



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih GÖÇERİ

İMİNO VE AMİNO FOSFİN-RU(II)
KOMPLEKSLERİNİN ASİMETRİK
TRANSFER HİDROJENASYON
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

OSMANIYE – 2017

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

**İMİNO VE AMİNO FOSFİN-Ru(II)
KOMPLEKSLERİNİN ASİMETRİK TRANSFER
HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatih GÖÇERİ

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
EYLÜL-2017**

TEZ ONAYI

İMİNO VE AMİNO FOSFİN-Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatih GÖÇERİ tarafından Doç. Dr. Mustafa KELEŞ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

Üye: Doç.Dr. Hülya KELEŞ
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

Üye: Doç.Dr. Serhan URUŞ
Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

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

Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Bu Çalışma TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: KBAG-215Z227

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Fatih GÖÇERİ



ÖZET

İMİNO VE AMİNO FOSFİN-Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON TEPKİMELERİNDE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatih GÖÇERİ
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

Eylül 2017, 78 sayfa

Bu tez çalışmasında *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile Alanin aminoalkol ve Valin aminoalkol tepkimeleri sonucu fosfor ve azot döner atomları içeren kiral iminofosfin bileşikleri sentezlenmiştir. İminofosfin bileşikleri sodyum borhidrür ile indirgenmiştir. Elde edilen ligandlar tetrakis(dimetilsülfoksi)dikloro rutenyum(II) ile tepkimeye sokularak bisfosfindiklororutenyum(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, C, H, P NMR ile aydınlatılmıştır. Rutenyum komplekslerinin katalitik etkinlikleri asimetrik transfer hidrojenasyonda incelenmiş olup çözücü ve hidrojen kaynağı olarak 2-propanol varlığında, bazik ortamda (NaOH, KOtBu) asetofenon türevlerinde 80 derecede test edilmiştir. Gaz Kromatografi analizlerine göre, elde edilen sonuçlar incelendiğinde dönüşümler yüksek, optikçe aşırılık ise düşük çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fosfin, Rutenyum, Transfer Hidrojenasyon

ABSTRACT

INVESTIGATED CATALYTIC ACTIVITY OF AMINO AND IMINO PHOSPHINE-Ru(II) COMPLEXES IN TRANSFER HYDROGEN REACTION

Fatih GÖÇERİ
M.Sc., Department of Chemistry
Supervisor: Assos. Prof. Dr Mustafa KELEŞ

September 2017, 78 pages

In this thesis, chiral iminophosphine compounds were synthesized by using alanine and valine aminoalcohol with *o*-diphenylphosphino benzaldehyde, respectively. The synthesized iminophosphines were reduced by using sodium borohydride to have corresponded aminophosphines. All the ligands react with tetrakis(dimethylsulfoxide)dichlororuthenium(II) to synthesized bisphosphinesdichlororuthenium(II) metal complexes. The structures of all the synthesized compounds were illuminated with FT-IR, C, H, P NMR. The catalytic activities of compounds were tested in transfer hydrogenation reaction with Ruthenium complexes. Transfer hydrogenation were performed with acetophenone and benzophenone derivatives in basic media (NaOH, KOtBu), at 80 centigrade degrees in 2-propanol solvent system. According to the GC analysis the reduction of substrates was high but ee is low.

Key Words: Phosphine, Ruthenium, Transfer Hydrogenation



Babama...

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimin boyunca maddi ve manevi her konuda desteğini, deneyimini, tecrübelerini esirgmeden paylaşan, akademik olarak yetişmemi sağlayan ve bu tezin ortaya çıkmasında en büyük pay sahibi olan değerli hocam Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'e,

Eęitimim süresi içinde bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e,

Laboratuvar deneylerimde bana her türlü yardımı ve desteği sağlayan Öğr. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ'a, ve bölüm hocalarıma, yüksek lisans öğrencisi ve çalışma arkadaşım Simay İNCE'ye,

Bu tez çalışmam süresince beni motive ederek yanımda olan ve çalışmamın tamamlanmasında göstermiş oldukları destekleri, yardımları ve fedakârlıklarından dolayı aileme,

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından (215Z227) desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfin İçeren Ligandlar	1
1.2. Kiral İminofosfin Ligandları	2
1.3. Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi.....	3
1.4. Transfer Hidrojenasyonun Tarihçesi ve Yeni Çalışmalar	5
1.5. Asimetrik transfer hidrojenasyon ile elde edilen bazı doğal bileşikler	6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	8
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	15
3.1. Kullanılan Cihazlar	15
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.3. Ligandların Sentezi	16
3.3.1. <i>o</i> -(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi	16
3.3.2. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin Sentezi (1)	17
3.3.3. 2-((2-(difenilfosfino)benziliden)amino)-3-metil-1,1-difenilbütanol Sentezi (2)	18
3.3.4. Aminofosfinlerin Sentezi (3 ve 4)	19
3.3.5. Ru(<i>dms</i>) ₄ Cl ₂ Sentezi	21
3.3.6. Ru(II) Komplekslerinin Sentezi (5-8).....	22
3.4. Elektrokimyasal Analizler.....	26
3.5. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon.....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	28
4.1.1. Ligand ve Komplekslerin FT-IR Değerlendirilmesi.....	28
4.1.2. Bileşiklerin ¹ H NMR Değerlendirilmesi.....	28
4.1.3. Bileşiklerin ¹³ C NMR Değerlendirilmesi.....	30
4.1.4. Bileşiklerin ³¹ P NMR Değerlendirilmesi	30

4.1.5. 1-4 Ligandları ve Ru(II) Komplekslerine (5-8) Ait Elektrokimyasal Sonuçlar	31
4.2. 5-8 Komplekslerinin Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları.....	34
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	44
EKLER.....	46



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonu	10
Çizelge 3.1. 1 bileşiğinin kimyasal analiz verileri	17
Çizelge 3.2. 2 bileşiğinin kimyasal analiz verileri	18
Çizelge 3.3. 3 ligandının kimyasal analiz verileri	20
Çizelge 3.4. 4 ligandının kimyasal analiz verileri	21
Çizelge 3.5. Ru(DMSO) ₄ Cl ₂ 'nin analiz verileri	21
Çizelge 3.6. 5 kompleksinin kimyasal analiz verileri	23
Çizelge 3.7. 6 kompleksinin kimyasal analiz verileri	24
Çizelge 3.8. 7 kompleksinin kimyasal analiz verileri	25
Çizelge 3.9. 8 kompleksinin kimyasal analiz verileri	26
Çizelge 4.1. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin metal esaslı dönüşümlerine ait elektrokimyasal parametreleri	32
Çizelge 4.2. Asetofenonun indirgenmesinde baz ve süre denemeleri	35
Çizelge 4.3. Metil, metoksi, bromo ve nitro asetofenonların ATH tepkimeleri	36

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı kiral minofosfin ligandlara örnekler [-].....	3
Şekil 1.2. Hidrojenasyon reaksiyonu	4
Şekil 1.3. Transfer hidrojenasyon tepkimesinin genel gösterimi.....	6
Şekil 1.4. Transfer Hidrojenasyon Mekanizması.....	6
Şekil 1.5. ATH ile elde edilen endüstriyel önemi olan organik bileşikler	7
Şekil 2.1. 2-(2-(difenilfosfino)benzilamino)fenol sentezi.....	8
Şekil 2.2. <i>trans</i> - ve <i>cis</i> -Ru(II) aminofosfin kompleksleri	9
Şekil 2.3. Aminpiridin fosfin-Ru(II) Kompleksi Sentezi.....	9
Şekil 2.4. Fosfin ve amin ligandı ve Ru(II) kompleksi	10
Şekil 2.5. β -iminofosfin ligandı ile Ru(II) kompleksinin sentezi	11
Şekil 2.6. Kiral iminin indirgenmesi ve Ru(II) kompleksi	11
Şekil 2.7. Kiral Ru(II) ile Transfer Hidrojenasyon	12
Şekil 2.8. Aminoalkollerin Sentez Reaksiyonu	13
Şekil 2.9. İminlerin Sentez Reaksiyonu	13
Şekil 2.10. Aminlerin Sentez Reaksiyonu	13
Şekil 2.11. Ruthenium(II)-fosfin-oksim kompleksinin Sentezi	14
Şekil 2.12. Ruthenium(II)-fosfin-oksim kompleksi ile alkilasyon/indirgenme reaksiyonu.....	14
Şekil 3.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi	16
Şekil 3.2. 1 bileşiğinin sentezi.....	17
Şekil 3.3. 2 bileşiğinin sentezi.....	18
Şekil 3.4. 3 ligandının sentezi	19
Şekil 3.5. 5-8 komplekslerinin sentezi	22
Şekil 4.1. 1-4 ligandları ile Ru (II) komplekslerine (5-8) ait dönüşümlü voltamogramları (CV) ve kare dalga voltamogramları (SWV).....	34
Şekil 4.2. Asetofenonun indirgenme tepkimesi	34

SİMGELER ve KISALTMALAR

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

1. GİRİŞ

Katalizörler, farmasötik önemi olan bileşiklerin, tarım ilaçlarının, kozmetik ürünlerinin, polimer sanayide kullanılan bileşiklerin ve biyolojik aktif maddelerin sentezlenmesinde, endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle akademik alanda ilgi görmekte ve araştırmacılar laboratuvar ortamında daha etkin katalizörlerin sentezi için ve reaksiyonun daha çevreci ve az enerji harcanan koşullar olması için çalışmaktadır. Öncelikli olarak aktif katalizörler üzerinde çalışmalar hız kazanmıştır. Katalizörlerin aktifliği ise kullanılacak katalitik tepkime için (hidrojenasyon, hidroformilasyon, Heck, Suzuki v.) geçiş metalinin cinsine ve bağlı olan ligandın elektronik yapısına göre farklılık göstermektedir. Genellikle uygulanacak olan katalitik tepkimeler için spesifik geçiş metalleri kullanılmaktadır. Geçiş metallerinin aynı olmasından dolayı aktifliğini belirleyen çevresinde bulunan ligandların özelliğidir. Organik bileşiklerin katalitik olarak sentezlenmesinde fosfor ve azot ligandlar artan bir hızla çalışılmakta olup, elektronik yapısı ve sterik özelliklerinin etkin olabileceği düşünülerek farklı kimyasal özellikte yapılar tasarlanmakta ve çalışılmaktadır [1-7].

1.1. Fosfin İçeren Ligandlar

Bir geçiş metaline bir donör atomun koordinasyonu ligandın kimyasal çevresine ve sterik özelliklerine bağlıdır. Kimyasal çevresi değiştirilerek geçiş metallerine koordine olan ligandlar katalitik reaksiyonlardaki aktiviteyi ve seçiciliği değiştirebilmektedir. Fosfin ligandları kimyasal özellikleri bakımından endüstriyel önemi olan organik sentezlerde in situ olarak ya da bir metal ile kompleksi oluşturularak kullanılmaktadır. Fosfin ligandları arasında İki dişli olanlar tek dişli olanlara göre metal ile şelat oluşturabildiği için daha kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Ayrıca belirli bir ürünün elde edilmesi açısından bu tür geçiş metal bileşikleri stereospesifik katalizörlerdir [8].

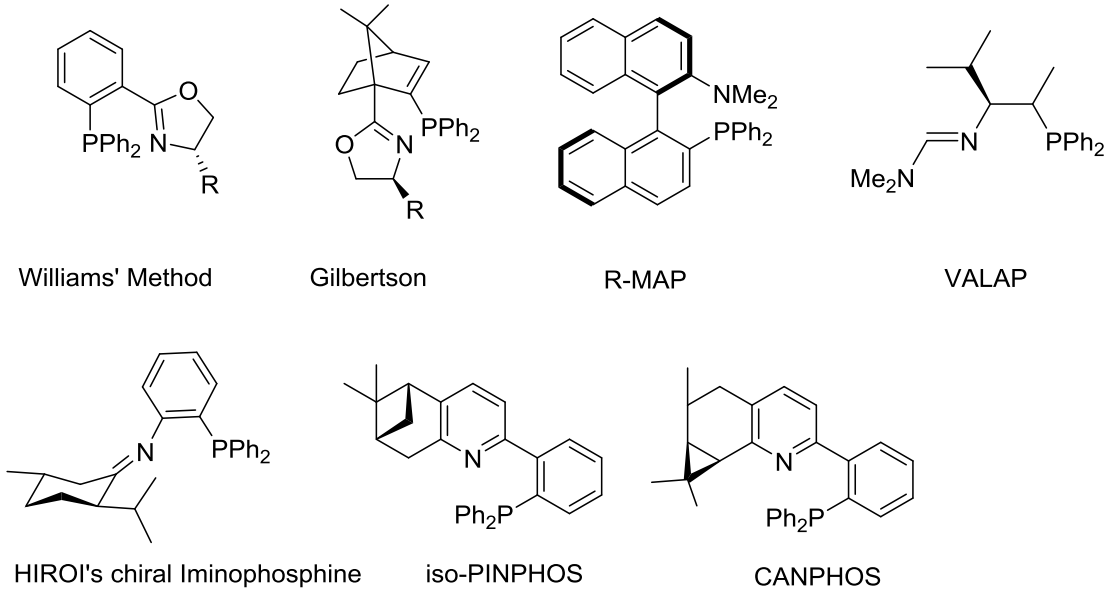
1.2. Kiral İminofosfin Ligandları

Enantiyomerik saf organik bileşiklerin endüstriyel olarak üretilmesi oldukça önemli ve ilgi çekicidir [9, 10]. Kiral katalizör kullanılarak enantiyomerik saf organik bileşiklerin ya da kiral olmayan katalizör kullanarak prokiral bileşiklerin sentezinde, önemli reaksiyonlardan birisi de hidrojenasyondur. Öncelikle tek enantiyomer bileşikleri sentezlemek için üç yöntem uygulanmaktadır:

- ❖ Başlangıçta kiral bileşik kullanarak son ürünü sentezlemek
- ❖ Kiral olmayan yani rasemik bileşiklerin rezolusyonu
- ❖ Enzimler ya da geçiş metali içeren veya metal içermeyen katalizörler varlığında [11-15].

Kiral katalizörlerin kullanımı kiral bileşiklerden başlayarak sentezlemek veya in situ olarak enzim gibi bileşiklerin kullanımından daha avantajlıdır. Kiral katalizör avantajı substrat/katalizör oranının çok yüksek olması ile yüksek miktarda enantiyomerik bileşik sentezlenebilir ki bu da ekonomik olması açısından oldukça önemlidir.

Asimetrik merkeze sahip fosfin ligandının geçiş metal atomuna koordine olması ile kiral kompleksler elde edilmektedir. Bu da hedef organik sentezde aktif olan metal atomu ve koordine olmuş elektronca zengin ligandın varlığında, daha yüksek oranda dönüşüm ve enantiyomerik saf bileşik elde edilmesine imkân sağlamaktadır. Şekil 1.1'de endüstriyel kullanımı olan bazı kiral ligandlara örnek verilmiştir.



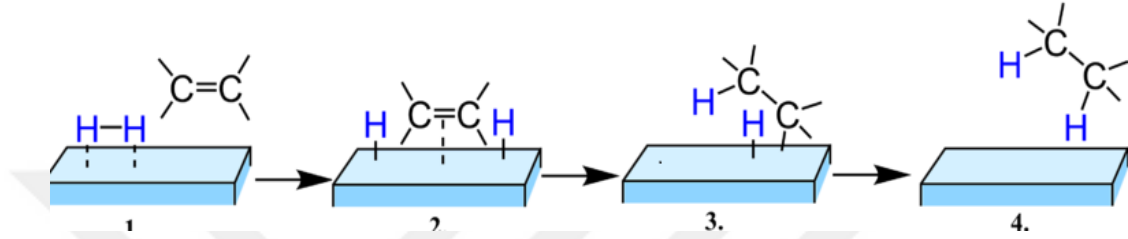
Şekil 1.1. Bazı kiral minofosfin ligandlara örnekler [16-24]

Hedef organik bileşiklerin sentezinde kullanılan geçiş metalleri uygulanacak organik senteze göre, doğada az bulunan elementler olabilmektedir. Bu nedenle düşük miktarlarda kompleksler ile hedeflenen ürünlerin yüksek miktarlarda sentezlenmesi en fazla istenen katalitik özelliklerden biridir. Katalizleme özelliği bilindiği için fosfor içeren ligandların farklı türevlerinin sentezleri ve uygulamaları günden güne artmaktadır. Bunlara örnek olarak PN, PNO, NPN, PO yapısındaki iki veya üç dişli ligandlar verilebilir [25-28]. Literatürde bilinen ilk iminofosfin (PN) merkezli ligandlar 1978 yılında 2-(difenilfosfino)benzaldehit ile alkilaminlerin reaksiyonu sonucu sentezlenen bileşikleridir. Daha sonraki çalışmalar ile birlikte iminofosfinlerin değişik yöntemlerle sentezlendiği anlaşılmaktadır. Yöntemlerden birisi, aldehit veya ketonun uygun primer amin ve çözücü varlığında sentezlenmesidir [29]. Bazı iminofosfin ligandlarının sentezinde ise ortam zayıf asit ile asitlendirilerek, kurutucu kullanarak ve sıcaklık kontrolü ile düşük olan reaksiyon verimi artırılabilir [30].

1.3. Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi

Hidrojenasyon, biyolojik aktif moleküllerin, doğal veya sentetik ürünlerin, farmasötik bileşiklerin ve prokiral organik bileşiklerin elde edilmesi için uygulanan

katalitik tepkimelerden biridir [31-33]. Başlangıçta hidrojenasyon reaksiyonları Raney Nikel gibi heterojen bir ortamda gerçekleştirilse de daha sonra Wilkinson katalizörü $RhCl(PPh_3)_3$ olan ve fosfor içeren katalizör kullanılmış ve hidrojenasyon uygulamaları için bir ivme kazandırmıştır. Rh(II) metalinin trifenilfosfin ile oluşturduğu kompleks asimetrik hidrojenasyonda enantiyosaf bileşiklerin sentezinde önemli bir adım olmuştur. Bu gelişme ile asimetrik hidrojenasyon reaksiyonları için kiral yapıda fosfor içeren Rodyum komplekslerinin, katalitik tepkimelerde kullanımına olanak sağlamıştır.



Şekil 1.2. Hidrojenasyon reaksiyonu

Başlangıçta H_2 basıncı altında hidrojenasyon uygulamaları ile asimetrik sentezler gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki çalışmalar ile yüksek basınç gerektirmeyen izopropilalkol veya formik asit gibi bir hidrojen kaynağı kullanarak transfer hidrojenasyon (TH) gerçekleştirilmiştir. Transfer hidrojenasyon reaksiyonu basınç altında hidrojen molekülü kullanmadan isopropilalkol veya formik asit gibi bir hidrojen kaynağından bir molekül hidrojen katılması olarak adlandırılır ki, yüksek basınç kullanılmadığı için uygun ve etkili bir yöntemdir. Transfer hidrojenasyon asimetrik sentezlerde de kullanılmakta olup son zamanlarda artan bir hızla çalışılmaktadır. Yaygınlaşmasının nedenleri şunlardır;

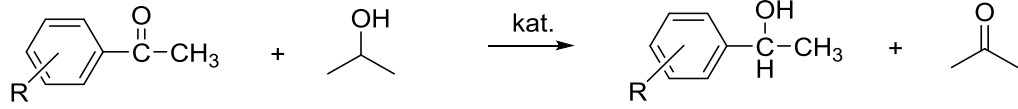
- (I) TH metodu nihayetinde yüksek basınç altında olmaması ve uzun deney aşamaları gerektirmemesi,
- (II) Hidrojen vericileri olarak kullanılan, isopropilalkol veya formik asit gibi kolay ulaşılabilir, düşük maliyetli, basit yollarla elde edilebilir ve çevresel zararlar içermeyen organik yapılarda olması,
- (III) Oluşan yan ürünlerin ana ürünlere dönüştürülebilir olması,
- (IV) Kullanılan katalizörlerin hassas olmaması [34-44].

1.4. Transfer Hidrojenasyonun Tarihçesi ve Yeni Çalışmalar

Transfer hidrojenasyon uygulamaları 1900'lü yılların başlarından itibaren uygulama alanı bulmuştur. 1903'de Knoevenagel [45] paladyum siyahı, dimetiltereftalattandimetil-1-4-hidrotireftalat reaksiyonunun sonlanmasına neden olmuş ve molekülde hidrojen transferinin aynı verici ve alıcı bileşikler arasında gerçekleştiğini göstermiştir ki bu da hidrojen kaynağı olarak farklı moleküller arayışına itmiştir [46]. Daha sonra Braude ve Linstead [47] TH reaksiyonlarının üç şekilde meydana geldiğini belirtmişlerdir. (I) bir molekül içinde meydana gelen hidrojen göçü, (II) aynı alıcı ve verici birimler arasında hidrojen transferinin orantısız sonlanması, (III) alıcı ve verici birimler dışında meydana gelen transfer hidrojenasyon. Bunlar arasında, daha basit olan ve transfer hidrojenasyon (TH) olarak adlandırılan uygulama şu ana kadar en önemli ve en çok kullanılan alandır.

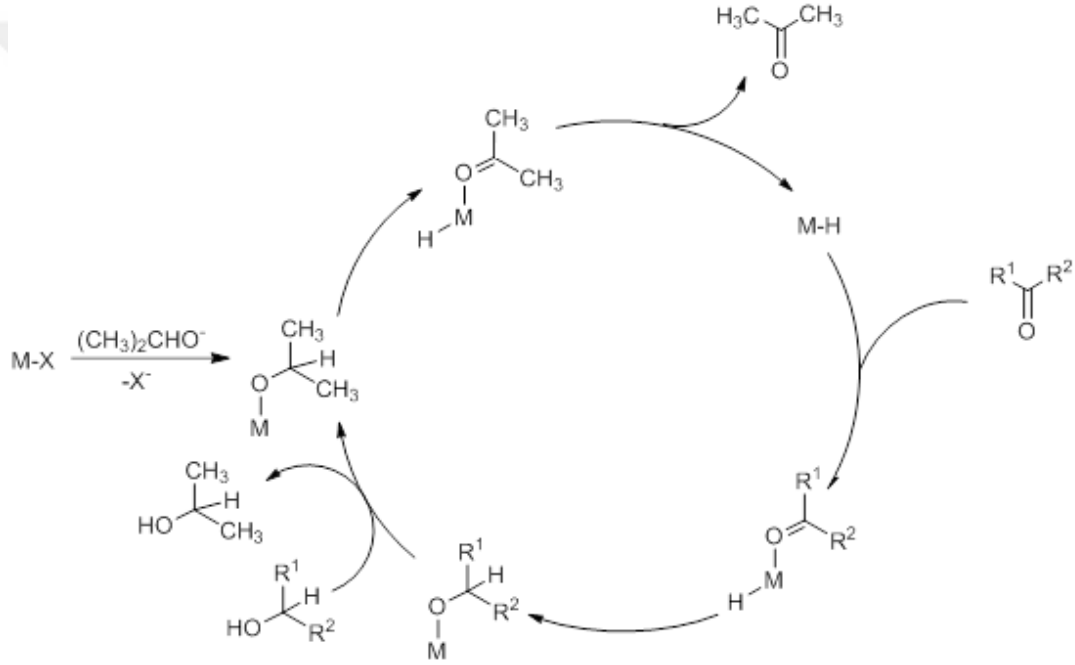
Transfer hidrojenasyon çalışmalarının ivme kazanması üçüncü sıra geçiş metallerinin katalizör olarak yüksek aktivite gösterdiği anlaşıldıktan sonra başlamıştır. Henbest, Mitchell ve çalışma ark. tarafından 1960'ta rapor edilen çalışmada, bir İridyum katalizörünün, sikloheksanonları ve doymamış ketonları, İPA ile sekonder alkollere kadar hidrojenlediğini (indirgediğini) göstermiştir [48-50]. 1970'te Sason ve Blum geçiş metalleri ile yaptıkları çalışmalarla bu alana oldukça fazla katkıda bulunmuştur [30-32]. Wilkinson katalizörüne benzer yapıda olan $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ metal kompleksinin, asetofenonun İPA varlığında ve yüksek sıcaklıkta iki fazlı TH indirgenmesinde aktif olduğunu göstermişlerdir [51-53]. Kısa bir zaman sonra, Chowdhury ve Bachvall $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ile desteklenmiş reaksiyonun katalitik miktarda baz eklemesiyle reaksiyonun %100'ün üstünde hız kazandığını tespit etmişlerdir [54]. 1980'lerde Ru ile katalizlenmiş transfer hidrojenasyon çalışmaları detaylı şekilde ortaya konmuştur [36, 55, 56]. Bu çalışmaları takiben, kiral yapıda bileşikler elde edilebilen asimetric transfer hidrojenasyon (ATH), çalışmaları transfer hidrojenasyonun gelişimi açısından önemlidir [57, 58]. Kagan ve grubu tarafından yapılan çalışmalar ve Noyori ve Knowles 2001 yılında hidrojenasyon çalışmalarından dolayı nobel ödülüne layık görülmesi TH'a olan ilgiyi daha da arttırmıştır [59-62]. ATH uygulamalarının artmasına neden olan bu durumlar, katalizörler tarafından (geçiş metal katalizörleri) sağlanan mükemmel

stereroseçicilikten, çeşitli hidrojen kaynaklarının mevcudiyetinden, kullanım kolaylığından, kolay ulaşılabilir ve az duyarlı katalizörlerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır [39-41,63-66].



