüşüm sürecini geciktirmektedir. Tepkime NBu₄Br ile daha yüksek DMA:su oranında da (9:1) denenmiş, ancak düşük oranda kenetlenme ürünü elde edilmiştir (deney no: 5). Bu sonuçlar bromoarenlerden farklı olarak tepkime ortamında su bulunmasının kloroarenlerin tepkimesi için olumsuz olduğunu kanıtlamaktadır.

Tepkime verimliliğini arttırmak çabasıyla tepkime sıcaklığı artırılmış ve farklı baz tipleri denenmiştir. 160°C sıcaklıkta dönüşüm oranı Na₂CO₃ ile %57 oranına artmış (deney no. 6) ve

baz taraması sonucu saptanan en etkin baz tipi alkoksitler ile ürün oranı %80 civarına ulaşılabilmektedir.

Çizelge 13. 4-Kloroasetofenonun fenilboronik asit ile Suzuki tepkime koşullarının optimizasyonu.^a



Deney No.	Çözücü	Sıcaklık, °C	Baz	%Ürün
1	DMA:su (1:1)	100	Na ₂ CO ₃	< 5
2	DMA:su (1:1)	140	Na ₂ CO ₃	< 5
3	DMA	140	Na ₂ CO ₃	36
4	DMA ^b	140	Na ₂ CO ₃	48
5	DMA:su ^b (9:1)	140	Na ₂ CO ₃	14
6	DMA ^b	160	Na ₂ CO ₃	57
7	DMA ^b	160	K ₂ CO ₃	53
8	DMA ^b	160	Cs ₂ CO ₃	37
9	DMA ^b	160	Ca(OH) ₂	39
10	DMA ^b	160	K ₃ PO ₄	64
11	DMA ^b	160	NaOC ₂ H ₅	83
12	DMA ^b	160	NaOC(CH ₃) ₃	81
13	DMA ^b	160	KOC(CH ₃) ₃	79

^aNaY zeolit içeriği 1 grama tamamlanmıştır. ^b0,5 mmol tetrabutilamonyum bromür eklendi

4. Sonuç

Bu çalışmada Pd silika ve zeolit üzerine tutundurulmuş M-H ve Suzuki kenetlenme tepkimelerinde aktiviteleri ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Tepkimelerde paladyum katalizörlerin katı bir faz üzerine sabitleştirilmiş olarak kullanılmasının en önemli nedeni tepkime sonunda Pd metalinin etkin bir şekilde tekrar kazanımıdır. Silika üzerine Pd bir NHK kompleksi ile veya bir silika bağlı imidazolinium tuzu üzerine tutundurulması ile

sabitleştirilmiştir. Zeolit üzerine ise $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ formunda iyon-değişim yöntemi ile yüklenmiştir.

Tepkimelerde Pd hareketlilik kazanarak tepkime çözeltisine geçmektedir ve tepkimeler büyük oranda çözülmüş Pd birimleri tarafından katalizlenmektedir. Ancak tepkime sonunda Pd katı faz üzerine çökerek tekrar kazanılmaktadır.

Katalizörler tepkimelerde yüksek verimlilik (yüksek TON) ve etkinlik (yüksek TOF) göstermiştir.

Özellikle Pd yüklü NaY zeolitın kloroarenlerin Suzuki tepkimesinde aktiflik göstermesi endüstriyel açıdan önemli bir bulgu olarak görünmektedir.

Pd yüklü zeolit bu çalışmada kullanılan ligandlı katalizörlere göre maliyeti daha düşük ve elde edilebilirliği daha kolaydır. Ancak uygun bir ligand paladyumun kümeleşmesini engelleyecek ve metalin oksidatif katılma aktivitesini arttıracaktır. Burada kullanılan NHK ligand paladyuma çok güçlü koordine olmaktadır ve yüksek elektron aktarabilme özelliğine sahiptir. Bu özellikler ilk bakışta yüksek aktiviteye sahip bir katalizör için yeterli parametrelerdir gibi görünmektedir. Ancak bu parametrelerin mertebe olarak bir eşiğin var olduğu görünmektedir. İlk olarak metalin tepkime döngüsü içerisinde reaktifler ile koordine olabilmesi için orbital boşluklarının da olması gerekiyor. Ligandlarla sıkı sıkıya orbitalleri doldurulmuş bir metalin katalitik döngüye girmesi zorlaşacaktır.