Şekil 1.3. Transfer hidrojenasyon tepkimesinin genel gösterimi

2001 yılında Noyori yaptığı çalışmalardan yola çıkarak transfer hidrojenasyon mekanizması önermiş ve halen geçerliliğini sürdürmektedir.



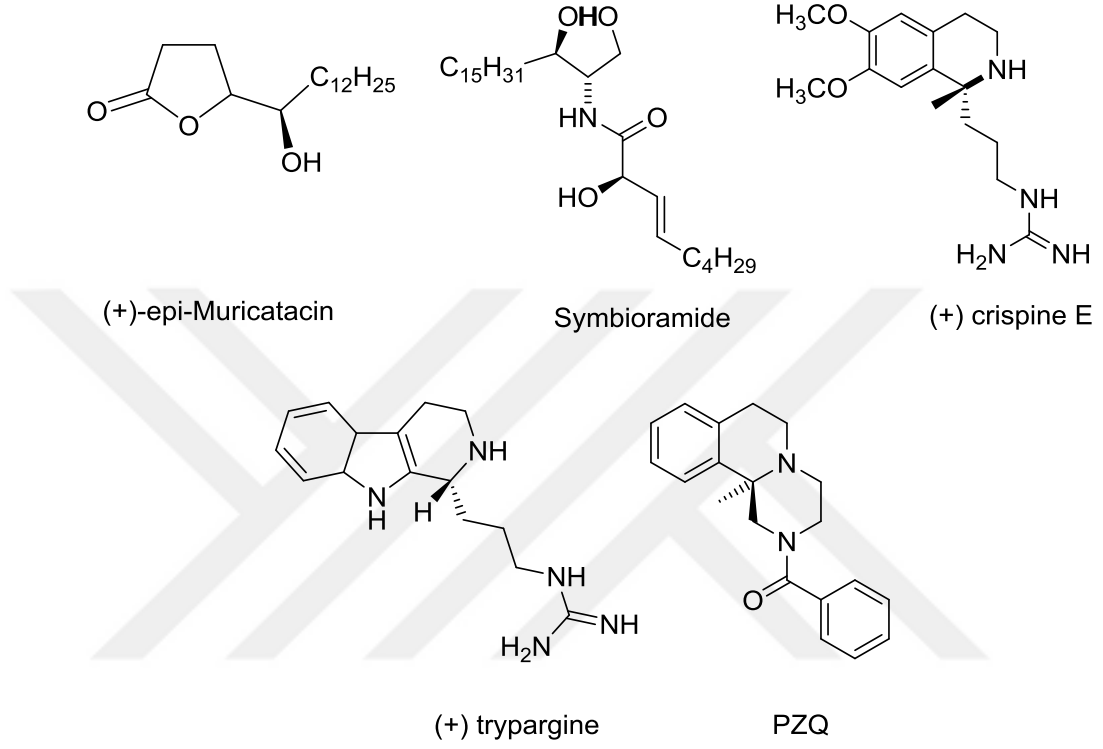
Şekil 1.4. Transfer Hidrojenasyon Mekanizması

Mekanizmadan anlaşılacağı gibi hidrojen kaynağı olarak İPA kullanılmakta ve yan ürün olarak asetofenon çıkmaktadır [67].

1.5. Asimetrik transfer hidrojenasyon ile elde edilen bazı doğal bileşikler

Noyori'nin çalışmalarından sonra endüstriyel anlamda transfer hidrojenasyon reaksiyonları doğal organik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Uzun sürede ve

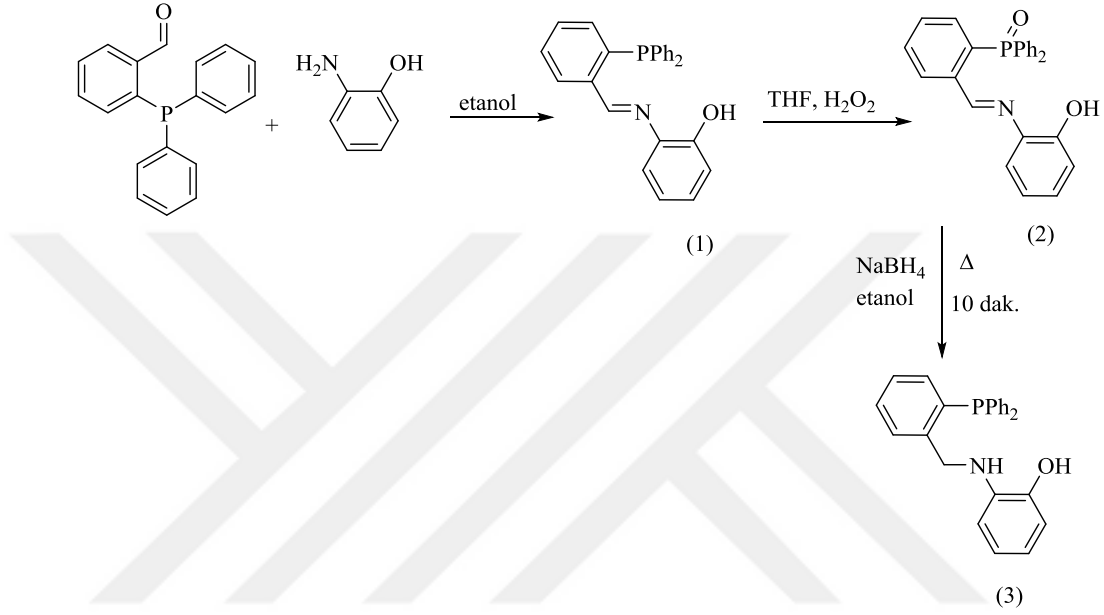
yüksek maliyetle elde edilebilen veya ayırma yöntemi ile mikro miktarlarda elde edilen bu bileşikler farklı Ru(II) katalizörleri varlığında daha kısa sürede ve daha çevreci çözümler ile sentezlenebilmektedir. Bu bileşiklere örnek olarak, farmakolojik önemi olan prokiral bileşikler ya da hedef ürün gösterilebilir (aminoasit, aminler, alkoller v.b) (Şekil 1.6) [68].



Şekil 1.5. ATH ile elde edilen endüstriyel önemi olan organik bileşikler

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

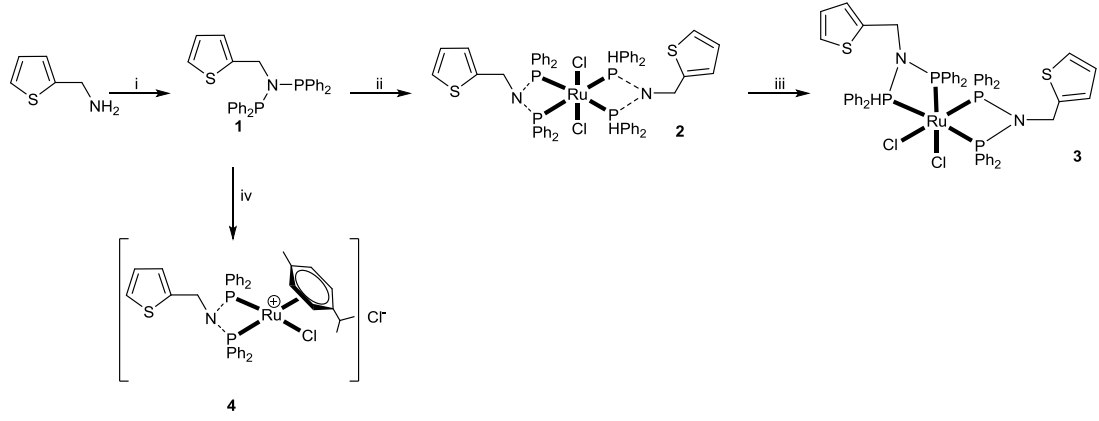
Tez kapsamında benzer çalışma olan aşağıdaki çalışma da Abram ve ark. 2009 yılında yaptıkları çalışmada inert ortamda 2-aminofenol ile 2-(difenilfosfino)benzaldehiti etanolde çözerek tepkimeyi gerçekleştirmiş ve %93 verimle PN yapısında iminofosfin elde etmişlerdir (Şekil 2.1).



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

Bir önceki basamakta sentezledikleri iminofosfindeki fosforu yükseltgeyerek 2 bileşiğini (%95 verim) ve daha sonra NaBH₄ ile hem fosforu hem de imini indirgeyerek sp³ hibritine sahip aminofosfin bileşiğini (%88 verim) elde etmişlerdir. Sentezlenen iminofosfinleri ¹H, ¹³C, ³¹P NMR yöntemleri ile analiz etmişlerdir. ³¹P NMR sonuçlarına göre 1 bileşiğinde fosfora ait piki -12.9 ppm, 2 ligandında okside olmuş fosfora ait piki 31.6 ppm ve indirgenen 3 bileşiğine ait fosfor pikini -16.6 ppm'de gözlemlemişlerdir [69].

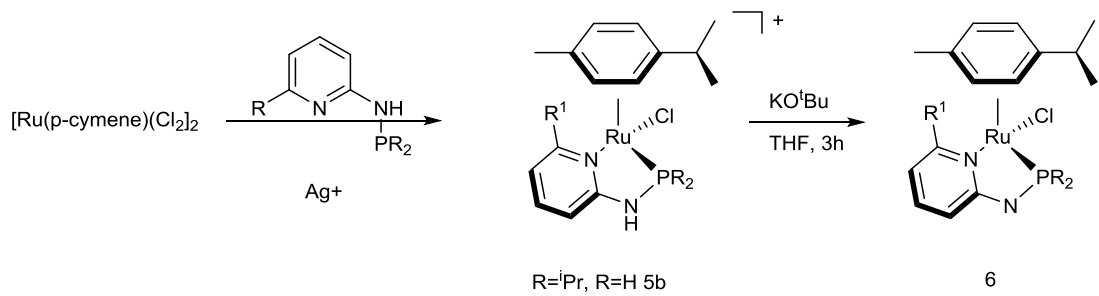
Murat Aydemir ve ark. 2011 yılında trans- ve cis-Ru(II) aminofosfin komplekslerini sentezleyerek X-ray ile karakterize etmiş ve bu komplekslerin asetofenon ve türevlerinde transfer hidrojenasyon aktivitesini belirlemişlerdir.



Şekil 2.2. *trans*- ve *cis*-Ru(II) aminofosfin kompleksleri

2 katalizörü ile asetofenonun transfer hidrojenasyonunu NaOH'li ortamda test etmişlerdir. Ortama baz ilave edilmediği takdirde dönüşüm gözlemlenemediklerini tespit etmişlerdir. Halojen bağlı (Cl, Br, I) asetofenonların yani halkadan elektron çeken grupların hidrojenasyonunda dönüşümün yüksek, halkaya elektron sunan grupların (CH₃, OCH₃) bağlı olduğu durumlarda ise dönüşümün düşük olduğunu rapor etmişlerdir. Bunun sebebinin ise halkadan elektron çeken grupların reaksiyon hızını artırdığından dolayı olduğunu belirtmişlerdir [70].

Kirchner ve ark 2010 yılında iki dişli PN, SN, SeN içeren 2-aminopiridin ligandları ve bunların [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ ile komplekslerini oluşturmuşlardır.



Şekil 2.3. Aminpiridin fosfin-Ru(II) Kompleksi Sentezi

5b komplekslerinin elde edildiği aşamada gümüş tuzu (AgSbF₆) kullanarak katyonik Ru(II) kompleksleri sentezlemiş ancak tuz ilavesi olmadan da aynı kompleksi verdiğini NMR ile açıklamışlardır. 5b kompleksinin 123.6 ppm'de tekli olarak pik verdiğini ve ligandın koordine olmadan önce yüksek alanda 47 ppm'de pik verdiğini rapor etmişlerdir.

Çizelge 2.1. Asetofenonun katalitik transfer hidrojenasyonu

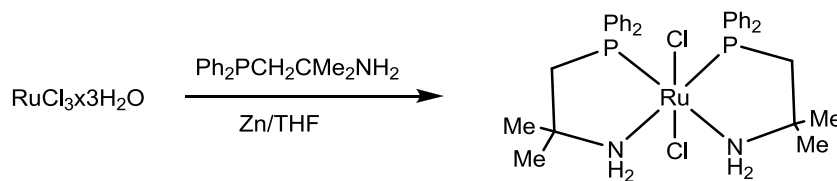
S.No	kat.	S:C:B	T (°C)	Dön. (%)
1	5b	200:1:20	22	99
2	”	200:1:20	2.2	25
3	“	2000:1:20	22	75
4	“	200:1:20	44	99
5	“	200:1:20	22	20
6	“	20:1:20	22	75
7	6	200:1:20	22	99

^aReak.koş.:asetofenon IPA (3 mL), KO^tBu .

^bDönüşümler GC ile belirlenmiştir.

Sentezledikleri 5b katalizörü ile asetofenonun transfer hidrojenasyonunu incelemiş ve %99 dönüşüm elde etmişlerdir. Katalizör oranını hem düşürdükleri hem de arttırdıkları takdirde verimin düştüğünü rapor etmişleridir (Çizelge 2.4, sıra 3 ve 6.) [71].

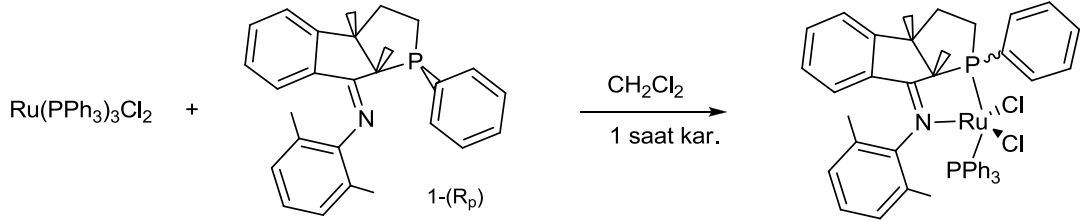
Dahlenburg ve ark. 2005 yılında fosfor ve azot içeren 10 farklı Ru(II) komplekslerini sentezlemiş ve PN yapısındaki ligand ile oluşturulan Şekil 2.5’deki Ru(II) kompleksinin etkinliğini hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyonda katalitik olarak incelemişlerdir.



Şekil 2.4. Fosfin ve amin ligandı ve Ru(II) kompleksi

Transfer hidrojenasyon için asetofenon, bazik ortamda (K^tOBu) 2-propanol ile doyurulmuştur ve Şekil 2.5’de ki katalizörü kullanarak sıcaklığın 50-60 °C gibi kısmen düşük olduğu bir sıcaklıkta %99’a yakın verim elde etmişlerdir. Aynı kompleksi kıyaslamak amacıyla hidrojenasyon tepkimesinde test etmişler ve baz kullanmadıkları takdirde çok düşük verim elde ettiklerini rapor etmişlerdir [72].

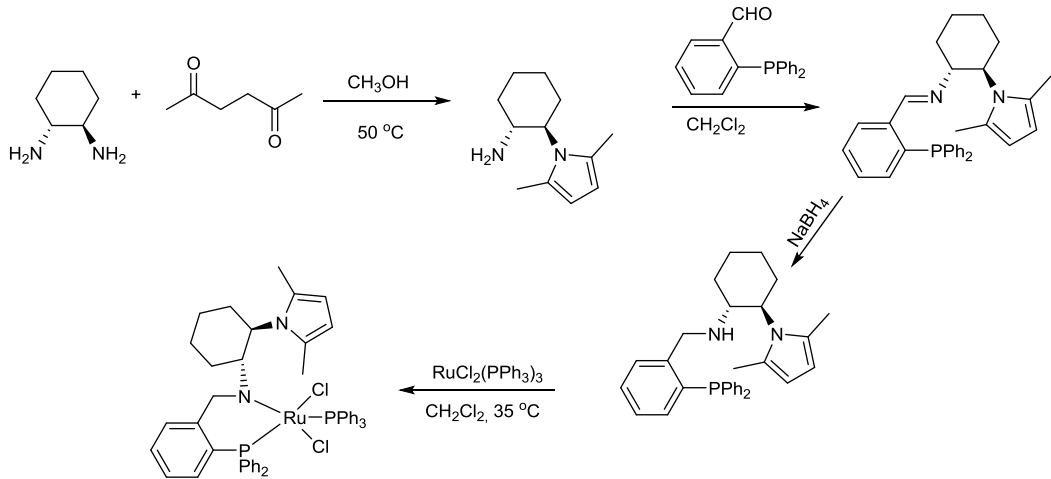
Majoral ve ark. 2006 yılında yaptıkları çalışmada β -iminofosfin ligandının asimetrik fosfor ve imin azotu üzerinden rutenyum merkezine koordinasyonu ile Ru(II) kompleksini sentezleyerek ketonların asimetrik hidrojenasyonundaki aktivitesini araştırmışlardır (Şekil 2.6).



Şekil 2.5. β -iminofosfin ligandı ile Ru(II) kompleksinin sentezi

Sentezledikleri kiral Ru(II) kompleksinin aktivitesini asetofenonun asimetrik hidrojenasyonunu İPA varlığında ve farklı basınçlarda test etmişlerdir (Tablo 1). Katalitik tepkime sonucunda düşük seçicilikle yüksek dönüşüm elde edilmiş, bu reaksiyonda seçiciliği artırmak amacıyla ortama monoamin bileşiğini eklemiş ve enantioseçiciliğin bu yöntemle arttığını belirtmişlerdir [73].

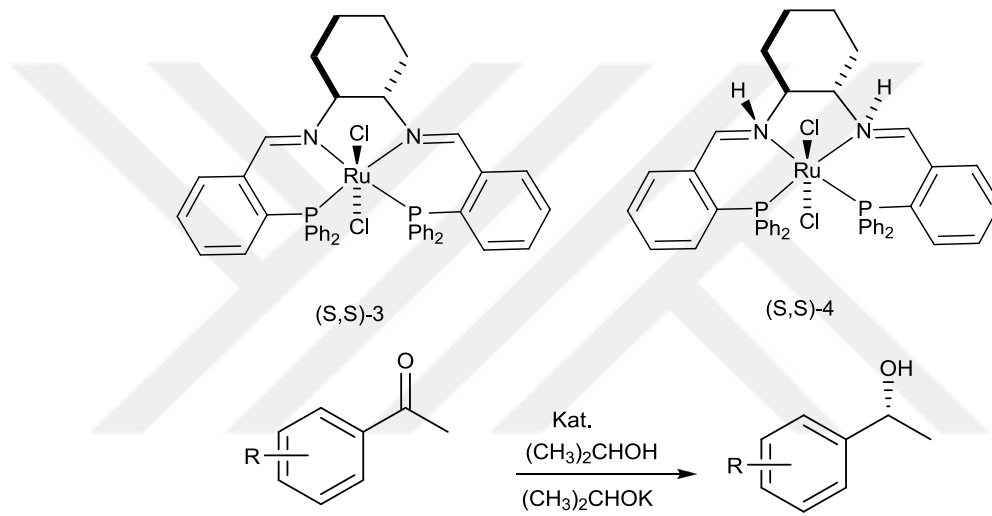
Li ve ark. 2014 yılında yaptıkları çalışmada kiral iki dişli P,N- içeren ligandlar ve Ru(II) kompleksini sentezlemiş ve ATH'da aktivitesini ölçmüşlerdir.



Şekil 2.6. Kiral iminin indirgenmesi ve Ru(II) kompleksi

Sentezledikleri iminofosfini NaBH_4 ile indirgeyerek aminofosfin ligandını ve daha sonra aynı ligandın Ru(II) kompleksini 6 halkalı ve 5 koordinasyonlu olarak elde etmiş ve X-Ray, NMR gibi yöntemlerle karakterize etmişlerdir (Şekil 2.6).

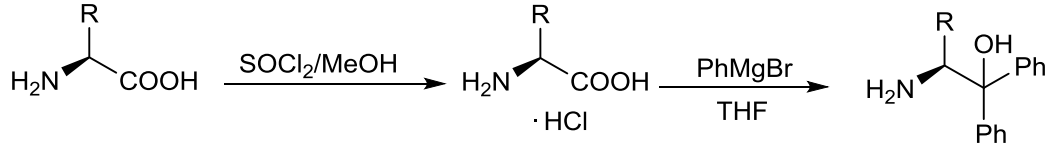
Elde edilen Ru(II) katalizörü ile baz olmadan ve farklı bazlar kullanılarak (KOH, $^t\text{BuOK}$, NaOH, K_2CO_3 , Na_2CO_3), farklı katalizör oranında ve farklı sıcaklıklarda propiyonenin asimetric transfer hidrojenasyonunu test ederek (10-70 °C) model reaksiyon oluşturmuşlardır. Model reaksiyonu belirledikten sonra (40 °C, KOH, sub/kat:1/100, 4 saat) farklı asetofenon türevlerinin hidrojenasyonunu incelemiş olup en düşük %30 en yüksek %97 dönüşüm ve en yüksek %60 ee elde etmişlerdir.



Şekil 2.7. Kiral Ru(II) ile Transfer Hidrojenasyon

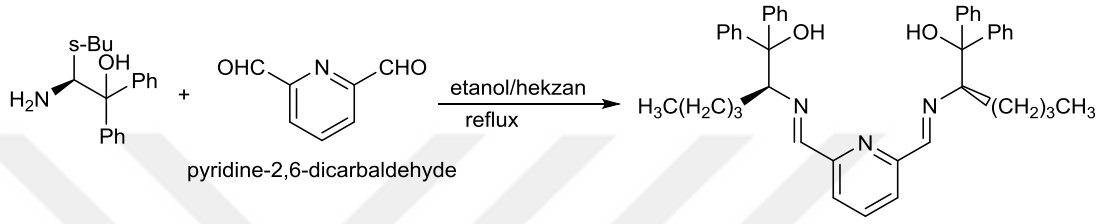
Substrat/katalizör oranını 200/1 olarak aldıkları reaksiyonda (S,S)-3 katalizörünün reaksiyonda yeterine aktif olmadığını ancak (S,S)-4 katalizörünün yüksek verimle ve yüksek enantiyomerik ürün verdiğini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.7) [74].

Aminoalkoller oldukça yüksek değerlerde piyasada satılmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında kullanılacak aminoalkoller literatüre göre grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Kiral aminoalkollerin, sentezlenmesi, ve bu alkollerden yola çıkarak farklı ligandların elde edilmesi ve değişik uygulamalarda kullanılması ile ilgili oldukça fazla literatür mevcuttur. Örnek çalışmalardan birisinde Tang ve ark. 2014 yılında 7 farklı aminoalkol sentezlemişlerdir (Şekil 2.8).