Tepkime döngüsünde geçiş aşamalarında ve ara yapılarda metal etrafında ligand, reaktifler ve tepkime ortamında bulunan diğer bazı birimler (baz, çözücü molekülleri, anyonlar, vs.) olası en düşük enerjiye sahip geometrik yapılara sahip olmaktadır. Ancak rijit bir yapıya sahip bir kompleks (özellikle bağlı formda) bu geometrik formlara uymada zorlanacak, daha kırılabilir olacak ve yapı tamamen bozunacaktır. Bu durumda ligand etkisi söz konusu olamayacaktır. Ligandan ayrılan Pd yüksek aktivite gösterse de yüksek kümeleşme eğilimi nedeniyle deaktive olacaktır. Bu nedenle sabitleştirme işleminden sonra kompleks esnekliğinde bir değişim olup olmayacağı düşünülmelidir. Kompleksin esnekliği ligand katı faz üzerine bağlayan, çengel görevi gösteren alkil grubun uzunluğu (çoğunlukla bir alkil zincir) artırılarak korunabilir.

Kaynaklar

- ALBERT K., GISDAKIS P., RÖSCH N., *Organometallics*, 17, 1608-1616, (1998).
- ARTOK L., BULUT H., *Tetrahedron Lett.*, 45, 3881-3884, (2004).
- BERGBREITER D. E., OSBURN P. L., FRELS J. D., *Adv. Synth. Catal.*, 347, 172-184, (2005).
- BOURISSOU D., GUERRET O., GABBAI F. P., BERTRAND G., *Chem. Rev.*, 100, 39-91 (2000).
- BÖHM V. P. W., GSTÖTTMAYR C. W. K., WESKAMP G. T., HERRMANN W. A., *J. Organomet. Chem.*, 595, 186-190, (2000).
- BULUT H., ARTOK L., YILMAZ S., *Tetrahedron Lett.*, 44, 289-291, (2003).
- BYUN J.-W., LEE Y. S., *Tetrahedron Lett.*, 45, 1837-1840, (2004).
- CALÒ V., NACCI A., LOPEZ L., MANNARINI N., *Tetrahedron Lett.*, 41, 8973-8976, (2000).
- CONSORTI C. S., FLORES F. R., DUPONT J., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12054-12065, (2005).
- ÇETINKAYA B., ÖZDEMİR I., DIXNEUF P. H., *J. Organomet. Chem.*, 534, 153-158, (1997).
- ÇETINKAYA B., GÜRBÜZ N., SEÇKİN T., ÖZDEMİR I., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 184, 31-38, (2002).
- EBERHARD M. R., *Organic Lett.*, 6, 2125-2128, (2004).
- FÜRSTNER A., LEITNER A., *Synlett*, 290-292, (2001).
- GÜRBÜZ N., ÖZDEMİR I., SEÇKİN T., ÇETINKAYA B., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 14, 149-159, (2004a).

- GÜRBÜZ N., ÖZDEMİR İ., DEMİR S., ÇETİNKAYA B., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 209, 23-28, (2004b).
- GÜRBÜZ N., ÖZDEMİR İ., ÇETİNKAYA B., *Tetrahedron Lett.*, 46, 2273-2277, (2005).
- HEIDENREICH R. G., KÖHLER K., KRAUTER J. G. E., PIETSCH J., *Synlett*, 1118-1122, (2002a).
- HEIDENREICH R. G., KRAUTER J. G. E., PIETSCH J., KÖHLER K., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183, 499-509, (2002b).
- HERRMANN W. A., ÖFELE K., ELISON M., KÜHN F. E., ROESKY P. W., *J. Organomet. Chem.* 480, C7, (1994).
- HERRMANN W. A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 1290-1309, (2002), ve orada belirtilen kaynaklar.
- HIERINGER W., RAUDASCHL-SIEBER G., *Chem. Eur. J.*, 6, 1773-1780, (2000).
- KIM J.-H., BYUN J.-W., LEE Y.-S., *Tetrahedron Lett.*, 45, 5827-5831, (2004).
- KÖHLER K., WAGNER M., *Catal. Today*, 66, 105-114, (2001).
- KÖHLER K., HEIDENREICH R. G., KRAUTER J. G. E., PIETSCH J., *Chem. Eur. J.*, 8, 622-631 (2002).
- OKUMURA K., NOTA K., NIWA M., *J. Catal.*, 231, 245-253, (2005).
- ÖFELE K., *J. Organomet. Chem.*, 12, 42-43 (1968).
- ÖFELE K., HERRMANN W. A., MIHALIOS D., ELISON M., HERDTWECK E., SCHERER W., MINK J., *J. Organomet. Chem.*, 459, 177-184, (1993).
- ÖZDEMİR İ., ALICI B., GÜRBÜZ N., ÇETİNKAYA E., ÇETİNKAYA B., *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 217, 3-40, (2004a).
- ÖZDEMİR İ., ÖZDEMİR İ., YİĞİT M., ÇETİNKAYA E., ÇETİNKAYA B., *Tetrahedron Lett.*, 45, 5823-5825, (2004b).