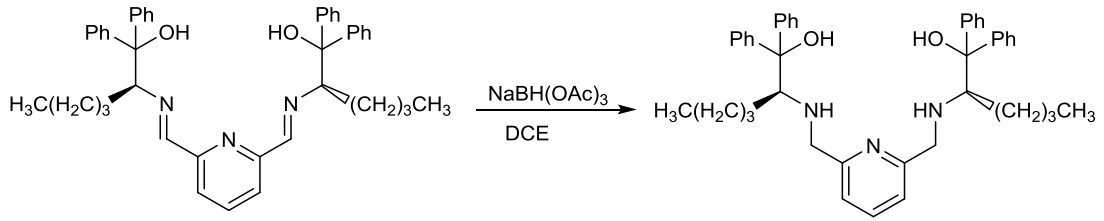
Şekil 2.8. Aminoalkollerin Sentez Reaksiyonu

Elde ettikleri aminoalkollerini piridin dikarbalehit ile tepkimeye sokarak piridin merkezli kiral yapıda imin kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.9. İminlerin Sentez Reaksiyonu

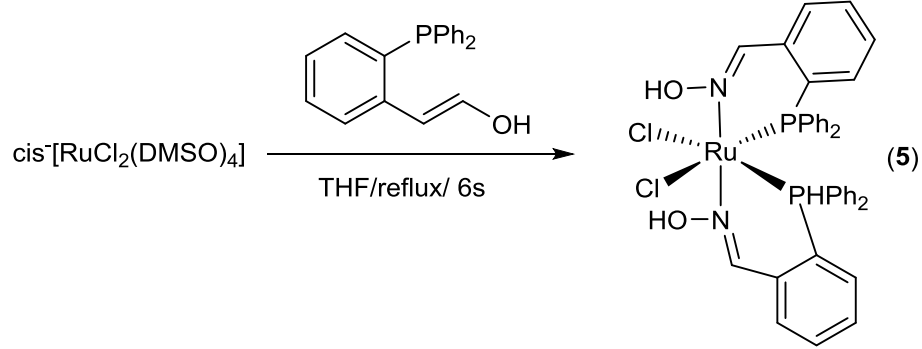
Daha sonra NaBH_4 ile çok fazla çözücü harcanarak indirgemeye çalıştıkları iminlerin çok uzun sürede indirgendığını TLC ile belirledikten sonra, dikloretan ortamında triasetoksiborhidrür ile tepkimeye sokarak daha kısa sürede (46-66%) amin ligandlarını elde etmişlerdir. Elde ettikleri amin ligandını $\text{Zn}(\text{Et})_2$ katılma tepkimesinde test etmişlerdir. Reaksiyon sonunda genel olarak %80 civarında ürün ve ee elde etmişlerdir [75].



Şekil 2.10. Aminlerin Sentez Reaksiyonu

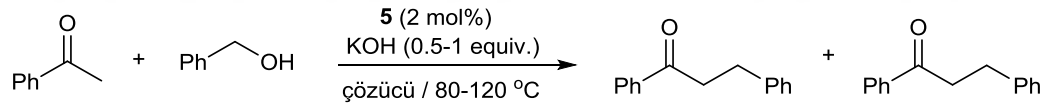
Farklı d6n6r grupları i6eren ligandlar (hemilabile) ile Ru(II) komplekslerinin aktivitesinin katalitik tepkimelerde y6ksek olduğu bilinmektedir. 6zellikle yumuşak fosfor ve sert azot i6eren ligandların yumuşak asit olan Ru(II) ile olan tepkimelerinden kararlı kompleksler elde edilmektedir. Katalitik mekanizma sırasında sert azot ayırılarak aktif metal merkez substrat ile etkileşime girmektedir.

Bu da metal substrat etkileşimini arttırdığı için dönüşümün, ürünün ve seçiciliğin miktarını da arttırmaktadır. Crochet ve ark. 2016 yılında Ruthenium(II)-fosfin-oksım kompleksini sentezlemiş ve alkilasyon/indirgeme tepkimelerinde test etmişlerdir.



Şekil 2.11. Ruthenium(II)-fosfin-oksım kompleksinin Sentezi

Sentezledikleri Ru(II) kompleksi ile asetofenon ve benzilalkolun alkilasyon/indirgenme reaksiyonunda test etmiş ve oldukça yüksek verim elde etmişlerdir. GC analizi sonucunda yüzde yüze yakın dönüşüm elde etmiş ve %90 oranında ürün elde etmişlerdir [76].



Şekil 2.12. Ruthenium(II)-fosfin-oksım kompleksi ile alkilasyon/indirgenme reaksiyonu

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Gaz Kromatografi	: Perkin-Elmer Clarus 500
IR Spektrofotometresi	: Perkin-Elmer Spectrum 65FT
NMR Spektrofotometresi	: Varian Mercury 400MHz
Elementel Analiz	: LECO 932 Elementel Analiz Cihazı
Erime Noktası cihazı	: Thermo Scientific 9200 Erime noktası
Polarimetre Cihazı	: Kruss P3000
Elektrokimyasal Ölçüm	: CHI 6094D

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve katalitik reaksiyonlar için kullanılan kimyasal maddeler:

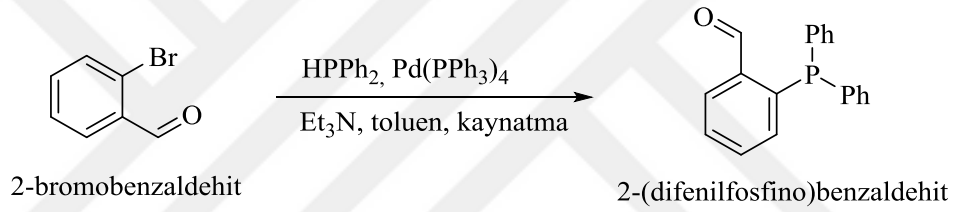
- Azot (N₂) ve Argon (Ar) Gazı: % 99.99 saflıkta olup Linde firmasından temin edilmiştir.
- Çözücüler: Tetrahidrofuran (THF), diklormetan (CH₂Cl₂), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), hekzan (C₆H₁₄), toluen (C₇H₈), etil asetat (EtOAc), kloroform (CHCl₃), dietileter (C₂H₅OC₂H₅), dimetilsülfoksit (dmsö) ve aseton (C₃H₆O₂), ligandlar ve metal komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmış olup analitik saflıkta Merck ve TEKKİM firmasından temin edilmiştir.
- Ph₂PH (difenilfosfin): % 95 saflıkta olup *o*-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi için ABCR firmasından temin edilmiştir.
- *o*-bromobenzaldehit: % 98 saflıkta olup 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi için Sigma firmasından temin edilmiştir.
- L-alanin ve L-valin: Aminoalkollerin sentezi için Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- NaBH₄: Aminofosfinlerin sentezinde indirgenme ajanı olarak kullanılmış olup, ABCR firmasından temin edilmiştir.
- RuCl₃.3H₂O: Ru(dmsö)₄Cl₂ sentezi için ABCR firmasından temin edilmiştir.
- MgSO₄: Ekstraksiyon sonucu, reaksiyon ortamında kalan suyu uzaklaştırmak için kurutucu olarak kullanılmıştır.

- ATH uygulamalarında kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar, asetofenon ve türevleri, 4-metilbenzofenon, 4-metoksibenzofenon, 4-klorobenzofenon ABCR firmasından temin edilmiştir.

3.3. Ligandların Sentezi

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

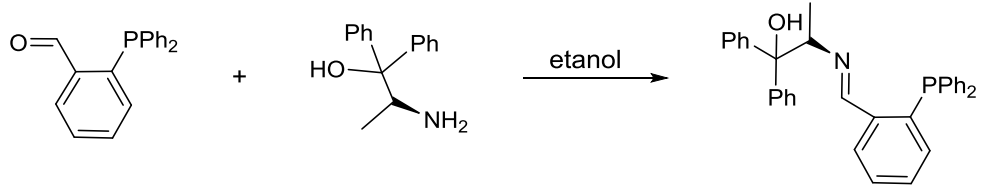
3.3.1. *o*-(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi



Şekil 3.1. 2-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi 2-(difenilfosfino)benzaldehit literatüre göre sentezlenmiştir [77]. 2-bromobenzaldehit (12 mL, 103.2 mmol), difenilfosfin (24 mL, 140 mmol), Pd(PPh₃)₄ (840 mg, 0.80 mmol) ve Et₃N (10 mL) susuz toluen ile geri soğutucu altında bir gece boyunca kaynatıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda ürünü organik faza almak için doymun NH₄Cl ile (3x100 mL) yıkandı, 250 mL NaCl ile doymun hale getirildi. Organik faz, ayırma hunisinden ayrıldıktan ve MgSO₄ ile kurutulduktan sonra kolon kromatografisi (etilasetat/hekzan, 1:15) ile ürün saflaştırıldı.

3.3.2. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletil)metanimin Sentezi (1)



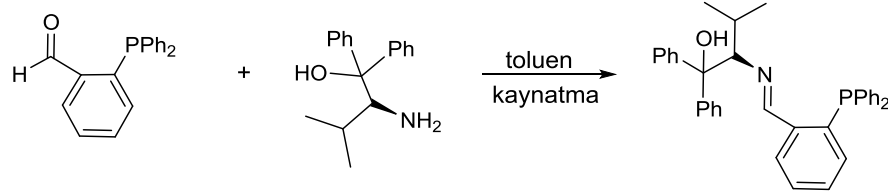
Şekil 3.2. 1 bileşiğinin sentezi

1 bileşiğinin sentezi literatüre göre gerçekleştirilmiştir [78]. 2-(difenilfosfino)benzaldehit (290.3 mg, 1.00 mmol) ve 2-amino-1,1-diphenylpropan-1-ol (227.13 mg, 1.00 mmol) Dean-Stark trap yöntemiyle 5 mL kuru toluen eklenerek 4 saat boyunca 115 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. Alanin aminoalkolün tükendiği anlaşıldıktan sonra reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Yağimsı sarı madde dietil eter ile yıkanıp katılaştırıldı. (Şekil 3.2). Verim: %70 (349 mg) (M_A : 499.43 g/mol).

Çizelge 3.1. 1 bileşiğinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1})	3053 (CH_{ar}), 1641 ($\text{CH}=\text{N}$), 1435 (P-Ph)
^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3)	δ (ppm)= ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.71 (d, J = 4.4 Hz, 1H), 6.76-8.11 (m, 24H), 4.30 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 0.75 (d, J = 6.4 Hz, 2H).
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3)	δ (ppm)= δ -11.91 (s).

3.3.3. 2-((2-(difenilfosfino)benziliden)amino)-3-metil-1,1-difenilbütanol Sentezi (2)



Şekil 3.3. 2 bileşiğinin sentezi

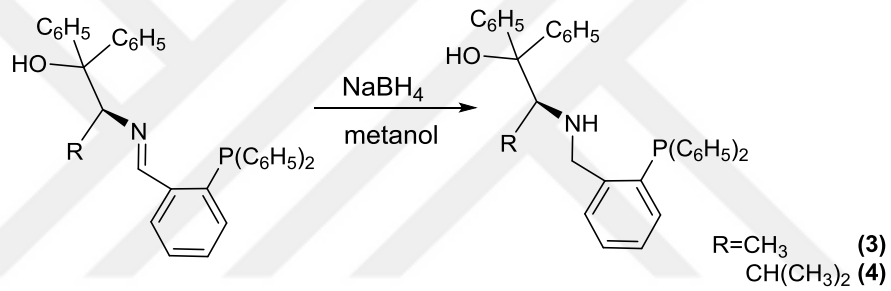
2-(difenilfosfino)benzaldehit (261 mg, 0.82 mmol), 2-amino-3-metil-1,1-diphenylbutan-1-ol (230 mg, 0.90 mmol) 5 mL kuru toluen içerisinde 4 saat boyunca Dean-Stark trap yöntemiyle 115 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. Valin aminoalkolün bittiği tespit edildikten sonra reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu, süzülde ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Yağimsı sarı madde eter ile yıkanıp katılaştırıldı. Verim: %83 (394 mg) (M_A : 527.6 g/mol).

Çizelge 3.2. 2 bileşiğinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1})	3056 (CH_{ar}), 1641 ($\text{CH}=\text{N}$), 1435 (P-Ph)
^1H NMR (400.2 MHz, CDCl_3)	δ (ppm)= ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.63 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 7.67- 6.51 (m, 24H), 4.06 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 3.95 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 0.65 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.44 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).
^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3)	δ (ppm)= δ 161.18 (d, $J_{PC} = 16.6$ Hz), 147.90 (s), 144.84 (s), 139.29 (d, $J_{PC} = 18.0$ Hz), 137.11 (s), 134.10 (s), 133.81 (d, $J_{PC} = 2.5$ Hz), 130.27 (s), 129.14 (d, $J_{PC} = 4.6$ Hz), 128.02 (s), 127.84 (s), 126.12 (s), 125.71 (s), 80.69 (s), 79.94 (s), 29.23 (s), 22.04 (s), 17.55 (s).
^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3)	δ (ppm)= -13.07 (s).
Erime Noktası	75 °C

3.3.4. Aminofosfinlerin Sentezi (3 ve 4)

50 mL'lik reaksiyon balonunda 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin (349 mg, 0.70 mmol) 20 mL metanolde çözüldü. Çözünmüş homojen çözelti üzerine indirgeme ajanı olarak NaBH₄ (66.2 mg, 1.75 mmol) eklendi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi, imin bileşiğinin tamamen tükendiği anlaşıldıktan sonra düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Elde edilen katı madde CH₂Cl₂ ve tuzlu su ile çözülüp ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ ile kurutulduktan sonra düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Oluşan yağimsı madde üzerine eter (1 mL) eklenerek homojen çözelti elde edildi. Çözelti vakumda çektirilerek katı ürün elde edildi. Verim: %80 (279 mg) (M_A: 501.43 g/mol). Çizelge 3.2'de IR ve NMR değerleri verilmiştir.



Şekil 3.4. 3 ve 4 ligandının sentezi

Çizelge 3.3. 3 ligandının kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm⁻¹)	3056 (CH _{ar}), 1434 (P-Ph)
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)	δ (ppm)= δ 7.50 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.31 (dt, J = 7.4, 3.8 Hz, 7H), 7.28-7.11 (m, 14H), 6.86 (dd, J = 7.5, 4.4 Hz, 1H), 3.96 (dd, J = 12.7, 1.6 Hz, 1H), 3.79 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 0.92 (d, J = 6.3 Hz, 3H).
¹³C NMR (75 MHz, DMSO)	δ 146.87 (d, J = 40.9 Hz), 136.34 (s), 136.20 (s), 133.41 (d, J = 3.2 Hz), 133.14 (d, J = 3.0 Hz), 132.09-131.70 (m), 128.83 (dd, J = 10.7, 4.9 Hz), 127.61 (d, J = 9.8 Hz), 126.22 (s), 125.88 (d, J = 6.6 Hz), 125.52 (s), 79.40 (d, J = 6.1 Hz), 57.93 (s), 14.38 (s).
³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃):	δ (ppm)= -16.13 (s).
Erime Noktası	120 °C

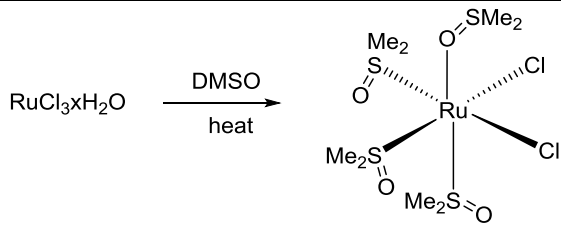
4 ligandının sentezi için yukarıda belirtilen 3 ligandının sentezi ile aynı yöntem uygulanmıştır. Verim: %80 (316 mg) (M_A: 529.6 g/mol).

Çizelge 3.4. 4 ligandının kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm⁻¹)	3056 (CH _{ar}), 1434 (P-Ph)
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃)	δ (ppm)= δ 7.63 (dd, <i>J</i> = 8.4, 1.1 Hz, 2H), 7.43 (m, 2H), 7.13 (m, 18H), 6.91 (dd, <i>J</i> = 6.7, 4.6 Hz, 1H), 6.76 (m, 1H), 3.76 (dd, <i>J</i> = 12.4, 2.6 Hz, 1H), 3.52 (d, <i>J</i> = 1.9 Hz, 1H), 3.24 (d, <i>J</i> = 12.4 Hz, 1H), 1.86 (m, 1H), 0.79 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H), 0.44 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3H).
¹³C NMR (75 MHz, DMSO)	δ (ppm)= δ 148.76 (s), 146.76 (s), 145.32 (s), 145.00 (s), 136.17 (s), 133.24 (d, <i>J</i> = 19.9 Hz), 128.72 (dd, <i>J</i> = 15.1, 8.4 Hz), 127.57 (d, <i>J</i> = 17.7 Hz), 125.97 (s), 125.47 (s), 80.08 (d, <i>J</i> = 71.2 Hz), 67.80 (s) 28.48 (s), 23.10 (s), 16.57 (s).
³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃)	δ (ppm)= δ -15.78
Erime Noktası	73 °C

3.3.5. Ru(dms_o)₄Cl₂ Sentezi

Çizelge 3.5. Ru(DMSO)₄Cl₂'nin analiz verileri

	
Verim (%)	72 (740 mg)
¹H-NMR (CDCl₃), (δ:ppm)	δ 3.53 (s), 3.52 (s), 3.44 (s), 2.75 (s).
Erime Noktası (°C)	187

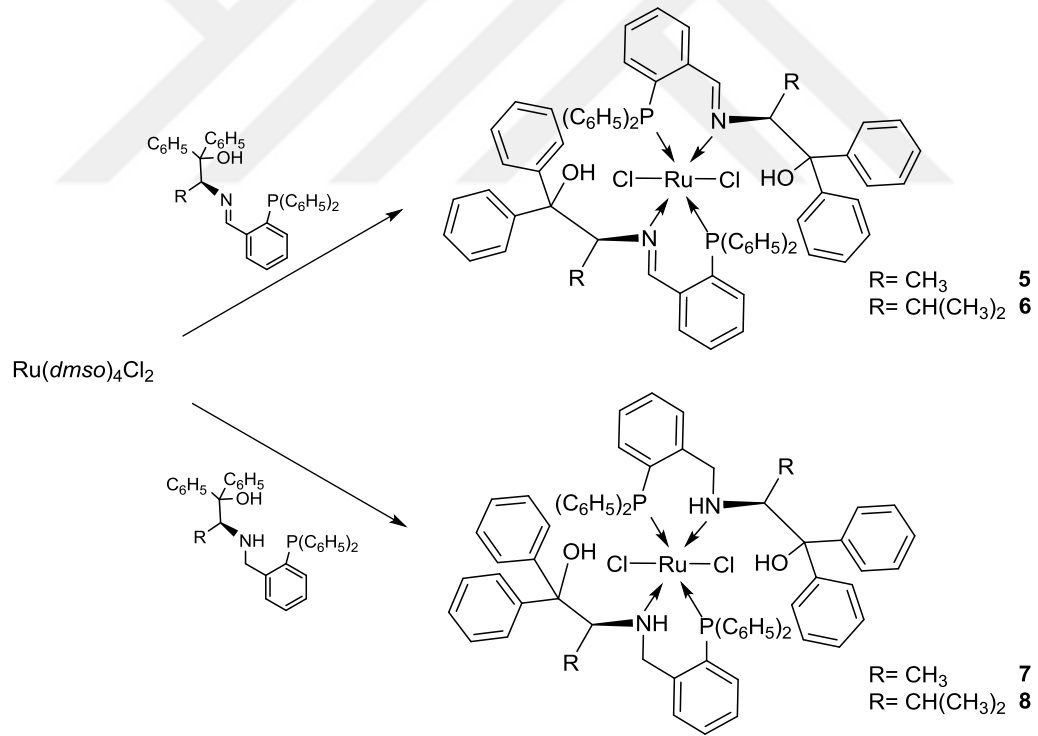
RuCl₃·3H₂O (1 g, 2 mmol) 5 ml DMSO içerisinde çözüldü. Balon içerisinde hidrojen gazı geçirilerek 80 °C'lik yağ banyosunda 6 saat boyunca karışmaya bırakıldı. Bu süre sonunda reaksiyon oda koşullarında soğumaya bırakıldı ve sarı

kristal katının çöktüğü görüldü; katı süzüldü, benzenle (3x10 mL) yıkandı ve vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

3.3.6. Ru(II) Komplekslerinin Sentezi (5-8)

Ru(1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin)₂Cl₂ Kompleksinin Sentezi

20 mL THF’de çözülmüş Ru(dmsö)₄Cl₂ (0.138 g, 0.29 mmol) ile 20 mL THF’de çözülmüş 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin (0.7 mmol, 0.349 g) 100 mL’lik balon içerisinde karıştırılarak argon atmosferinde 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücünün tamamı vakum altında evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde 5 mL CH₂Cl₂’de çözüldükten sonra 30 mL dietileter ile çöktürüldü. Çöken katı vakum altında süzüldü ve 3x10 mL dietileter ile yıkandı. Oluşan ürün vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.5. 5-8 komplekslerinin sentezi

Çizelge 3.6. 5 kompleksinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm⁻¹)	3055 (CH _{ar}), 1435 (P-Ph)
¹H NMR (400 MHz, DMSO)	δ 9.03 (s, 1H), 4.59 (d, <i>J</i> = 6.4 Hz, 1H), 1.37 (d, <i>J</i> = 6.1 Hz, 1H), 1.17 (d, <i>J</i> = 6.3 Hz, 1H).
¹³C NMR (101 MHz, DMSO)	δ 165.44 – 165.29 (m), 145.89 (s), 144.52 (s), 144.01 – 143.77 (m), 141.52 (s), 138.82 – 138.58 (m), 134.33 – 133.39 (m), 133.32 (s), 131.56 (s), 130.55 (d, <i>J</i> = 39.7 Hz), 128.47 (s), 127.95 (d, <i>J</i> = 29.6 Hz), 126.91 (dd, <i>J</i> = 33.1, 10.9 Hz), 125.70 (d, <i>J</i> = 16.8 Hz), 82.84 (s), 77.93 (s), 71.46 (s), 52.61 (s), 16.19 (s), 14.17 (s).
³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃)	δ 66.98 (s).
Erime Noktası	120 °C

**Ru(2-((2-(difenilfosfino)benziliden)amino)-3-metil-1,1-difenilbütanol)₂Cl₂
Kompleksinin Sentezi**

20 mL THF’de çözülmüş Ru(dmsö)₄Cl₂ (0.179 g, 0.375 mmol) ile 20 mL THF’de çözülmüş 2-((2-(difenilfosfino)benziliden)amino)-3-metil-1,1-difenilbütanol (0.9 mmol, 0.230 g) 100 mL’lik balon içerisinde karıştırılarak argon atmosferinde 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücünün tamamı vakum altında evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde 5 mL CH₂Cl₂’de çözüldükten sonra 30 mL dietileter ile çöktürüldü. Çöken katı vakum altında süzüldü ve 3x10 mL dietileter ile yıkandı. Oluşan ürün vakum altında kurutuldu.

Çizelge 3.7. 6 kompleksinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1})	3056 (CH_{ar}), 1436 (P-Ph)
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)	δ 8.78 (s, 1H), 8.10 (s, $J = 15.7$ Hz, 1H), 7.48 (s, 6H), 7.45 (s, 6H), 7.37 (s, 3H), 7.34 (s, 4H), 7.21 (d, $J = 4.4$ Hz, 4H), 7.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 9H), 7.01 (d, $J = 6.9$ Hz, 9H), 6.95-6.88 (m, 4H), 5.26 (s, 2H), 4.66 (s, 1H), 4.05 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.76 (s, 1H), 1.25 (s, 1H), 0.39 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 0.22 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H).
^{13}C NMR (75 MHz, DMSO)	δ 146.40-144.67 (m), 132.15 (s), 131.46 (d, $J = 9.5$ Hz), 127.74 (s), 127.44 (s), 126.92 (s), 126.29 (s), 125.71 (s), 79.43 (s), 21.68 (s), 17.91 (s).
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3)	δ 64.27 (s), 59.69 (s), 30.44 (s), 29.94 (s), 29.36 (s), 25.55 (s).
Erime Noktası	89 °C (boz.)

Ru(2-((2-(diphenylphosphanyl)benzyl)amino)-1,1-diphenylpropan-1-ol) $_2$ Cl $_2$

Kompleksinin Sentezi

20 mL THF'de çözülmüş $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ (0.083 g, 0.175 mmol) ile 20 mL THF'de çözülmüş 2-((2-(diphenylphosphanyl)benzyl)amino)-1,1-diphenylpropan-1-ol (0.419 mmol, 0.210 g) 100 mL'lik balon içerisinde karıştırılarak argon atmosferinde 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücünün tamamı vakum altında evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde 5 mL CH_2Cl_2 'de çözüldükten sonra 30 mL dietileter ile çöktürüldü. Çöken katı, vakum altında süzüldü ve 3x10 mL dietileter ile yıkandı. Oluşan ürün vakum desikatörde kurutuldu.

Çizelge 3.8. 7 kompleksinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1})	3057 (CH_{ar}), 1437 (P-Ph)
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3)	δ 7.61-7.54 (m, 8H), 7.51-7.48 (m, 8H), 7.47-7.42 (m, 7H), 7.40-7.28 (m, 22H), 7.11-7.07 (m, 2H), 6.98 (dd, $J = 14.1, 7.6$ Hz, 1H), 3.48 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 3.21 (s, 1H), 1.43 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.43 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H).
^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3)	δ 144.60 (s), 140.50 (m), 134.86 (d, $J = 9.7$ Hz), 134.03-133.54 (m), 132.54 (s), 132.14-131.80 (m), 131.00 (s), 130.05 (d, $J = 11.2$ Hz), 129.23 (s), 127.94 (s), 127.66 (s), 127.38 (d, $J = 10.1$ Hz), 126.28 (d, $J = 9.9$ Hz), 125.88 (d, $J = 7.8$ Hz), 86.86 (s), 45.77 (d, $J = 145.7$ Hz), 40.98 (s), 17.32 (s).
^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3)	δ 57.84 (s)
Erime Noktası	120 °C

Ru(2-((2-(diphenylphosphanyl)benzyl)amino)-3-methyl-1,1-diphenylbutan-1-ol) $_2$ Cl $_2$ Kompleksinin Sentezi

20 mL THF'de çözülmüş $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ (0.119 g, 0.249 mmol) ile 20 mL THF'de çözülmüş 2-((2-(diphenylphosphanyl)benzyl)amino)-3-methyl-1,1-diphenylbutan-1-ol (0.597 mmol, 0.316 g) 100 mL'lik balon içerisinde karıştırılarak argon atmosferinde 6 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra çözücünün tamamı vakum altında evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde 5 mL CH_2Cl_2 'de çözüldükten sonra 30 mL dietileter ile çöktürüldü. Çöken katı vakum altında süzüldü ve 3x10 mL dietileter ile yıkandı. Oluşan ürün vakum altında kurutuldu.

Çizelge 3.9. 8 kompleksinin kimyasal analiz verileri

FT-IR (KBr, cm^{-1})	3050 (CH_{ar}), 1434 (P-Ph)
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)	δ 7.49 (dd, $J = 7.8, 1.7$ Hz, 2H), 7.45 (m, 6H), 7.28 (m, 15H), 7.07 (m, 1H), 4.99 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 3.41 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 1.52 (s, 5H), 1.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 0.60 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H).
^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3)	δ 134.99 (m), 132.32 (s), 130.91 (s), 130.13 (s), 129.62 (s), 129.04 (s), 128.50 (s), 127.92 (d, $J = 37.3$ Hz), 127.70 (m), 70.20 (s), 45.76 (s), 45.25 (s), 28.14 (s), 26.00 (s), 15.78 (s).
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3)	δ 56.91 (s).
Erime Noktası	260 °C

3.4. Elektrokimyasal Analizler

Sentezlenen 1-4 ligandlarının ve Ru(II) komplekslerinin (5-8) elektrokimyasal davranışlarını ortaya koymak için dönüşümlü voltametri (CV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler CHI 6094D marka elektrokimyasal analizör kullanılarak üç elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak 3 mm çaplı camsı karbon elektrot (GCE), karşı elektrot olarak 0,5 mm çaplı platin tel ve (Ag/Ag^+) referans elektrotu kullanılmıştır.

Ölçümler 0,1 M tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) destek elektrolit içeren asetonitril (ACN) de -1,5 – (+1,5) V ve -2,3- (+1,5) V aralıklarından uygun olan potansiyel aralığında 0,0 V dan başlanarak argon atmosferinde yapılmıştır. Potansiyel aralığı karakterize edilmek istenen metalin indirgenme pikinin gözlenebildiği potansiyele göre seçilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde, ligand ve komplekslerin 1 mM derişimde çözeltileri kullanılmıştır.

Çalışma elektrotunun yüzeyi sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 μm çaplı Al_2O_3 süspansiyonu ile temizlendikten sonra su ile yıkanmış daha sonra su:isopropil alkol (İPA) (1:1) karışımında 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Ölçümlerden önce 15 dk. süresince ve ölçüm sırasında hazırlanan çözelti ortamından Argon gazı geçirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri (CV), ACN/0,1 M TBAP

içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızı ile 0,0 V dan başlanarak önce negatif yöne doğru ile taranarak alınmıştır. Kare dalga voltamogramlar (SWV) ise, CV ölçümlerinde kullanılan potansiyel aralığında yapılmıştır. SWV ölçümlerinde gerilim artış basamağı $\Delta E_s = 4$ mV, frekans $f = 15$ Hz ve genlik ise $Amp = 25$ mV olarak seçilmiştir.

3.5. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon

Sentezlenen Ru(II) kompleksleri (5-8) ile olarak doymamış hidrokarbonların (asetofenon türevleri) transfer hidrojenasyonda katalitik etkinlikleri incelendi. [Ru]/substrat oranı 1/500 olarak alındı, asetofenon ve türevleri (0.1 mmol) 3 mL'lik 2-propanol içeren vidalı 10 mL'lik tüplerde hazırlandı. Reaksiyon 80 °C'de ve 0,12 mmol baz varlığında incelendi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra alınan örnekler dietileter ile çöktürülerek metal kompleksi ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon süreleri ve dönüşümler, substratların standartları kullanılarak GC ile analiz edildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu

Tez kapsamında sentezlenen iminofosfinlerin karakterizasyonu FT-IR ve ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektrumları alınarak yapılmıştır. 1 no'lu çıkış maddesinin sentezi Kwong vd. literatürüne göre gerçekleştirilmiştir [26].

Aminofosfin içeren metal komplekslerinin iminofosfin içerenlere göre asimetric transfer hidrojenasyon uygulamalarında daha aktif oldukları bilinmektedir. Bu amaçla iminofosfin ligandları indirgenerek imin grubunun amin grubuna dönüştürülmesi sağlanmış ve Ru(II) geçiş metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. 1 ve 2 ligandları literatüre göre NaBH_4 ile uzun sürede %100 olmasa da indirgenebilmiştir [79].

4.1.1. Ligand ve Komplekslerin FT-IR Değerlendirilmesi

FT-IR sonuçlarına göre bir aldehit grubu ile bir amin grubunun kondenzasyonu ile imin grubunun oluştuğunu gösteren en belirgin pik $\text{HC}=\text{N}$ gerilmesine ait piktir. Literatürler incelendiğinde bu gerilmenin $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında görüldüğü bilinmektedir (Ek 3, 7, 11, 15, 19, 23, 27, 31). Sentezlenen ligandların FT-IR spektrumları literatürlerle uyumlu olup her bir ligand için $\text{HC}=\text{N}$ gerilmelerinin sırasıyla $1=1641$ ve $2=1641\text{ cm}^{-1}$ 'de oldukları görülmektedir [26,75]. İmin grubunun amin grubuna indirgenmesi ile $\text{CH}=\text{N}$ gerilmesine ait sinyalin kaybolduğu 3 ve 4 ligandlarında net bir şekilde görülmektedir. Aminofosfin-Ru(II) komplekslerinde de aynı şekilde $\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait pike rastlanmamıştır. Ayrıca komplekslerde bulunan P- Ph_2 gruplarındaki P- C_{ar} gerilmelerine ait pikler $5=1435$, $6=1436$, $7=1437$ ve $8=1434\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında görülmektedir [70, 80].

4.1.2. Bileşiklerin ^1H NMR Değerlendirilmesi

2 bileşiğinin ^1H spektrumu incelendiğinde, imin protonuna ait dublet piki $3=8.63$ ($J=4.6\text{ Hz}$) ppm'de görülmektedir. Tüm ligandlar için 2-difenilfosfinobenzaldehit bileşiğinde bulunan aldehit hidrojenine ait 10.55 ppm'de görülen dubletin

kaybolması ve daha düşük yarılmalara, 7.89-8.63 ppm aralığında piklerin oluşması aminoalkollerin 2-difenilfosfinobenzaldehit ile CH=N bağı oluşturarak iminofosfin ligandlarının elde edildiğini göstermektedir. Sentezlenen iminosfosfinlerde bulunan fenil halkaları üzerindeki protonlara karşılık gelen pikler 6.51-7.74 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca iminofosfin ligandlarının indirgenerek aminofosfinlere dönüşmesinin en önemli kanıtı; CH=N grubunda bulunan protonun sinyalinin kaybolması bunun yerine daha yüksek alanda 2 protona ait yeni bir sinyalin oluşmasıdır (indirgenme sonucu oluşan H₂C-N grubundaki). ¹H-NMR incelendiğinde aminofosfinlerin kaymaları 3.79 (3) ve 3.76 (1H)-3.26(1H) (4) ppm olarak tespit edilmiştir (Williams vd., 2008). 3 ve 4 ligandında kiral merkeze bağlı olan CH protonu ise sırası ile dublet olarak 3.96 ppm, (*J*=2.7, 1.4 Hz) ve 3.76 ppm (12.4 ppm, *J*=2.6 Hz) olarak görülmektedir (Ek 1, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28) [26].

Sentezlenen 3 ve 4 ligandlarında bulunan fenil halkaları üzerindeki protonlara karşılık gelen pikler 7.50-6.70 ppm aralığında görülmektedir[81].

5 ve 6 komplekslerinin ³¹P NMR yarılmaları incelendiğinde aminofosfinlerin (3 ve 4) fosfor üzerinden Ru(II) geçiş metaline bağlandığını gösteren ve düşük alanda çıkması gereken ³¹P NMR pikleridir. Sonuçlar, komplekslerin oluştuğunu göstermekle birlikte verimin düşük ve safsızlıkların oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu safsızlıkların nedeni, reaksiyon ortamında farklı konjugasyonların olması, bileşiklerde bulunan fosforun oksitlenmesi ve NMR ölçümleri sırasında çözünmenin tam gerçekleşmemiş olmasıdır. Kompleksler az miktarda CH₂Cl₂'de çözünüp dietileter ile çöktürülmektedir. Daha sonra dietil eter ile yıkanmaktadır ve TLC yapılarak tek spot olup olmadığına göre NMR'a gönderilmektedir [76]. ¹H NMR spektrumları incelendiğinde; Ru(II) komplekslerinde bulunan fenil halkaları üzerindeki protonlara karşılık gelen pikler 7.61-6.98 ppm aralığında görülmektedir. Kiral merkeze bağlı olan CH grubundaki protonun sinyali ise 7=3.48 ve 8=3.41 ppm'de tespit edilmiştir. CH=N grubunun indirgenmesiyle oluşan CH₂ grubundaki protonlara ait sinyaller 3.21 (7) ve 1.21 (8) ppm'de aralığında, görülmektedir [80].

4.1.3. Bileşiklerin ¹³C NMR Değerlendirilmesi

¹³C NMR spektrumları incelendiğinde fosfor atomunun yapıya bağlandığına dair en önemli pik, 1= 161.18 ($J=16.6$ Hz) ve 2=161.18 ($J=16.6$ Hz), 3=146.87, 4=148.76 ppm'lerde görülen ve fosfor atomunun bağlı olduğu *ipso* karbonunu yarması sonucu oluşan dublet piklerdir. Ayrıca 58.19-80.69 ppm aralığında görülen (yine aynı etki ile alifatik kiral merkezdeki karbon atomuna aittir. Bunlara ek olarak 148.76-125.47 ppm aralığında dublet ve singlet olarak görülen aromatik karbonlara ait pikler ve 29.3-36.6 ppm aralığında görülen metil gruplarındaki karbonlarına ait singlet piklerde hedeflenen bileşiklerin başarıyla sentezlendiğini desteklemektedir. İndirgenme sonucu görülmesi gereken CH₂ pikleri (3= 57.93, 4=67.80 ppm) yapıların oluştuğunu desteklemektedir. Yine 3 ve 4'de bulunan CH₃ protonlarına ait yarımalar hedeflenen bileşiklerin sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Ru(II) komplekslerinde ise CH grubundaki karbona ait sinyaller 7=86.86 ve 8=70.20 ppm'lerde gözlenmiştir. CH=N grubunun indirgenmesi ile oluşan CH₂ grubundaki karbona ait sinyal 7= 45.77 ve 8=45.76 ppm'lerde tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak 144.60-125.88 (7), 134.99-127.26 (8), ppm aralığında görülen aromatik karbonlara ait pikler ve 7 kompleksinde bulunan CH₃ karbonuna ait sinyal 17.32 ppm'de, 8 kompleksinde bulunan (CH₃)₂ grubundaki karbona ait sinyal de 26.00, 15.78 ppm'lerde görülmekte ve hedeflenen bileşiklerin sentezlendiğini kanıtlamaktadır (Ek 5, 9, 13, 17, 21, 25, 29).

4.1.4. Bileşiklerin ³¹P NMR Değerlendirilmesi

³¹P NMR spektrumu incelendiğinde ise -11.91 ppm'de elde edilen değer iminofosfinin yüksek saflıkta sentezlendiğini kanıtlamaktadır. -16.13 ppm'de görülen pik ise 1 ligandı içerisindeki çok az da olsa safsızlık içerdiğini göstermektedir. Aminoalkoller ile tepkimesinden sonra, 2-(difenilfosfino)benzaldehit bileşiğinde fosfor atomuna ait -11.63 ppm de görülen pikin kaybolduğu ve daha düşük alanda imin yapısındaki ligandlar üzerinde bulunan fosfor atomlarına ait singlet piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu pikler 2=-13.07 ppm'de gözlenmiş olup ligandların başarı ile sentezlendiğini ve fosfor atomunun sentezler sırasında okside olmadığını göstermektedir [26,82].

İminofosfin yapısındaki ligandlarda bulunan imin grubunun amin grubuna dönüştürülmesi ile yapıda bulunan fosfor atomuna ait sinyalin daha yüksek alana kaydığı bilinmektedir (Ek 2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30). Aminofosfin yapısındaki ligandların fosfor sinyalleri -16.13 (3) ve -15.78 (4) ppm'lerde karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca ^{31}P NMR spektrumlarında görüldüğü gibi yapıların reaksiyonlar sırasında bir miktarda olsa oksitlendiği anlaşılmaktadır. İminofosfinlerin ve aminofosfinlerin $\text{Ru}(\text{dmsO})_4\text{Cl}_2$ ile tepkimesi sonucu (5-8) fosforun Ru(II) ile koordinasyonu sonucu düşük alana kaydığı Ek 18, 22, 26, 30). anlaşılmaktadır ve bu sinyaller 66.98 (5), 66.98 (6), 57.84 (7) ve 56.91 (8), ppm'lerde tespit edilmiştir.

4.1.5.1-4 Ligandları ve Ru(II) Komplekslerine (5-8) Ait Elektrokimyasal

Sonuçlar

Dönüşümlü voltametri tekniği (CV) ile alınan ölçümlerde 0,0 V dan başlayarak 100 mV/s hızla negatif yönde yapılan taramalarda genel olarak liganda ait şiddetli olmayan indirgenme pikleri gözlenmektedir. Buna karşılık ters taramada 0,4 V dan +1,5 V a kadar olan potansiyel aralığında ligandın yapısında bulunan -OH gruplarına ait yükseltgenme piklerinin oldukça şiddetli olduğu gözlenmektedir. Bu gruba ait yükseltgenme pikleri 0,98 V'da gözlendiği bilinmektedir [83]. Ligandlara ait yükseltgenme pikleri sentezlenen tüm bileşiklerde aynı potansiyellerde gözlenmesi ile benzerlik göstermektedir. Proje kapsamında liganda ait pik akımlarının daha düşük olması ve metalin redoks proseslerini gözleyebilmek için potansiyel penceresinin uygun olması nedeniyle daha çok negatif potansiyellerde gözlenen pikler dikkate alınmış ve yorumlanmıştır. Negatif potansiyellerde liganda ait pikler genel olarak -1,0 ile -1,2 V civarında gözlenmiştir ve bu pikler ligandların yapısında bulunan (-CH=N-) azometin grubuna ait olduğu literatürde bildirilmektedir [84].

Şekil 4.1'de 1-4 ligandları ile Ru (II) komplekslerinin (5-8) elektrokimyasal karakterizasyonuna ait dönüşümlü ve kare dalga voltamogramları görülmektedir. Daha önce 1-4 ligandlarına ait dönüşümler tartışıldığından burada sadece Ru(II) komplekslerine ait elektrokimyasal dönüşümlerden bahsedilecektir.

Ru(II) komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonunda 5 ve 6 bileşikleri -2,3 - (+1,5) V potansiyel aralığında 7 ve 8 ise -1,5 - (+1,5) V potansiyel aralığında değerlendirilmiştir. Ru (II) komplekslerinin metal esaslı redoks proseslerine ait

potansiyeller (E_{pa} , E_{pc}), pik potansiyel ayrımları (ΔE_p) ve yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) Çizelge 4.1’de özetlenmiştir. 7-8 komplekslerinde Ru (II) metaline ait sadece $Ru^{+2} \rightarrow Ru^{+3}$ yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. 7 kompleksinde $E_{1/2}$ hesaplanamazken 8 kompleksinin yarı pik potansiyeli $E_{1/2}=0,255$ V olarak bulunmuştur. Literatürde bu dönüşüme ait $E_{1/2}$ değeri 0,26 ile -0,40 V aralığında olduğu bildirilmektedir [85,86].

5 ve 6 komplekslerinde negatif potansiyellerde önce $Ru^{+2} \rightarrow Ru^{+1}$ indirgenmesi ve daha sonra -2,0 V civarlarında $Ru^{+1} \rightarrow Ru^0$ dönüşümüne ait pikler gözlenmiştir. $Ru^{+2} \rightarrow Ru^{+1}$ indirgenmesini (E_{pc}) karşılayan yükseltgenme pikleri, (E_{pa}) ters taramada gözlenememiştir. Bu nedenle Ru(II)/Ru(I) redoks çiftinin $E_{1/2}$ değeri hesaplanamamasına rağmen bu dönüşüme ait E_{pc} değerleri -0,990 V ile -1,250 V arasında değişiklik göstermiştir. Literatürde Ru(II)/Ru(I) indirgenmesinin -0,84 V ile -1,38 V da gözleendiği bildiren çalışmalar mevcuttur ve bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur [87,88].

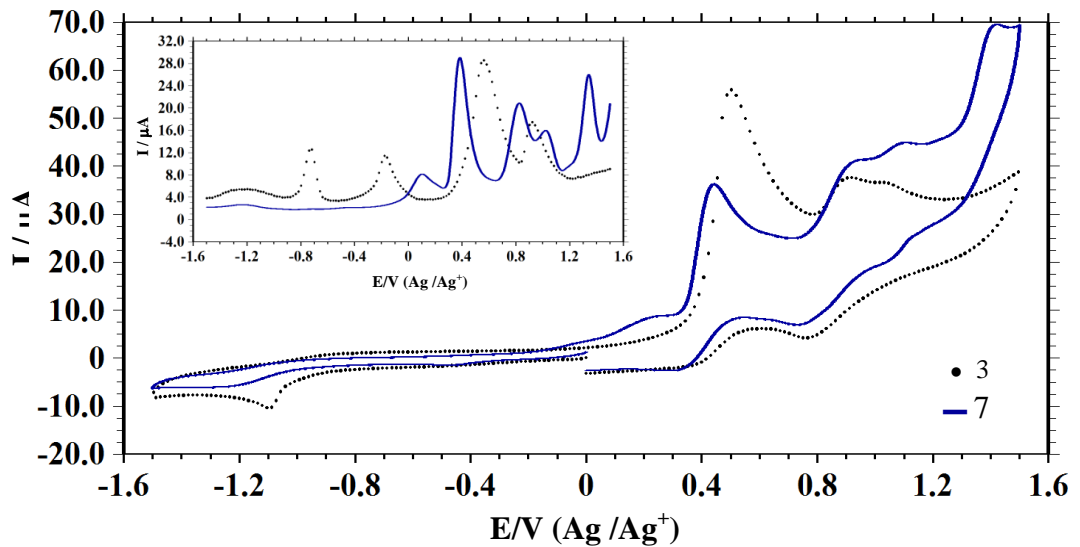
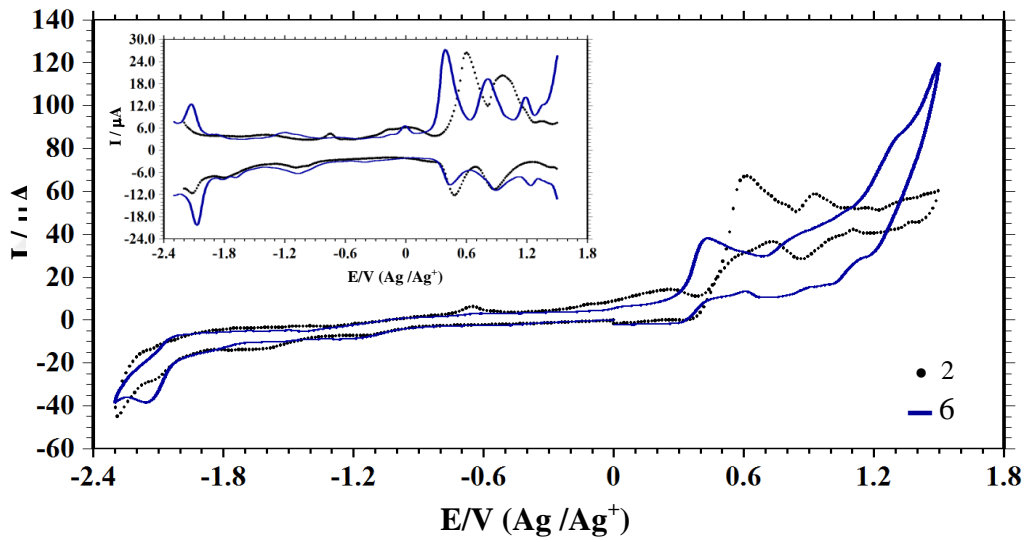
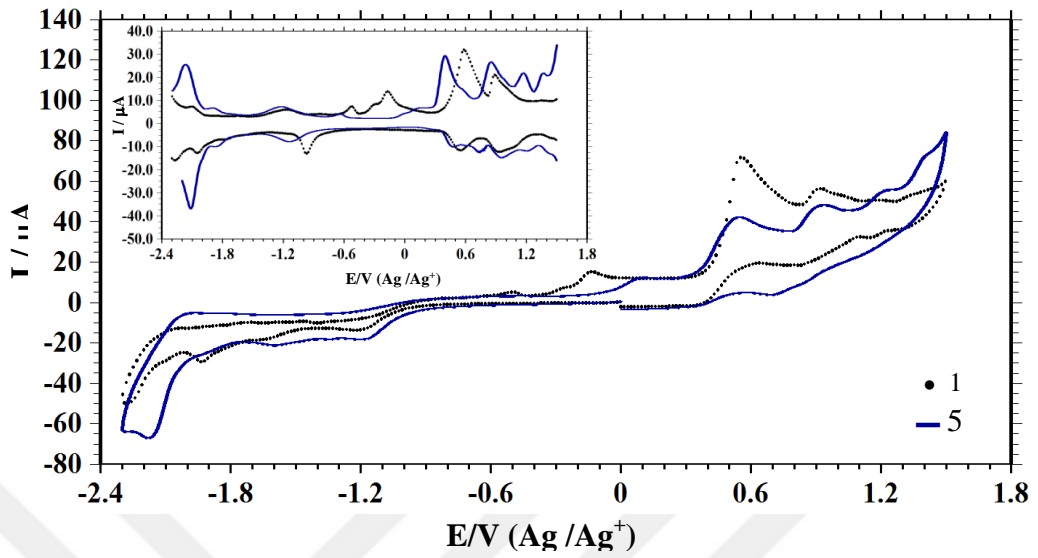
Çizelge 4.1. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin metal esaslı dönüşümlerine ait elektrokimyasal parametreleri.