- PATHAK S., GRECI M. T., KWONG R. C., MERCADO K., PARAKASH G. K. S.,
OLAH G. A., THOMPSON M. E., *Chem. Mater.*, 12, 1985-1989, (2000).
- PERIS E., LOCH J. A., MATA J., CRABTREE R. H., *Chem. Commun.*, 201-202, (2001).
- PRÖCKL S. S., KLEIST K., GRUBER M. A., KÖHLER K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43,
1881-1882, (2004).
- REETZ M. T., WESTERMANN E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 165-167 (2000).
- REETZ M. T., de VRIES J. G., *Chem. Commun.*, 1559-1563, (2004).
- SCHOLL M., DING S., LEE C. W., GRUBBS R. H., *Org. Lett.*, 1, 953-956, (1999).
- SCHWARZ J., BÖHM V. P. W., GARDINER M. G., GROSCHE M., HERRMANN W.
A., HERRMANN W. A., KÖCHER C., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 2162-2187, (1997).
- SELVAKUMAR K., ZAPF A., BELLER M., *Org. Lett.*, 4, 3031-3033, (2002).
- SHÖNFELDER D., FISCHER K., SCHMIDT M., NUYKEN O., WEBERSKIRCH R.,
Macromolecules, 254-262, 38, (2005).
- SOWINSKI A. F., IZUMI A. N., MOORE S. S., BROWN D. W., STAUDT E. M.,
Organometallics, 4, 1819-1830, (1985).
- STEEL P. G., TEASDALE C. W. T., *Tetrahedron Lett.*, 45, 8977-8980, (2004).
- TAKENAKA K., UOZUMI Y., *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1693-1696, (2004).
- ÜLKÜ S., BALKÖSE D., BALTACIOĞLU H., *Colloid Polym. Sci.*, 271, 709-713,
(1993).
- VICIU M. S., KELLY III R. A., STEVENS E. D., NAUD F., STUDER M., NOLAN S.
P., *Org. Lett.*, 5, 1479-1482, (2003).
- de VRIES A. H. M., MULDER J. M. C. A., MOMMERS J. J. M., HENDERICKX H. J.
W., de VRIES J. G., *Org. Lett.*, 5, 3285-3288, (2003).
- WANZLICK H. W., SCHÖNHER H. J., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 141-142,
(1968).

WESKAMP T., KOHL F. J., IERINGER W., GLEICH D., HERRMANN W. A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38, 2416-2419, (1999a).

WESKAMP T., BÖHM V. P. W., HERRMANN W. A., *J. Organomet. Chem.*, 585 348-352, (1999b).

WESKAMP T., BÖHM V. P. W., HERRMANN W. A., *J. Organomet. Chem.*, 600, 12-22, (2000).

WHITESIDES G. M., HACKETT M., BRAINARD R. L., LAALLEYE J.-P. P. M., WIDEGREN J. A., FINKE R. G., *J. Mol. Catal. A.*, 198, 317-341, (2003).

YU K., SOMMER W., WECK M., JONES C. W., *J. Catal.*, 226, 101-110, (2004).

YU K., SOMMER W., RICHARDSON J. M., WERCK M., JONES C. W., *Adv. Synth. Catal.*, 347, 161-171, (2005).