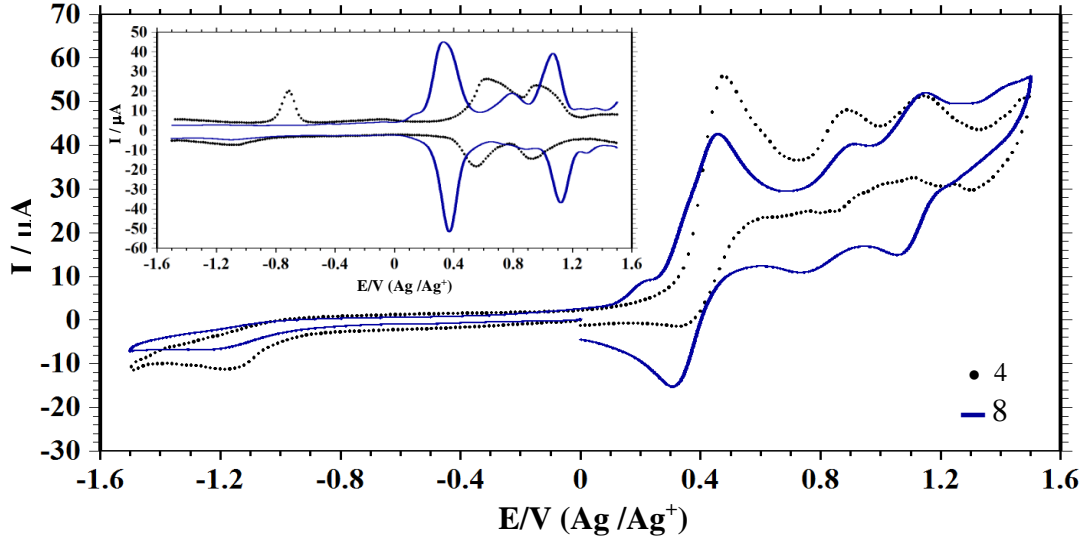
Bileşik	Redoks Çifti	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	$^a\Delta E_p$ (mV)	$^bE_{1/2}$ (V)
5	Ru^{+2} / Ru^{+1}	-1,207	-	-	-
	Ru^{+1} / Ru^0	-2,179	-2,020	159	-2,099
6	Ru^{+2} / Ru^{+1}	-1,180	-	-	-
	Ru^{+1} / Ru^0	-2,159	-2,034	125	-2,097
7	Ru^{+3} / Ru^{+2}	-	0,203	-	-
8	Ru^{+3} / Ru^{+2}	0,308	0,202	106	0,255

$$^a \Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}, \quad ^b E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2, \quad v = 100 \text{ mV/s}$$

Dönüşümlü voltamogramlarda 5 ve 6 nolu bileşiklerde $Ru^{+1} \rightarrow Ru^0$ indirgenmesine ait pikler -2,0 V gibi oldukça negatif potansiyellerde gözlenmiştir. Ters taramada kompleksteki Ru(0)’ın Ru(I)’e yükseltgenmesine işaret eden pikler de tespit edilmiş ve bu dönüşümlerden $Ru^{+1} \rightarrow Ru^0$ redoks çiftine ait yarı dalga potansiyelleri sırasıyla -2,099 V ve -2,097 V olarak bulunmuştur. Literatürde -1,76 V da bu dönüşümün gerçekleştiğini bildiren çalışma mevcuttur [90]. Pik potansiyel ayrımları

(ΔE_p) 103-159 mV arasında bulunmuş ve dönüşümün yarı-tersinir olduğu sonucuna varılmıştır.

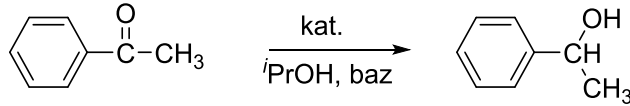




Şekil 4.1. 1-4 ligandları ile Ru (II) komplekslerine (5-8) ait dönüşümlü voltamogramları (CV) ve kare dalga voltamogramları (SWV).

4.2. 5-8 Komplekslerinin Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

Fosfin içeren Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon uygulamalarında aktif oldukları bilinmektedir. Bu nedenle tez kapsamında sentezlenen 5-8 bileşiklerinin katalitik aktivitesi Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanarak gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonda incelenmiştir.



Şekil 4.2. Asetofenonun indirgenme tepkimesi

Optimizasyon için 6 bileşiği kullanılmıştır. Belirli aralıklarda, minimum 2 saat ve maksimum 20 saat olacak şekilde reaksiyon ortamından alınan numuneler GC'de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar en etkin bazın NaOH olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.2, sıra 2). 20 saat sonunda asetofenonun indirgenmesi %95'in üzerinde olduğu için, reaksiyon koşulları 82 °C'de, 20 saat süre ile belirlenmiştir.

Optimum koşulları belirlemek için yapılan bu denemelerde bileşiklerin katalitik etkinliklerinin yüksek olduğu görülmüştür. 80 °C'de de bazı dönüşümlerin yüksek çıkmasından dolayı, daha yüksek sıcaklık denenmemiştir. Asetofenon/Ru oranı 500/1 olarak alınmıştır.

Çizelge 4.2. Asetofenonun indirgenmesinde baz ve süre denemeleri

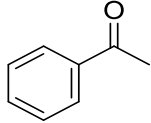
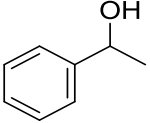
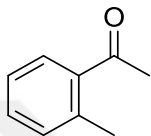
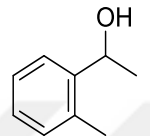
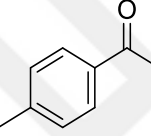
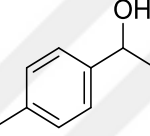
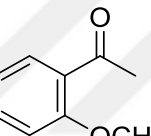
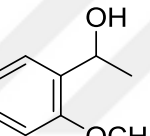
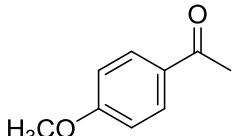
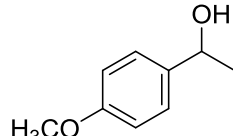
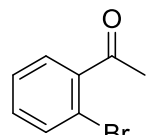
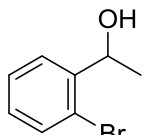
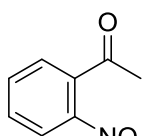
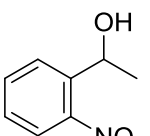
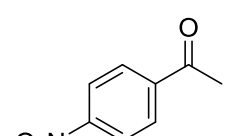
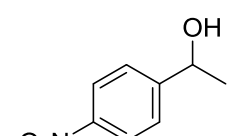
S.No	Baz	Dönüşüm (%)	
		40 °C	80 °C
1	K'OBu	2.4	15
2	NaOH	4.6	64.5

^aReaksiyon koşulları: asetofenon (0.1 mmol), **6** (2×10^{-4} mmol), baz (0.12 mmol), İPA, 3 mL, 80 °C

^bÜrünler GC ile analiz edilmiştir

Metil, metoksi, bromo ve asetofenonların farklı pozisyonunda olan asetofenonların katalitik olarak indirgenmesinde Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi 4. sıradaki 5 katalizörü ile en yüksek enantiyomerik aşırılık gözlenmiştir. Ayrıca 4 metil asetofenonun dönüşümünde her üç katalizörde oldukça yüksek enantiyomerik aşırılık elde edilmiş olup (Çizelge 4.3. sıra 3) 2-bromo asetofenonda 8 katalizörü ile %29, 6 katalizörü ile %34 enantiyomerik aşırılık elde edilmiştir (Çizelge 4.3. sıra 6 ve 7). Yüzde dönüşümlerde ise yalnızca 6 katalizörü ile 4-metoksi asetofenonda %100 dönüşüm elde edilmiş ancak reaksiyon koşullarında ürünlerin rasemleştiği anlaşılmaktadır (Çizelge 4.3. sıra 5). 2- bromo ve 2-nitro asetofenonda 8 katalizörü ile %78, 5 katalizörü ile %90 dönüşüm elde edilmiş ancak belirlenen koşullarda rasemleştikleri görülmektedir (Çizelge 4.3. sıra 6 ve 7). Çizelge incelendiğinde belirli bir katalizörün aktif olmadığı dönüşümlerde ve enantiyomerik aşırılıklarda korelasyon olmadığı anlaşılmaktadır bu da substratların pozisyonlarının dönüşüm ve enantiyomerik aşırılıkta etkili olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. Metil, metoksi, bromo ve nitro asetofenonların ATH tepkimeleri

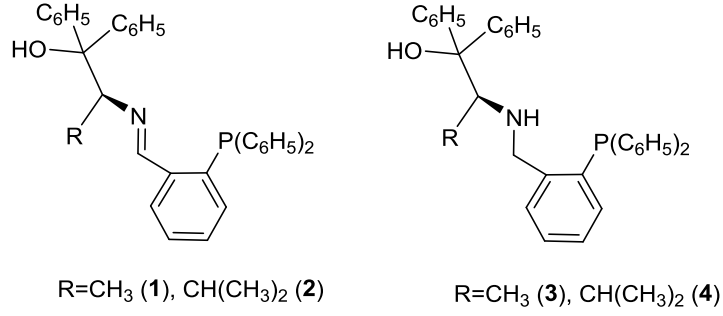
S.No	Substrat	Ürün	% Dönüşüm (%ee)		
			5	6	8
1			72 (0)	58 (3)	73 (0)
2			2 (4)	4 (91)	8 (96)
3			16 (94)	28 (96)	43 (95)
4			50 (99)	12 (0)	75 (0)
5			62 (0)	100 (0)	0 (0)
6			20 (0)	0 (0)	78 (29)
7			90 (34)	0 (0)	0 (0)
8			0 (0)	0 (0)	0 (0)

^aReak. koş.: asetofenon ve türevleri (0.1 mmol), kat. (0.0002 mmol), NaOH (0.12 mmol), İPA 3mL, 80 °C

^bÜrünler GC ile analiz edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında dppb'nin L-alanin ve L-valin aminoalkoller ile tepkimesi sonucu yumuşak baz olan P ve sert baz olan N donör atomları içeren kiral yapıda (PN tipi) fosfin türevi 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin (1), 2-((2-(difenilfosfino)benziliden)amino)-3-metil-1,1-difenilbütanol (2), 2-((2-(difenilfosfino)benzil)amino)-1,1-difenilpropanol (3), 2-((2-(difenilfosfino)benzil)amino)-3-metil-1,1-difenilbutanol (4) bileşikleri sentezlenmiştir. PN yapısında olan ligandların $[Ru(dms\text{o})_4Cl_2]$ ile tepkimesi sonucunda $Ru(L_2)Cl_2$ (L=1, 2, 3, 4) kompleksleri sentezlenmiş ve tüm bileşiklerin yapı karakterizasyonu FT-IR, 1H , ^{13}C , ve ^{31}P -NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. L-alanin aminoalkol ile sentezlenen iminofosfin (1) bileşiği literatüre göre sentezlenmiş olup 2, 3 ve 4 ligandlarında ^{31}P -NMR -13.07 (2), -16.13 (3) ve -15.78 (4) ppm'de çıkmıştır. CH=N bağının oluşması ile fosfordan kaynaklanan ve imine ait protonlar 1H NMR'da dublet olarak görünmektedir. Bu değer 2 bileşiğinde 8.63 ppm'de görülmekte olup 3 ve 4 bileşiklerinde ise indirgenmesi ile bu dubletin kaybolması beklenmektedir. 1H NMR sonuçları incelendiğinde imine ait pikin gözlenmemesi aminofosfinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. ^{13}C NMR'da ise imin karbonu yine dublet olarak elde edilmiş olup 161.18 ppm'de gözlenmiştir. 3 ve 4 bileşiğinde bu pikler daha yüksek alana kaymıştır. FT-IR sonuçları da, bileşiklerin sentezlendiği hakkında fikir vermektedir. 2 bileşiğinde CH=N gerilme titreşimi 1641 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup 3 ve 4 bileşiklerinde bu titreşimlerin gözlenmemesi iminlerin indirgendiği hakkında fikir vermektedir. Komplekslerde ise bu imine ait gerilme frekansının şiddetinin zayıflaması veya kaybolması gerekmektedir. Elde edilen FTIR spektrumları da bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 5.1. Sentezlenen iminofosfin ve aminofosfin bileşikleri

Sentezlenen iminofosfin ve aminofosfin bileşiklerinin katalitik aktiviteleri asimetrik transfer hidrojenasyon indirgenme tepkimelerinde incelenmiştir. Substrat olarak asetofenon türevlerinin indirgenmeleri, hidrojen kaynağı ve çözücü olarak IPA kullanılarak incelenmiştir. Bunun için 5, 6 ve 8 kompleksleri varlığında baz ve substrat/katalizör oranları denenerek test reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra substratların türevlerinin indirgenme tepkimeleri incelenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kiral yapıda oldukları dikkate alındığında enantiyomerik aşırılıklarında (ee) olması beklenmektedir. Ancak kiral kolon kullanılarak analiz edilen dönüşümlerde Çizelge 4.3'de görüldüğü asetofenon ve 4-metil asetofenonda her üç katalizör ile düşük dönüşüm ve yüksek ee elde edilebilmiştir. 2-metoksi asetofenonda 5 katalizörü ile %50 dönüşüm ve 99 ee elde edilmiştir (Çizelge 4.3. sıra 3 ve 4). Yüzde dönüşümlerde 6 katalizörü ile 4-metoksi asetofenonda %100 dönüşüm elde edilmiş ancak reaksiyon koşullarında ürünlerin rasemleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.3. sıra 5). Katalitik reaksiyonlar da değişkenlik görülmesi reaksiyon değişkenlerinin daha da saflaştırılması ve sıcaklık ile bazların farklandırılması gerekliliğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Balue, J., Bayon, J.C., Hydroformylation of styrene catalyzed by a rhodium thiolate binuclear catalyst supported on a cationic exchange resin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137, 193-203, 1999.
- [2] Leadbeater, N.E., Marco, M., Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis, *Chemistry Reviews*, 102, 3217-3274, 2002.
- [3] Ghosh, A., Kumar, R., Efficient heterogeneous catalytic systems for enantioselective hydrogenation of carbonyl compounds, *Journal of Catalysis*, 228, 386-396, 2004.
- [4] Ding, K., Zhao, B., Peng, X., Wang, Z., Xia, C., Modular chiral bidentate design, synthesis, and application in catalytic asymmetric hydroformylation reactions, *Chemistry A European Journal*, 14, 7847-7857, 2008.
- [5] Pereira, M.M., Peixoto, A.F., Silva, A.M. S., Foca, C.M., Bayon, J.C., Moreno, M.J.S.M., Beja, A.M., Paixao, J.A., Silva, M.R., Hydroformylation of hindered double bonds of natural products with rhodium catalysts: the effect of 3-acetoxy substituent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 121-129, 2007.
- [6] Zhao, F., Ikushima, Y., Chatterjee, M., Sato, O., Arai, M., hydrogenation of an α,β -unsaturated aldehyde catalyzed with ruthenium complexes with different fluorinated phosphine compounds in supercritical carbon dioxide and conventional organic solvents, *The Journal of Supercritical Fluids*, 27, 65-72, 2003.
- [7] Keleş, M., Keleş, T., Serindağ, O., Yaşar, S., Özdemir, İ., Hydrogenation of acetophenone and its derivatives with 2-propanol using aminomethylphosphine ruthenium catalysis, phosphorus, sulfur and silicon and the Related Elements, 185, 165-170, 2010.
- [8] Lapointe, A. M., Parallel synthesis of aminomethylphosphine ligands, *Journal of Combinatorial Chemistry*, 1, 101-104, 1999.
- [9] Morrison, J. D., *Asymmetric synthesis*, Academic press, New York, Vol. 1-5. 1983-1985.
- [10] Nogradi, M., *Stereoselective synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1955.

- [11] Aitken, R. A., Kilenyi, S. N., *Asymmetric synthesis*, Blackie, London, 1994.
- [12] Wong, C. H., Whitesides, G. M., *enzymes in synthetic organic chemistry*, Pergamon Oxford, 1994.
- [13] Sigman, M. S., Jacobsen, E. N., Schiff base catalysts for the asymmetric strecker reaction identified and optimized from parallel synthetic libraries, *Journal of American Chemical Society*, 120, 4901-4902, 1998.
- [14] Beller, M., Bolm, C., *Transition metals for organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [15] Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., *Comprehensive asymmetric catalysis*, Springer, Berlin, 1999.
- [16] Dawson, G.J., Frost, C. G., Williams, J.M.J., Coote, S.J., Asymmetric palladium catalysed allylic substitution using phosphorus containing oxazoline ligands, *Tetrahedron Letters*, 34(19), 3149-3150, 1993.
- [17] Williams, J.M.J., The ups and downs of allylpalladium complexes in catalysis, *Synlett*, 705-710, 1996.
- [18] Gilbertson, S.R., Fu, Z., Chiral P,N-ligands based on ketopinic acid in the asymmetric heck reaction, *Organic Letters*, 3 (2), 161-164, 2001.
- [19] Vyskocil, S., Smrcina, M., Hanus V., Polasek, M., Kocovski, P., Derivatives of 2-Amino-2'-diphenylphosphino-1,1'-binaphthyl (MAP) and their application in asymmetric palladium(0)-catalyzed allylic substitution, *Journal of Organic Chemistry*, 63 (22), 7738-7748, 1998.
- [20] Ding, K., Wang, Y., Yun, H., Liu, J., Wu, Y., Terada, M., Okubo, Y., Mikami, K., Highly efficient and practical optical resolution of 2-amino-2'-hydroxy-1,1'-binaphthyl by molecular complexation with n-benzylcinchonidium chloride: a direct transformation to binaphthyl amino phosphine, *Chemistry European Journal*, 5(6), 1734-1737, 1999.
- [21] Saitoh, A., Achiwa, K., Tanaka, K., Moritomo, T., Versatile chiral bidentate ligands derived from α -amino acids: synthetic applications and mechanistic considerations in the palladium-mediated asymmetric allylic substitutions, *Journal of Organic Chemistry*, 65 (14), 4227- 4240, 2000.

- [22] Saitoh, A., Moritomo, T., Achiwa, K., A Phosphorus-containing chiral amidine ligand for asymmetric reactions: enantioselective Pd-catalyzed allylic alkylation, *Tetrahedron Asymmetry* 8 (21), 3567–3570, 1997.
- [23] Hiroi, K., Watanabe, K., Palladium-catalyzed asymmetric diels–alder reactions with novel chiral imino-phosphine ligands, *Tetrahedron: Asymmetry*, 42 (12), 12, 3067-3071, 2001.
- [24] Malkov, A. V., Bella, M., Stará, I. G., Kočovský, P., Modular pyridine-type P,N-ligands derived from monoterpenes: application in asymmetric heck addition, *Tetrahedron Letters*, 42 (12), 42, 3045-3048, 2001.
- [25] Liu, Y., Cai, Y., Lu, Y., He, M., Wan, Q., Efficient heck reactions catalyzed by a palladium/diol-imidazolium salt in aerial atmosphere, *Catalysis Communications*, 9(6), 1209-1213, 2008.
- [26] Kwong, H.L., Lee, W.S., Lai, T.S., Wong, W.T., Ruthenium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation based on chiral PNO schiff base ligands and crystal structure of a Ruthenium(II) complex bearing chiral P no schiff base ligands, *Inorganic Chemistry Communications* 2, 66-69, 1999.
- [27] Feringa, B.L., Ligtenbarg, A.G.J., Beuken, E.K., Meetsma, A., Veldman, N., Smeets, W.J.J., Spek, A.L., New mono- and di-nuclear complexes of Pd(II), Pt(II) and Ni(II) of PNNP ligands with a 2,2-biaryl bridging unit, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 263-270, 1998.
- [28] Noyori, R., Gao, J.X., Ikariya, T., A Ruthenium(II) complex with a C2-symmetric diphosphine/diamine tetradentate ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones, *Organometallics*, 15(4), 1087-1089, 1996.
- [29] Antonaroli, S., Crociani, B., Preparation and reactions of palladium(0)–olefin complexes with iminophosphine ligands, *Journal of Organometallic Chemistry*, 560(1-2), 137-146, 1998.
- [30] Pelagatti, P., Bacchi, A., Carcelli, M., Costa, M., Fochi, A., Ghidini, P., Leporati, E., Masi, M., Pelizzi, C., Pelizzi, G., Palladium(II) complexes containing a P,N chelating ligand: part III. influence of the basicity of tridentate hydrazonic ligands on the hydrogenating activity of unsaturated C–C bonds, *Journal of Organometallic Chemistry*, 583(1-2), 94-105, 1999.
- [31] Cerveny, L., Ed. *Catalytic hydrogenation*; Elsevier: Amsterdam, 1986.

- [32] Vries, J. G., Elsevier, C. J., Eds. The handbook of homogeneous hydrogenation; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [33] Andersson, P. G., Munslow, I. J., Eds. Modern reduction methods; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- [34] Brieger, G.; Nestruck, T. J., Catalytic transfer hydrogenation, *Chemical Reviews*, 74 (5), 567–580, 1974.
- [35] Johnstone, R. A. W., Wilby, A. H., Entwistle, I. D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds, *Chemical Reviews.*, 85, 129-170, 1985.
- [36] Noyori, R., Hashiguchi, S., Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes, *Accounts of Chemical Research*, 30, 97-102, 1997.
- [37] Everaere, K., Mortreux, A., Carpentier, J.-F., Ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of carbonyl compounds with 2-propanol and ephedrine-type ligands, *Advanced Synthesis and Catalysis*, 345, 67-77, 2003.
- [38] Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladioli, S., Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts, *Chem. Rev.*, 92, 1051-1069, 1992.
- [39] Palmer, M. J., Wills, M., Asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds, *tetrahedron: Asymmetry*, 10, 2045-2061, 1999.
- [40] Gladioli, S., Alberico, E., Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications, *Chemical Society Reviews*, 35, 226-236, 2006.
- [41] Ikariya, T., Blacker, A. J., Asymmetric transfer hydrogenation of ketones with bifunctional transition metal-based molecular catalysts, *Accounts of Chemical Research*, , 40, 1300-1308, 2007.
- [42] Wang, C., Wu, X., Xiao, J., Broader, Greener, and More Efficient: Recent advances in asymmetric transfer hydrogenation, *Chemistry Asian Journal*, 3, 1750-1770, 2008.
- [43] Wu, X., Xiao, J., Aqueous-Phase Asymmetric transfer hydrogenation of ketones-a greener approach to chiral alcohols, *Chemistry Communication*, 2449-2466, 2007.

- [44] Clapham, S. E., Hadzovic, A., Morris, R. H., Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2201–2237, 2004.
- [45] Knoevenagel, E., Bergdolt, B., Ueber das Verhalten Des $\Delta_{2.5}$ -Dihydroterephthalsäuredimethylesters bei höheren temperaturen und in gegenwart von palladiummohr, *Chemische Berichte*, 36, 2857–2860, 1903.
- [46] Wieland, H., Über Hydrierung and dehydrierung, *Chemische Berichte*, 45 (1), 484-493, 1912.
- [47] Braude, E. A., Linstead, R. P., Hydrogen transfer. part I. introductory survey, *Journal of the Chemical Society*, 0, 3544-3547, 1954.
- [48] Haddad, Y. M. Y., Henbest, H. B., Husbands, J., Mitchell, T. R. B., Reduction of cyclohexanones to axial alcohols via iridium containing catalysts, *Proc. Chem. Soc. London*, 361-365, 1964.
- [49] Trochagr, J., Henbest, H. B., Catalysis of the transfer of hydrogen from propan-2-ol to α,β -unsaturated ketones by organoiridium compounds. a carbon-iridium compound containing a chelate keto-group, *Chemical Communication*, 11, 544-544, 1967.
- [50] McPartli, M., Mason, R., The Structure of a bis(dimethylsulfoxide) Iridium(III) complex containing a metal-carbon σ -bond, *Chemical Communication*, 11, 545-546, 1967.
- [51] Sasson, Y., Blum, J., Homogeneous catalytic transfer-hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds by dichloro(tris-riphenylphosphine) ruthenium(II), *Tetrahedron Letters*, 12, 2167-2170, 1971.
- [52] Blum, J., Sasson, Y., Iflah, S., Hydrogen transfer from formyl compounds to α,β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes, *Tetrahedron Letters*, 13, 1015-1018, 1972.
- [53] Sasson, Y., Blum, J., Dichlorotris(triphenylphosphine)- ruthenium-catalyzed hydrogen transfer from alcohols to saturatedand α,β -unsaturated ketones., *Journal of Organic Chemistry*, 40, 1887-1896, 1975.

- [54] Chowdhury, R. L., Bäckvall, J.E., Efficient ruthenium-catalysed transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1063-1064, 1991.
- [55] Bianchi, M., Matteoli, U., Menchi, G., Frediani, P., Pratesi, U., Piacenti, F., Botteghi, C., Asymmetric synthesis by chiral ruthenium complexes: v. homogeneous reduction of ketones: transfer and pressure hydrogenation in the presence of $H_4Ru_4(CO)_8[(-)-DIOP]_2$, *Journal of Organometallic Chemistry*, 198, 73-80, 1980.
- [56] Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., Gladiali, S., Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *Journal of Molecular Catalysis A*., 12, 265-319, 1981.
- [57] Pugin, B., Blaser, H.U., Immobilized complexes for enantioselective catalysis: when will they be used in industry, *Top. Catal.* 53, 953-962, 2010.
- [58] Václavík, J., Sot, P., Vilhanová, B., Pecháček, J., Kuzma, M., Kačer, P., Practical aspects and mechanism of asymmetric hydrogenation with chiral half-sandwich complexes, *Molecules*, 18, 6804-6828, 2013.
- [59] Kitamura, M., Tokunaga, M., Noyori, R., Asymmetric hydrogenation of beta-keto phosphonates: a practical way to fosfomycin, *Journal of American Chemical Society*, 117, 2931-2932, 1995.
- [60] Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R., Ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using a formic acid-triethylamine mixture, *Journal of American Chemical Society*, 118, 2521-2522, 1996.
- [61] Uematsu, N., Fujii, A., Hashiguchi, S., Ikariya, T., Noyori, R., Asymmetric transfer hydrogenation of imines, *Journal of American Chemical Society*, 118, 4916-4917, 1996.
- [62] Noyori, R., Asymmetric Catalysis: Science and opportunities (nobel lecture), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2008-2022, 2002.
- [63] Samec, J. S. M., Backvall, J.E., Andersson, P. G., Brandt, P., Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 237-248, 2006.

- [64] Ward, T. R., Artificial metalloenzymes based on the biotin-avidin technology: enantioselective catalysis and beyond. *Acc. Chem. Res.*, 44, 47-57, 2011.
- [65] Bartok, M., Unexpected inversions in asymmetric reactions: reactions with chiral metal complexes, chiral organocatalysts, and heterogeneous chiral catalysts. *Chem. Rev.*, 110, 1663–1705, 2010.
- [66] Blaser, H.U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H., Studer, M., Selective hydrogenation for fine chemicals: recent trends and new developments. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 345, 103-151, 2003.
- [67] Gao, J.X., Ikariya, T., Noyori, R., A ruthenium(II) complex with a C₂-symmetric diphosphine/diamine tetradentate ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones, *Organometallics*, 15 (4), 1087-1089, 1996.
- [68] Ağaç, A., Bazı aminoasitlerden türetilmiş kinazolin temelli Ru(II) komplekslerinin sentezi ve asimetric transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile ketonların indirgenme denemeleri, *KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri, K.Maraş*, 104, 2016.
- [69] Abram, U., Barandov, A., Heterofunctionalized phosphines derived from (2-formylphenyl) diphenylphosphine and their reactions with oxorhenium (V) complexes, *Polyhedron*, 28, 1155-1159, 2009.
- [70] Aydemir, M., Baysal, A., Özkar, S., Leyla Tatar Yıldırım, L. T., trans- and cis-Ru(II) aminophosphine complexes: syntheses, x-ray structures and catalytic activity in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives, *Inorganica Chimica Acta*, 367, 166-172, 2011.
- [71] Lackner-Warton, W., Tanaka, S., Standfest-Hauser, C. M., Öztöpcü, Ö., Hsieh, J. C., Mereiter, K., Kirchner, K., Synthesis and characterization of ruthenium p-cymene complexes bearing bidentate P–N and E–N ligands (E = S, Se) based on 2-aminopyridine, *Polyhedron*, 29, 3097-3102, 2010.
- [72] Lutz Dahlenburg, Christian Kühnlein, "Functional phosphines XV. ruthenium complexes containing C₅H₈(PR₂)₂ and Ph₂PCH₂CR'₂NH₂ image ligands (R = Me, Ph, OPh; R' = H, Me): synthesis and application to homogeneous >C=O

- hydrogenation and transfer hydrogenation” *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 1-13, 2005.
- [73] Christ, M. L., Zablocka, M., Spencer, S., Lavender, R. J., Lemaire, M., Majoral, J. P. “Cyclic b-iminophosphine: new p-stereogenic ligand for the asymmetric catalysed hydrogenation of ketones” *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*, 245, 210-216, 2006.
- [74] Zeng, L., Wu, F., Li, Y. Y., Rong, Z., Gao, J. X., Synthesis and characterization of novel chiral bidentate P,N-containing ligands and ruthenium(II) complex. The application in asymmetric transfer hydrogenation of ketones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 762, 34-39, 2014.
- [75] Zhang, W., Tang, R., Yu, H., Gao, S., Efficient asymmetric addition of diethylzinc aldehydes using C2-novel chiral pyridine β -amino alcohols as chiral ligands, *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 545-551, 2014.
- [76] Francos, J., Rodriguez, L. M., Mendivil, E. T., Crochet, P., Cadierno, V., Synthesis and catalytic applications of Ruthenium(II)-phosphino-oxime complexes, *RSC Advances*, 6, 39044-39052, 2016.
- [77] Laue, S., Greiner L., Wöltinger, J., Liese, A., Continuous application of chemzymes in a membrane reactor: asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343(6-7), 711-720, 2011.
- [78] Frauenlob, R., McCormack M.M., Walsh M.C., Bergin, E., Rapid, in situ synthesis of bidentate ligands: Chromatography-Free Generation of Catalyst Libraries, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9, 6934-6937, 2011.
- [79] Kumar, P.R., Upreti, S., Singh, A. K., Schiff bases functionalized with PPh₂ and SPh groups and their Ni(II) and Pd(II) complexes: Synthesis, crystal structures and applications of a Pd complex for Suzuki–Miyaura Coupling, *Polyhedron* 27, 1610-1622, 2008.
- [80] Cheng, Z. B., Yu, S. L., Li Y. Y., Dong Z. R., Sun, G. S., Huang, K. L., Gao, J. X., Novel Chiral PNNP-Ru Complexes: Synthesis and application in asymmetric transfer hydrogenation of ketones, *Chem. Res. Chinese Universities*, 27(2), 170-173, 2011.

- [81] Gao, J. X., Yi, X. D., Xu, P. P., Tang C. L., Wan H. L., Ikariya, T., New chiral cationic rhodium–aminophosphine complexes for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones, *J. Organomet. Chem.* 592, 290-295, 1999.
- [82] Kless, A., Kadyrov, R., Borner, A., Holz, J., Kagan, H.B., A new chiral multidentate ligand for asymmetric catalysis, *Tetrahedron Lett.* 36, 4601-4602, 1995.
- [83] Khalil, M.M.H., Aboaly, M.M., Ramadan, R.M., Spectroscopic and electrochemical studies of ruthenium and osmium complexes of salicylideneimine-2-thiophenol Schiff base, *Spectrochimica Acta Part A*, 61,157-161, 2005.
- [84] Kumar, K. N., Ramesh, R., Synthesis, luminescent, redox and catalytic properties of Ru(II) carbonyl complexes containing 2N2O donors, *Polyhedron*, 24, 1885-1892, 2005.
- [85] Al-Noaimi, M., Nafady, A., Warad, I., Alshwafy, R., Husein, A., Talib, W. H., Hadda, T. B., Heterotrimetallic Ru(II)/Pd(II)/Ru(II) complexes: Synthesis, crystal structure, spectral characterization, DFT calculation and antimicrobial study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 273-282, 2014.
- [86] Satyanarayan, P., Samudranil, P., Syntheses, structures and properties of *trans*-dichlororuthenium(II) complexes with N4-donor Schiff bases, *Polyhedron*, 22, 867-873, 2003.
- [87] Mahalingam, V., Chitrapriya, N., Fronczek, F. R., Natarajan, K., New Ru(II)–DMSO complexes of ON/SN chelates: Synthesis, behavior of schiff bases towards hydrolytic cleavage of C=N bond, electrochemistry and biological activities, *Polyhedron*, 29, 3363-3371, 2010.
- [88] Tian, Y.P., Zhang, M.L., Hu, Z.J., Hu, H.M., Wu, J.Y., Zhang, X.J., Zhang, S.Y., Synthesis, crystal structure and NLO properties of a novel ruthenium(II) complex with unusual coordination mode, *Transition Metal Chemistry*, 30, 778-785, 2005.
- [90] Joussetme, B., Bidan, G., Billon, M., Goyer, C., Kervella, Y., Guillerez, S., Hamad, E.A., Goze-Bac, C., Mevellec, J.Y., Lefrant, S., One-step electrochemical modification of carbon nanotubes by ruthenium complexes via

new diazonium salts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 277-285, 2008.



ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Fatih GÖÇERİ
2. **Doğum Tarihi** : 08.04.1989
3. **Ünvanı** : Kimyager
4. **Öğrenim Durumu** : Yüksek lisans

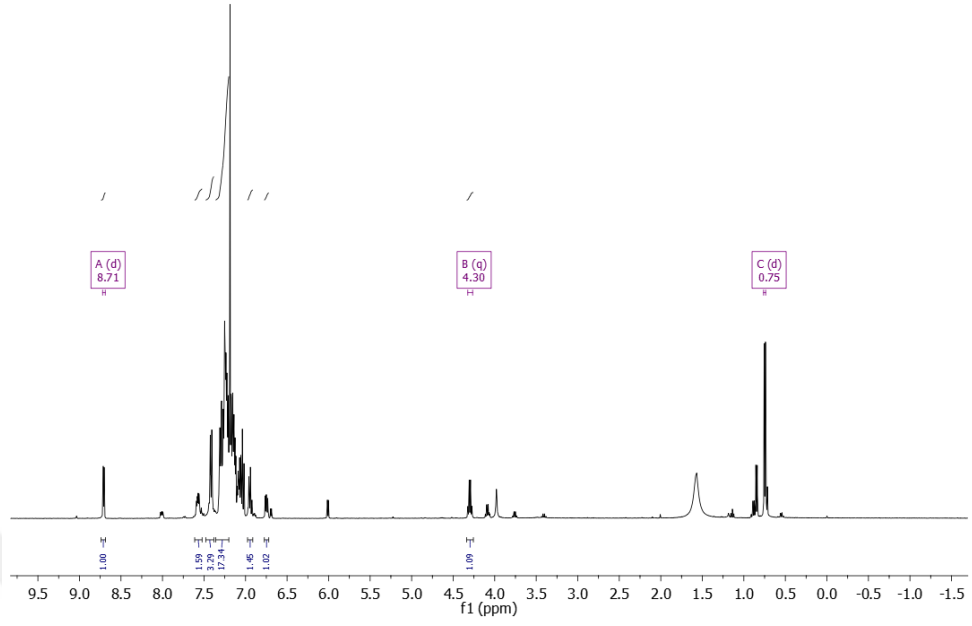
Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	2014
Yüksek Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi	2017

5. **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:**

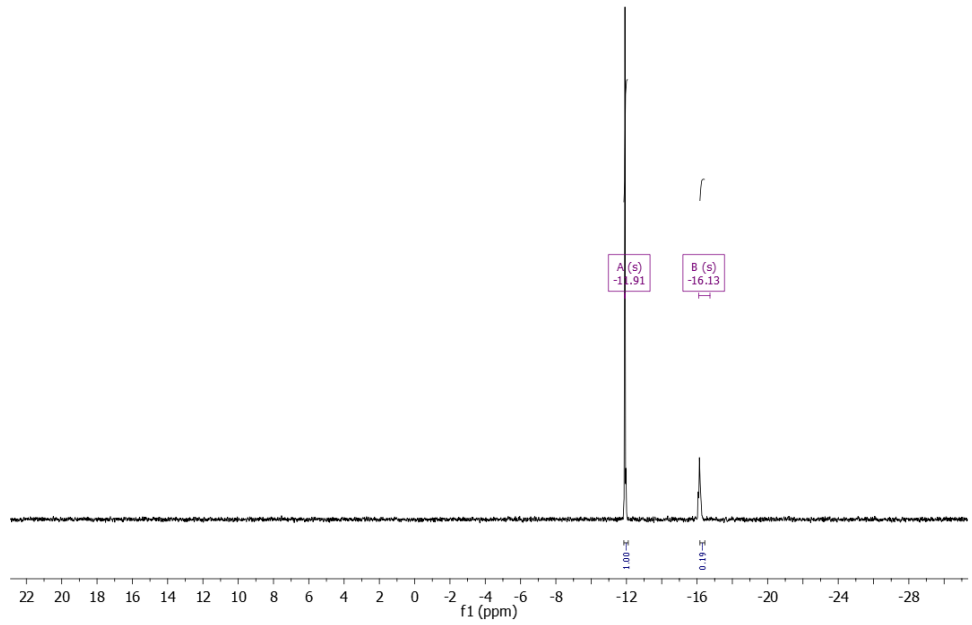
Keleş, M., Keleş, H., Yılmaz, M.K., İnce, S., Göçeri, F. **İminofosfin ve Aminofosfin Türevi Ligandlar ile Pd(II) ve Ru(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi,** 29. Ulusal Kimya Kongresi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara-Türkiye, 10-14 Eylül 2017.

6. **Projeler** : Asimetrik Fosfin Ligandları ve Pd(II) ve Ru(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu; Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme ve Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinde Katalitik Olarak Uygulanması, Bursiyer, TÜBİTAK Projesi, KBAG-215Z227

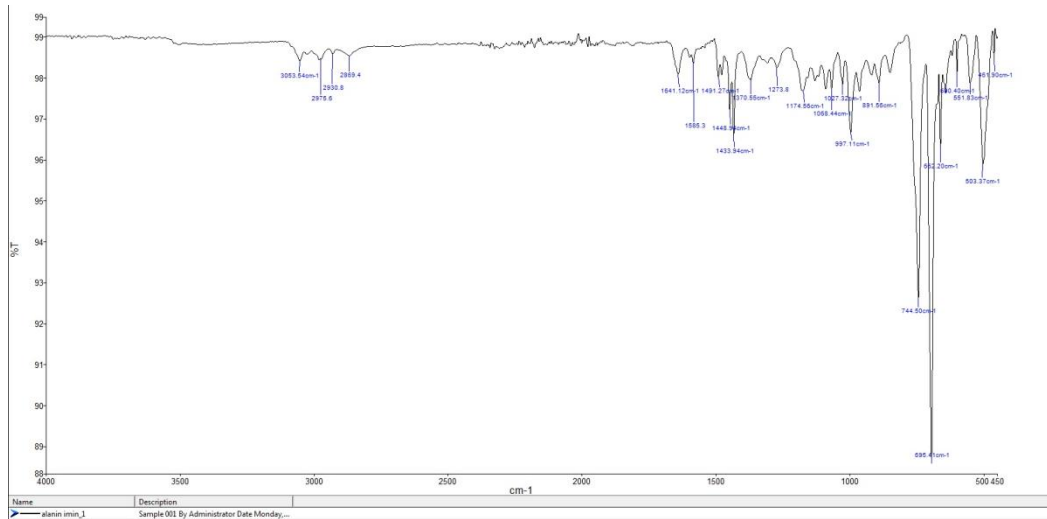
EKLER



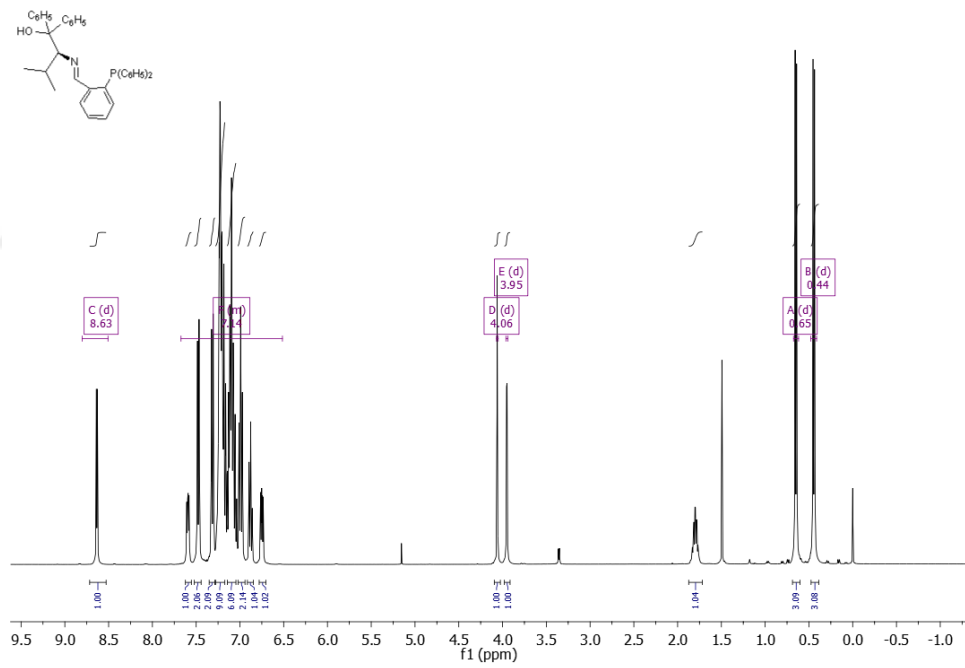
Şekil B.1. 1 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



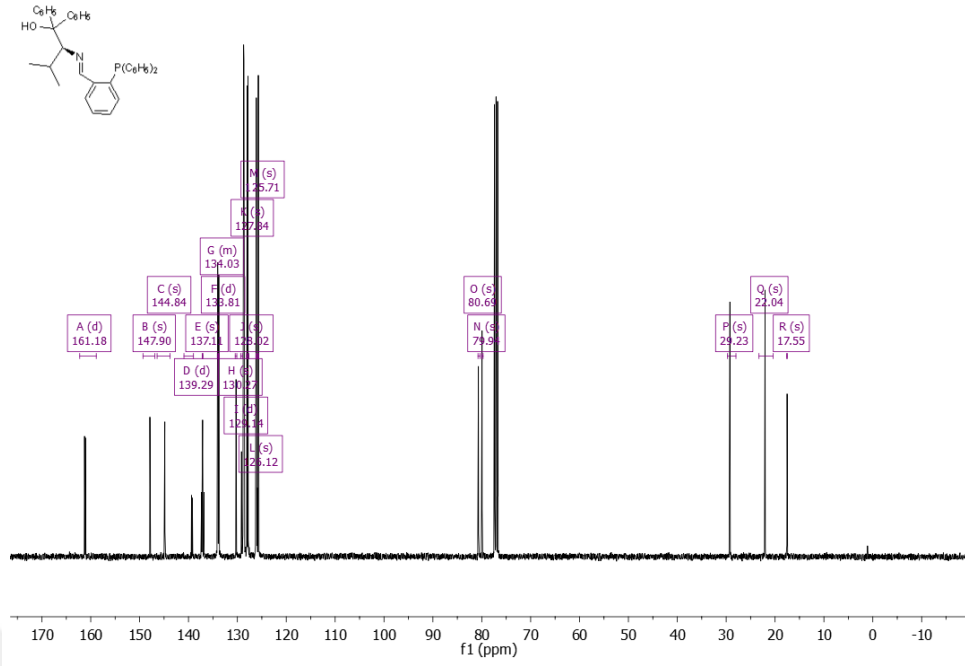
Şekil B.2. 1 bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu



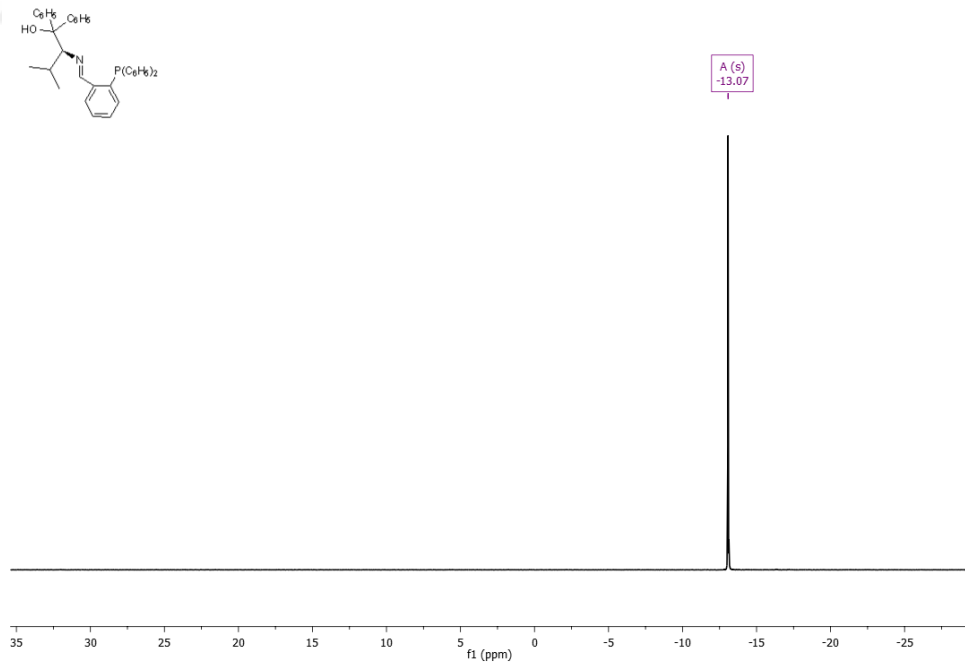
Şekil B.3. 1 bileşinin FT-IR spektrumu



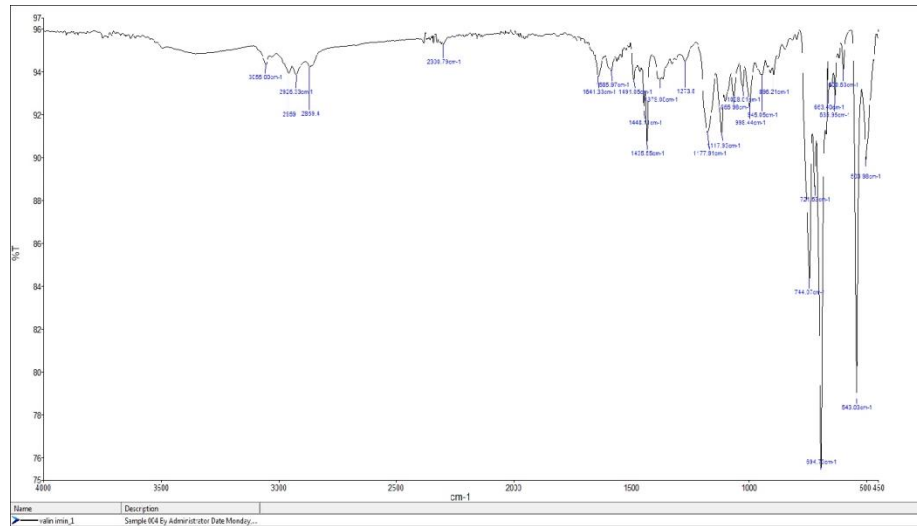
Şekil B.4. 2 bileşinin ¹H NMR spektrumu



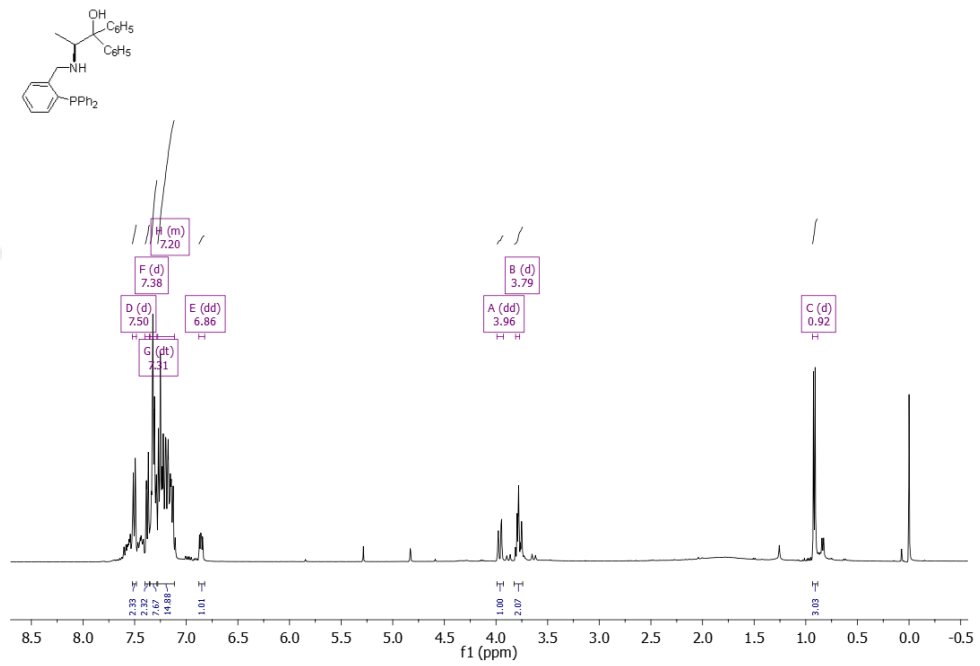
Şekil B.5. 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



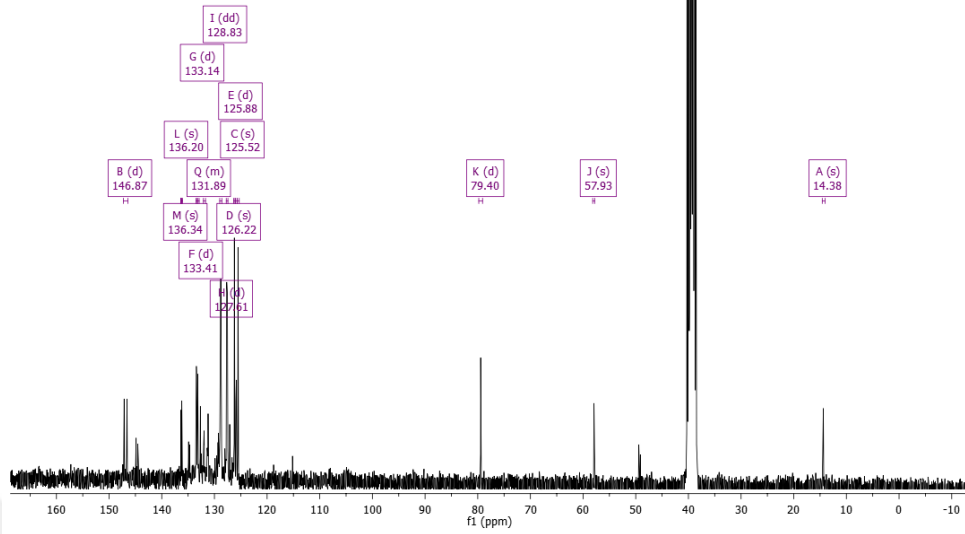
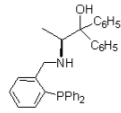
Şekil B.6. 2 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



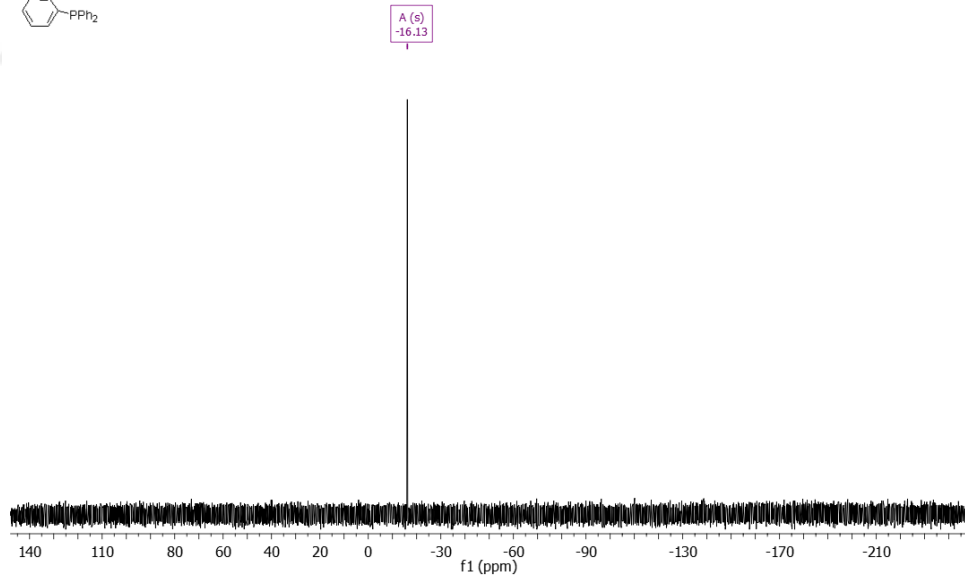
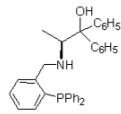
Şekil B.7. 2 bileşinin FT-IR spektrumu



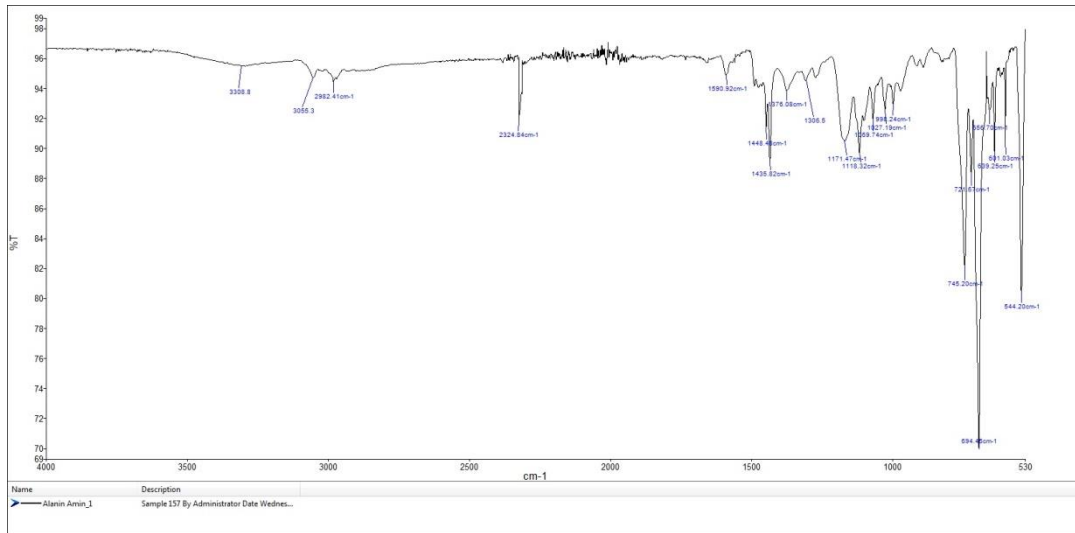
Şekil B.8. 3 bileşinin ^1H NMR spektrumu



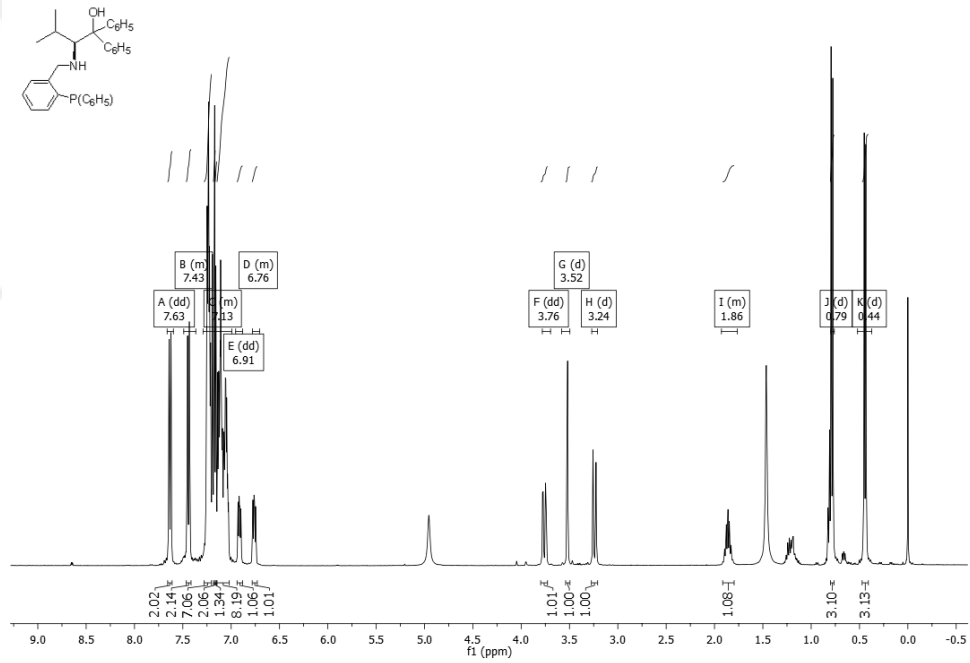
Şekil B.9. 3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



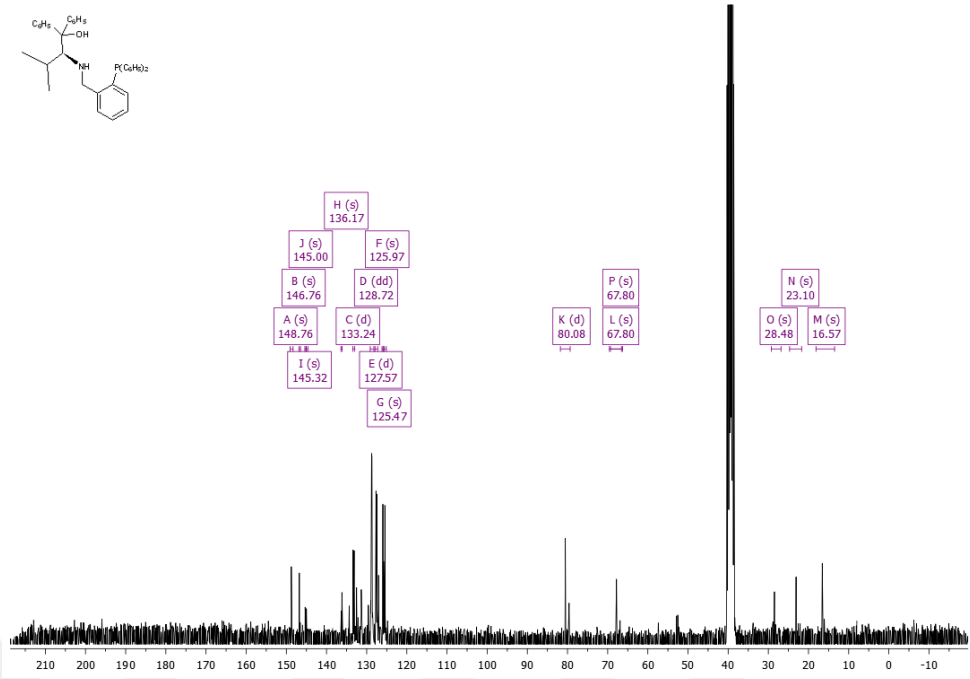
Şekil B.10. 3 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



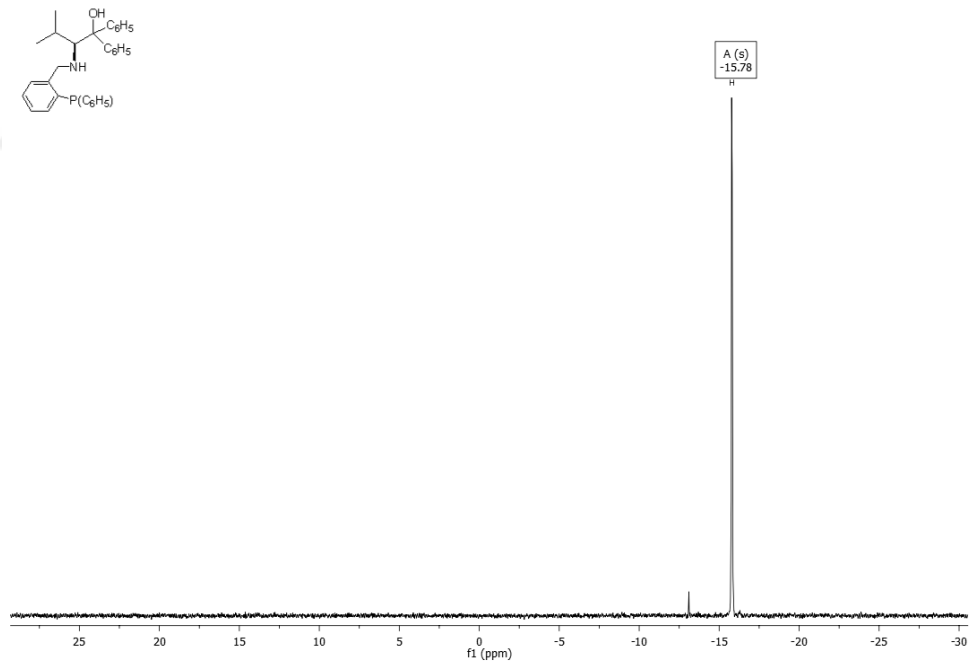
Şekil B.11. 3 bileşiğinin FT-IR spektrumu



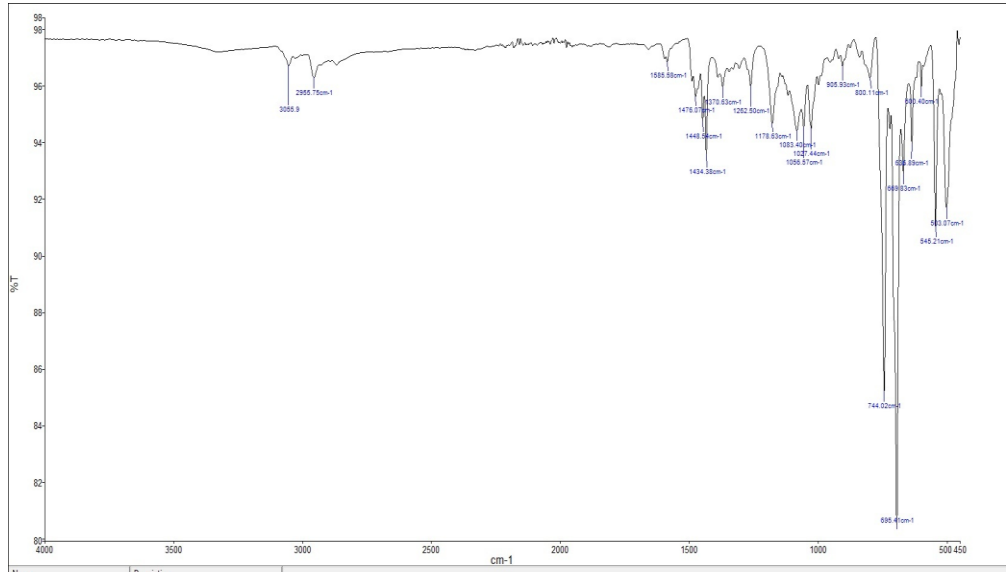
Şekil B.12. 4 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



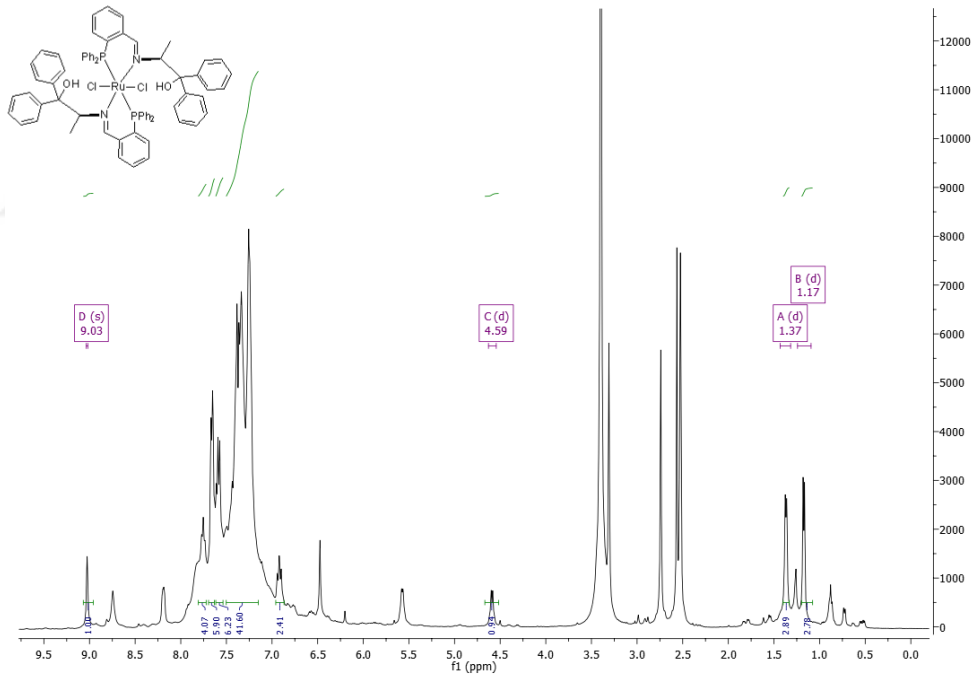
Şekil B.13. 4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



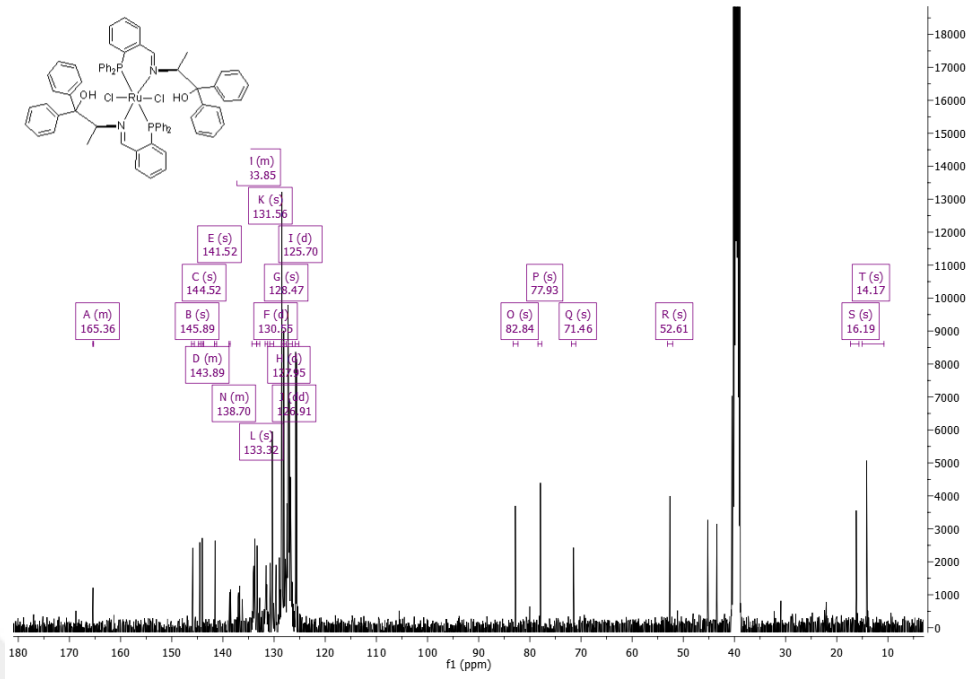
Şekil B.14. 4 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



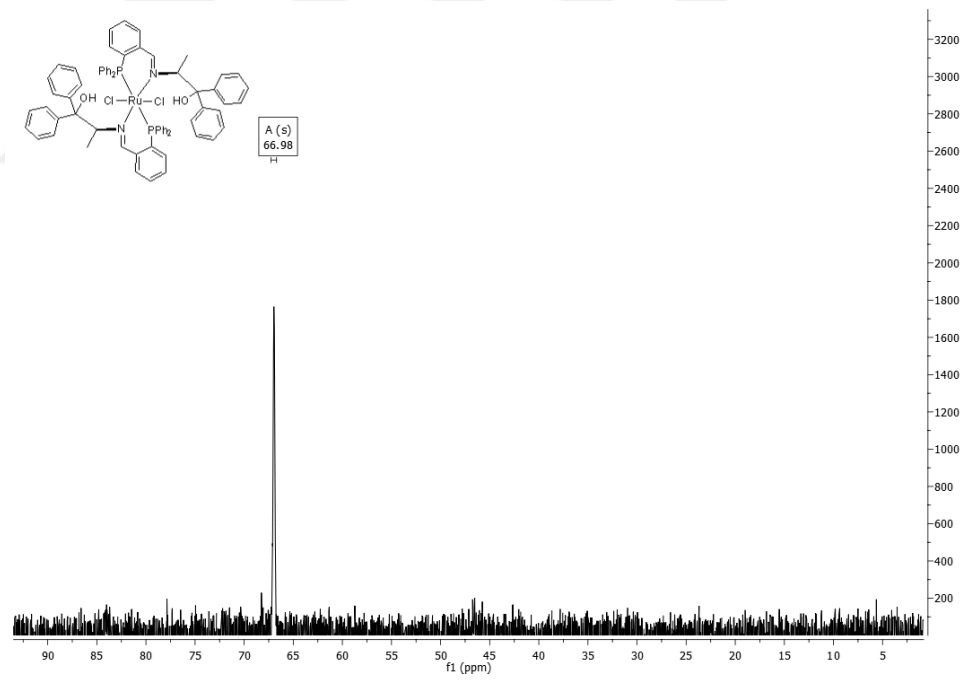
Şekil B.15. 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



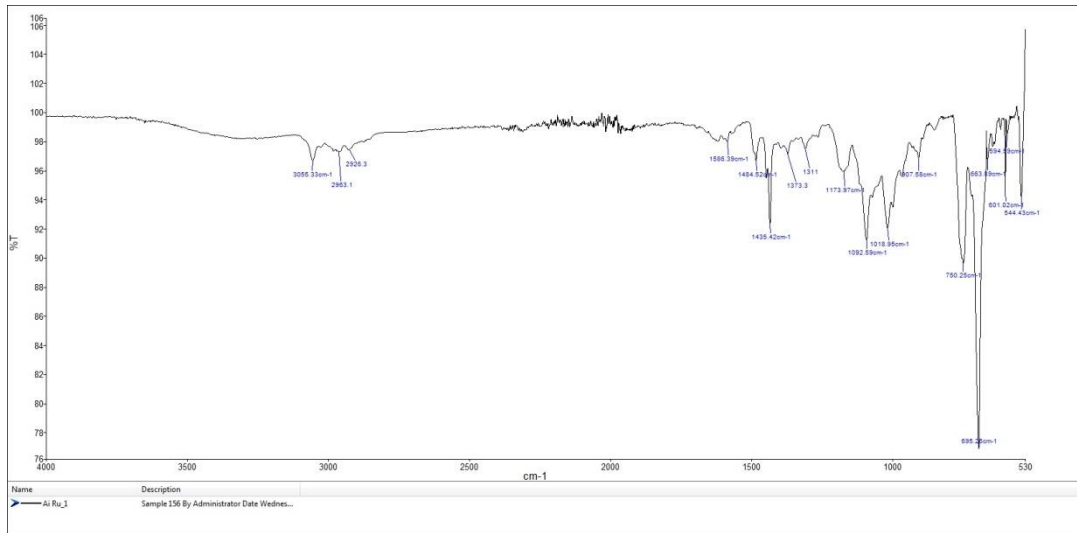
Şekil B.16. 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



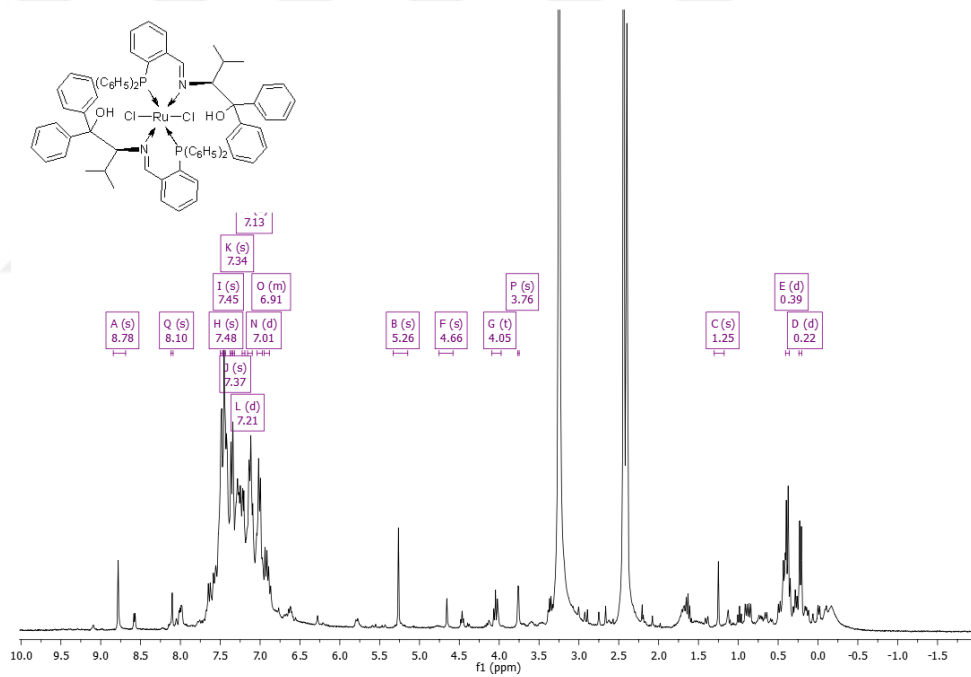
Şekil B.17. 5 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



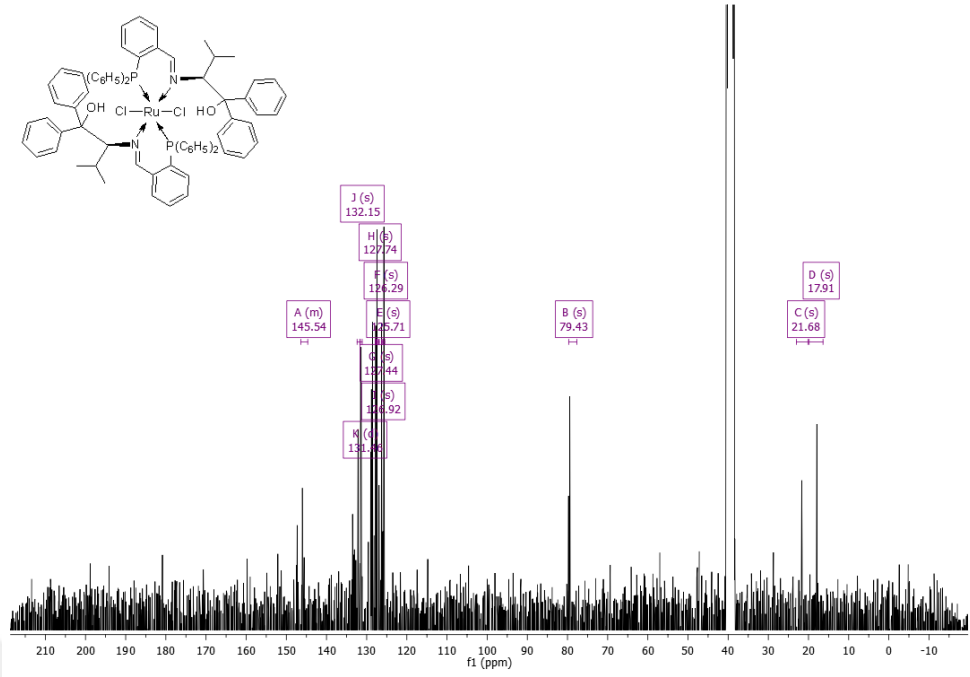
Şekil B.18. 5 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



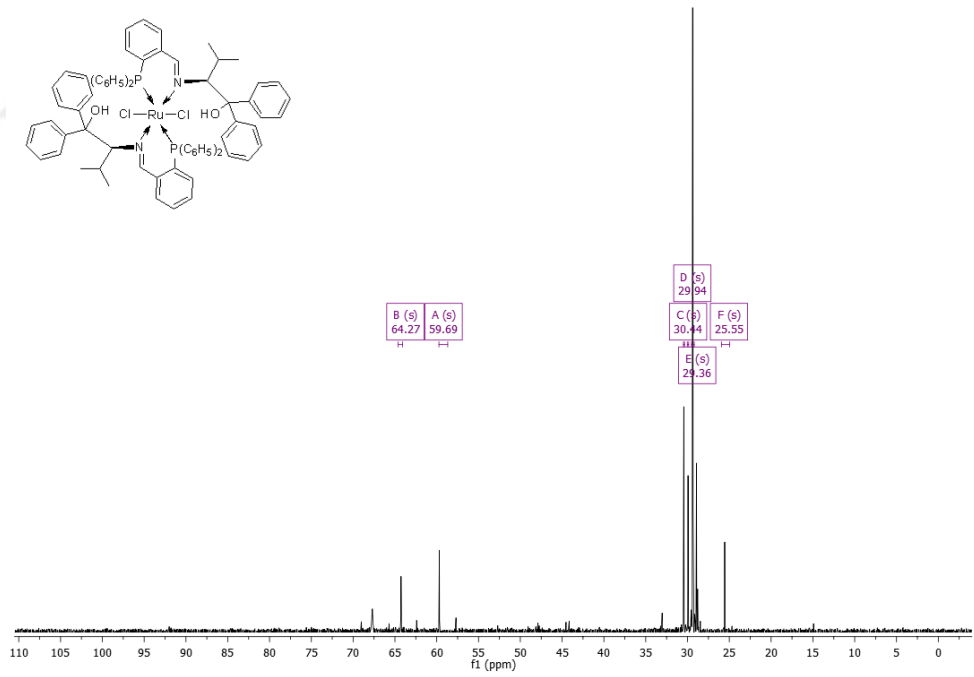
Şekil B.19. 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu



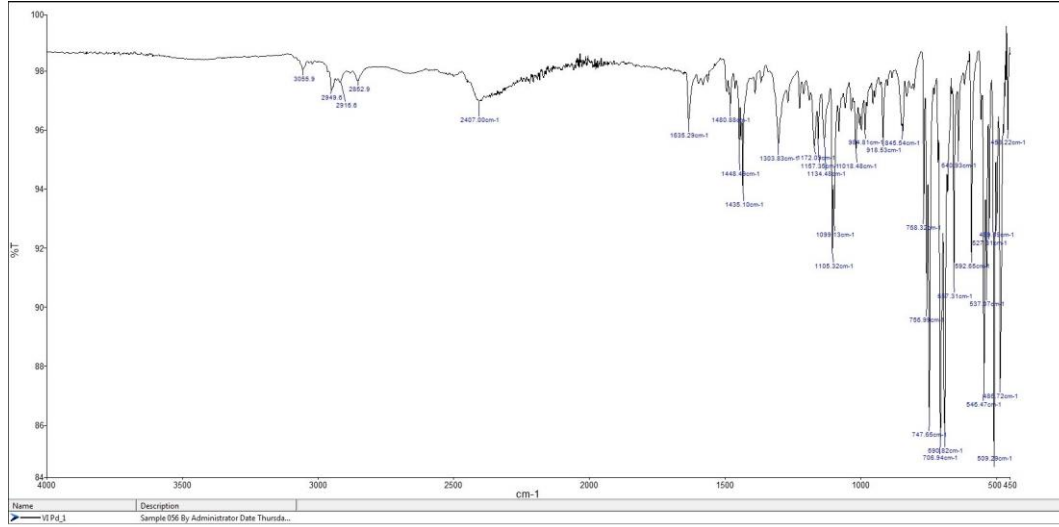
Şekil B.20. 6 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



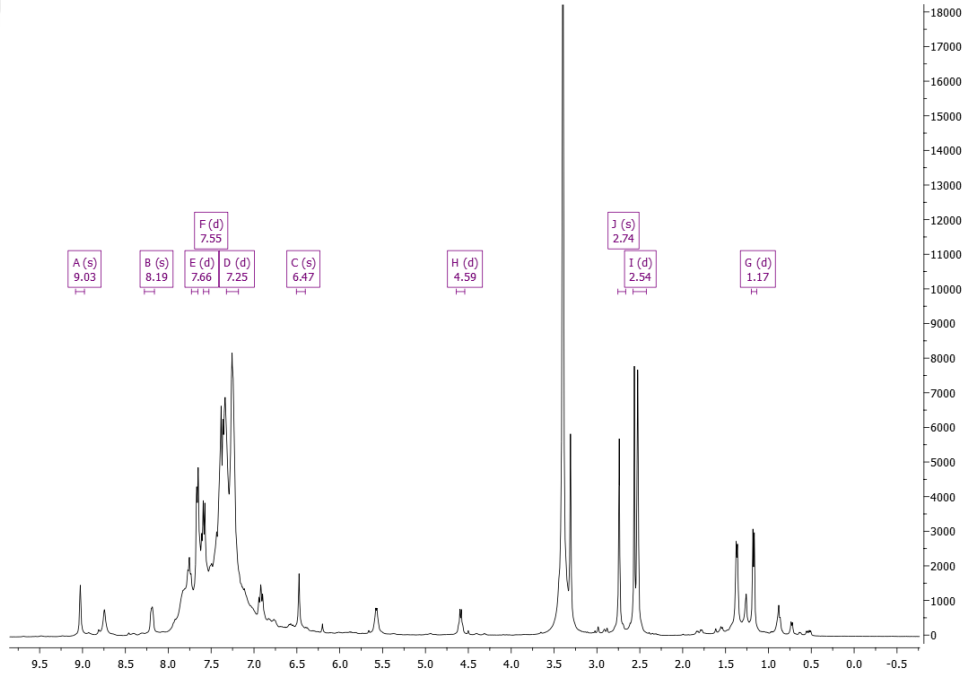
Şekil B.21. 6 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



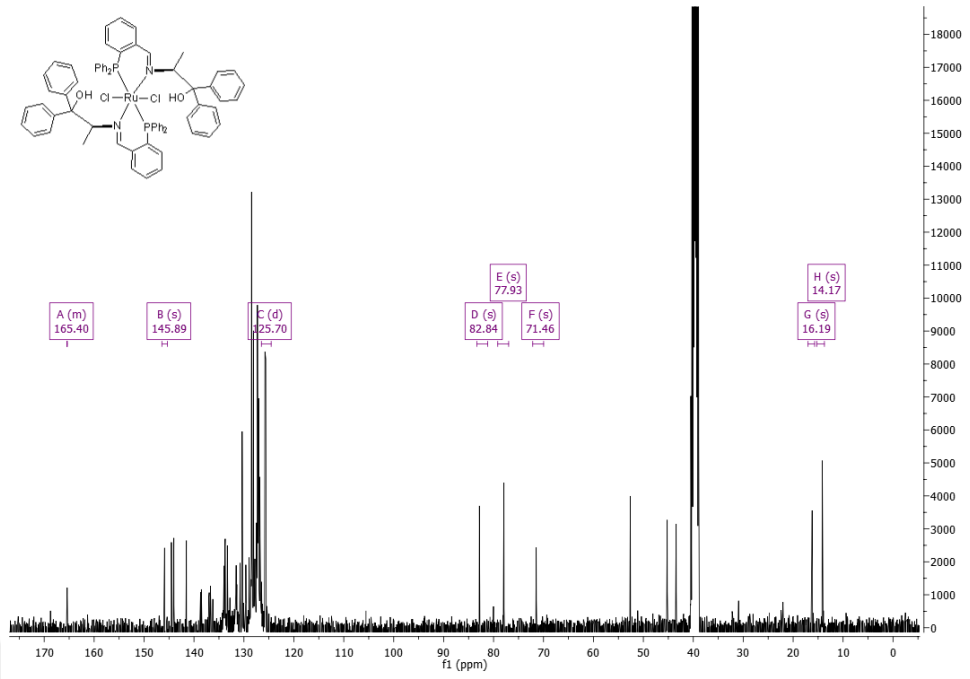
Şekil B.22. 6 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



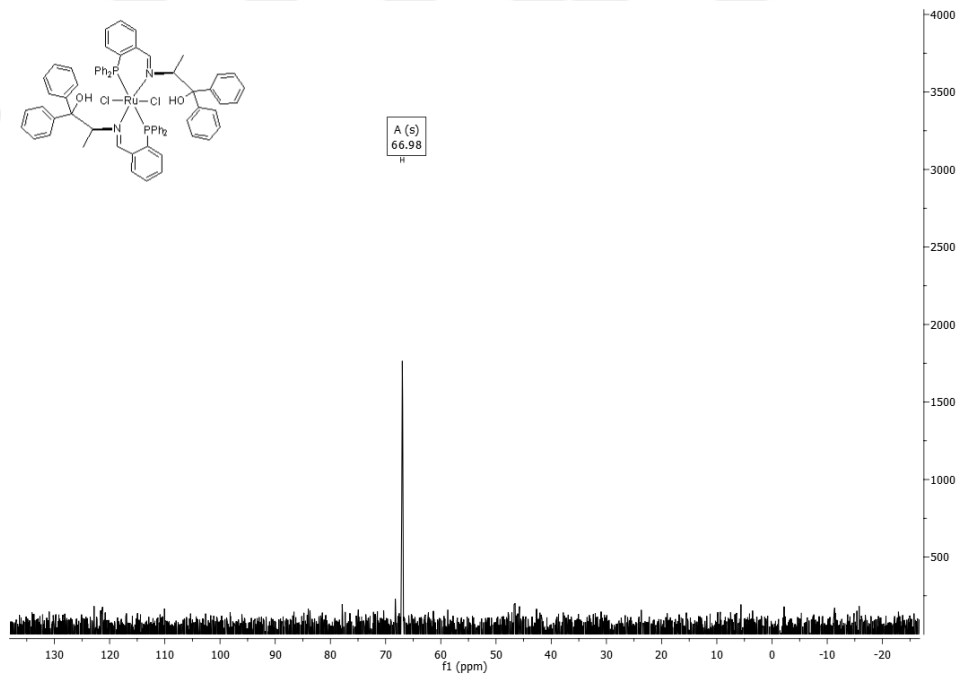
Şekil B.23. 6 bileşiğinin FT-IR spektrumu



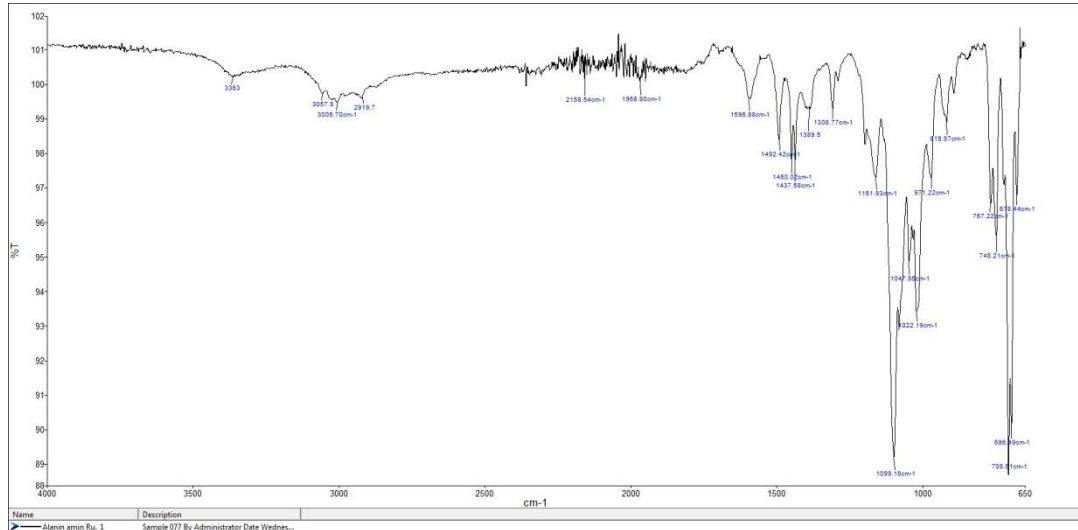
Şekil B.24. 7 bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



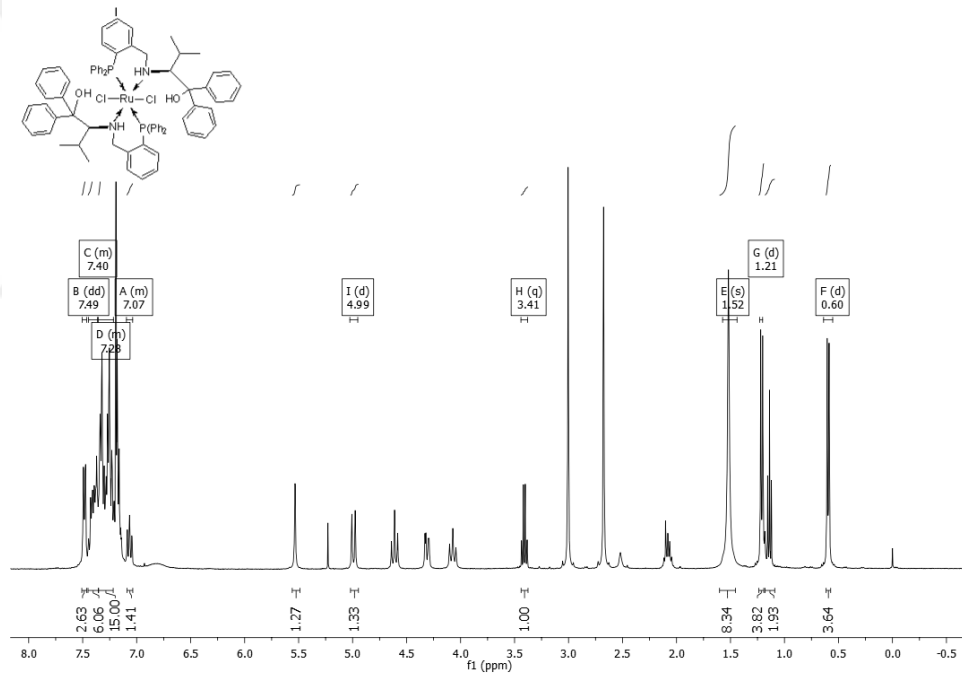
Şekil B.25. 7 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



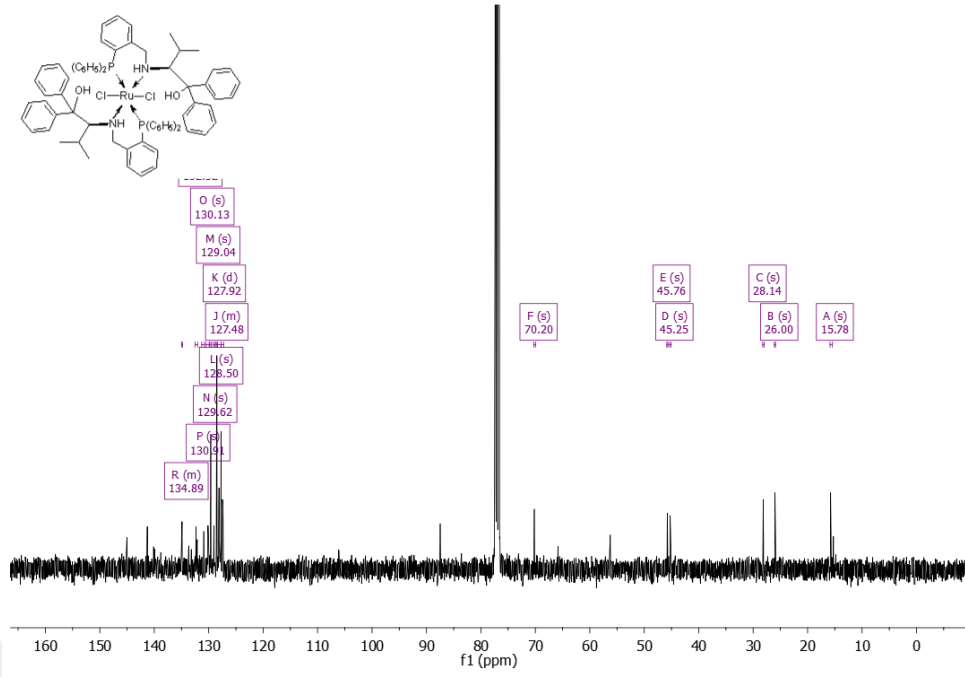
Şekil B.26. 7 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



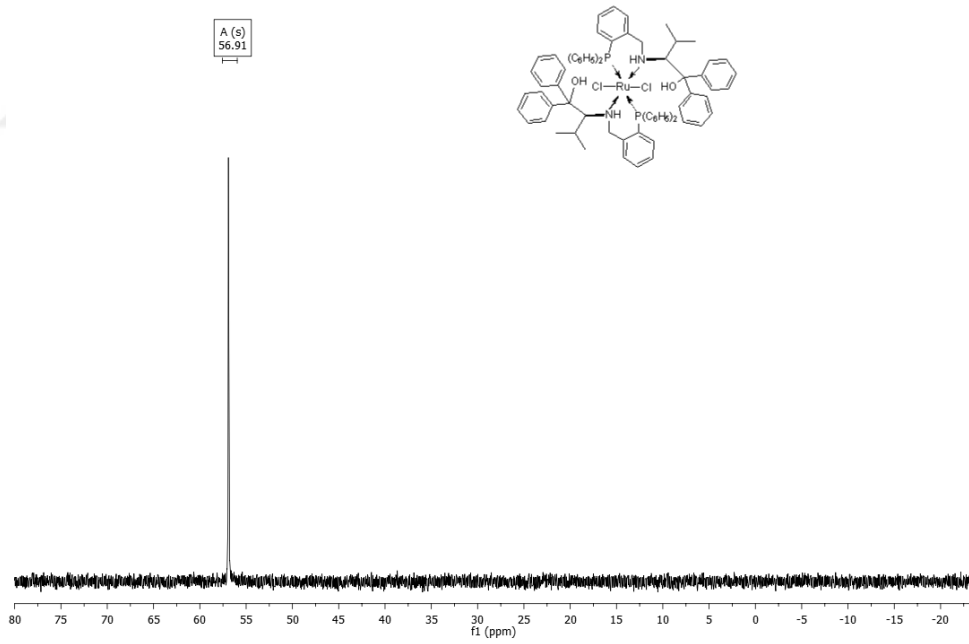
Şekil B.27. 7 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



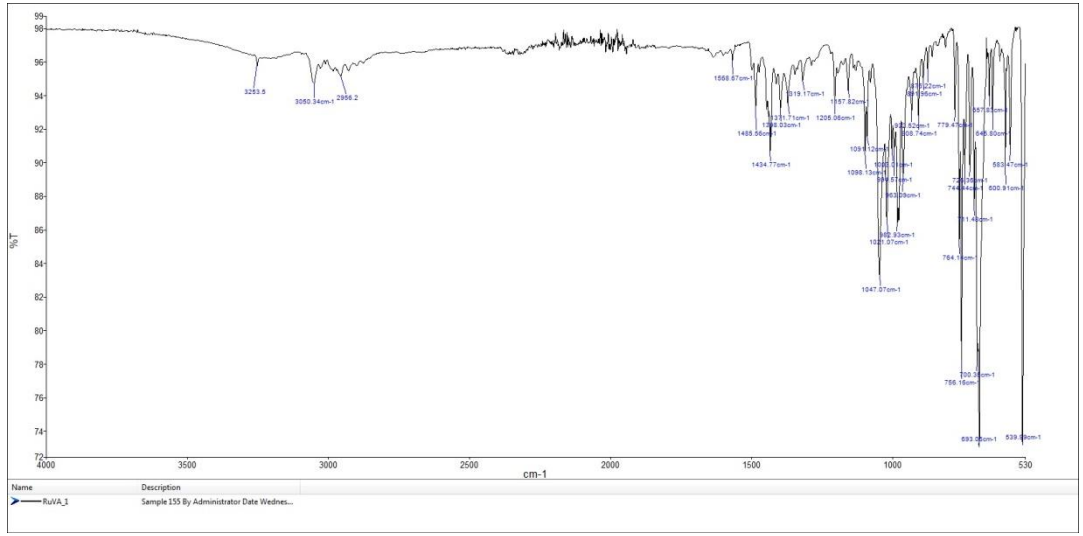
Şekil B.28. 8 bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil B.29. 8 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil B.30. 8 bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil B.31. 8 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu