



T.C.  
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Duygu Melis EMİR**

PN TEMELLİ OPTİKÇE SAF LİGANDLARIN  
SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ RUTENYUM  
KOMPLEKSLERİ EŞLİĞİNDE TRANSFER  
HİDROJENASYON UYGULAMALARI

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE – 2016**

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

**PN TEMELLİ OPTİKÇE SAF LİGANDLARIN SENTEZİ  
VE ÇEŞİTLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİ  
EŞLİĞİNDE TRANSFER HİDROJENASYON  
UYGULAMALARI**

**Duygu Melis EMİR**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE  
HAZİRAN-2016**

## TEZ ONAYI

### PN TEMELLİ OPTİKÇE SAF LİGANDLARIN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİ EŞLİĞİNDE TRANSFER HİDROJENASYON UYGULAMALARI

Duygu Melis EMİR 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:** Prof. Dr Sabri ULUKANLI  
Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

.....

**Üye:** Doç. Dr. Şemistan KARABUĞA  
Kimya Anabilim Dalı, KSÜ

.....

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

Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN  
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

.....

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: OKÜ-BAP-2014-PT3-002, KBAG-115Z829

*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.

Duygu Melis EMİR



## ÖZET

### PN TEMELLİ OPTİKÇE SAF LİGANDLARIN SENTEZİ VE ÇEŞİTLİ RUTENYUM KOMPLEKSLERİ EŞLİĞİNDE TRANSFER HİDROJENASYON UYGULAMALARI

Duygu Melis EMİR  
Yüksek Lisans, Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

Haziran 2016, 81 sayfa

Bu tez çalışmasında *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile metilbenzilamin, 1-(4-metilfenil)etilamin ve 1-(4-nitrofenil)etilaminin tepkimeleri sonucu fosfor ve azot döner atomları içeren kiral iminofosfin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H ve <sup>31</sup>P NMR ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin katalitik etkinlikleri *in situ* olarak, asimetrik transfer hidrojenasyonda incelenmiş olup çözücü ve hidrojen kaynağı olarak 2-propanol varlığında, bazik ortamda (NaOH, KO'Bu, Et<sub>3</sub>N, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) asetofenon ve benzofenon türevlerinde 82 °C'de test edilmiştir. Gaz Kromatografi analizlerine göre, elde edilen sonuçlar incelendiğinde dönüşümler yüksek, optikçe aşırılık ise düşük çıkmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfin, PN Ligandları, Rutenyum, Transfer Hidrojenasyon

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF OPTICALLY PURE PN BASED LIGANDS AND APPLICATION IN TRANSFER HYDROGEN REACTION WITH VARIOUS RUTHENIUM COMPLEXES

Duygu Melis EMİR  
M.Sc., Department of Chemistry  
Supervisor: Assos. Prof. Dr Mustafa KELEŞ

June 2016, 81 pages

In this thesis, chiral iminophosphine compounds were synthesized by using methylbenzylamine, 1-(4-methylphenyl)ethylamine, 1-(4-nitrophenyl)ethylamine) with *o*-diphenylphosphino benzaldehyde, respectively. The structures of all the synthesized compounds were illuminated with FT-IR, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>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, K<sup>1</sup>OBu, Et<sub>3</sub>N, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), at 82 °C temperature in 2-propanol solvent system. According to the GC analysis the reduction of substrates was high but ee is low.

**Key Words:** Phosphine, PN Ligands, Ruthenium, Transfer Hydrogenation



*Çok kıymetli aileme...*

## TEŞEKKÜR

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

Eğitimim süresi içinde TÜBİTAK projesinde görev aldığım, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ve akademik olarak farklı bir görüş açısı kazandıran ve beraber çalışmaktan keyif aldığım değerli hocam Doç. Dr. Hülya KELEŞ'e,

Laboratuvar deneylerimde bana her türlü yardımı ve desteği sağlayan Arş. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ'a, Arş. Gör. Dr. İdris KARAKAYA'ya, ve bölüm hocalarıma, yüksek lisans öğrencisi ve çalışma arkadaşım Fatih GÖÇERİ'ye, Ercan ÇİFÇİ'ye, ayrıca bölümde 3 yıl boyunca geçirdiğim sürenin güzel bir atmosferde geçmesini sağlayan yüksek lisans arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmam süresince beni motive ederek yanımda olan ve çalışmamın tamamlanmasında göstermiş oldukları destekleri, yardımları ve fedakârlıklarından dolayı başta annem Fedva EMİR olmak üzere babam ve kardeşlerime,

Bu tez çalışması Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi BAP Birimi (OKÜ-BAP-2014-PT3-002) ve TÜBİTAK tarafından (115Z829) desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı OKÜBAP ve 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. Kiral İminofosfin Ligandları.....	1
1.2. Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi .....	4
1.3. Tarihçe, Temel Kavramlar ve Transfer Hidrojenasyonda Yeni Çalışmalar .....	4
1.4. ATH ile elde edilen doğal bileşikler .....	7
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	8
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	19
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	19
3.3. Ligandların Sentezi .....	20
3.3.1. <i>o</i> -(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi .....	20
3.3.2. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletil)metanimin Sentezi (1).....	21
3.3.3. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-( <i>p</i> -tolil)etil)metanimin Sentezi (2).....	21
3.3.4. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-(4-nitrofenil)etil)metanimin Sentezi (3) .....	22
3.3.5. Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Sentezi .....	24

3.4. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon .....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	25
4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu .....	25
4.1.1. Kiral PN Ligandlarının FT-IR Değerlendirilmesi .....	25
4.1.2. Bileşiklerin <sup>1</sup> H NMR Değerlendirilmesi.....	25
4.1.3. Bileşiklerin <sup>13</sup> C NMR Değerlendirilmesi.....	25
4.1.4. Bileşiklerin <sup>31</sup> P NMR Değerlendirilmesi.....	26
4.2. İminofosfinlerin Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları .....	26
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	32
6. KAYNAKLAR .....	34
ÖZGEÇMİŞ.....	44
EKLER.....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. $P_2N_2$ -Ru VE $P_2(NH)_2$ -Ru(II) kompleksleri ile ketonların ATH reaksiyonu.....	9
Çizelge 2.2. Ketonların iminofosfin-Ru kompleksi ile TH reaksiyonu .....	11
Çizelge 2.3. $Ru(DMSO)_4Cl_2/2f$ ile ATH reaksiyonu .....	12
Çizelge 2.4. Asetofenonun PN-Ru(II) ile ATH reaksiyonu .....	14
Çizelge 2.5. Kiral imofosfin Ru kompleksi ile asetofenonun hidrojenasyonu .....	15
Çizelge 2.6. Metoksiasetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyonu.....	16
Çizelge 2.7. Asetofenonu transfer hidrojenasyonu .....	18
Çizelge 3.1. <b>2</b> bileşiğinin kimyasal analiz verileri .....	22
Çizelge 3.2. <b>3</b> ligandının kimyasal analiz verileri.....	23
Çizelge 3.3. $Ru(DMSO)_4Cl_2$ 'nin analiz verileri.....	24
Çizelge 4.1. Asetofenonun indirgenmesinde baz ve süre denemeleri.....	27
Çizelge 4.2. <b>1</b> ile Farklı kompleksler ile ATH Denemeleri <sup>a</sup> .....	28
Çizelge 4.3. Bromo ve kloro asetofenonların transfer hidrojenasyonu.....	29
Çizelge 4.4. Farklı yapıda ketonların transfer hidrojenasyonu .....	30
Çizelge 4.5 Benzofenon türevlerin asimetric transfer hidrojenasyonu .....	31

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı kiral minofosfin ligandlara örnekler [-]	2
Şekil 1.2. İminlerin (CH=N) sentez mekanizması	3
Şekil 1.3. Birincil amin ile aldehitin oda koşullarındaki reaksiyonu	3
Şekil 1.4. Farklı asetofenonlar ile transfer hidrojenasyon tepkimesi	6
Şekil 1.5. Transfer Hidrojenasyon Mekanizması	6
Şekil 1.6. ATH ile elde edilen doğal organik bileşikler	7
Şekil 2.1. Kiral İminofosfin yapısı	8
Şekil 2.2. İmin ve amino fosfin-Ru(II) Kompleksleri	9
Şekil 2.3. Kiral iminofosfin-Ru(II) ile asetofenonun indirgenmesi	9
Şekil 2.4. Kiral iminofosfin Ru kompleksi ile asetofenonun hidrojenasyonu	10
Şekil 2.5. Ferrosen içeren PNO yapısında iminofosfin bileşikleri	12
Şekil 2.6. Amino ve iminofosfin-Ru(II) kompleksleri	13
Şekil 2.7. Sülfonamid içeren iminofosfin ve aminofosfin ligandı	14
Şekil 2.8. $\beta$ -iminofosfin ligandı ile Ru(II) kompleksinin sentezi	15
Şekil 2.9. İminofosfin-Ru(II) komplekslerinin yapısı	16
Şekil 2.10. Kiral biaril bileşiklerini katalizör varlığında sentezi	17
Şekil 2.11. Aminofosfin ve İminofosfin ligandlarının Ru(II) kompleksleri	17
Şekil 3.1. <i>o</i> -(difenilfosfino)benzaldehit sentezi	20
Şekil 3.2. <b>1</b> bileşiğinin sentezi	21
Şekil 3.3. <b>2</b> bileşiğinin sentezi	21
Şekil 3.4. <b>3</b> ligandının sentezi	23
Şekil 4.1. Asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimesi	26
Şekil 5.1. Sentezlenen kiral iminofosfin bileşikleri	32

## SİMGELER ve KISALTMALAR

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

## 1. GİRİŞ

Katalizör varlığında doymamış bileşiklerin transfer hidrojenasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürünler, farmasötik önemi olan bileşiklerin, tarım ilaçlarının, kozmetik ürünlerinin, polimer sanayide kullanılan bileşiklerin ve biyolojik aktif maddelerin sentezlenmesinde, yaygın olarak kullanılmaktadır. Katalizörlerin aktifliği ise metalin cinsine ve bağlı olan ligandın elektronik yapısına göre farklılık göstermektedir. Bundan dolayı çok düşük oranda katalizör ile yüksek verimde spesifik ürünlerin sentezi için geçiş metal kompleksleri ve bağlı olan ligandlar üzerine çalışmalar sürekli artmaktadır. Bu alanda yaygın olarak kullanılan ve etkili oldukları bilinen ligandların bazıları fosfor ve azot içerenler olup, elektronik yapısı bakımından etkin olabileceği düşünülerek farklı türleri araştırmacılar tarafından tasarlanmakta ve çalışılmaktadır [1-8].

### 1.1. Kiral İminofosfin Ligandları

Enantiyomerik saf bileşiklerin sentezi sentetik kimya açısından oldukça önemli ve ilgi çekicidir [9, 10]. 1996 yılında elde edilen 1200 çeşit ilacın üçte ikisi kiral olup %51'i tek enantiyomerdir. Tek enantiyomer ilaçların 1996 yılında, yıllık bütçesi 73 milyar; 1998 yılında 96 milyar dolar ve 2000 yılında 123 milyar doları bulmuştur [11, 12]. Bundan dolayı enantiyomerik saf bileşiklerin sentezi hem endüstriyel hem de akademik araştırmalarda giderek artan bir hızla çalışılmaktadır [13].

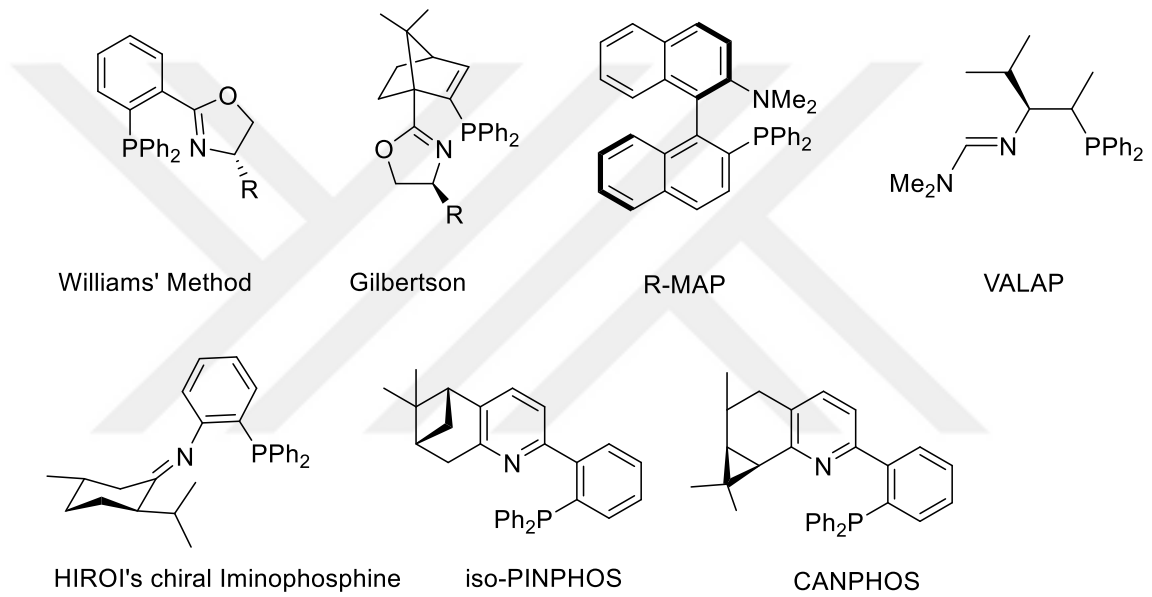
Tek enantiyomer bileşikler sentezlemek için üç yöntem bulunmaktadır:

- ❖ Kiral bileşiklerden başlayarak sentezlemek
- ❖ Rasemik bileşiklerin rezolusyonu
- ❖ Asimetrik sentez (kiral bileşiklerin varlığında, örneğin enzimler, metalsiz ya da metal içeren katalizörler [14-18]).

Asimetrik katalizör kullanımı kiral bileşiklerin ve enzim gibi bileşiklerin kullanımından daha avantajlıdır. Bunun nedeni ise çok az katalizör ile yüksek miktarda enantiyomerik bileşik sentezlenebilir ki bu da ekonomik olması açısından oldukça önemlidir.

Kiral fosfin yapısında olan geçiş metal katalizörler, ilgili araştırma alanlarında sürekli artan bir hızla çalışılmaktadır. Fosfin ligandlarının yapısı, türevlendirilmesi, stereoseçiciliği, hızı ve ürüne dönüşümü yüksek olması bunun en önemli sebeplerdendir.

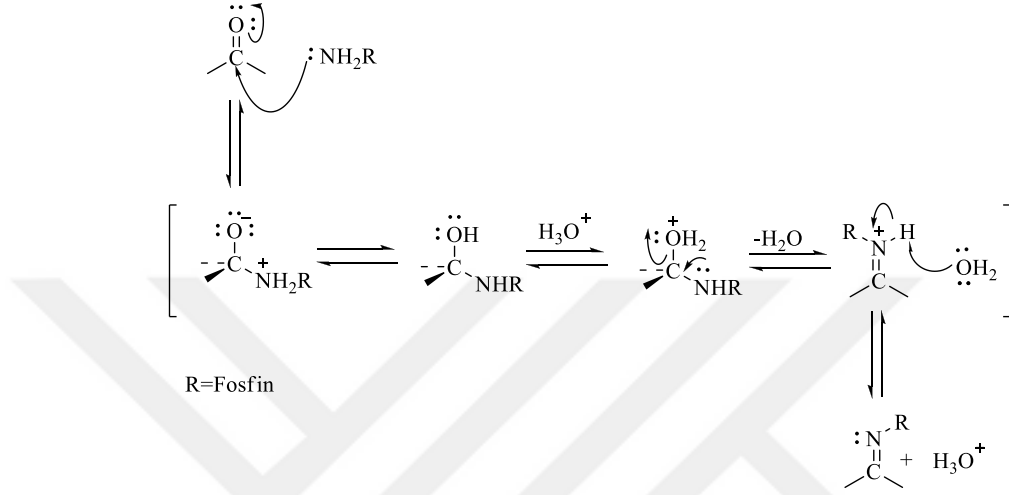
Asimetrik merkeze sahip fosfin bileşiği metal atomuna koordine olarak kiral çevreye sahip katalizör elde edilmektedir. Bu da aktif olan metal atomu ile daha yüksek oranda dönüşüm ve enantiyomerik saf bileşik elde edilmesine imkân sağlamaktadır [12]. Şekil 1.1’de endüstriyel kullanımı olan bazı kiral ligandlara örnek verilmiştir.



Şekil 1.1. Bazı kiral minofosfin ligandlara örnekler [19-27]

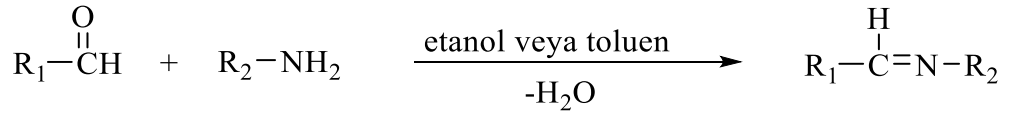
Endüstriyel olarak yaygın organik bileşiklerin sentezinde kullanılan metal içerikli katalizörler genellikle maliyeti yüksek olarak sentezlenmektedir. Bu nedenle düşük miktarlarda katalizör kullanarak, hedeflenen ürünlerin yüksek miktarlarda sentezlenmesi en fazla istenen özelliklerden biridir. Bu özelliğinden dolayı fosfin içeren ligandların farklı türevlerinin çalışmaları günden güne artmaktadır. Bunlara örnek olarak PN, PNO, NPN, PO yapısındaki ligandlar verilebilir [28-31]. PN ligandlarının sentezinin hem kolay hem de ucuz olması araştırmacıların ilgisini sürekli arttırmaktadır. İlk PN yapısındaki ligandlar (iminofosfin) 1978 yılında *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile alkilaminlerin kondenzasyonu sonucu sentezlenen

bileşikleridir. İminofosfinler değişik yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Yöntemlerden birisi, aldehit ve uygun primer aminin  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (1/3) ortamındaki reaksiyonu sonucu elde edilmesidir [32]. Bazı iminofosfin ligandlarının sentezinde ise ortam asitlendirilerek düşük olan reaksiyon verimi artırılabilir (Şekil 1.2) [33].



Şekil 1.2. İminlerin (CH=N) sentez mekanizması

Bir diğer yöntem ise etil veya metil alkolde çözülmüş primer amin ve aldehitin oda koşullarında reaksiyonu sonucu elde edilmesidir (Şekil 1.3). Çözücü olarak toluenin kullanıldığı reaksiyonlar da literatürde oldukça fazladır. Reaksiyon devam ederken açığa çıkan su reaksiyonu sol tarafa yönlendirir bu yüzden kurutulmuş toluen kullanılmaktadır [34].



Şekil 1.3. Birincil amin ile aldehitin oda koşullarındaki reaksiyonu

İstenilen ürünün sentezlenebilmesi için amaçlanan reaksiyona, uygun metal kompleksleri olup düşük oranda reaksiyona eklenen katalizörlerdir. Katalizör kullanarak prokiral alkol eldesi, ilaçların eldesi ve endüstriyel önemi olan bileşiklerin sentezinde öncül olarak kullanılmaktadır. Metal içerikli katalizör kullanarak alkol üretimi transfer hidrojenasyon ile gerçekleştirilmektedir ve akademik, endüstriyel



alanlarda çalışılmaktadır. Transfer hidrojenasyon; ketonların biyolojik aktif moleküllerin, doğal ve sentetik ürünlerin, farmasötik önemi olan ilaçların ve birçok uygulama alanı bulunan enantiyomerik zenginliği yüksek sekonder alkollerin, elde edilmesi için anahtar bir basamaktır.

## 1.2. Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi

Hidrojenasyon organik sentez alanında kullanılan en temel reaksiyonlardan biridir. Hidrojenasyon uygulamaları saf kimyasal madde sentezinden ilaç sentezine kadar uzanır [35-37]. Hidrojenasyon için iki yöntem yaygın olarak kullanılır. Basınç altında hidrojen gazı ile direk hidrojenasyon yöntemi ve yüksek basınç gerektirmeyen izopropilalkol veya formik asit gibi bir hidrojen kaynağı kullanarak gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon (TH) yöntemleridir. TH reaksiyonu basınç altında hidrojen kullanmadan isopropilalkol veya formik asit gibi bir hidrojen kaynağından bir molekül hidrojen katılması olarak adlandırılır, yüksek basınç kullanılmadığı için uygun ve etkili bir yöntemdir. Transfer hidrojenasyon ilgi çekici alternatif metottur ve son zamanlarda araştırmaların merkezi haline gelmiştir. Bunun nedenleri şunlardır;

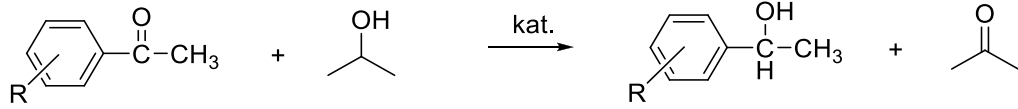
- (I) TH metodu nihayetinde yüksek basınç ve deney aşamaları gerektirmez,
- (II) Hidrojen vericileri olarak, kolay ulaşılabilir, ucuz ve basit yollarla elde edilebilir ve çevresel zararlar içermeyen organik yapılardır,
- (III) Oluşan yan ürünler esas ürünlere dönüştürülebilir,
- (IV) Kullanılan katalizörler, genellikle kolay temin edilebilir ve hassas değildirler [38-48].

## 1.3. Tarihçe, Temel Kavramlar ve Transfer Hidrojenasyonda Yeni Çalışmalar

Transfer hidrojenasyon uygulamaları yüzyıl öncesine kadar dayanır. 1903'de Knoevenagel [49] ilk olarak paladyum siyahının, dimetiltereftalattandimetil-1-4-hidrotereftalat reaksiyonunun sonlanmasına ve *cis*-hekzahidrotereftalat içindeki hidrojen transferinin aynı verici ve alıcı birimler arasında gerçekleştiğini göstermiştir [50]. Daha sonra Braude ve Linstead [51] hidrojen transfer reaksiyonlarını üç çeşit olarak sınıflandırmışlardır. (I) bir molekül içinde meydana gelen hidrojen göçü, (II)

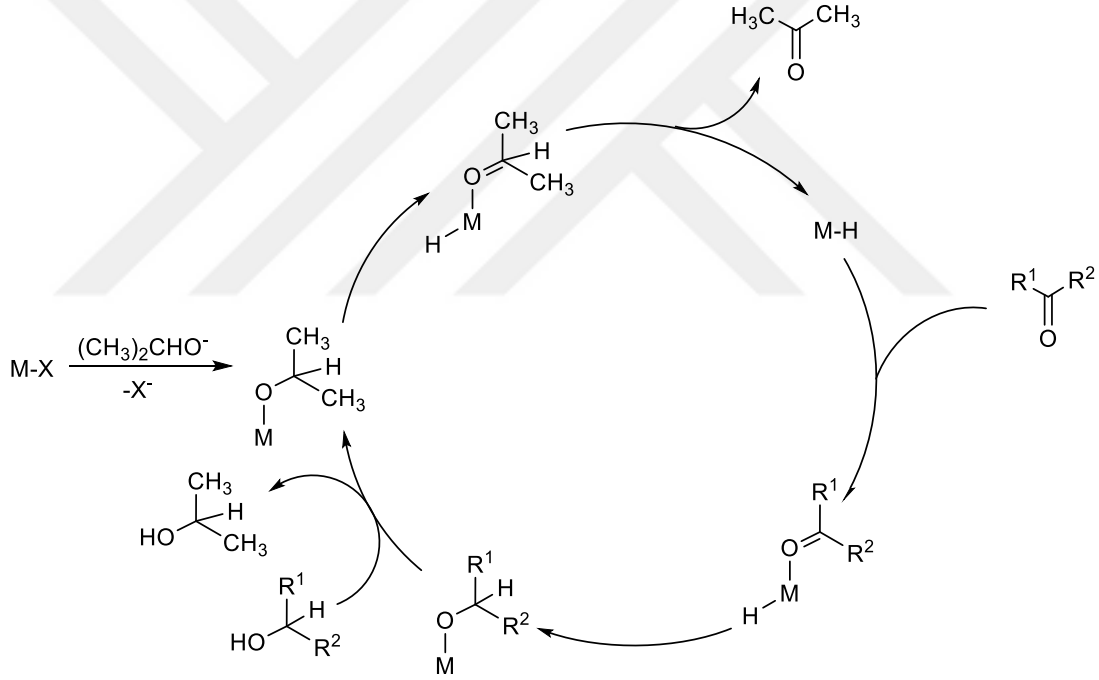
aynı alıcı ve verici birimler arasında hidrojen transferinin orantısız sonlanması, (III) alıcı ve verici birimler dışında meydana gelen TH. Bunlar arasında, daha basit olan ve transfer hidrojenasyon (TH) olarak adlandırılan uygulama şu ana kadar en önemli ve en çok kullanılan alandır.

TH'nın dönüm noktası ise üçüncü sıra geçiş metallerinin katalizör olarak yüksek aktivite gösteren metaller olduğunun anlaşılmasıdır. Henbest, Mitchell ve çalışma arkadaşları tarafından 1960'ta rapor edilen bir çalışma, bir İridyum hibrit katalizörünün, sikloheksanonları ve  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış ketonları, izopropanol ile alkollere kadar hidrojenlediğini (indirgediğini) yani katalizlediğini göstermiştir [52-54]. 1970'te Sason ve Blum ayrıca geçiş metalleri ile katalizlenen TH'nın gelişmesinde yeni ufuklar açan katkılar sağlamışlardır [30-32].  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  metal kompleksinin, asetofenonun izopropanol ile yüksek sıcaklıkta iki fazlı TH indirgenmesinde aktif olduğunu göstermişlerdir [55-57]. İki yıl sonra, Chowdhury ve Bachvall  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  ile desteklenmiş reaksiyonun katalitik miktarda NaOH eklemesiyle reaksiyonu %100'ün üstünde hızlandırıldığını tespit etmişlerdir [58]. 1980'lerin başlarında Ru ile katalizlenmiş TH'nın ilk raporu ortaya konmuştur [40, 59, 60]. Bu çalışmaları takiben, asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH), TH'nın başlıca dalı olarak önemli bir ilgi alanı haline gelmiştir. Asimetrik transfer hidrojenasyon, güzel koku ve ilaç endüstrisinde önemli bir işlemdir [61, 62], Kagan tarafından yapılan ve yeni ufuklar açan çalışma ile ATH doruk noktasına ulaşmıştır, Noyori ve Knowles bu alandaki katkılarından dolayı 2001 yılında nobel ödülüne layık görülmüştür [63-66]. Geçiş metalleri ile elde edilen katalizörler, ATH' ile kiral bileşikler üretmede ve çeşitli doymamış bileşiklerin asimetrik indirgenmesinde etkili yöntemler arasında olduğu çalışmalar literatüre kazandırılmıştır [43-45,67-70]. ATH uygulamalarının artmasına neden olan bu durumlar, katalizörler tarafından (geçiş metal katalizörleri) sağlanan mükemmel stereoseçicilikten, çeşitli hidrojen kaynaklarının mevcudiyetinden, kullanım kolaylığından, kolay ulaşılabilir ve az duyarlı katalizörlerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.4. Farklı asetofenonlar ile transfer hidrojenasyon tepkimesi

Transfer hidrojenasyon için kabul edilen mekanizma 2001 yılında Noyori tarafından önerilmiştir ve geçerliliğini halen sürdürmektedir. Mekanizmada X anyonik olan halojen ligandır. İnorganik veya organik baz isopropil alkolün bir protonunu kopararak oksit iyonunu oluşturur ve metale koordine olur.  $\beta$ -eliminasyon ile indirgeyici tür olan bir metalhidrürü ve aseton oluşur. Organik yardımcı maddenin metale bağlanmasıyla indirgenme meydana gelir.



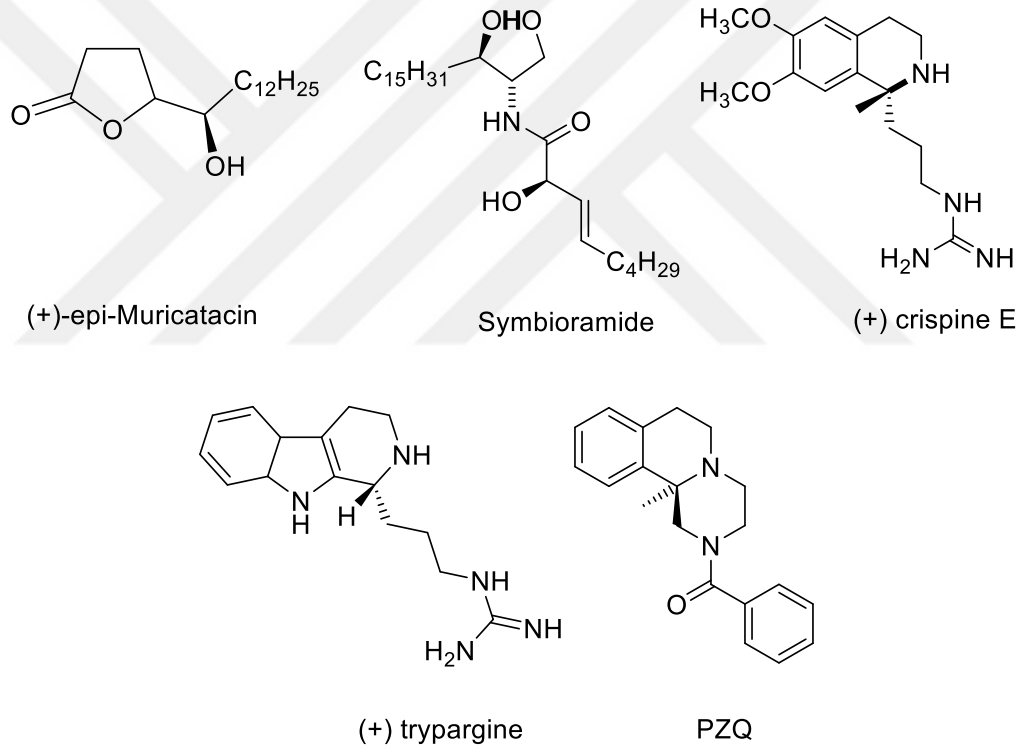
Şekil 1.5. Transfer Hidrojenasyon Mekanizması

Karbonilin hidrojenasyonu ve oksijenin hidroksil oluşturması ile kiral bileşikler elde edilebilmektedir. Literatür incelendiğinde bu konuda öncü çalışma, Noyori ve ark. 1996 yılında kiral PNNP yapısında Ru(II) kompleksini sentezleyerek asetofenon türevlerinin asimetric transfer hidrojenasyonunda katalitik aktivitelerini test etmişleri

TH çalışmalarını hızlandırmıştır. Hidrojen kaynağı olarak ise çevresel, zararsız ve ucuz olan 2-propanol kullanmışlardır [71].

#### 1.4. ATH ile elde edilen doğal bileşikler

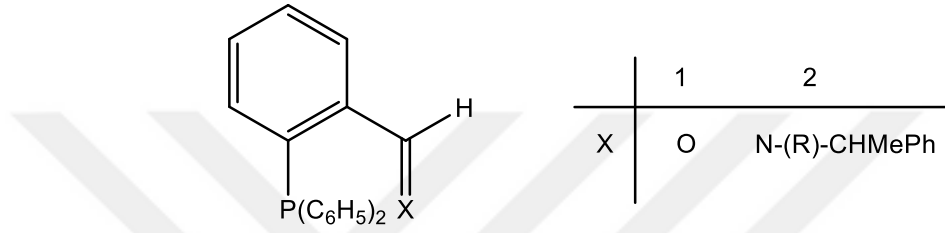
Endüstriyel olarak kullanılan transfer hidrojenasyon reaksiyonları doğal organik bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Oldukça yüksek maliyetle sentezlenen veya ekstraksiyon yöntemi ile az miktarlarda elde edilen bu bileşikler Ru(II) katalizörleri varlığında kısa sürede ve düşük maliyetle sentezlenebilmektedir. Bu bileşikler, ilaç etken maddelerinin hammaddeleri, organik çıkış maddeleri ve hedef ürünleri (aminoasit, aminler, alkoller v.b) gibi bileşikleri oluşturabilmektedir (Şekil 1.6) [72].



Şekil 1.6. ATH ile elde edilen doğal organik bileşikler

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

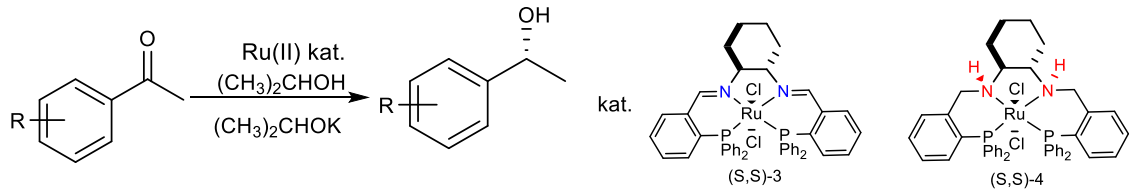
Tez kapsamında sentezlenen kiral iminofosfin bileşiklerinden **1** literatürde daha önce sentezlenmiş olup **2** ve **3** ligandları da aynı literatüre göre sentezlenmiştir. Tezde takip edilen literatürden farklı olarak **1** ligandının sentezi Brumer ve Rahman tarafından da sentezlenmiştir. Bu yöntemle göre kiral amin, *o*-difenilfosfinobenzaldehit ile benzen çözücüsünde 12 saat boyunca oda koşullarında karıştırılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Kiral İminofosfin yapısı

Elde ettikleri 2 nolu bileşiğin NMR'ı incelendiğinde CH=N'e ait protonu 8.9 ppm'de dublet ( $J=4.7$ ) tespit etmişlerdir.  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)$ 'ü ise 4.39 ppm'de multiyet olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca  $\underline{\text{CH}}(\underline{\text{CH}}_3)$ 'ü ise 1.39 ppm'de dublet olarak elde etmişlerdir. Elde ettikleri kiral iminofosfini Rh bileşiği kullanarak hidrojenasyonda in situ olarak test etmişlerdir [73].

Yumuşak fosfor ve sert azot donör atomlarını birlikte içeren ligandların trans etkisinden dolayı yüksek aktivite göstermeleri araştırmacıların bu konuya ilgisini daha da artırmıştır. Gao vd. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi kiral iminofosfin-Ru(II) kompleksini sentezleyerek asetofenon türevlerinin (metil, metoksi asetofenon) ATH reaksiyonunda katalitik aktivitesini incelemişlerdir. Hidrojen kaynağını çevresel olarak zararsız ve ucuz olan 2-propanolden sağlamışlardır.



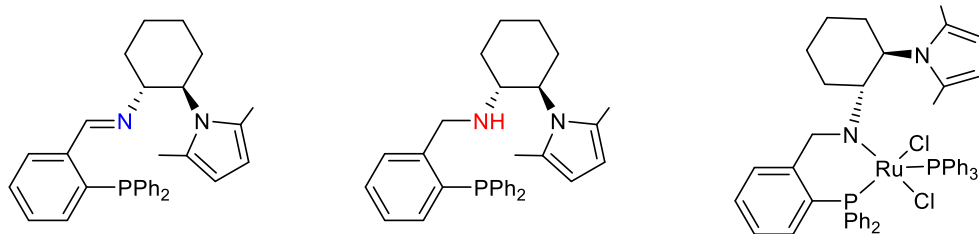
Şekil 2.2. İmin ve amino fosfin-Ru(II) Kompleksleri

Çizelge 2.1. P<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ru VE P<sub>2</sub>(NH)<sub>2</sub>-Ru(II) kompleksleri ile ketonların ATH reaksiyonu

Keton	Kat.	Reak. koş.		Alkoller ürünleri		
		°C	Zaman (s)	Ürün (%)	% ee	Konfig.
5a	(S,S)-3	23	48	3	18	R
5a	(S,S)-3	82	4	7	5	R
5a	(S,S)-4	23	25	91	97	S
5a	(S,S)-4	45	7	93	97	R
<i>o</i> -5b	(S,S)-4	45	5	15	91	R
<i>m</i> -5b	(S,S)-4	45	6	99	95	R
<i>p</i> -5b	(S,S)-4	45	5	95	94	R
<i>p</i> -5c	(S,S)-4	45	6	99	89	R
<i>p</i> -5d	(S,S)-4	45	6	97	80	R
<i>m</i> -5e	(S,S)-4	45	6	74	95	R
<i>p</i> -5e	(S,S)-4	45	6	67	58	R
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(S,S)-4	45	7	78	96	R

Bu çalışmada; reaktif/katalizör oranını 200/1 olarak almışlar (S,S)-3 katalizörünün iyi aktivite göstermediğini ancak imin indirgedikten sonra elde edilen (S,S)-4 katalizörünün yüksek verimle ve enantiyomerik saflıkta ürün verdiğini rapor etmişlerdir (Çizelge 2.1) [31].

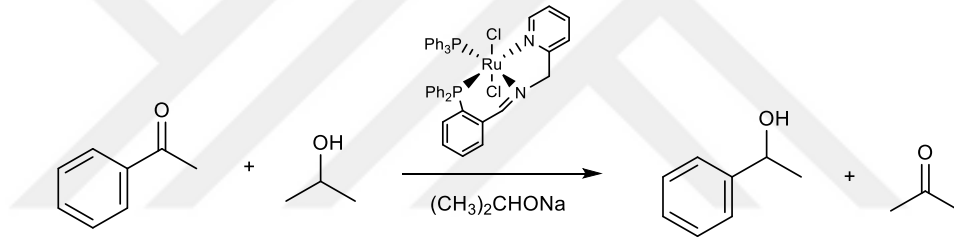
Bir başka çalışmada; Zeng vd. iki dişli P ve N donorları içeren imino ve indirgedikleri amino yapısında kiral fosfin ligandları ve bu ligandların Ru(II) komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kiral iminofosfin-Ru(II) ile asetofenonun indirgenmesi

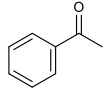
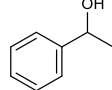
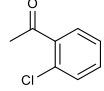
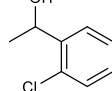
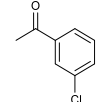
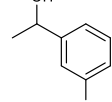
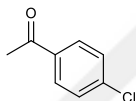
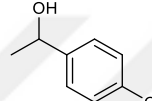
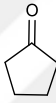
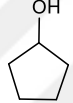
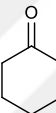
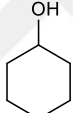
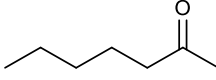
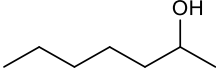
Sentezlenen kiral Ru(II) komplekslerinin aktivitelerini farklı ketonları (propiyopen ve asetofenon) reaktif olarak kullandıkları hidrojenasyon reaksiyonunda test etmiş ve yüksek dönüşüm (%97) elde etmeyi başarmışlardır. Ancak en fazla %60 enantiyoseçicilik elde ettiklerini bildirmişlerdir (reaksiyon koşulları, reaktif/kat:KOH=100:1:10; 40 °C, <sup>1</sup>PrOH, 4 saat) [74].

Zotto ve ark. 2007 yılında Şekil 2.4’de gösterildiği gibi *o*-(difenilfosfino)benzaldehit kullanarak piridin içeren iminofosfin ve aminofosfin ligandları sentezlemiş ve daha sonra bu ligandları Ru(Cl<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile tepkimeye sokarak kiral [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)PNN’] komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR, IR ve X-Ray ile yapılarını aydınlattıktan sonra bu kompleksleri transfer hidrojenasyonda katalitik olarak test etmişlerdir. Reaktif/katalizör oranının 1000 olduğu durumda oldukça yüksek verim elde etmişlerdir (Çizelge 2.2) [75].



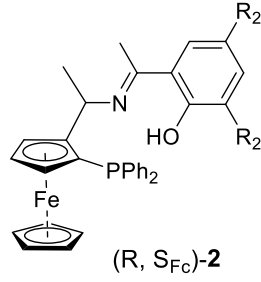
Şekil 2.4. Kiral iminofosfin Ru kompleksi ile asetofenonun hidrojenasyonu

Çizelge 2.2. Ketonların iminofosfin-Ru kompleksi ile TH reaksiyonu

S.No	Reaktif	Ürün	Verim	TOF (s <sup>-1</sup> )
1			98	185000
2			97	70000
3			99	250000
4			99	240000
5			98	33000
6			99	54000
7			93	18000

Zheng vd. (2003) yaptıkları bir çalışmada substitue salisil aldehit ve (*R*)-1-[(*S*)-2-(difenilfosfino)-ferrosenil] etilamin[(*R,SFc*)-PPFNH<sub>2</sub>]' den türemiş yeni kiral PNO donör atomları içeren Schiff bazları hazırlamışlardır (Şekil 2.5). Sentezledikleri bu bileşikleri basit ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalitik olarak etkinliğini incelemişlerdir (Çizelge 2.2).





- 2a:** R<sub>1</sub>=H; R<sub>2</sub>=H;  
**2b:** R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=H;  
**2c:** R<sub>1</sub>=F; R<sub>2</sub>=H;  
**2d:** R<sub>1</sub>=Cl; R<sub>2</sub>=H;  
**2e:** R<sub>1</sub>=Br; R<sub>2</sub>=H;  
**2f:** R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>=NO<sub>2</sub>;  
**2g:** R<sub>1</sub>=Cl; R<sub>2</sub>=Cl;  
**2h:** R<sub>1</sub>=Br; R<sub>2</sub>=Br;  
**2i:** R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>=Bu-t;  
**2j:** R<sub>1</sub>=Bu-t; R<sub>2</sub>=NO<sub>2</sub>;

Şekil 2.5. Ferrosen içeren PNO yapısında iminofosfin bileşikleri

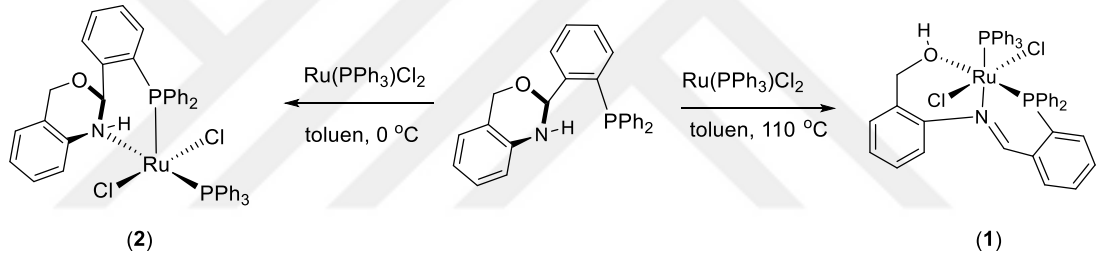
Ligandların Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ile karıştırılmasıyla elde edilen katalizörlerin, metil aril ketonların hidrojen verici olarak 2-propanol ile asimetrik transfer hidrojenasyonunda etkili katalizörler olduklarını bulmuşlardır. Bunun yanı sıra hazırladıkları bu ligandlar arasında elektron çekici 3,5 dinitro substitue 2f ligandını kullandıklarında bu dönüşümün % 94 ile % 99 arasında arttığını belirlemişlerdir (Çizelge 2.3) [76].

Çizelge 2.3. Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/ 2f ile ATH reaksiyonu

S.No	Ar	Zaman (s)	% dön.	e.e (%)
1	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	1	98	83 (R)
2	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	95	54 (R)
3	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.5	98	90 (R)
4	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.5	99	91 (R)
5	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.5	99	89 (R)
6	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.5	100	90 (R)
7	1-Naphtyl	1.5	99	94 (R)
8	1-Naphtyl	1.5	98	87 (R)

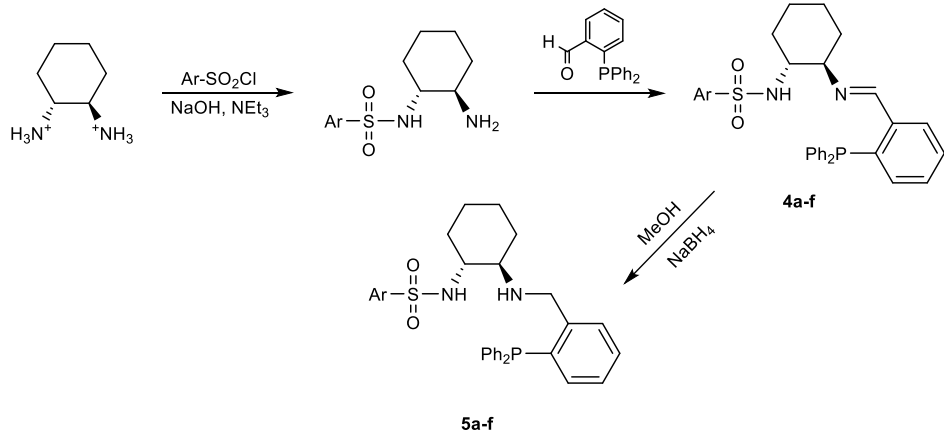
Brenna vd. (2012) yayınladıkları makalede, kapalı iki dişli (L<sup>PN</sup>) ve açık üç dişli (L<sup>PNO</sup>) ligandlarının formları arasında sıcaklığa bağımlı denge gösteren bir fosfino-oksazin temelli ligand (L;2-(2-(difenil fosfino) fenil)-2,4-dihidro-1H-benzo[d][1,3] oksazin) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu ligandın Ru(II) merkezlerine karşı koordinasyon davranışlarını incelemişlerdir (Şekil 2.6). Farklı deneysel koşullar

altında, iki dişli ya da üç dişli koordinasyon formunda olan ve yapısında bu ligandı bulduran iki farklı türü  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  bileşiği ile tepkimeye sokarak ayırmışlardır (izole edilmiştir.) Bu türleri NMR, X- ray tekniklerini kullanarak karakterize ederek kimyasal formüllerini sırasıyla  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{PNO}})\text{Cl}_2]$ (1),  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{L}^{\text{PN}})\text{Cl}_2]$  (2) olarak belirlemişlerdir. Özellikle, bileşik 2'yi diklormetan içinde çözülmüş etil diazoasetatin aşırısı ile tepkimeye sokarak, kararlı  $\eta^3$ - dietil maleat kompleksi  $[\text{Ru}(\text{LPN})(\text{cis-EtO}(\text{O})\text{CCH} = \text{CHC}(\text{O})\text{OEt})\text{Cl}_2]$  (3) elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu bileşiğin de kristal yapısını belirlemişlerdir. Bunların yanı sıra, (1) bileşiğinin 4-pikolin (4-Me-py) bileşiği ile gerçekleştirilen substitüsyon reaksiyonları sonucunda iki yeni kompleksin oluştuğunu belirlemişlerdir [nötral kompleks ;  $[\text{Ru}(4\text{-Me-py})(\text{L}^{\text{PNO}})\text{Cl}_2]$  (5) ve tuz;  $[\text{Ru}(4\text{-Me-py})_2(\text{L}^{\text{PNO}})\text{Cl}](\text{Cl})$  (6)]. Bunlardan ikincisinin (6) stirenin EDA ile moleküller arası siklopropanasyonunu yüksek bir verimle ve *cis* diasterio seçiciliğini artırarak katalizlediğini belirlemişlerdir [77].



Şekil 2.6. Amino ve iminofosfin-Ru(II) kompleksleri

Lopez ve ark. 2004 yılında 1,2-diaminosikloheksanı  $\text{ArSO}_2\text{Cl}$  ile tepkimeye sokarak elde ettikleri sülfonamidi daha sonra *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile tepkimeye sokmuş ve kiral iminofosfin elde etmişlerdir. Elde edilen iminofosfini  $\text{NaBH}_4$  ile indirgeyerek aminofosfinlere dönüştürmüşlerdir. R= 1,3,5-trimetilbenzene (4c), 1,3,5-triisopropilbenzene (4e), naftil (4f), fenil (5a), 4-metilfenil (5b), 1,3,5-trimetilbenzene (5c), naftil (5f) ve ((1-sikloheksiletıl)-1-(2-(difenilfosfino)fenil) metanimin (7a), 1-(2-(difenilfosfino) fenil)fenil)-N-(1-feniletıl)metanimin (7b), (2-(difenilfosfino)benzil)-1-feniletan-1-amin (8b) ligandları ile asimetric transfer hidrojenasyonda  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  kompleksi ile in situ olarak incelemişlerdir [78].



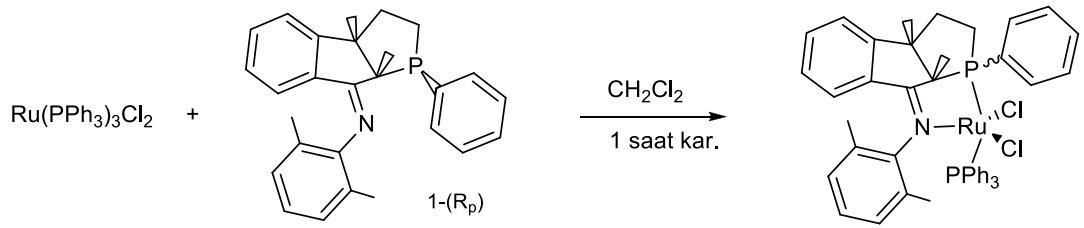
Şekil 2.7. Sülfonamid içeren iminofosfin ve aminofosfin ligandı

Çizelge 2.4. Asetofenonun PN-Ru(II) ile ATH reaksiyonu

S.No	Ligand	e.e (%)	Konfigurasyon
1	4c (R,R)	73	(R)
2	4e (R,R)	84	(R)
3	4f (R,R)	99	(R)
4	5a (R,R)	14	(R)
5	5b (R,R)	54	(R)
6	5c (R,R)	77	(R)
7	5f (R,R)	99	(R)
8	7a (R)	48	(R)
9	7b (R)	26	(R)
10	8b (R)	21	(R)

80 °C'de 2:1 L:Ru oranında, KOH varlığında test ettikleri reaksiyonda ortalama olarak % 15-50 yüzde dönüşüm gözlemlenmiş ve GC sonuçlarına göre en yüksek ee değerini **4f** ve **5f** ligandları ile elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Benzen halkasına bağlı grupların kalabalık olması durumunda rutenyum çevresinin sterik engelli olduğunu bunun da enantiyoaşırılıkların (ee) yüksek olmasının neden olduğu şeklinde açıklamışlardır (Çizelge 2.4, sıra 1-7).

Christ vd. 2006 yılında yaptıkları çalışmada  $\beta$ -iminofosfin ligandının asimetric fosfor ve imin azotu üzerinden rutenyum merkezine koordinasyonu ile kiral Ru(II) kompleksini sentezleyerek ketonların ikincil alkollere indirgenmesini araştırmışlardır (Şekil 2.8).



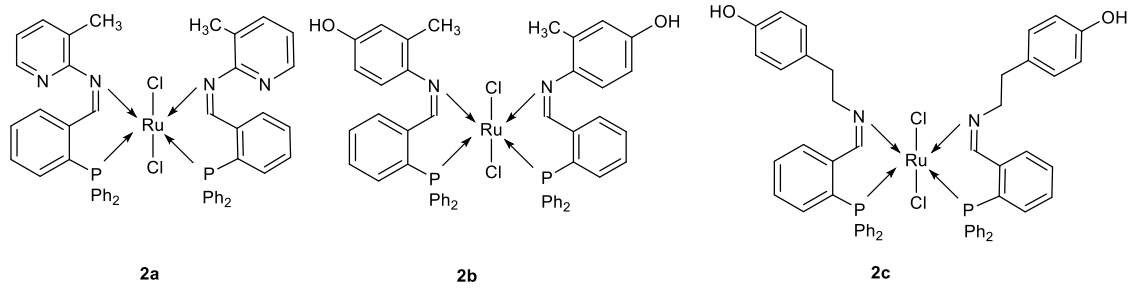
Şekil 2.8.  $\beta$ -iminofosfin ligandı ile Ru(II) kompleksinin sentezi

<sup>i</sup>PrOH çözücü sisteminde ve farklı basınçlarda gerçekleştirdikleri katalitik reaksiyonlarda yüksek dönüşüm ancak düşük seçicilik elde edildiğini, enantiyoseçiciliği artırmak amacıyla ise ortama monoamin bileşiği eklendiğini ve seçiciliğin arttığını tespit etmişlerdir (Çizelge 2.5) [79].

Çizelge 2.5. Kiral imofosfin Ru kompleksi ile asetofenonun hidrojenasyonu

S.No	katalizör	KOH	H <sub>2</sub> (bar)	dön. (%) ürün	ee (%)
1	[Ru(cod)Cl <sub>2</sub> + 3 ekv. 1-(Rp)]	0	20	18	2(S)
2	“	2	20	29 (25)	10(S)
3	“	4	20	72	17(S)
4	[Ru(PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> + 3 ekv. 1-(Rp)]	4	20	50	4(R)
5	[1-(Rp)] [Ru(PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]	4	20	89 (76)	17(R)
6	[1-(Rp)] [Ru(PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]	4	50	100	15(R)

Keleş vd. tarafından 2014 yılında yapılan çalışmada *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile iminofosfinler sentezlemiş ve bu iminofosfinlerin Ru(II) (RuCl<sub>2</sub>(*o*-PPh<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NR (R= 3-pikolin, 3-metilfenol ve etilfenol)) (**2a-2c**) Ru(II) komplekslerini elde ederek NMR, FT-IR ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir (Şekil 3.14). Fosfor ve imin azotu üzerinden koordine olduğunu NMR ve IR ile belirttikleri Ru(II) komplekslerinin etkinliklerini, stiren türevlerinin hidrojenasyonunda ve asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda incelemiş, verimin ve dönüşümlerinin yüksek olduğunu rapor etmişlerdir (Çizelge 2.6) [80].



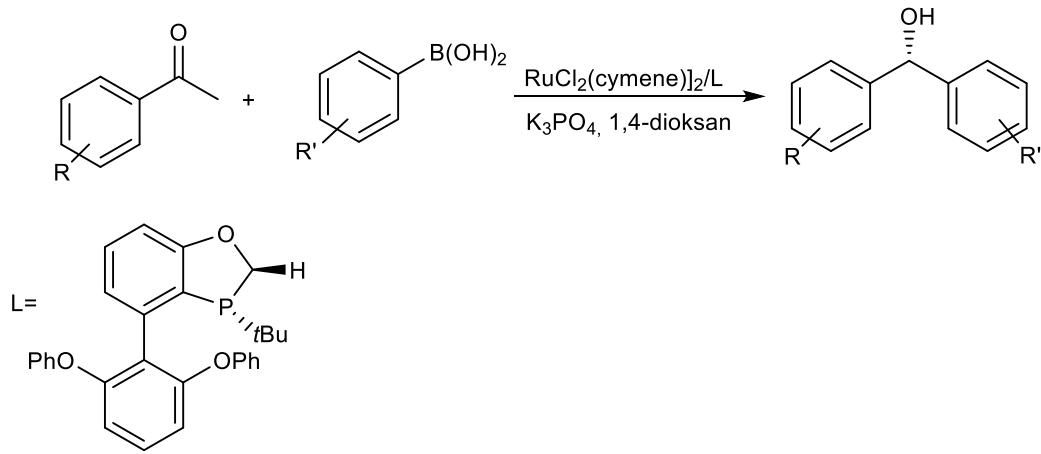
Şekil 2.9. İminofosfin-Ru(II) komplekslerinin yapısı

Çizelge 2.6. Metoksiasetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyonu

S.No	kat.	Aril bromür	Dön. (%) <sup>b</sup>	
			80 °C (TON) <sup>c</sup>	140 °C (TON) <sup>c</sup>
1	<b>2a</b>	<i>o</i> -metoksiasetofenon	99 (9900)	15 (1500)
2	<b>2b</b>	”	14 (1400)	34 (3400)
3	<b>2c</b>	”	49 (4900)	22 (2200)
4	<b>2a</b>	<i>m</i> - metoksiasetofenon	55 (5500)	89 (8900)
5	<b>2b</b>	”	82 (8200)	86 (8600)
6	<b>2c</b>	”	81(8100)	70 (7000)
7	<b>2a</b>	<i>p</i> - metoksiasetofenon	10 (1000)	56 (5600)
8	<b>2b</b>	”	21 (2100)	42 (4200)
9	<b>2c</b>	”	21 (2100)	61 (6100)

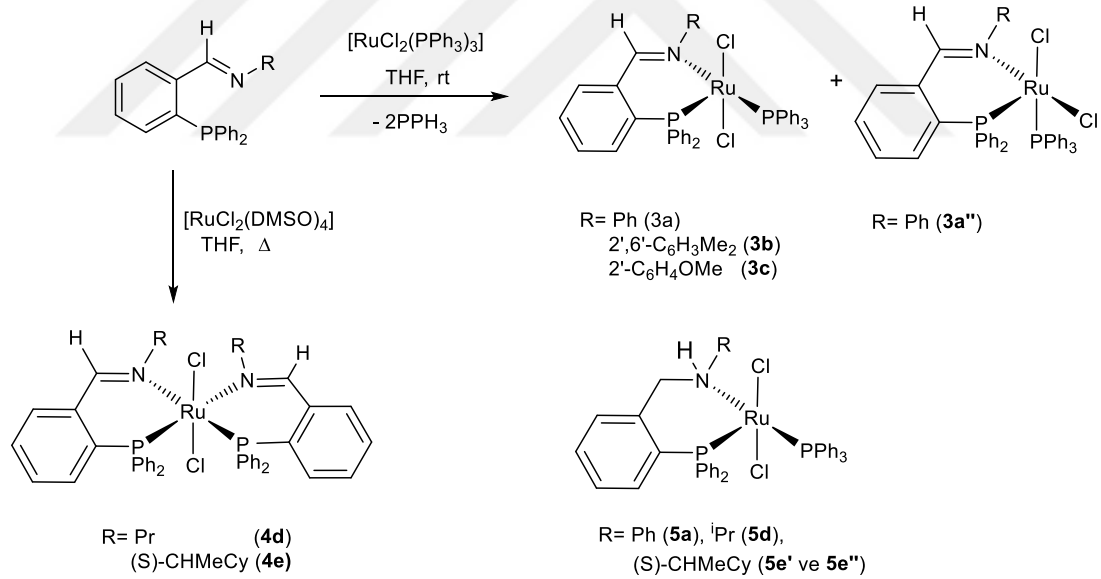
<sup>a</sup>Reak.koş.:olefin (0,1 mmol), kat. (0.001 mmol), IPA (3 mL), KO<sup>t</sup>Bu (0,0625 mmol), 80 °C, 24 h.

Kiral yapıda ve ilaç etkin maddeleri olan (R)-orfenadrin, (S)-neobenodin, (S)-karbinoksamin ve bepotastine bileşiklerinin bir önceki basamağı olan ikincil alkollerin sentezi iki şekilde olabilmektedir. Birisi asimetrik transfer hidrojenasyon diğeri ise Li vd. 2013 yaptıkları çalışmada olduğu gibi aldehit ile fenilboronik asitlerin tepkimesidir (Şekil 2.10). Yaptıkları bu çalışmada aldehitler ve fenilboronik asitleri Ru(Cl<sub>2</sub>(cymene))<sub>2</sub>/fosfin varlığında tepkimeye sokarak kiral biaril bileşiklerini sentezlemişlerdir. %1 olarak aldıkları rutenyum ve ligand miktarları ile R= 2-naftil ve R'= 4-Cl-Ph olduğu durumda en yüksek verimi (%97), R= 2-naftil ve R'= Ph olduğu durumda en yüksek enantiyoseçiciliği elde etmişlerdir (%92) (Li vd. 2013) [81].



Şekil 2.10. Kiral biaryl bileşiklerini katalizör varlığında sentezi

Crochet ve ark. aminofosfin ve iminofosfin ligandları ile 5 ve 6 dişli Ru(II) kompleksi sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 2.11). Elde ettikleri Ru(II) kompleksleri ile NaOH ve isopropil alkol varlığında asetofenonun indirgenmesini TH ile test etmişlerdir.



Şekil 2.11. Aminofosfin ve İminofosfin ligandlarının Ru(II) kompleksleri

**4e** kompleksi ile yürüttükleri katalitik tepkimede %97 dönüşüm ve %44 ee elde etmişlerdir. Reaksiyon süresini uzattıklarında ise ee'nin %2'ye düştüğünü rapor etmişlerdir. R= (S)-CHMeCy olan [RuCl<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>] (**5e**) kompleksini de sentezleyerek aynı katalitik tepkimede test etmişlerdir. Reaksiyon sonucunda dönüşümün yüksek

olduğunu ancak ürünün rasemik olduğunu ifade etmişlerdir (Çizelge 2.7, Sıra 10) [82].

Çizelge 2.7. Asetofenonu transfer hidrojenasyonu

S.No	katalizör	Ürün (%)	ee %
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(2-Ph <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NR)]			
1	R= <sup>t</sup> Bu	97	-
2	R=Ph, <b>3a</b>	98	-
3	R=2',6'-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> , <b>3b</b>	98	-
4	R=2'-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe, <b>3c</b>	98	-
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(2-Ph <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NR) <sub>2</sub> ]			
5	R= <sup>i</sup> Pr, ( <b>4d</b> )	97	-
6	R=(S)-CHMeCy, <b>4e</b>	97	44 (R)
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(2-Ph <sub>2</sub> PC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> NHR)]			
7	R= <sup>t</sup> Bu	97	-
8	R=Ph, <b>5a</b>	96	-
9	R= <sup>i</sup> Pr, ( <b>5d</b> )	96	-
10	R=(S)-CHMeCy, <b>5e</b>	98	0
11	[RuCl <sub>2</sub> PPh <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	91	-

### 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

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada sentez ve katalitik reaksiyonlar için kullanılan kimyasal maddeler:

- Azot (N<sub>2</sub>) ve Argon (Ar) Gazı: % 99.99 saflıkta olup Linde firmasından temin edilmiştir.
- Çözücüler: Diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), tetrahidrofur (THF), metanol (CH<sub>3</sub>OH), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), toluen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), hekzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), etil asetat (EtOAc), kloroform (CHCl<sub>3</sub>), dietiler (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), dimetilsülfoksit (dmsö) ve aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), ligandlar ve metal komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmış olup analitik saflıkta Merck ve TEKKİM firmasından temin edilmiştir.
- Ph<sub>2</sub>PH (difenilfosfin): % 95 saflıkta olup *o*-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi için ABCR firmasından temin edilmiştir.
- *o*-bromobenzaldehit: % 98 saflıkta olup *o*-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi için Sigma firmasından temin edilmiştir.
- (S)- $\alpha$ -metilbenzilamin, (S)- $\alpha$ ,4-dimetilbenzilamin ve (R)- $\alpha$ -methyl-4-nitrobenzilamin hidroklorik asit tuzu: PN ligandlarının (**1**, **2** ve **3**) sentezi için Sigma firmasından temin edilmiştir.
- RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O: Ru/DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> sentezi için ABCR firmasından temin edilmiştir
- MgSO<sub>4</sub>: Ekstraksiyon sonucu, reaksiyon ortamında kalan suyu uzaklaştırmak için kurutucu olarak kullanılmıştır.

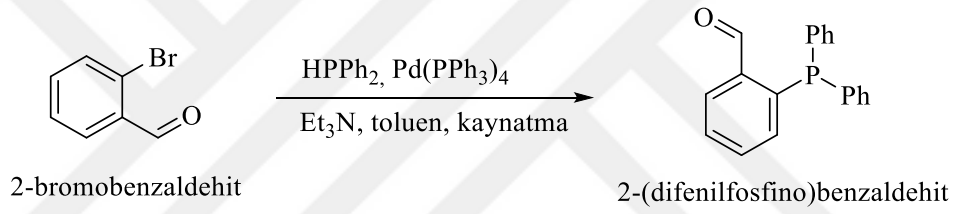


- Transfer hidrojenasyon uygulamalarında kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar, asetofenon ve türevleri, 4-metilbenzofenon, 4-metoksibenzofenon, 4-klorobenzofenon ABCR firmasından temin edilmiştir.

### 3.3. Ligandların Sentezi

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

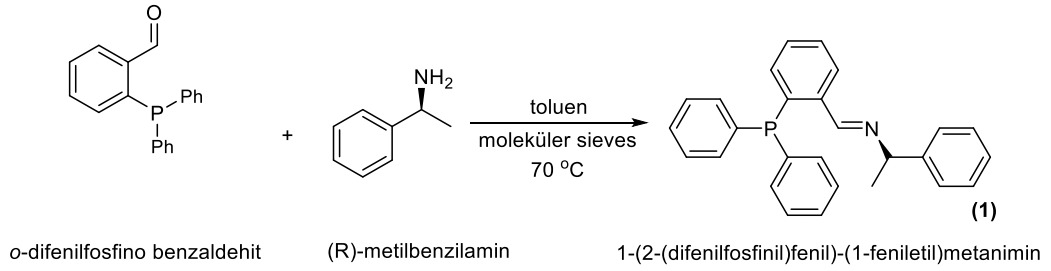
#### 3.3.1. *o*-(difenilfosfino)benzaldehit Sentezi



Şekil 3.1. *o*-(difenilfosfino)benzaldehit sentezi

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi *o*-(difenilfosfino)benzaldehit literatüre göre sentezlenmiştir [83]. *o*-bromobenzaldehit (6 mL, 51.6 mmol), difenilfosfin (12 mL, 70 mmol), tetrakis (trifenilfosfin)paladyum (420 mg, 0.40 mmol) ve Et<sub>3</sub>N (7.2 mL) susuz toluen ile geri soğutucu altında 10 saat kaynatıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Reaksiyon sonunda ürünü organik faza almak için doymuş NH<sub>4</sub>Cl ile (3x100 mL) yıkandı, 100 mL NaCl ile doymuş hale getirildi. Organik faz, ayırma hunisinden ayrıldıktan sonra kolon kromatografisi (etilasetat/hekzan, 1:15) ile ürün saflaştırıldı.

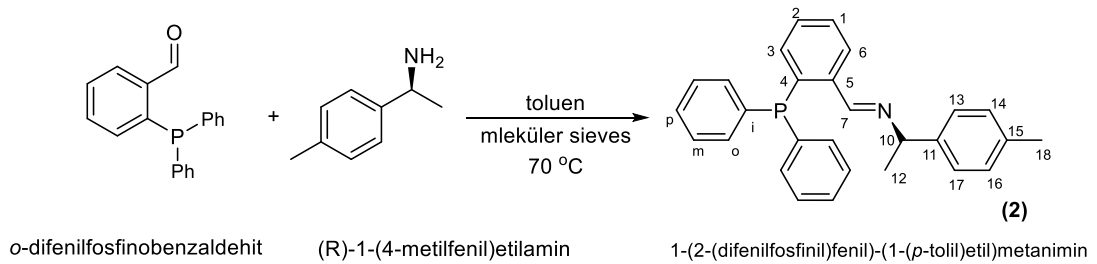
### 3.3.2. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin Sentezi (1)



Şekil 3.2. 1 bileşiğinin sentezi

1 bileşiği literatüre göre gerçekleştirilmiştir [84]. *o*-(difenilfosfino)benzaldehit (500 mg, 1.72 mmol) ve metilbenzilamin (0.221 mL, 1.72 mmol) Schlenk tüpünde 2 mL kuru toluen ve moleküler sieves eklenerek argon gazı atmosferinde 12 saat boyunca 70 °C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. Reaksiyon sonlandırılarak oda sıcaklığına soğutuldu, süzülde ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Yağmsı sarı ürün desikatörde vakum altında kurutuldu (Şekil 3.2). Verim: %82 (469 mg) ( $M_A$ : 393.46 g/mol).

### 3.3.3. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-(*p*-tolil)etil)metanimin Sentezi (2)



Şekil 3.3. 2 bileşiğinin sentezi

*o*-(difenilfosfino)benzaldehit (250 mg, 0.86 mmol) ve (*S*)- $\alpha$ ,4-dimetilbenzilamin (0.126 ml, 0.86 mmol) Schlenk tüpünde 2 mL kuru toluen ve moleküler sieves eklenerek argon atmosferinde 12 saat boyunca 70 °C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. 12 saat sonra, reaksiyon oda

sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu. Sarı yağimsı ürün, soğuk metanolde -35 °C’de bekletildi. Elde edilen açık sarı katı ürün desikatörde vakum altında kurutuldu (Şekil 3.3) . Verim: %83 (290 mg) ( $M_A$ : 407.50 g/mol). Çizelge 3.1’de IR ve NMR değerleri verilmiştir.

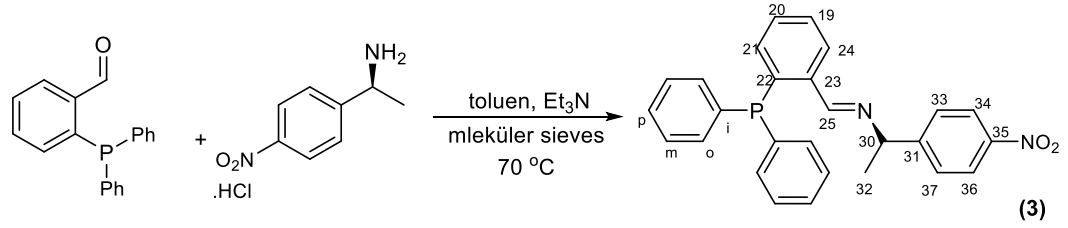
Çizelge 3.1. **2** bileşiğinin kimyasal analiz verileri

IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	1434 (P-Ph), 1634 (-C=N), 3052 (ArCH)
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ (ppm)= 8.83 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H, $\text{H}^7$ ), 7.90 (m, 1H), 7.42 (m, 1H), 7.27-7.16 (m, 11H), 6.99 (m, 4H), 6.78 (m, 1H), 4.37 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H, $\text{H}^{10}$ ), 2.30 (s, 3H, $\text{H}^{18}$ ), 1.32 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, $\text{H}^{12}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ (ppm)= 158.0 (d, $J = 20.4$ Hz, $\text{C}^7$ ), 141.9 (s, $\text{C}^{11}$ ), 139.7 (d, $J = 17.0$ Hz, $\text{C}^4$ ), 137.4 (d, $J = 19.5$ Hz, $\text{C}^i$ ), 134.2 (d, $J = 5.7$ Hz, $\text{C}^o$ ), 134.0 (d, $J = 5.6$ Hz, $\text{C}^m$ ), 133.2 (s, $\text{C}^1$ ), 132.0 (s), 130.10 (s, $\text{C}^2$ ), 129.0 (s), 128.8 (s, $\text{C}^p$ ), 128.6 (d, $J = 7.0$ Hz), 128.1 (d, $J = 4.2$ Hz), 126.6 (s, $\text{C}^6$ ), 69.4 (s, $\text{C}^{10}$ ), 24.4 (s, $\text{C}^{12}$ ), 21.1 (s, $\text{C}^{18}$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $\text{CDCl}_3$ )	$\delta$ (ppm)= -12.46 (s), eser miktarda P(O) 31.15 (s)
$[\alpha]_D^{25}$	+30 ( $c=1$ , $\text{CHCl}_3$ )
Enantiyomerik aşırılık (ee)	%99 (Chiralcel OB, 90:10 hekzan - <i>i</i> PrOH, akış hızı : 1 mL/min, 254 nm.)

### 3.3.4. 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-(4-nitrofenil)etil)metanimin Sentezi (3)

*o*-(difenilfosfino)benzaldehit (250 mg, 0.86 mmol) ve nitrobenzilamin hidroklorür tuzu (176 mg, 0.86 mmol) Schlenk tüpünde 2 mL kuru toluen,  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.12 ml, 0.86 mmol) ve moleküler sieves içerisinde çözülerek argon atmosferinde 12 saat boyunca 70 °C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile [hekzan:etil asetat (3/1)] takip edildi. 12 saat sonra reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu, süzüldü ve düşük basınç altında çözücü tamamen uçuruldu Kalan katı madde eter ile silikadan süzülerek

saflaştırıldı. Elde edilen sarı katı ürün, soğuk metanolde -35 °C’de bekletildi. Verim: %80 (305 mg) ( $M_A$ : 438.44 g/mol). Çizelge 3.2’de IR ve NMR değerleri verilmiştir.



o-difenilfosfinobenzaldehit (S)-1-(4-nitrofenil)etan-1-amin hidroklorür 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-(4-nitrofenil)etil)metanimin

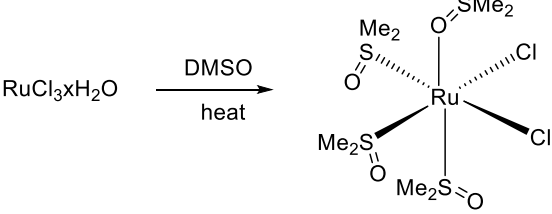
Şekil 3.4. **3** ligandının sentezi

Çizelge 3.2. **3** ligandının kimyasal analiz verileri

IR (KBr tablet), ( $\text{cm}^{-1}$ )	1432(P-Ph), 1645(-CH=N), 3052(ArCH)
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	8.90 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, $\text{H}^{25}$ ), 8.07 (d, $J = 8.76$ Hz, 2H, $\text{H}^{34,36}$ ), 7.96 (m, 1H, $\text{H}^{24}$ ), 7.35-7.35 (m, 14H), 6.89 (m, 1H), 4.48 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H, $\text{H}^{30}$ ), 1.35 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H, $\text{H}^{32}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	159.4 (d, $J = 18.6$ Hz, $\text{C}^{25}$ ), 152.4 (s, $\text{C}^{31}$ ), 139.1 (d, $J = 16.8$ Hz, $\text{C}^{22}$ ), 137.7 (d, $J = 20.4$ Hz, $\text{C}^i$ ), 136.7 (dd, $J = 9.5, 4.8$ Hz, $\text{C}^o$ ), 134.2 (s), 134.08 (d, $J = 7.3$ Hz, $\text{C}^m$ ), 133.9 (s, $\text{C}^{19}$ ), 133.5 (s), 130.5 (s, $\text{C}^{20}$ ), 128.7 (dd, $J = 7.0, 5.9$ Hz), 128.5 (d, $J = 4.0$ Hz), 127.4 (s), 123.6 (s, $\text{C}^{24}$ ), 69.1 (s, $\text{C}^{30}$ ), 24.7 (s, $\text{C}^{32}$ ).
$^{31}\text{P-NMR}$ (162MHz, $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ :ppm)	-12.36 (s).
Erime Noktası	132-135 °C
$[\alpha]_D^{25}$	-23.98 ( $c=0,9$ , $\text{CHCl}_3$ )
Enantiyomerik aşırılık (ee)	%99 (Chiralcel OB, 90:10 hekzan - <i>i</i> PrOH, akış hızı: 1 mL/min, 254 nm.)

### 3.3.5. Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> Sentezi

Çizelge 3.3. Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>'nin analiz verileri

	
Verim (%)	72 (740 mg)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), (δ:ppm)	δ 3.53 (s), 3.52 (s), 3.44 (s), 2.75 (s).
Erime Noktası (°C)	187

RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (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 süzülde, benzenle (3x10 mL) yıkandı ve vakum etüvünde kurumaya bırakıldı.

### 3.4. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon

Sentezlenen bileşikler (**1**, **2** ve **3**) ile Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ve [Ru(p-cymene)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kompleksleri in sitü olarak doymamış hidrokarbonların (asetofenon ve benzofenon türevleri) transfer hidrojenasyonda katalitik etkinlikleri incelendi. [Ru]/substrat 1/100 için ligand (0.002 mmol), [Ru] (0.001 mmol), asetofenon ve türevleri (0.1 mmol) alındı ve 2 mL'lik 2-propanol çözeltileri vidalı 10 mL'lik tüplerde hazırlandı. Reaksiyon ve 82 °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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları alınarak, optikçe aşırılığı ise polarimetre ile yapılmıştır.

#### 4.1.1. Kiral PN Ligandlarının FT-IR Değerlendirilmesi

İmin yapısındaki fosfinlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde kirale aminlerin *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile reaksiyonu sonucu 1634 (**2**), 1645 (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler  $\text{CH}=\text{N}$  bağı oluştuğunun kanıtıdır. Kirale iminofosfinlerde bulunan aromatik CH pikleri 3052 (**2**), (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ayrıca P-Ph pikleri ise 1434 (**2**) ve 1432 (**3**)  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir ve bu değerler literatürle uyumludur [73].

#### 4.1.2. Bileşiklerin $^1\text{H}$ NMR Değerlendirilmesi

Kirale iminofosfinlerin  $^1\text{H}$ -NMR sonuçları incelendiğinde imin bağına ait protonlar **2**, ve **3** için sırası 8.83 ile 8.90 ppm'de dublet olarak görülmektedir (4.8 Hz (**2**), 4.7 (**3**)). Kirale merkezdeki CH'ait  $^1\text{H}$ -NMR'da pikleri ise 4.29 (**2**) ve 4.46 (**3**) ppm'de quarted olarak tespit edilmiştir ( $J=6.6$  Hz (**2**),  $J=6.6$ .Hz (**3**)). **2** bileşiğinde bulunan fenile bağlı para pozisyonundaki  $\text{CH}_3$  piki 2.22 ppm'de, her iki bileşikte bulunan kirale merkeze komşu olan  $\text{CH}_3$  ise 1.25 (**2**), 1.35 (**3**) ppm'de dublet olarak belirlenmiştir ( $J=6.6$  Hz (**2**)  $J=6.7$  Hz (**3**)). Fenil halkalarına ait aromatik protonlara ait  $^1\text{H}$ -NMR pikleri ise 7.90-6.78 (**2**), 8.07-6.89 (**3**) ppm arasında çoklu pik olarak gözlenmiştir [73,84].

#### 4.1.3. Bileşiklerin $^{13}\text{C}$ NMR Değerlendirilmesi

Bileşikerin  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçları incelendiğinde de  $\text{CH}=\text{N}$  bağına ait pikler **2**, ve **3**, için sırası ile 158.0 ve 159.4 ppm'de dublet olarak görülmektedir ( $J=20.4$  (**2**), 18.6 Hz (**3**)). **2** bileşiğinde H bağı olmayan karbon için (quadrapol) 139.7 (d,  $J = 17.0$

Hz, quat), 137.4 (d,  $J = 19.5$  Hz) (**2**) ve 139.1 (d,  $J = 16.8$  Hz, quat), 137.7 (d,  $J = 20.4$  Hz) (**3**) ppm'de gözlenmiştir. Her iki bileşikte de bulunan N-CH(CH<sub>3</sub>)'de 69.4 (**2**), 69.1 ppm'de gözlenmiştir. N-CH(CH<sub>3</sub>)'de bulunan karbona ait pikler 24.4 (**2**) ve 24.7 (**3**) ppm'de tespit edilmiştir. **2** bileşiğinde bulunan Ph-*p*(CH<sub>3</sub>) ise 21.1 ppm'de tespit edilmiştir ve literatürlerle uyum içinde oldukları belirlenmiştir [73-84].

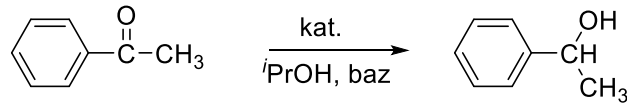
#### 4.1.4. Bileşiklerin <sup>31</sup>P NMR Değerlendirilmesi

<sup>31</sup>P-NMR pikleri **2** ve **3**, -12.46 ve -12.36 ppm'de görülmektedir. <sup>31</sup>P-NMR spektrumu incelendiğinde **2** bileşiği için eser miktarda oksitlenmenin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Yüksek alanda görülen fosfora ait pik, bileşiklerin oluştuğunu *o*-difenilfosfinobenzaldehitin ise tükendiğini kanıtlamaktadır [85, 86].

Sentezlenen bütün yapıların <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P NMR ve FT-IR sonuçları incelendiğinde hedeflenen ligandların oluştuğunu ve literatürlerin de bu sonuçları desteklediği anlaşılmaktadır [73, 84, 87].

## 4.2. İminofosfinlerin Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları

İminofosfinlerin transfer hidrojenasyon uygulamalarında aktif oldukları bilinmektedir. Bu nedenle tez kapsamında sentezlenen **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin katalitik aktivitesi Şekil 4.1.'de gösterildiği gibi hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanarak gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonda in situ olarak incelenmiştir.



Şekil 4.1. Asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimesi

Sentezlenen **1**, **2** ve **3** bileşiklerinin katalitik etkinlikleri asetofenon ve türevlerinin asimetric transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelenmiştir. Optimizasyon için 3 farklı Rutenyum bileşiği kullanılmıştır (Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, ve [Ru(*p*-cymene) Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ve

Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>) ile yapılmıştır. Belirli aralıklarda, minimum 2 saat ve maksimum 24 saat olacak şekilde reaksiyon ortamından alınan numuneler GC’de analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar en etkin bazın NaOH olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.1, sıra 2). 24 saat sonunda asetofenonun indirgenmesi %95’in üzerinde olduğu için, reaksiyon koşulları 82 °C’de, 24 saat süre ile belirlenmiştir.

Optimum koşulları belirlemek için yapılan bu denemelerde bileşiklerin katalitik etkinliklerinin yüksek olduğu görülmüştür. 82 °C’de de bazı dönüşümlerin yüksek çıkmasından dolayı, daha yüksek sıcaklık denenmemiştir. Asetofenon/Ru/L oranı 100/1/2 olarak alınmıştır.

Çizelge 4.1. Asetofenonun indirgenmesinde baz ve süre denemeleri

S.No	Baz	Dönüşüm (%) (%ee)	
		2 saat	24 saat
1	K <sup>t</sup> OBu	21 (3)	60 (4)
2	NaOH	25 (3)	96 (22)
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14 (0)	26 (16)
4	Et <sub>3</sub> N	0 (0)	4 (6)
5	-	0	0

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: asetofenon (0,1 mmol), Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.001 mmol) L (0.002 mmol), baz (0,12 mmol), İPA, 3 mL, 82 °C

<sup>b</sup>Ürünler GC ile analiz edilmiştir

Ayrıca kompleks olarak 3 farklı Ru(II) bileşiği kullanılmıştır. NaOH varlığında ve 82 °C’de her üçü için yapılabildiği analiz sonucunda Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> kompleksinin en etkin olduğu tespit edilmiştir. Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> kullanıldığında ise oldukça düşük verim elde edilmiştir (Çizelge 4.2, sıra 2). Ligand kullanılmadan Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> ile yapılan test denemelerinde ise yok denecek kadar az dönüşüm elde edilmiştir (%2).



Çizelge 4.2. 1 ile Farklı kompleksler ile ATH Denemeleri<sup>a</sup>

S.No	Kompleks	Dönüşüm (%) (%ee)			
1	Ru(DMSO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	95 (2) <sup>a</sup>	34 (16) <sup>b</sup>	-	-
2	Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	≤99 (11) <sup>a</sup>	52 (1) <sup>b</sup>	66 (7) <sup>c</sup>	56 <sup>d</sup> (10)
3	[Ru( <i>p</i> -ymene) Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	99 (5) <sup>a</sup>	-	46 (6) <sup>c</sup>	-

<sup>a</sup>Reaksiyon koşulları: asetofenon (0,1 mmol), Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.001 mmol) L (0.002 mmol), NaOH (0.12 mmol), İPA, 3 mL, 82 °C.

<sup>b</sup> substrat/ [Ru]= 250

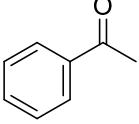
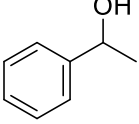
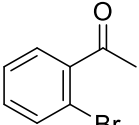
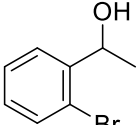
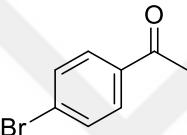
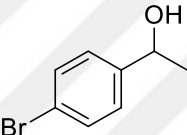
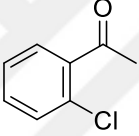
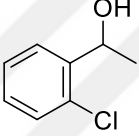
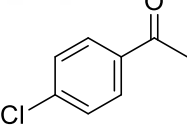
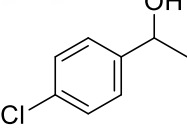
<sup>c</sup> substrat/ [Ru]= 500

<sup>d</sup> substrat/ [Ru]= 1000

<sup>e</sup>Ürünler GC ile analiz edilmiştir

Bromo ve kloro asetofenonların orto ve para pozisyonunda olan asetofenonların indirgenmesinde GC analizleri sonucunda yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Ancak in situ olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda kiral olan bileşiklerin asetofenonu kiral olarak indirgenmediği kiral kolonda yapılan analiz sonucunda anlaşılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kiral merkezi azot üzerinde olup katalitik tepkime esnasında metale azottan bağlanmadığı veya kısmen bağlandığı sonucuna varılmıştır. Elektron çeken grup olan bromoasetofenonların yüksek çıkması beklenebilir ancak *-o* veya *-p* kloro asetofenonların indirgenmesinin de yüksek çıkması katalizörün etkin olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi ise elektron çeken klor ve bromun, karbonilin elektron yoğunluğunu azaltması ve daha kolay indirgenmesini sağlamasıdır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Bromo ve kloro asetofenonların transfer hidrojenasyonu

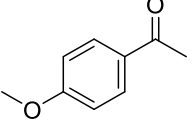
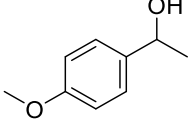
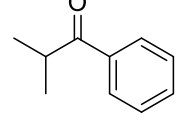
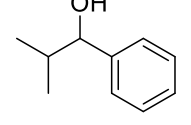
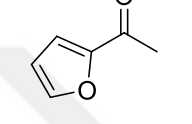
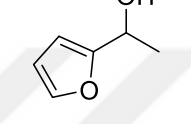
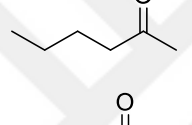
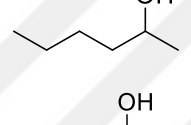
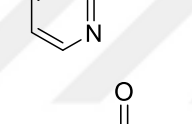
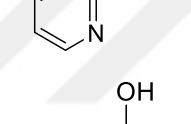
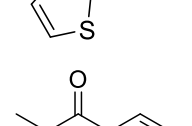
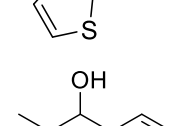
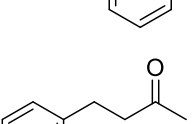
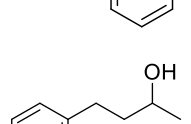
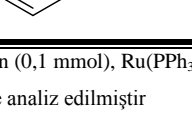
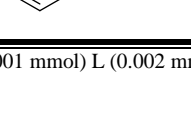
S.No	Substrat	Ürün	% Dönüşüm (%ee)		
			1	2	3
1			96 (0)	96 (0)	96 (22)
2			99 (0)	99(0)	99 (7)
3			97 (9)	98 (5)	99 (5)
4			99 (3)	99 (9)	99 (5)
5			99 (3)	99 (5)	99 (0)

<sup>a</sup>Reak. koş.: kloro ve bromo asetofenon (0,1 mmol), Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.001 mmol) L (0.002 mmol), NaOH (0.12 mmol), İPA 3mL, 82 °C

<sup>b</sup>Ürünler GC ile analiz edilmiştir.

Çizelge 4.4 'de reaktif olarak kullanılan asetofenonlar ile yapılan indirgenme reaksiyonunda dönüşümler GC analizlerine göre oldukça yüksek çıkmıştır. Çizelge 4.3'de elde edilen sonuçlarda olduğu gibi buradaki sonuçlarda da yüksek dönüşüm olmasına rağmen genel olarak rasemik ürünler elde edilememiştir. Benzer şekilde burada da Ru aktif merkeze kiral iminofosfide kiral merkeze sahip azot üzerinden bağlanmadığı anlaşılmaktadır. Bazı dönüşümlerde reaktifin tamamen tükenmesi her üç (1, 2 ve 3) bileşiminde bu tepkime için aktif olduğunu göstermekte olup belirlene koşullarda kiral merkezden bağlanmaması bileşiklerin kiral ürün elde edilmesi için uygun olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. Farklı yapıda ketonların transfer hidrojenasyonu

S.No	Substrat	Ürün	% Dönüşüm		
			1	2	3
1			68 (0)	91 (0)	51 (3)
2			36 (0)	46 (8)	74 (9)
3			95 (5)	99 (5)	96 (3)
4					
5			98 (19)	82 (18)	79 (5)
6			89 (2)	93 (1)	74 (3)
7			68 (7)	95 (8)	87 (14)
8			86 (5)	70 (12)	58 (5)

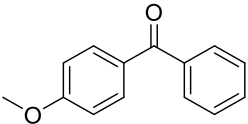
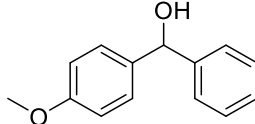
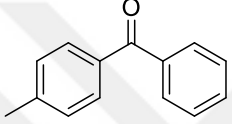
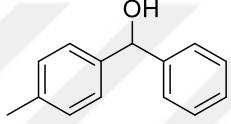
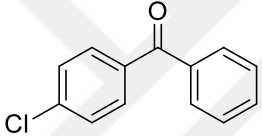
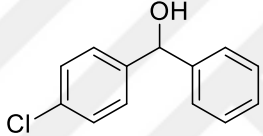
<sup>a</sup>reak. koş.: keton (0,1 mmol), Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.001 mmol) L (0.002 mmol), NaOH (0.12 mmol), İPA 3 mL, 82 °C

<sup>b</sup>Ürünler GC ile analiz edilmiştir

Çizelge 4.5 'de reaktif olarak kullanılan 3 farklı benzofenon ile yapılan indirgenme reaksiyonunda asetofenonlara kıyasla dönüşümler biraz düşük çıkmıştır. Sonuçlara bakıldığında 4-klorobenzofenonda yüksek ee olduğu anlaşılmaktadır. Ru(II) geçiş metaline iminofosfide kiral merkeze sahip azot üzerinden kısmen bağlandığı

anlaşılmaktadır. Çizelge 4.5’deki bu sonuç bileşiklerin minor bağlanma gerçekleşmiş olsa da yüksek ee oluşturabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.5 Benzofenon türevlerin asimetrik transfer hidrojenasyonu

S.No	Substrat	Ürün	% Dönüşüm (% ee)		
			1	2	3
9			45 (18)	66 (10)	68 (5)
10			80 (5)	96 (8)	79 (18)
11			97 (17)	99 (20)	98 (18)

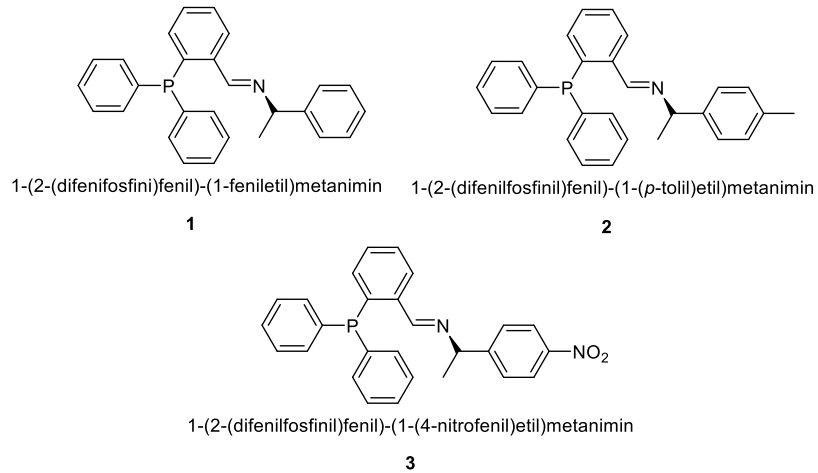
<sup>a</sup>Reak. koş.: keton (0,1 mmol), Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.001 mmol) L 0.002 mmol), NaOH (0.12 mmol), İPA, 3 mL, 82 °C

<sup>b</sup>Ürünler GC ile analiz edilmiştir

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında *o*-difenilfosfino(benzaldehit)'in metilbenzilamin, 1-(4-metilfenil)etilamin ve 1-(4-nitrofenil)etilaminhidroklorür tepkimesi sonucu yumuşak baz olan fosfor ve sert baz olan azot donör atomları içeren kiral yapıda (PN tipi) fosfin türevi 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-feniletıl)metanimin (**1**), 1-(2-difenilfosfinil)fenil)-(1-(*p*-tolil)etil)metanimin (**2**) ve 1-(2-(difenilfosfinil)fenil)-(1-(4-nitrofenil)etil)metanimin (**3**) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ve  $^{31}\text{P}$ -NMR kullanılarak aydınlatılmıştır. **1** bileşiği literatüre göre sentezlenmiş olup **2** ve **3**  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarında incelendiğinde -12.46 (**2**) ve -12.36 (**3**) ppm'de çıkmıştır. **3** ligandında herhangi bir oksidasyon görülmemesine rağmen **2** bileşiğinde %6 gibi bir oksidasyon gözlenmiştir. İminin oluştuğunu gösteren en belirgin  $^1\text{H}$  NMR piki dublet olarak 8.83 ppm (**2**) ve 8.90 ppm'de (**3**) 4.6 Hz olarak elde edilmiştir.  $^{13}\text{C}$  NMR'da ise imin karbonları yine dublet olarak elde edilmiş olup 158.0 ppm (**2**) ve 159.4 (**3**) ppm'de tespit edilmiştir. Literatürler de incelendiğinde elde edilen bu değerler *o*-(difenilfosfino)benzaldehit ile kiral aminlerin CH=N bağı oluşturarak sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca FT-IR sonuçları da, bileşiklerin sentezlendiği hakkında fikir vermektedir.



Şekil 5.1. Sentezlenen kiral iminofosfin bileşikleri

Sentezlenen iminofosfin bileşiklerinin katalitik aktiviteleri asimetric transfer hidrojenasyon indirgenme tepkimelerinde incelenmiştir. Substrat olarak asetofenon ve benzofenon türevlerinin indirgenmeleri, hidrojen kaynağı ve çözücü olarak isopropilalkol kullanılarak incelenmiştir. Bunun için farklı Ru(II) bileşikleri, baz ve substrat/katalizör oranları denenerek test reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra substratların türevlerinin indirgenme tepkimeleri incelenmiştir. İn situ olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda oldukça yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kiral yapıda oldukları dikkate alındığında enantiyomerik aşırılıklarında (ee) olması beklenmektedir. Ancak kiral kolon kullanılarak analiz edilen dönüşümlerde ee değerlerinin oldukça düşük çıktığı tespit edilmiştir. Her üç Ru(II) bileşiği ile yapılan optimizasyonda enantiyomerik aşırılığın çok düşük olduğu ve dolayısıyla türevlerinde de neden düşük çıktığını açıklamaktadır. Bunun sebebinin ise kiral iminofosfinlerde kiral merkez olan azotun Ru(II)'ye koordine olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Aynı bileşikler ile Pd(II) kompleksleri sentezlenmiş ve kiral yapıda kompleksler olduğu belirlenmiştir. Bu da azotun Pd(II)'ye kolay koordine olduğunu ancak Ru(II)'ye koordine olmadığını açıkça göstermektedir.

Tez kapsamında sentezlenen kiral bileşiklerin Pd(II) ile kompleksleri sentezlenmiş olup bu bileşiklerin Suzuki karbonilasyonda etkinlikleri incelenecektir. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin Pd(II), Rh(I) ve Pt(II) gibi geçiş metal bileşikleri ile kompleksleri sentezlenerek Heck, Suzuki C-C eşleşme reaksiyonunda ve transfer hidrojenasyonda katalitik etkinlikleri ileriki çalışmalarda hedeflerimiz arasındadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Balue, J., Bayon, J.C., Hydroformylation Of Styrene Catalyzed by a Rhodium Thiolate Binuclear Catalyst Supported on Acationic Exchange Resin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137, 193-203, 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] Zhao, F., Ma, S., Wang, H., Gao K., Nickel complexes catalyzed heck reaction of iodobenzene and methyl acryltae, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248, 17-20, 2006.
- [5] Ding, K., Zhao, B., Peng, X., Wang, Z., Xia, C., Moduler Chiral Bidentate Design, Synthesis, and Application in Catalytic Asymmetric Hydroformylation Reactions, *Chemistry A European Journal*, 14, 7847-7857, 2008.
- [6] Pereira, M.M., Peixoto, A.F., Silva, A.M. S., Foca, C.M., Bayon, J.C., Moreno, M.J.S.M., Beja, A.M., Paixao, J.A., Silva, M.R., Hydroformylation of Hindered Double Bonds of Natural Products with Rhodium Catalysts: The Effect of 3-Acetoxy Substituent, *Journaf of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275, 121-129, 2007.
- [7] Zhao, F., Ikushima, Y., Chatterjee, M., Sato, O., Arai, M., Hydrogenation of an A,B-Unsaturated aldehyde Catalyzed with Ruthenium Complexes with Different Fluorinated Phosphine Compounds in Supercritical Carbon Dioxide and Conventional Organic Solvents, *The Journal of Supercritical Fluids*, 27, 65-72, 2003.
- [8] Keleş, M., Keleş, T., Serindağ, O., Yaşar, S., Özdemir, İ., Hydrogenation of Acetophenone and its Derivatives with 2-Propanol using

Aminomethylphosphine Ruthenium Catalysis, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 185, 165-170, 2010.

- [9] Morrison, J. D., *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York, 1983-1985, Vol. 1-5.
- [10] Nogradi, M., *Stereoselective Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1955.
- [11] Stinson, S. C., *Chiral Drug Interactions*, Chemical & Engineering News, 77 (41), 101, 1999.
- [12] Bunlaksananusorn, T., *Novel Synthesis of Chiral 1,2-Aminophosphine Ligands and their Applications in Asymmetric Catalysis*, PhD Thesis, München, 1-156, 2003.
- [13] McCarthy, M., Guiry, P. J., *Axially Chiral Bidentate Ligands in Asymmetric Catalysis*, *Tetrahedron*, 57, 3809-3844, 2001.
- [14] Aitken, R. A., Kilenyi, S. N., *Asymmetric Synthesis*, Blackie, London, 1994.
- [15] Wong, C. H., Whitesides, G. M., *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*, Pergamon Oxford, 1994.
- [16] 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.
- [17] Beller, M., Bolm, C., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [18] Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, 1999.
- [19] 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.
- [20] Williams, J.M.J., *The ups and downs of Allylpalladium Complexes in Catalysis*, *Synlett*, 705-710 1996.
- [21] 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.



- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Saitoh, A., Achiwa, K., Tanaka, K., Moritomo, T., Versatile Chiral Bidentate Ligands Derived from  $\alpha$ -Amino Acids: Synthetic Applications and Mechanistic Considerations in the Palladium-Mediated Asymmetric Allylic Substitutions, *Journal of Organic Chemistry*, 65 (14), 4227- 4240, 2000.
- [25] 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.
- [26] Hiroi, K., Watanabe, K., Palladium-Catalyzed Asymmetric Diels–Alder Reactions with Novel Chiral Imino-Phosphine Ligands, *Tetrahedron: Asymmetry*, 42 (12), 12, 3067-3071, 2001.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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 PNO Schiff Base Ligands, *Inorganic Chemistry Communications* 2, 66-69, 1999.

- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] Shirakawa, E., Yoshida, H., Takaya, H., An iminophosphine-Palladium Catalyst for Cross-Coupling of Aryl Halides with Organostannanes, *Tetrahedron Letters*, 38, 3759-3762, 1997.
- [35] Cervený, L., Ed. *Catalytic Hydrogenation*; Elsevier: Amsterdam, 1986.
- [36] Vries, J. G., Elsevier, C. J., Eds. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [37] Andersson, P. G., Munslow, I. J., Eds. *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- [38] Brieger, G.; Nestrück, T. J., *Catalytic Transfer Hydrogenation*, *Chemical Reviews*, 74 (5), 567-580, 1974.
- [39] 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.

- [40] Noyori, R., Hashiguchi, S., Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, *Accounts of Chemical Research*, 30, 97-102, 1997.
- [41] 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.
- [42] Zassinovich, G., Mestroni, G., Gladiali, S., Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts, *Chem. Rev.*, 92, 1051-1069, 1992.
- [43] Palmer, M. J., Wills, M., Asymmetric Transfer Hydrogenation of C=O and C=N Bonds, *Tetrahedron: Asymmetry*, 10, 2045-2061, 1999.
- [44] Gladiali, S., Alberico, E., Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Ligands and Applications, *Chemical Society Reviews*, 35, 226-236, 2006.
- [45] 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.
- [46] Wang, C.; Wu, X.; Xiao, J. Broader, Greener, and More Efficient: Recent Advances in Asymmetric Transfer Hydrogenation, *Chemistry Asian Journal*, 3, 1750-1770, 2008.
- [47] Wu, X., Xiao, J., Aqueous-Phase Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones-A Greener Approach to Chiral Alcohols, *Chemistry Communication*, 2449-2466, 2007.
- [48] Clapham, S. E., Hadzovic, A., Morris, R. H., Mechanisms of The H<sub>2</sub>-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Polar Bonds Catalyzed by Ruthenium Hydride Complexes, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 2201-2237, 2004.
- [49] 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.

- [50] Wieland, H., Über Hydrierung and Dehydrierung, *Chemische Berichte*, 45 (1), 484-493, 1912.
- [51] Braude, E. A., Linstead, R. P., Hydrogen Transfer. Part I. Introductory Survey, *Journal of the Chemical Society*, 0, 3544-3547, 1954.
- [52] 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.
- [53] Trochagr, J., Henbest, H. B., Catalysis of the Transfer of Hydrogen from Propan-2-ol to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones by Organoiridium Compounds. A Carbon-Iridium Compound Containing a Chelate Keto-group, *Chemical Communication*, 11, 544-544, 1967.
- [54] McPartli, M., Mason, R., The Structure of a bis(dimethylsulfoxide) Iridium(III) Complex Containing a Metal-Carbon  $\sigma$ -Bond, *Chemical Communication*, 11, 545-546, 1967.
- [55] Sasson, Y., Blum, J., Homogeneous Catalytic Transfer-Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds by Dichloro(tris-riphenylphosphine) Ruthenium(II), *Tetrahedron Letters*, 12, 2167-2170, 1971.
- [56] Blum, J., Sasson, Y., Iflah, S., Hydrogen Transfer from Formyl Compounds to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by Ru, Rh and Ir Complexes, *Tetrahedron Letters*, 13, 1015-1018, 1972.
- [57] Sasson, Y., Blum, J., Dichlorotris(triphenylphosphine)- ruthenium-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Saturated and  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones., *Journal of Organic Chemistry*, 40, 1887-1896, 1975.
- [58] 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.
- [59] Bianchi, M., Matteol, 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  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8[(-)\text{-DIOP}]_2$ , *Journal of Organometallic Chemistry*, 198, 73-80, 1980.
- [60] 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.
- [61] Pugin, B., Blaser, H.U., Immobilized Complexes for Enantioselective Catalysis: When Will They Be Used in Industry, *Top. Catal.* 53, 953-962, 2010.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] Uematsu, N., Fujii, A., Hashiguchi, S., Ikariya, T., Noyori, R., Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines, *Journal of American Chemical Society*, 118, 4916-4917, 1996.
- [66] Noyori, R., Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2008-2022, 2002.
- [67] 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.
- [68] Ward, T. R., Artificial Metalloenzymes Based on the Biotin-Avidin Technology: Enantioselective Catalysis and Beyond. *Acc. Chem. Res.*, 44, 47-57, 2011.

- [69] Bartok, M., Unexpected Inversions in Asymmetric Reactions: Reactions with Chiral Metal Complexes, Chiral Organocatalysts, and Heterogeneous Chiral Catalysts. *Chem. Rev.*, 110, 1663–1705, 2010.
- [70] 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.
- [71] Gao, J.X., Ikariya, T., Noyori, R., A Ruthenium(II) Complex with a C<sub>2</sub>-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones, *Organometallics*, 15 (4), 1087–1089, 1996.
- [72] Ağaç, A., Bazı Aminoasitlerden Türetilmiş Kinazolin Temelli Ru(II) Komplekslerinin Sentezi ve Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu ile Ketonların İndirgenme Denemeleri, *KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri, K.Maraş*, 104, 2016.
- [73] Brunner H., Rahman A. F. M. M., Neue Optisch Aktive P,N-Liganden und ihr Einsatz in der Rh-katalysierten Asymmetrischen Hydrierung und Hydrosilylierung, *Chemische Berichte*, 117, 710-724, 1984.
- [74] Zeng, L., Wu, F., Li, Y. Y., Dong, Z. R., 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] Zotto, A.D., Baratta, W., Ballico, M., Herdtweck, E., Rigo, P., [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>(PNN'))] Complexes as Efficient Catalysts in Transfer Hydrogenation of Ketones, *Organometallics*, 26, 5636-5642, 2007.
- [76] Dai, H., Xiangping H., Chen, H., Bai, C., Zheng, Z., New Efficient P,N,O-Tridentate Ligands for Ru-catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation *Tetrahedron: Asymmetry* 14, 1467-1472, 2003.
- [77] Ardizzoia, G. A., Brenna, S., Durini, S., Therrien, B., Ruthenium(II) Complexes Bearing a Ligand Derived from PN- or PNO-

Diphenylphosphinobenzoxazine: Synthesis, X-ray Characterization, and cis Diastereoselectivity in Styrene Cyclopropanation, *Organometallics* 31, 5427-5437, 2012.

- [78] Lopez C. Z. F., Lopez L. Z. F., Aguirre, G., Hellberg, L.H., Hake, M. P., Somathan, R., Ruthenium(II)-assisted Asymmetric Hydrogen Transfer Reduction of Acetophenone using Chiral Tridentate Phosphorus-Containing Ligands Derived from (1*R*, 2*R*)-1,2-diaminocyclohexane, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 215, 73–79, 2004.
- [79] Christ, M. L., Zablocka, M., Spencer, S., Lavender, R. J., Lemaire, M., Majoral, J. P., Cyclic  $\beta$ -iminophosphine: New P-stereogenic Ligand for the Asymmetric Catalysed Hydrogenation of Ketones, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245, 210-216, 2006.
- [80] Keleş, M., Şahinoğlu, C., Emir D.M., Mart, M., T., New Iminophosphine-Ru(II) Complexes and Their Application in Hydrogenation and Transfer Hydrogenation, *Applied Organometallic Chemistry*, 28, 768-772, 2014.
- [81] Li, K., Hu, N., Luo, R., Yuan, W., Tang, W., A Chiral Ruthenium-Monophosphine Catalyst For Asymmetric Addition of Arylboronic Acids To Aryl Aldehydes, *The Journal of Organic Chemistry*, 78, 6350-6355, 2013.
- [82] Crochet, P., Gimeno, J., Borge, J., Granda, S.G., Novel Ruthenium(II) Complexes Containing Imino- or Aminophosphine Ligands for Catalytic Transfer Hydrogenation, *New Journal of Chemistry*, 27, 414-420, 2003.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] Ankersmit, H.A, Loken, H.B., Koojman, H., Spek, A.L., Kees Vrieze, K., Koten, G., Methyl-, acetyl- and allyl-palladium and -platinum complexes containing the novel chiral phosphorus-imine 2-(diphenylphosphino)-

benzylidene-S(-)- $\alpha$ -methyl-benzylamine ligand, *Inorganica Chimica Acta*, 252, 141-155, 1996.

- [86] Ramirez, P., Contreras, R., Mauricio Valderrama, M., Daphne Boys, D., Synthesis and Reactivity of New Trimethylplatinum(IV) Complexes Containing Chiral Schiff Bases as Ligands: Crystal structure of (OC-6-44-C)-[PtMe<sub>3</sub>{(R)-Ph<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH@NC\*H(Ph)Me-P,N}], *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 491-498, 2006.
- [87] Huang, J., Hu, X.P., Yu, S.B., Deng, J., Wang, D.Y., Duan, Z.C., Zheng, Z., Readily Available Phosphine-imine Ligands From Phenylethylamine for Highly Efficient Pd-catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270, 127-131, 2007.



## ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Duygu Melis EMİR
2. **Doğum Tarihi** : 18.02.1992
3. **Ünvanı** : Kimya Lisans
4. **Öğrenim Durumu** :

Derece	Bölüm	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Kimya	Osmaniye Korkut Ata	2013

### 5. Yayınlar :

1. Keleş, M., Şahinoğlu, C., Emir, D.M., Mart, M., New Iminophosphine-Ru(II) Complexes and Their Application in Hydrogenation and Transfer Hydrogenation, Applied Organometallic Chemistry, 28, 768-772, 2014.
2. Keleş, M., Keleş, H., Emir, D.M., Pd(II) complexes of Schiff bases and their application as catalysts in Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions, Applied Organometallic Chemistry, 29, 543-548, 2015.
3. Keleş, H., Emir, D.M., Keleş, M., A Comparative Study of the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in HCl Solution by an Imine Compound and its Cobalt Complex, Corrosion Science, 101, 19-31, 2015.

### 6. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. Yılmaz, M.K. , Keleş, M., Emir, D.M., Güzel, B., PN Tipi Ligandlarla Oluşturulmuş Pd(II) Komplekslerinin Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarındaki Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 372-373, Çukurova Üniversitesi, Adana-Türkiye, 23-26 Nisan 2014.

2. Keleş, M., Yılmaz, M.K., Emir, D.M., Heterojen İminofosfin-Ru(II) Katalizörü ve Transfer Hidrojenasyon Uygulamaları, V. Ulusal Kataliz Kongresi, 392-393, Çukurova Üniversitesi, Adana-Türkiye, 23-26 Nisan 2014.

3. Keleş, M., Keleş, H., Emir, D.M., İmin-Pd(II) Kompleksleri, Heck ve Suzuki C-C Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin Üniversitesi, Mersin-Türkiye, 22-26 Nisan 2015.

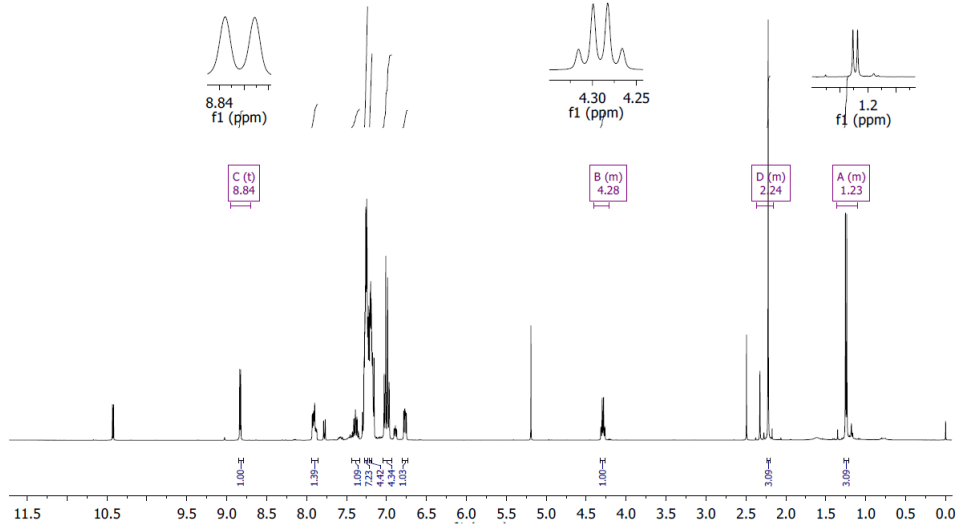
## 7. Projeler :

1. Keleş H., Emir, D.M., Kükürt İçeren İmin Bileşikleri ile Metal Komplekslerinin Sentezi, Asidik Ortamdaki İnhibitör Etkileri ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, TÜBİTAK Projesi, KBAG-113Z497, Ocak 2015.

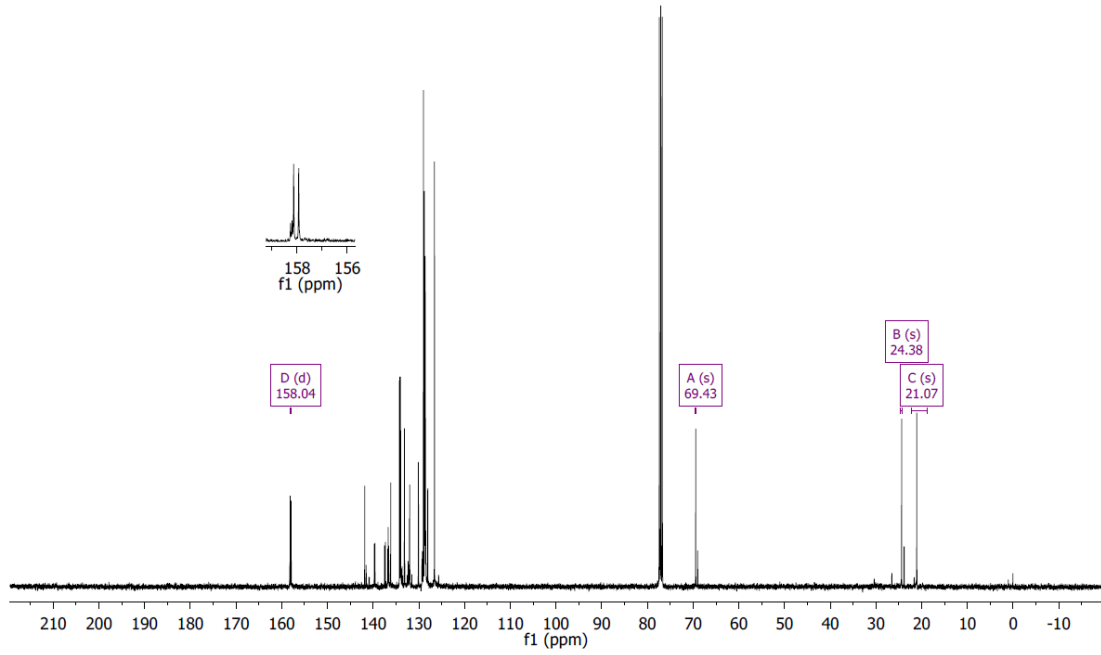
2. Keleş, M., Keleş, H., Emir, D.M., Paladyum Katalizli Suzuki-Karbonilasyon Reaksiyonu ile Prokiral Yapıya Sahip Diaril Ketonların Sentezi ve Rutenyum Katalizli Diaril Ketonların Asimetrik Transfer Hidrojenasyonu, TÜBİTAK Projesi, KBAG-115Z829, Nisan-Haziran 2016.

3. Emir, D.M., Keleş, M., PN Yapısındaki Kiral Ligandların Ru(II) Kompleksleri; Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Katalitik Uygulamaları, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi BAP Projesi, OKÜBAP-2014-PT3-002, 2016.

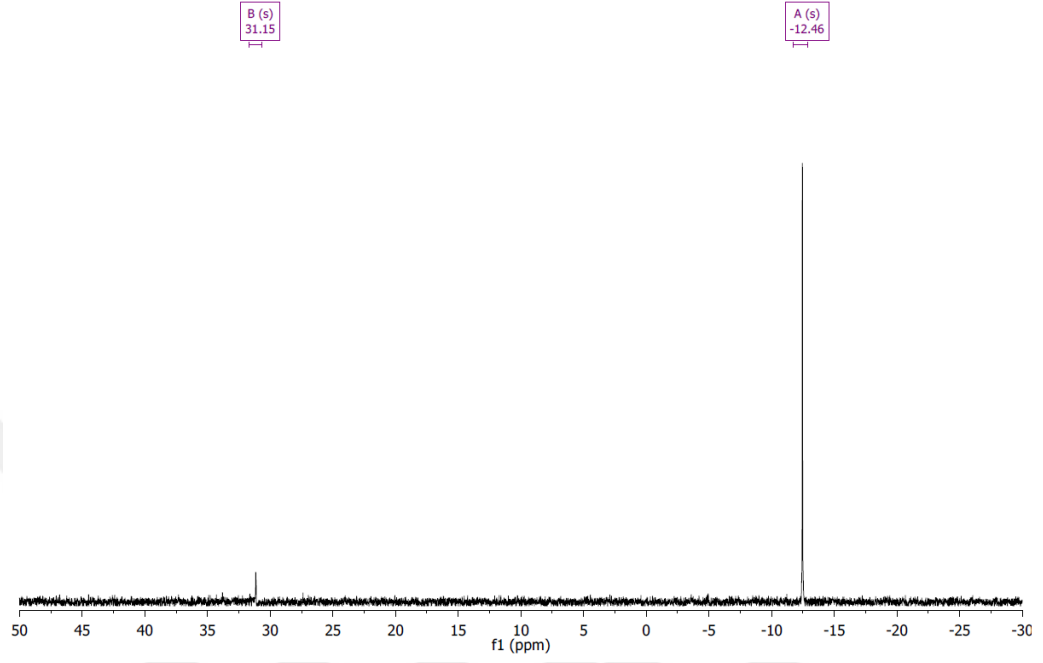
## EKLER



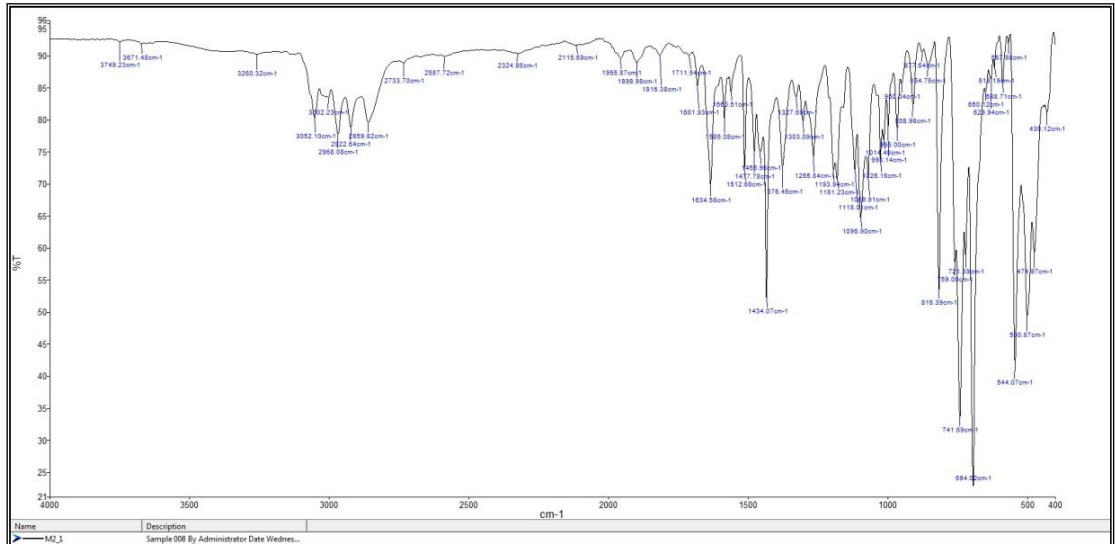
Şekil C.1. 2 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



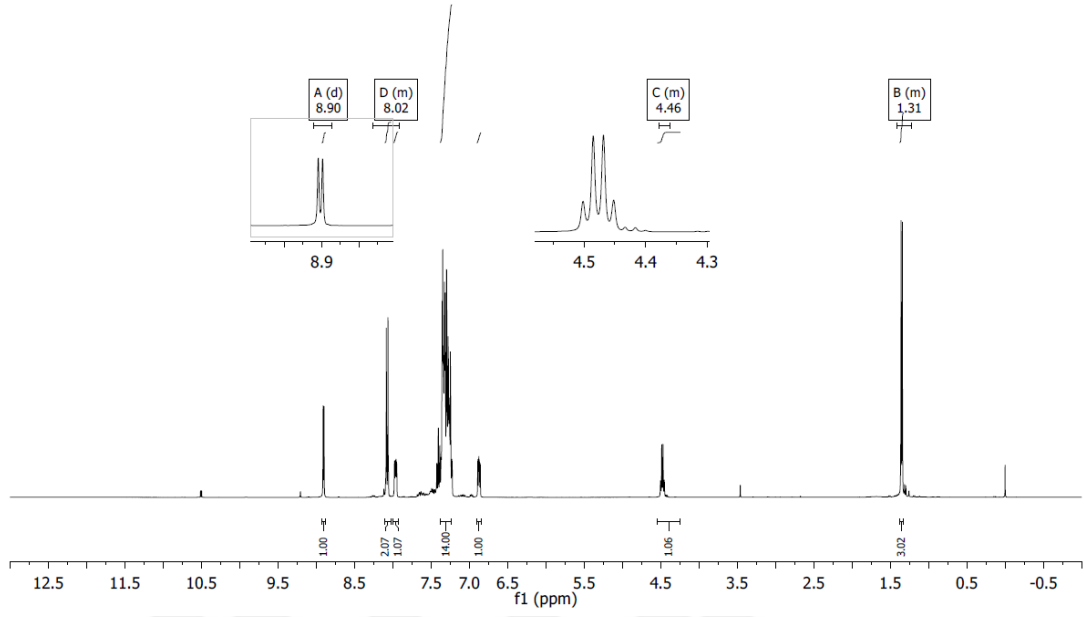
Şekil C.2. 2 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrumu



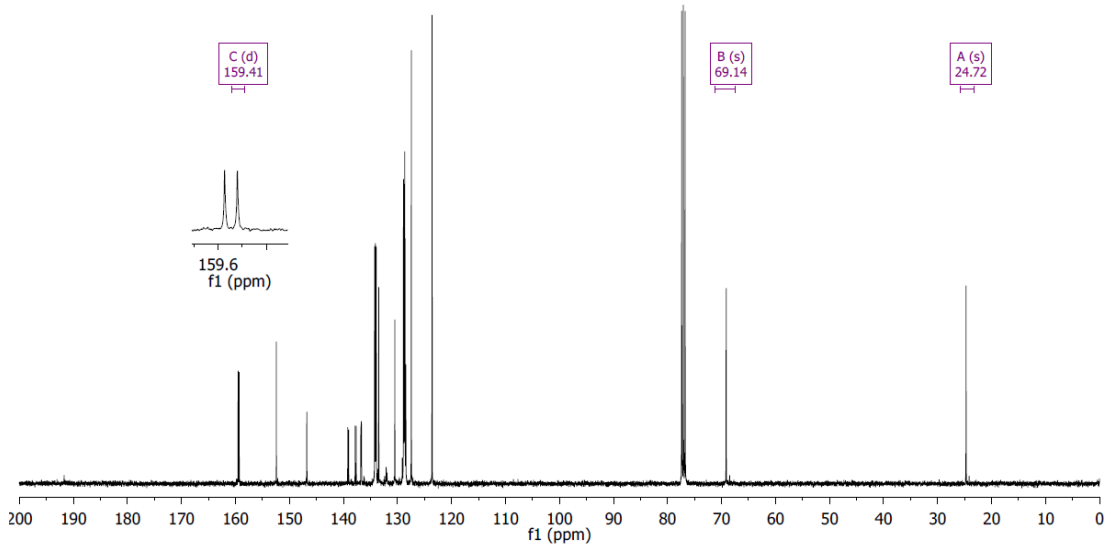
Şekil C.3. 2 bileşiğinin <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu



Şekil C.4. 2 nin FT-IR Spektrumu

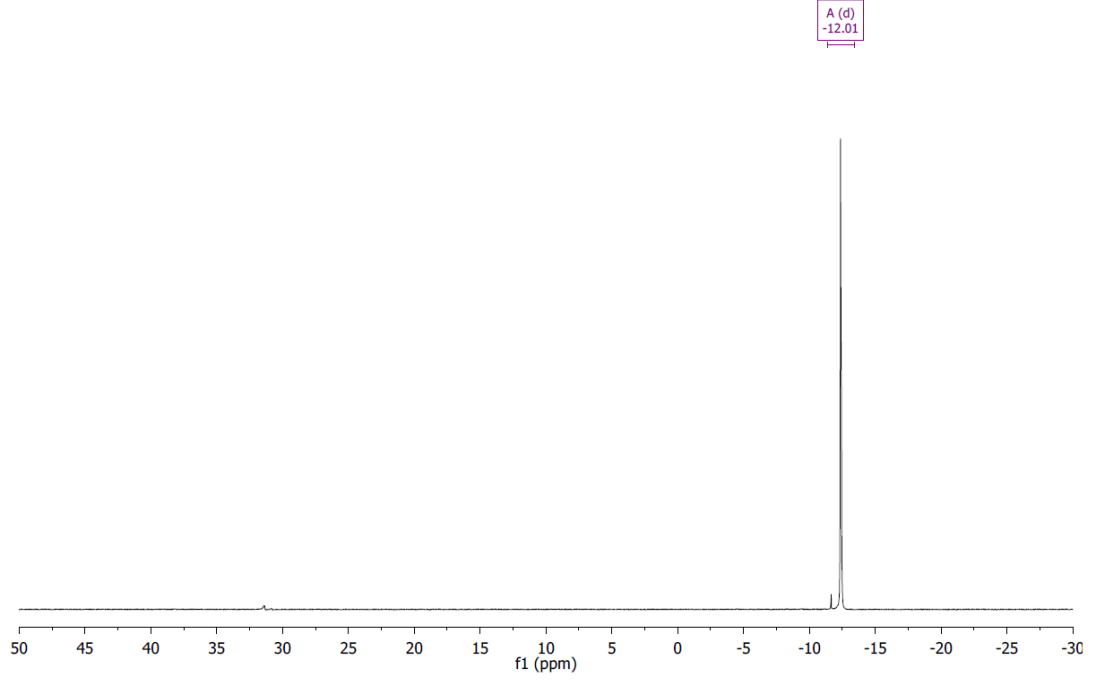


Şekil C.5. 3 bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

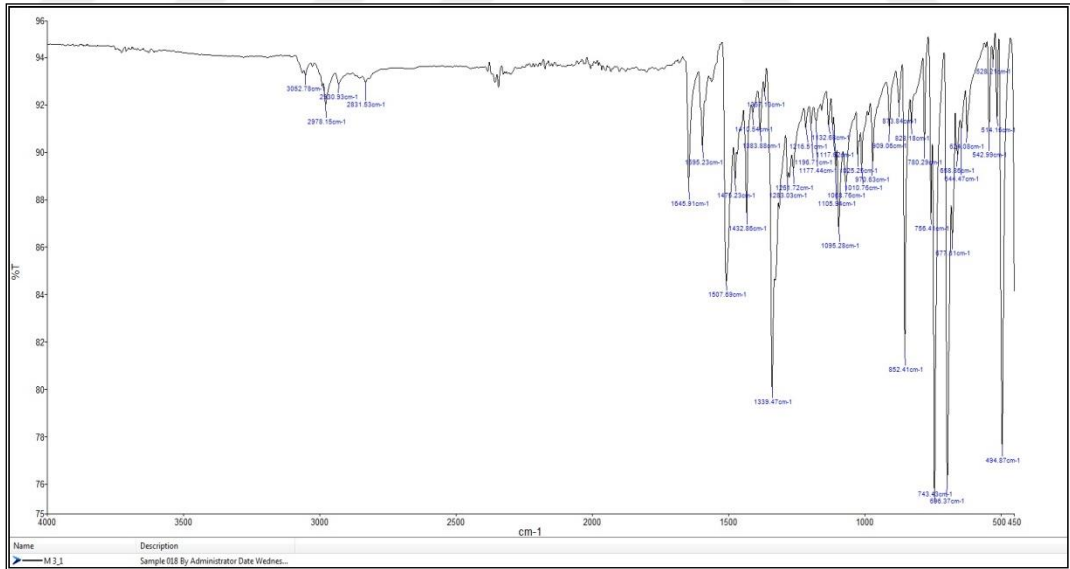


Şekil C.6. 3 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

12-2015  
M3

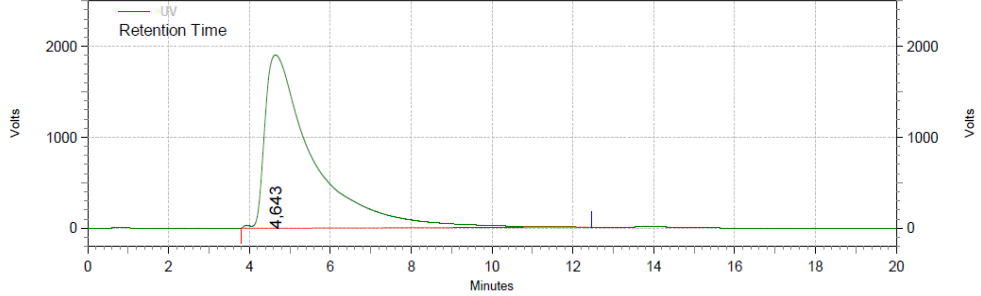


Şekil C.7. 3 bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Şekil C.8. 3 bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Data File: C:\Documents and Settings\Okü\Desktop\M KELES\M1-ligand. 90 10 1.0 mL 254 nm OB  
kolon.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 60dk.met  
Acquired: 02.06.2016 13:39:08  
Printed: 03.06.2016 14:20:59

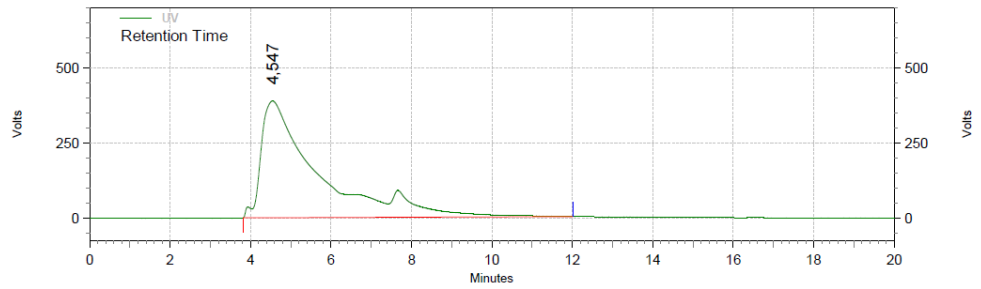


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
4.643	629967703	100.00	7618179	100.00
<b>Totals</b>				
	629967703	100.00	7618179	100.00

Şekil D.1. 1 bileşiminin HPLC sonucu

Data File: C:\Documents and Settings\Okü\Desktop\M KELES\M2-ligand. 90 10 1.0 mL 254 nm OB  
kolon.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 60dk.met  
Acquired: 02.06.2016 14:40:15  
Printed: 03.06.2016 14:28:31

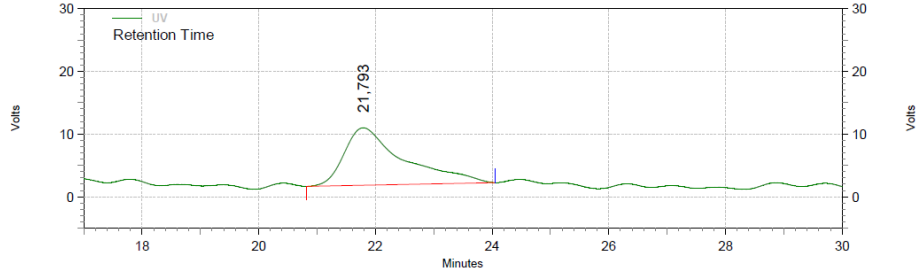


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %
4.547	152475680	100.00	1555008	100.00
<b>Totals</b>				
	152475680	100.00	1555008	100.00

Şekil D.2. 2 bileşiminin HPLC sonucu

Data File: C:\Documents and Settings\Okt\Desktop\M KELES\M3-ligand. 90 10 1.0 mL 254 nm OB  
kolon.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 60dk.met  
Acquired: 02.06.2016 15:41:24  
Printed: 03.06.2016 14:31:23

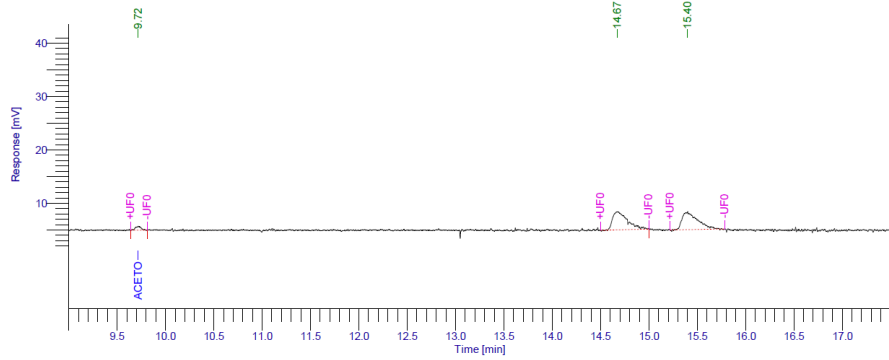


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %	Height	Height %	
21,793	2579322	100,00	36699	100,00	
Totals		2579322	100,00	36699	100,00

Şekil D.3. 3 bileşiğinin HPLC sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\01-M1.5.seq



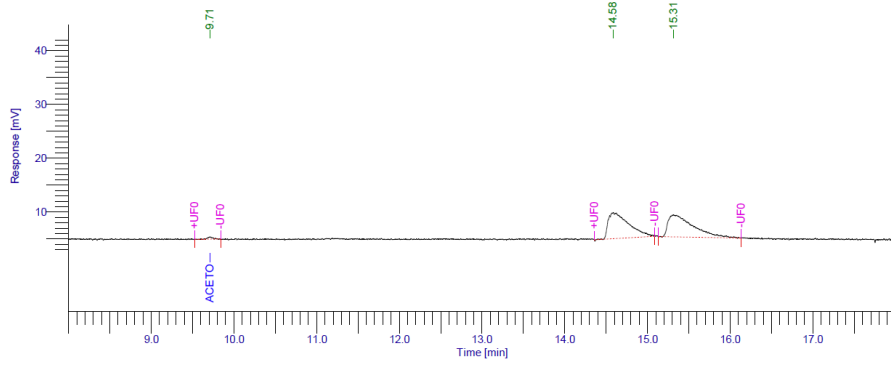
#### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.717	Acetophenone	3002.30	3.93
14.673		36214.47	47.40
15.400		37183.96	48.67
		76400.74	100.00

Şekil D.4. Asetofenonun 1 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile (1/100) ATH Reaksiyonu



Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\02-(cymene)Rudeneme.seq

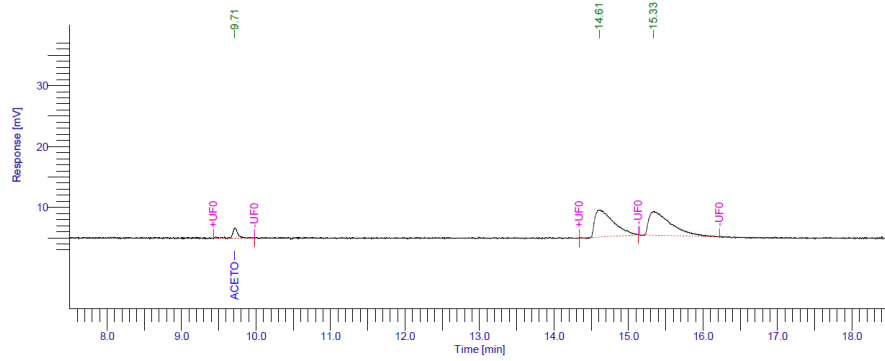


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.711	acetophenone	1873.58	1.09
14.584		83536.60	48.52
15.315		86747.87	50.39
		172158.04	100.00

Şekil D.5. Asetofenonun **1** ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  ile (1/100) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03-(dms04)Rudeneme.seq

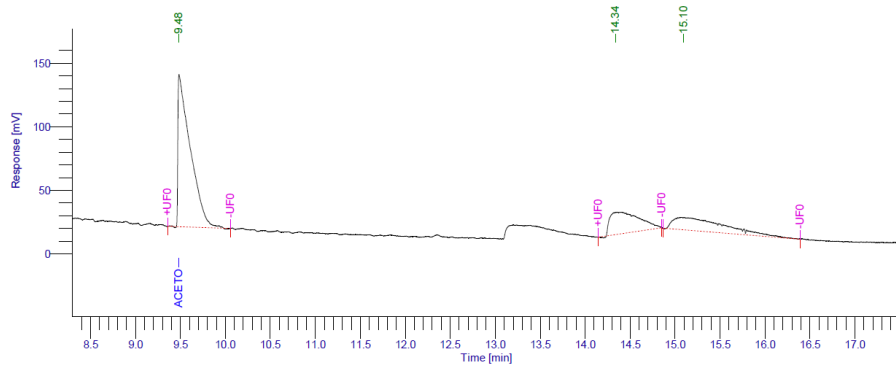


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.714	acetophenone	8527.58	5.11
14.605		77388.25	46.37
15.335		80973.94	48.52
		166889.76	100.00

Şekil D.6. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  ile (1/100) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\01D-(PPh3)250.2.seq

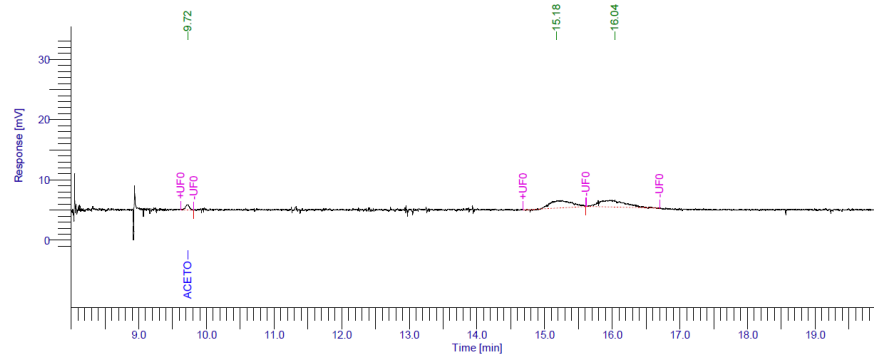


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.484	acetophenone	1145210.73	58.76
14.336		387431.85	19.88
15.096		416227.73	21.36
		1948870.31	100.00

Şekil D.7. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile (1/250) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\02D-(cymene)250.seq

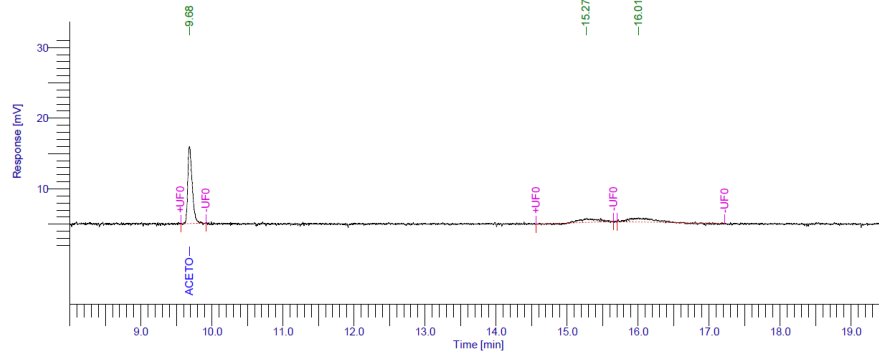


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.724	acetophenone	3744.86	6.10
15.176		27489.83	44.79
16.039		30136.02	49.10
		61370.72	100.00

Şekil D.8. Asetofenonun **1** ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$  ile (1/250) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03D-(DMSO)-250.seq

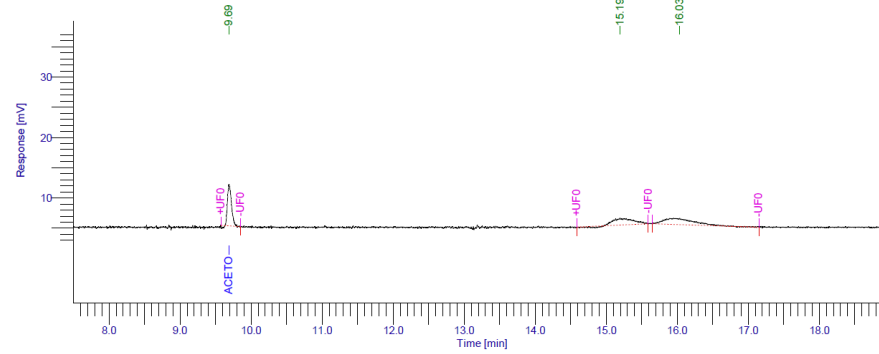


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.683	acetophenone	46785.96	66.22
15.265		10020.43	14.18
16.007		13846.12	19.60
		70652.50	100.00

Şekil D.9. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  ile (1/250) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\04M-(PPh3)500.20splt.seq

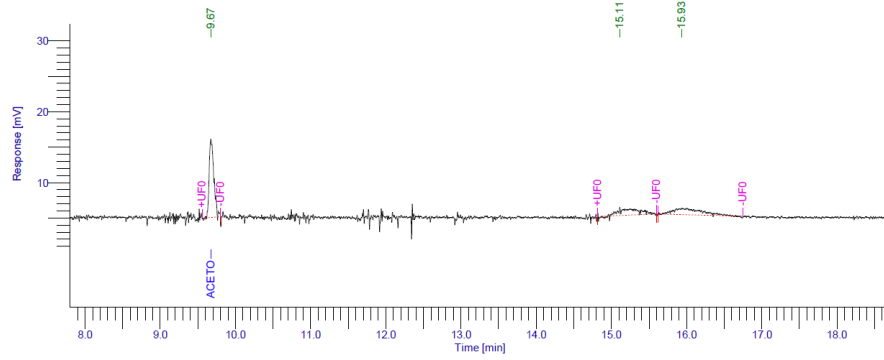


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.688	acetophenone	27228.37	33.96
15.195		22255.03	27.75
16.035		30700.69	38.29
		80184.09	100.00

Şekil D.10. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile (1/500) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\5M-(PPh3)-500.seq

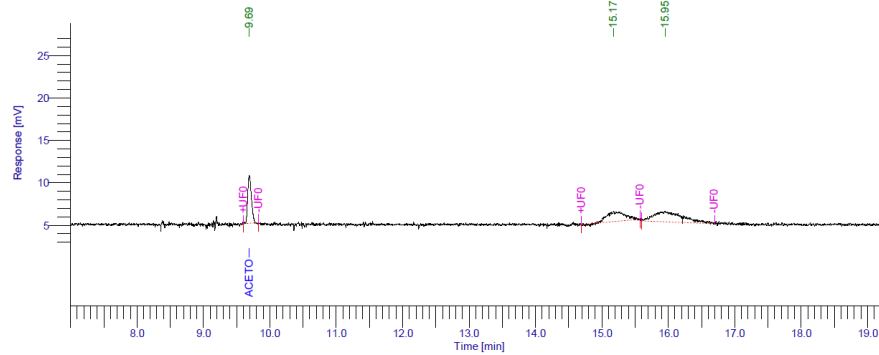


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.671	acetophenone	47979.04	53.31
15.111		18133.12	20.15
15.933		23884.75	26.54
		89996.92	100.00

Şekil D.11. Asetofenonun **1** ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  ile (1/500) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\06M-(DMSO)-500.seq

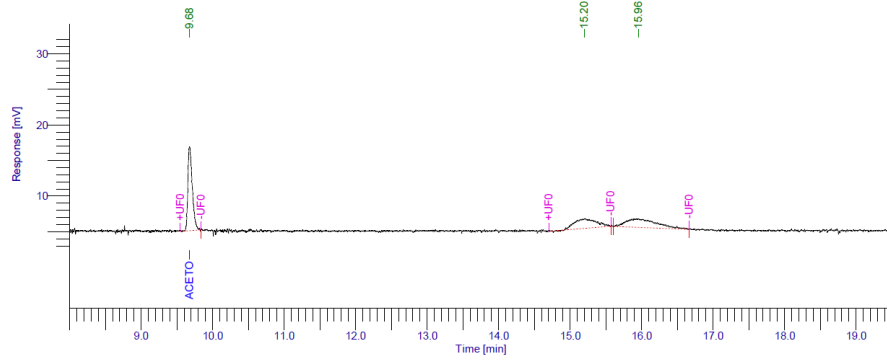


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.692	acetophenone	22039.04	27.11
15.175		22107.19	27.20
15.953		37140.29	45.69
		81286.52	100.00

Şekil D.12. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  ile (1/500) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\07E-(PPh3)1000.seq

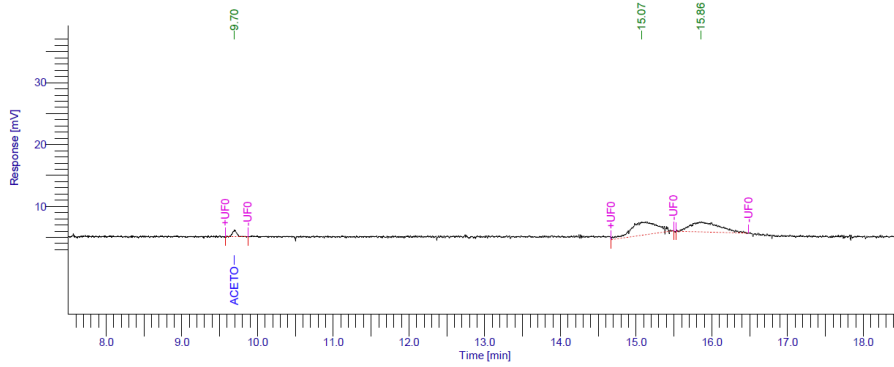


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.679	acetophenone	51141.08	43.92
15.199		29022.38	24.93
15.956		36270.94	31.15
		116434.40	100.00

Şekil D.13. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile (1/1000) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\08E-(p-cymene)-1000.seq

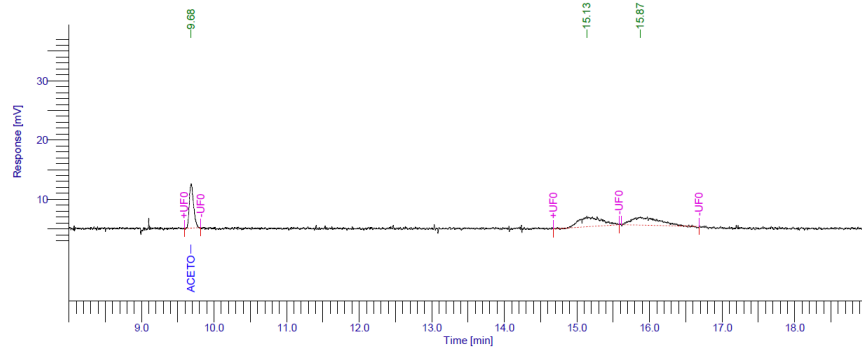


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.696	acetophenone	3992.09	4.06
15.073		50952.92	51.81
15.857		43397.96	44.13
		98342.96	100.00

Şekil D.14. Asetofenonun **1** ve  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  ile (1/1000) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\09E-(DMSO)-1000.seq

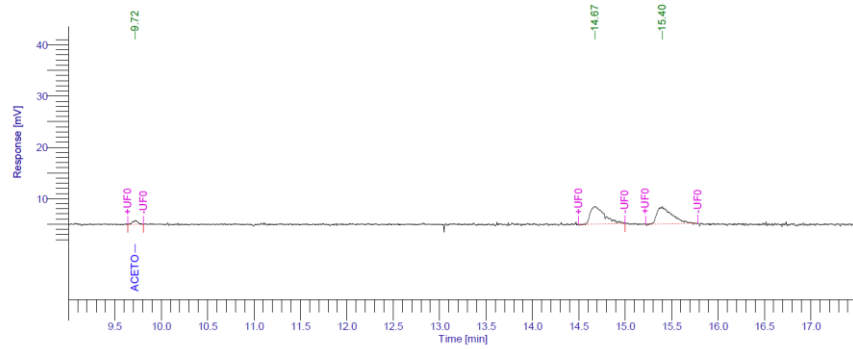


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.683	acetophenone	30098.88	29.59
15.135		35871.03	35.27
15.873		35733.83	35.14
		101703.75	100.00

Şekil D.15. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  ile (1/1000) ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\01-M1.5.seq

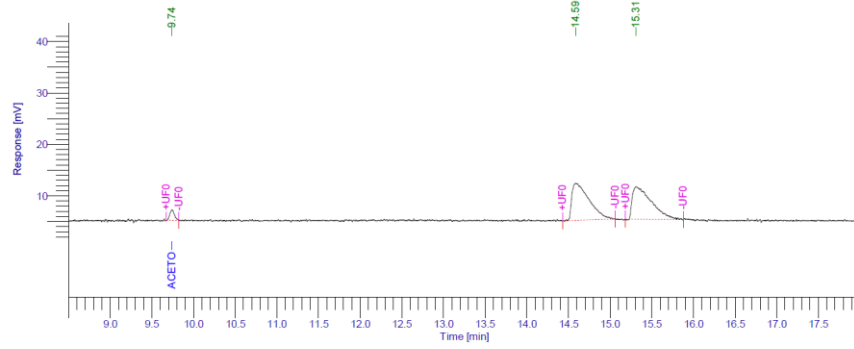


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.717	Acetophenone	3002.30	3.93
14.673		36214.47	47.40
15.400		37183.96	48.67
		76400.74	100.00

Şekil D.16. Asetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\01-M2.5.seq

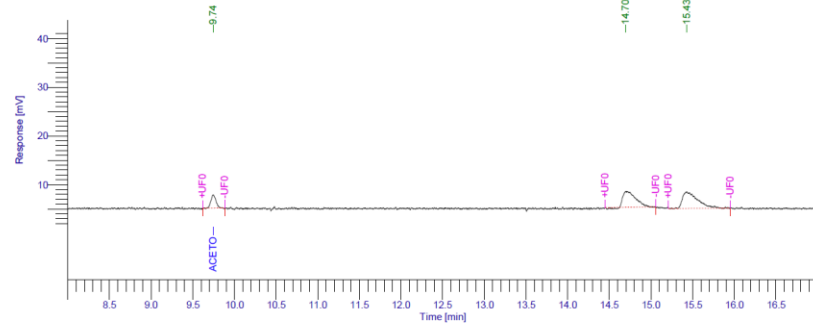


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.742	Acetophenone	7725.78	3.63
14.588		103380.31	48.63
15.309		101494.09	47.74
		212600.18	100.00

Şekil D.17. Asetofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\01-M3.5.seq

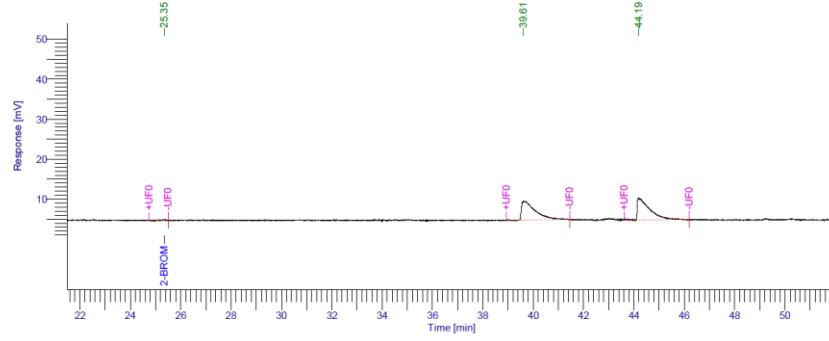


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
9.745	Acetophenone	11235.07	12.58
14.697		35228.15	39.43
15.428		42878.81	47.99
		89342.04	100.00

Şekil D.18. Asetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\02-M1.seq

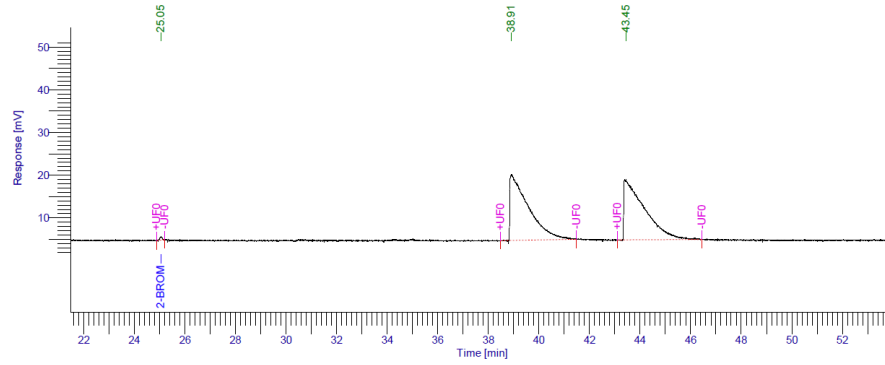


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
25.347	2-bromoacetophenone	1286.07	0.35
39.613		178339.99	48.36
44.189		189176.86	51.29
		368802.92	100.00

### Şekil D.19. 2-bromoasetofenonun 1 ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\02-M2.seq



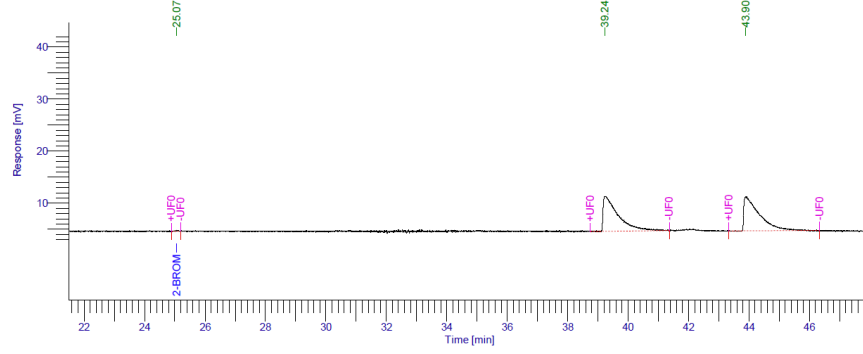
### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
25.052	2-bromoacetophenone	5416.65	0.34
38.909		782685.85	49.28
43.448		800060.71	50.38
		1588163.21	100.00

### Şekil D.20. 2-bromoasetofenonun 2 ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile ATH Reaksiyonu



Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\02-M3.seq

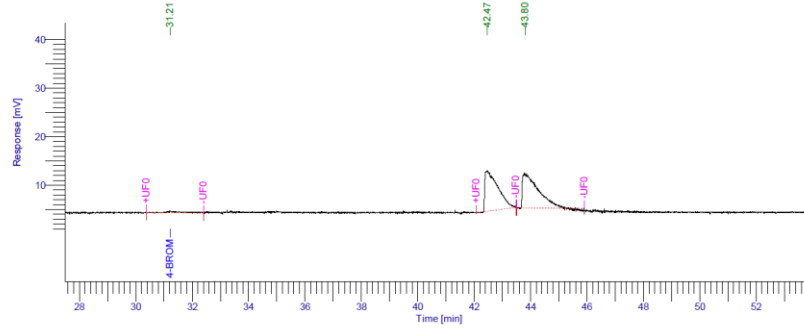


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
25.066	2-bromoacetophenone	1394.23	0.30
39.236		230847.19	49.39
43.897		235149.71	50.31
		467391.13	100.00

Şekil D.21. 2-bromoasetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03-M1-20160515-172845.seq

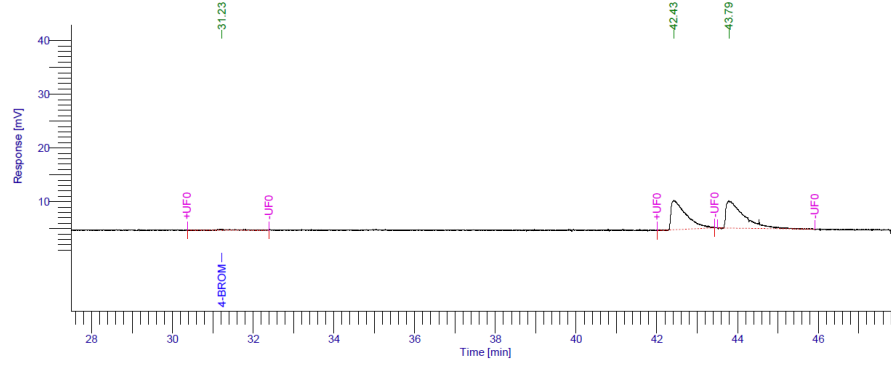


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
31.209	4-bromoacetophenone	13336.39	2.37
42.467		266975.83	47.49
43.801		281857.72	50.14
		562169.94	100.00

Şekil D.22. 4-bromoasetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03-M2.seq

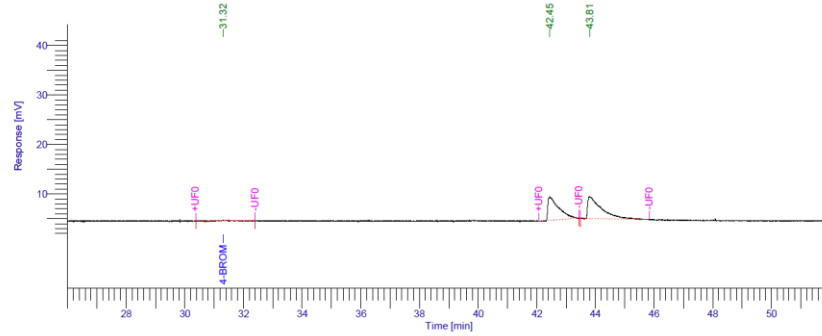


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
31.232	4-bromoacetophenone	7006.57	2.29
42.425		141956.90	46.43
43.785		156806.19	51.28
		305769.66	100.00

Şekil D.23. 4-bromoasetofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03-M3.seq

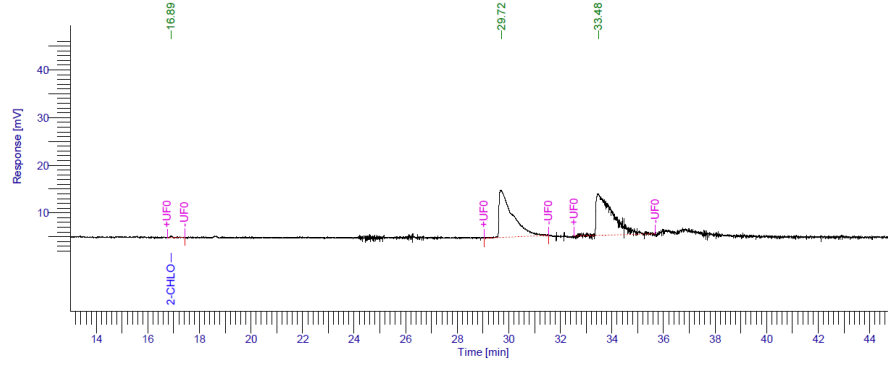


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
31.317	4-bromoacetophenone	1232.80	0.46
42.445		121815.32	45.43
43.813		145066.91	54.11
		268115.03	100.00

Şekil D.24. 4-bromoasetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\04-M1.seq

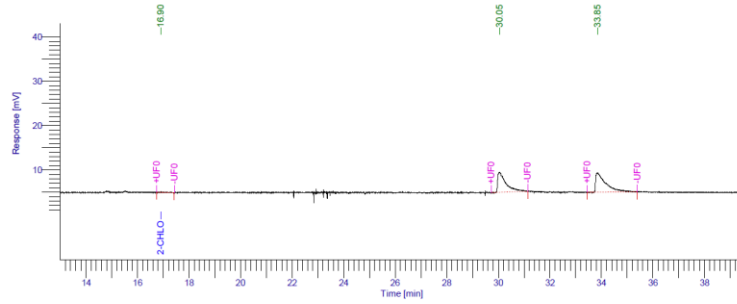


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
16.893	2-chloroacetophenone	2723.42	0.37
29.717		351834.25	47.45
33.476		386924.79	52.18
		741482.46	100.00

Şekil D.25. 2-kloroasetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\04-M2.seq

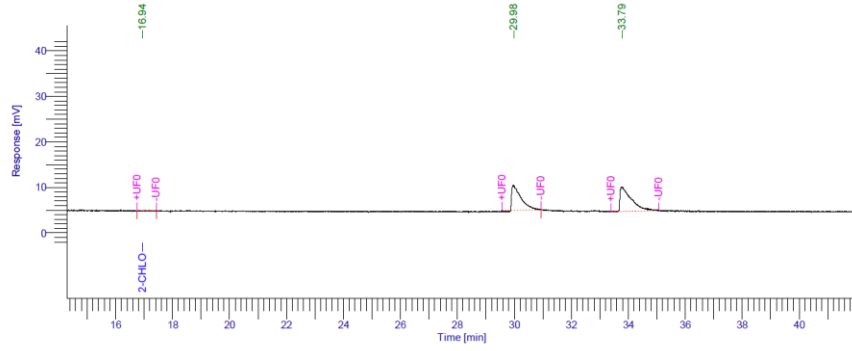


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
16.904	2-chloroacetophenone	798.11	0.36
30.053		98685.13	45.09
33.852		119372.37	54.54
		218855.61	100.00

Şekil D.26. 2-kloroasetofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\04-M3.seq

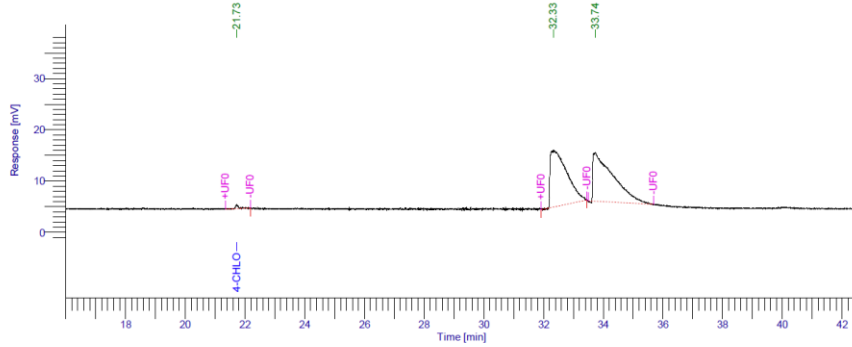


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [ $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$ ]	Area [%]
16.944	2-chloroacetophenone	119.43	0.04
29.977		123197.60	45.12
33.788		149754.35	54.84
		273071.38	100.00

Şekil D.27. 2-kloroasetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\03-M1-20160515-162354.seq

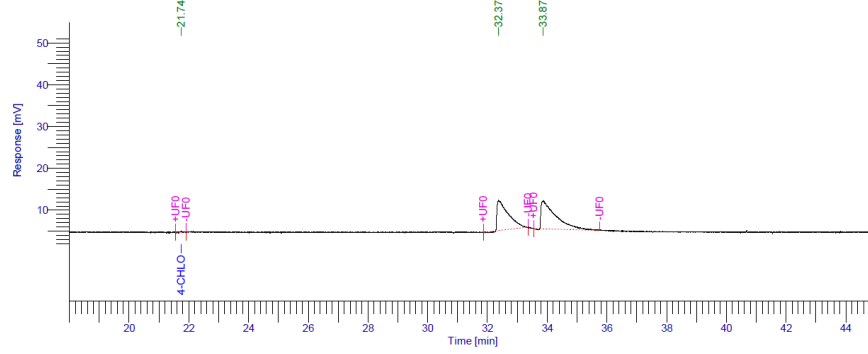


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [ $\mu\text{V}\cdot\text{sec}$ ]	Area [%]
21.728	4-chloroacetophenone	5786.35	0.66
32.331		423225.50	48.29
33.736		447403.23	51.05
		876415.09	100.00

Şekil D.28. 4-kloroasetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\05-M2.seq

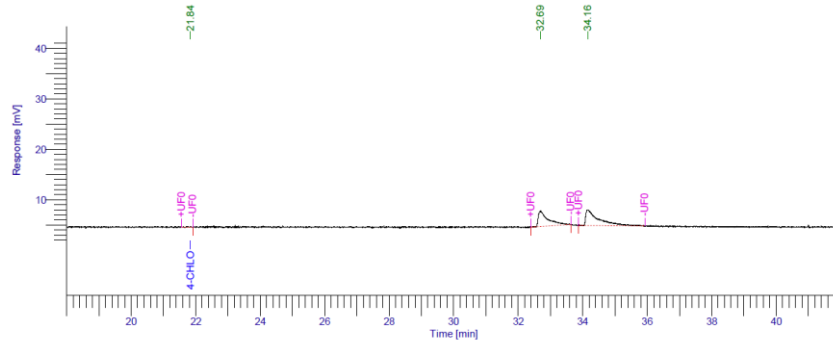


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
21.741	4-chloroacetophenone	627.06	0.15
32.375		187838.03	44.52
33.867		233478.59	55.33
		421943.69	100.00

Şekil D.29. 4-kloroasetofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\05-M3.seq

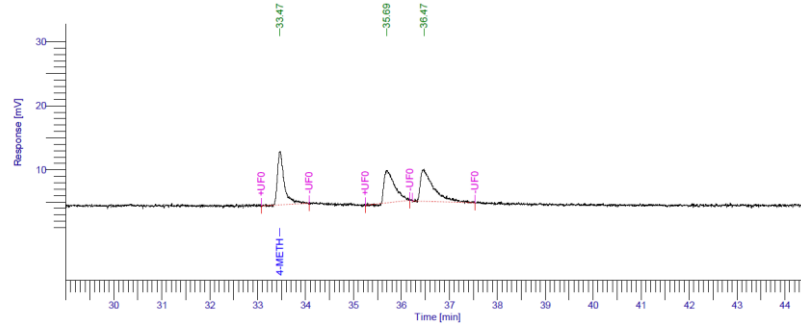


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
21.841	4-chloroacetophenone	407.74	0.27
32.691		64250.54	41.76
34.164		89190.32	57.97
		153848.60	100.00

Şekil D.30. 4-kloroasetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\06-M1.2.seq

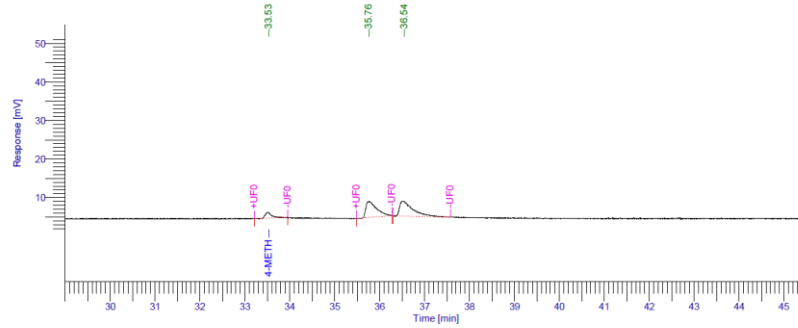


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
33.468	4-methoxyacetophenone	83779.45	32.48
35.691		78924.71	30.60
36.471		95243.65	36.92
		257947.80	100.00

Şekil D.31. 4-metoksiasetofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\06-M2.seq

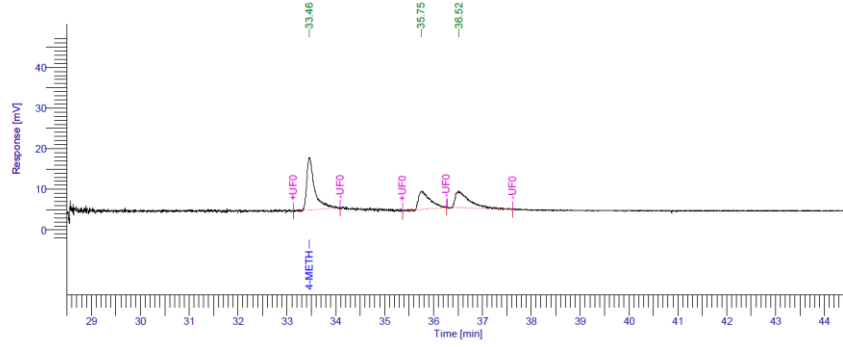


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
33.526	4-methoxyacetophenone	14583.78	8.97
35.757		68770.69	42.28
36.543		79283.72	48.75
		162638.20	100.00

Şekil D.32. 4-metoksiasetofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\06-M3.seq

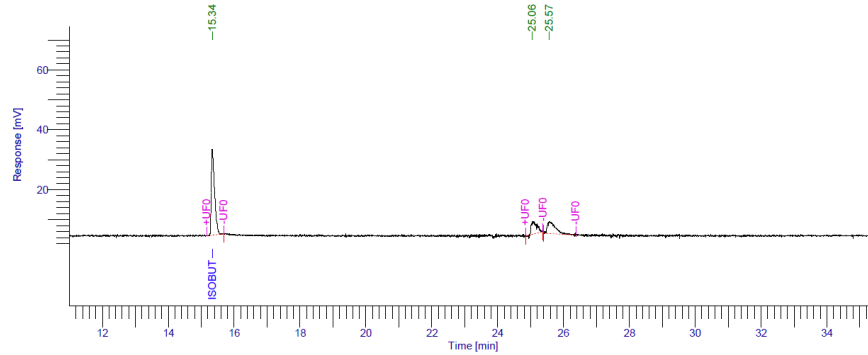


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
33.463	4-methoxyacetophenone	146365.61	49.06
35.745		72921.52	24.44
36.524		79071.85	26.50
		298358.98	100.00

Şekil D.33. 4-metoksiasetofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\07-M1.seq

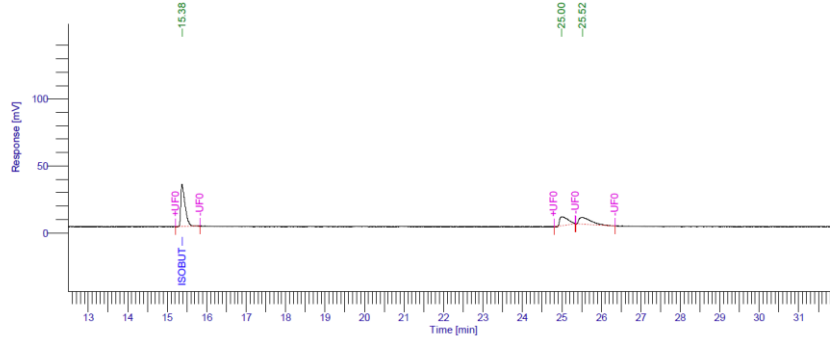


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
15.341	isobutyrophenone	197729.36	62.36
25.059		49897.31	15.74
25.571		69440.44	21.90
		317067.11	100.00

Şekil D.34. İzobutiropfenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\07-M2.seq

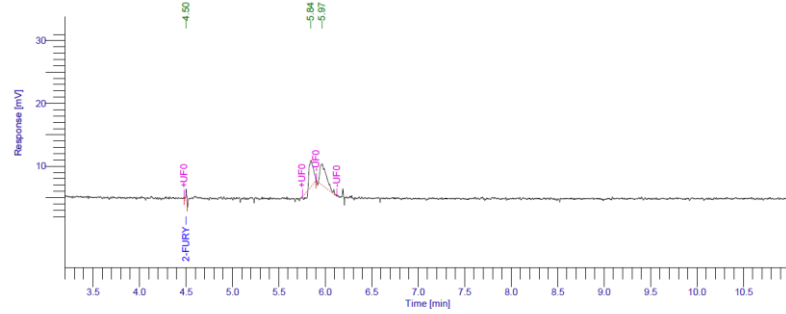


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
15.380	isobutyrophenone	236780.79	54.10
24.999		93743.64	21.42
25.521		107179.82	24.49
		437704.24	100.00

Şekil D.35. İzobutirofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\08-M1.4.seq



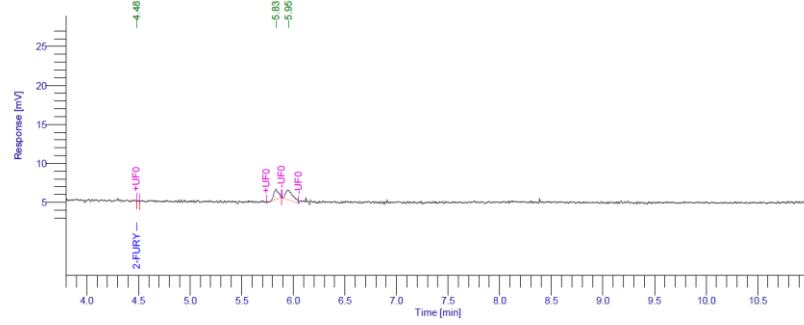
### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
4.502	2-furylmethylketone	1429.47	4.49
5.843		13423.31	42.13
5.965		17011.79	53.39
		31864.56	100.00

Şekil D.36. 2-furilmetilketon **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu



Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\08-M2.seq

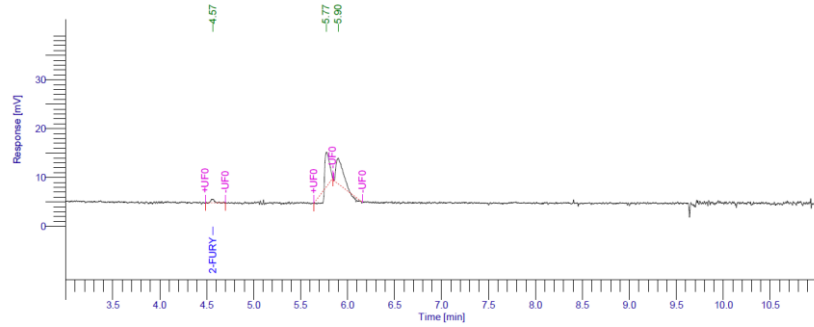


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
4.484	2-furylmethylketone	95.95	0.92
5.833		4021.49	38.68
5.955		6279.43	60.40
		10396.87	100.00

Şekil D.37. 2-furilmetilketon 2 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\08-M3.seq

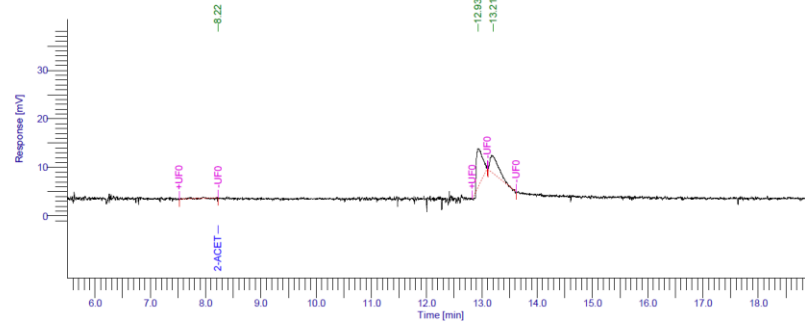


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
4.569	2-furylmethylketone	2191.39	4.12
5.772		22921.90	43.07
5.900		28105.85	52.81
		53219.14	100.00

Şekil D.38. 2-furilmetilketon 3 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\10-M1.seq

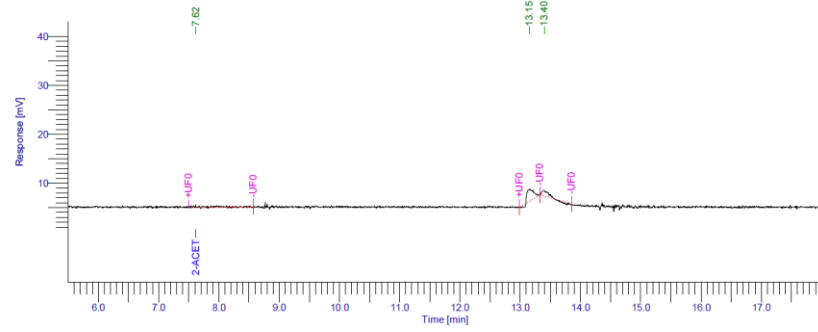


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
8.224	2-acetylpyridine	1566.67	1.59
12.927		57567.33	58.39
13.207		39450.15	40.02
		98584.14	100.00

Şekil D.39. 2-asetilpiridin 1 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\10-M2.seq

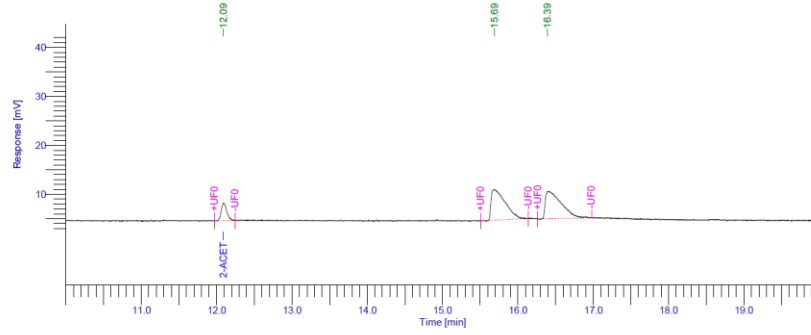


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
7.616	2-acetylpyridine	6196.15	18.48
13.152		18483.43	55.13
13.397		8847.86	26.39
		33527.44	100.00

Şekil D.40. 2-asetilpiridin 2 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\11-M1.seq

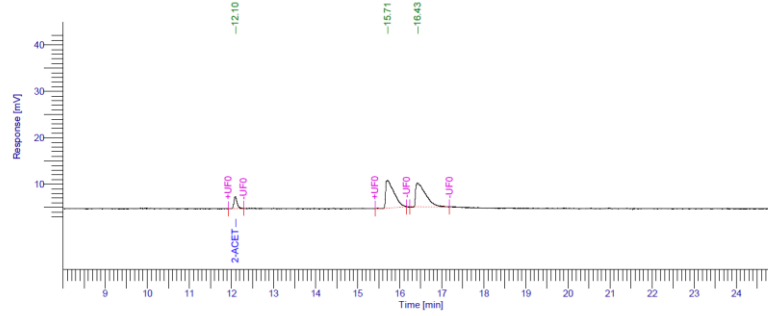


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
12.093	2-acetylthiophene	18910.92	10.30
15.691		81332.31	44.29
16.392		83395.78	45.41
		183639.00	100.00

Şekil D.41. 2-asetiltiyofen 1 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\11-M2.seq

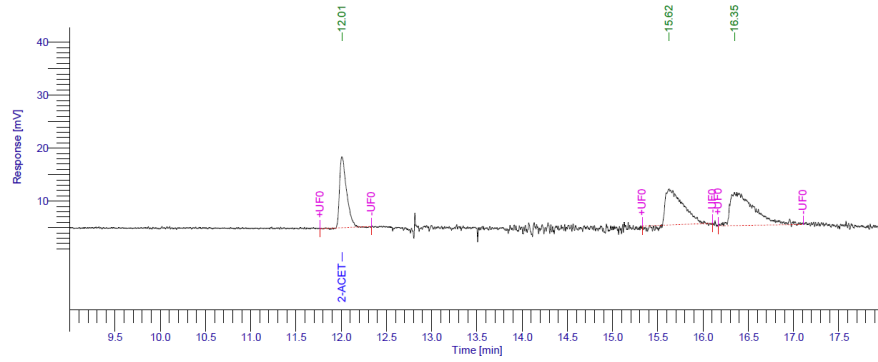


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
12.096	2-acetylthiophene	13544.95	7.47
15.715		82885.05	45.71
16.429		84883.56	46.82
		181313.56	100.00

Şekil D.42. 2-asetiltiyofen 2 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\11-M3.seq

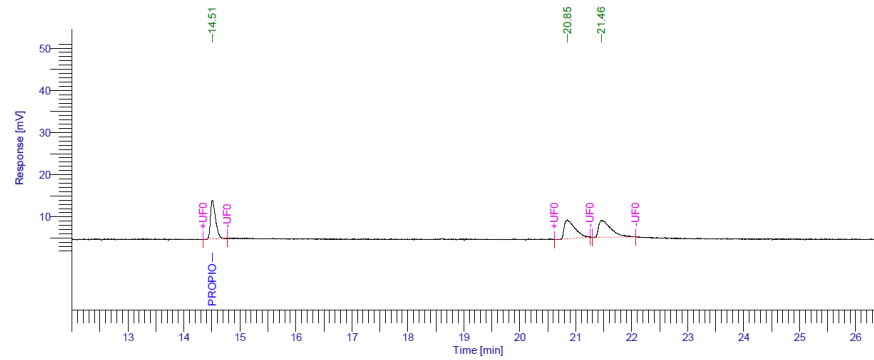


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
12.007	2-acetylthiophene	73069.35	25.94
15.624		91832.71	32.61
16.347		116731.53	41.45
		281633.60	100.00

### Şekil D.43. 2-asetiltiyofen **3** ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\12-M1.seq

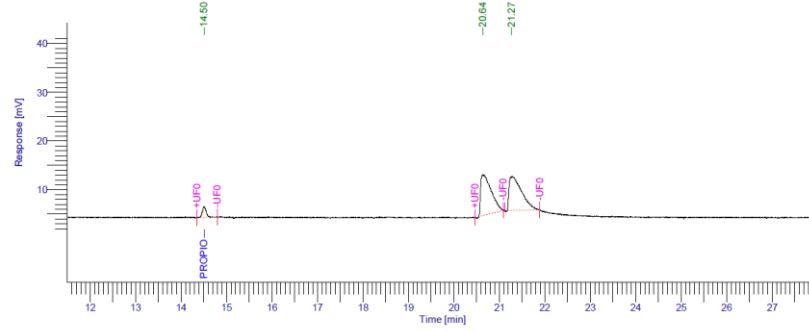


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
14.509	propiophenone	57556.61	32.45
20.852		58653.65	33.07
21.457		61134.96	34.47
		177345.22	100.00

### Şekil D.44. Propiyofenon **1** ve $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\12-M2.seq

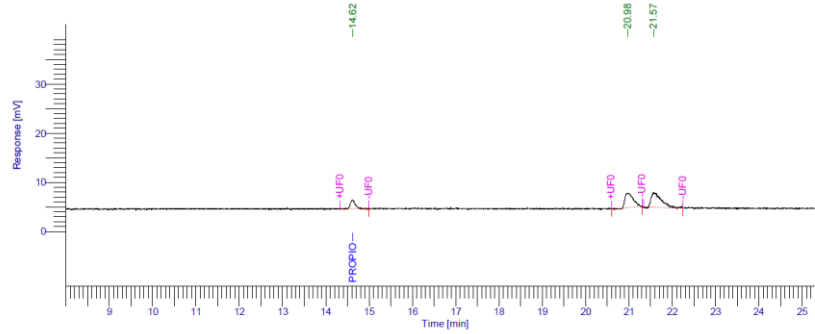


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
14.505	propiofenone	13017.19	4.64
20.643		134645.26	48.03
21.271		132657.15	47.32
		280319.59	100.00

Şekil D.45. Propiyofenon 2 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\12-M3.seq

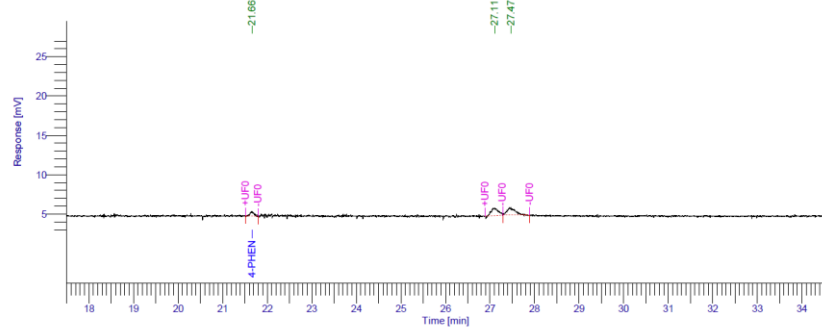


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
14.620	propiofenone	13830.21	13.46
20.976		38935.77	37.90
21.565		49955.27	48.63
		102721.25	100.00

Şekil D.46. Propiyofenon 3 ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\13-M1.seq

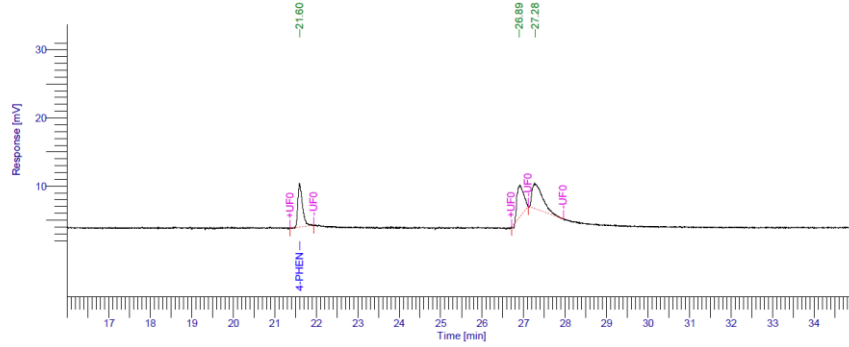


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
21.659	4-phenyl-2-butanone	3435.88	13.69
27.105		10247.54	40.83
27.471		11416.68	45.48
		25100.10	100.00

Şekil D.47. 4-fenil-2-bütanonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\13-M2.seq

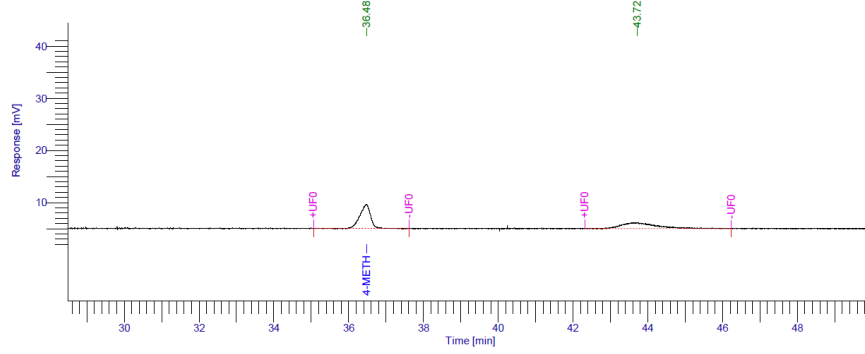


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
21.599	4-phenyl-2-butanone	49865.53	29.89
26.895		51339.91	30.77
27.284		65632.93	39.34
		166838.38	100.00

Şekil D.48. 4-fenil-2-bütanonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\14-M1.8.seq

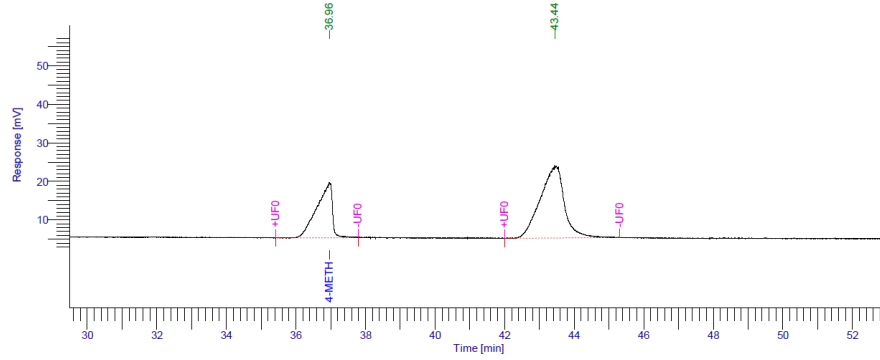


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
36.480	4-methoxybenzophenone	88814.47	55.43
43.719		71420.27	44.57
		160234.74	100.00

Şekil D.49. 4-metoksibenzofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\14-M2.seq

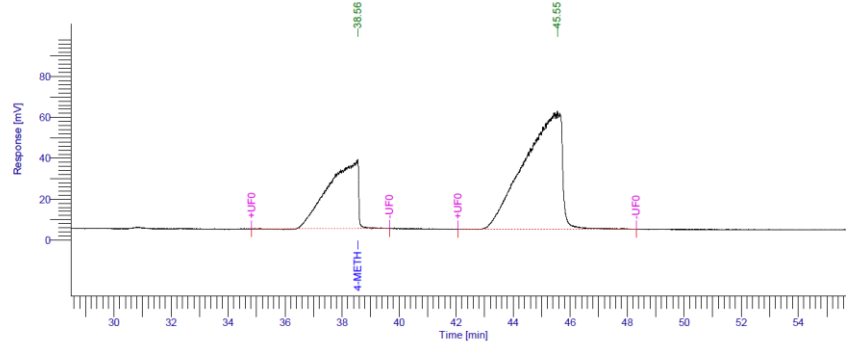


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
36.960	4-methoxybenzophenone	447278.80	33.27
43.443		897307.36	66.73
		1344586.17	100.00

Şekil D.50. 4-metoksibenzofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\14-M3.seq

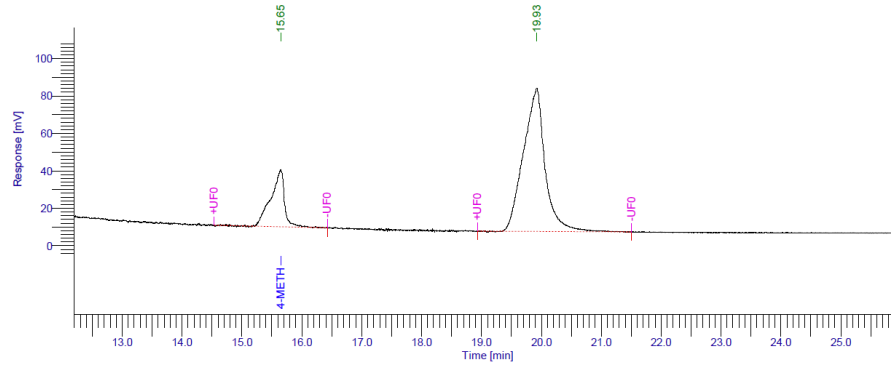


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
38.557	4-methoxybenzophenone	2440772.12	31.73
45.547		5250741.30	68.27
		7691513.42	100.00

Şekil D.51. 4-metoksibenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\15-M1.seq



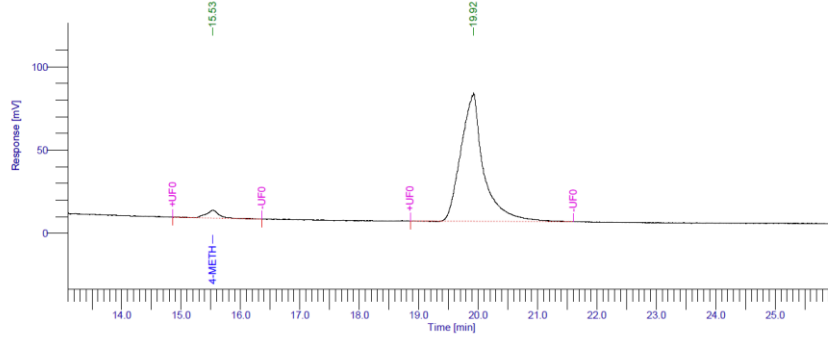
### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
15.651	4-methylbenzophenone	482848.73	20.03
19.927		1927683.65	79.97
		2410532.38	100.00

Şekil D.52. 4-metilbenzofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu



Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\15-M2.seq

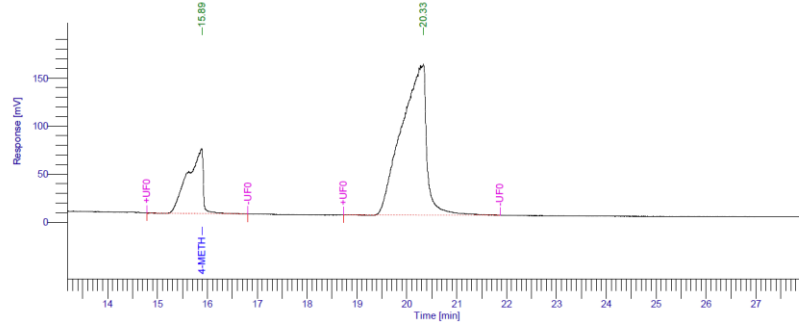


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
15.533	4-methylbenzophenone	74229.68	3.51
19.923		2037999.35	96.49
		2112229.02	100.00

Şekil D.53. 4-metilbenzofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\15-M3.seq

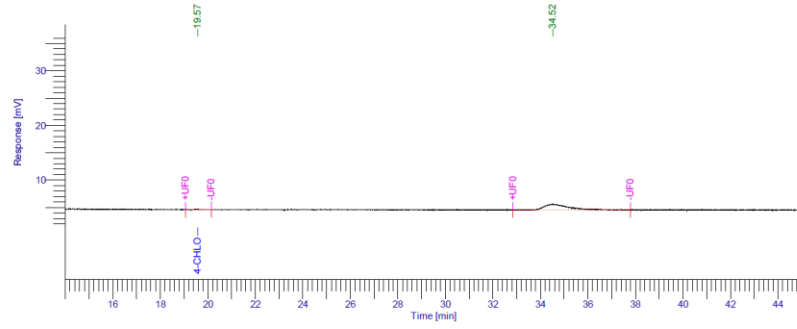


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
15.891	4-methylbenzophenone	1466204.16	21.07
20.333		5491871.84	78.93
		6958076.00	100.00

Şekil D.54. 4-metilbenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyon sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\16-M1.seq

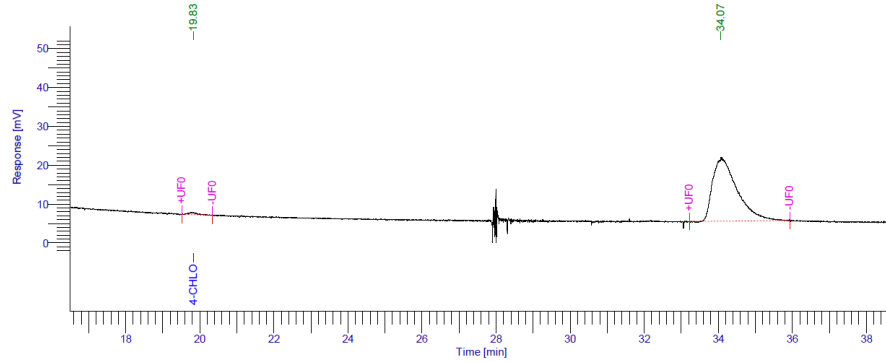


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
19.568	4-chlorobenzophenone	2321.76	2.92
34.520		77215.45	97.08
		79537.21	100.00

Şekil D.55. 4-klorobenzofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\16-M2.seq

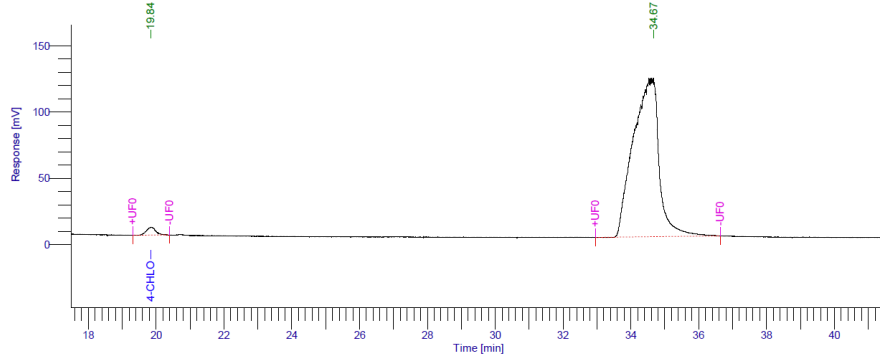


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
19.832	4-chlorobenzophenone	8745.40	1.16
34.073		746928.73	98.84
		755674.13	100.00

Şekil D.56. 4-klorobenzofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Result File :  
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.1\Examples\16-M3.seq

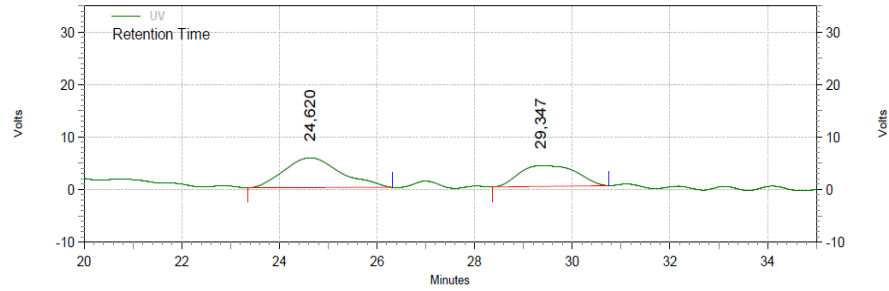


### Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
19.843	4-chlorobenzophenone	115373.73	1.79
34.672		6335636.10	98.21
		6451009.83	100.00

Şekil D.57. 4-klorobenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu sonucu

Data File: C:\Documents and Settings\Oktü\Desktop\M KELES\4-metoxibenzophenone-M1-2 90 10  
1.0 mL 254 nm OB kolon.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
Acquired: 25.05.2016 13:28:33  
Printed: 25.05.2016 15:07:42

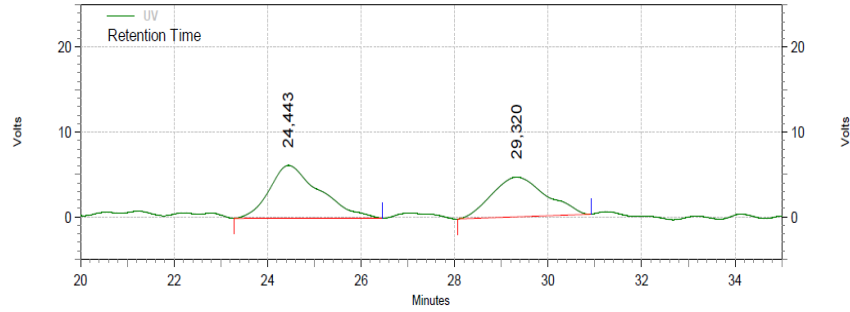


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %
24.620	1830640	58.74
29.347	1285624	41.26
Totals	3116264	100.00

Şekil D.58. 4-metoksibenzofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Oktü\Desktop\M KELES\4-metoxybenzophenone-M2-2 90 10  
 1.0 mL 254 nm OB kolon.dat  
 Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
 Acquired: 25.05.2016 15:46:58  
 Printed: 25.05.2016 17:17:26

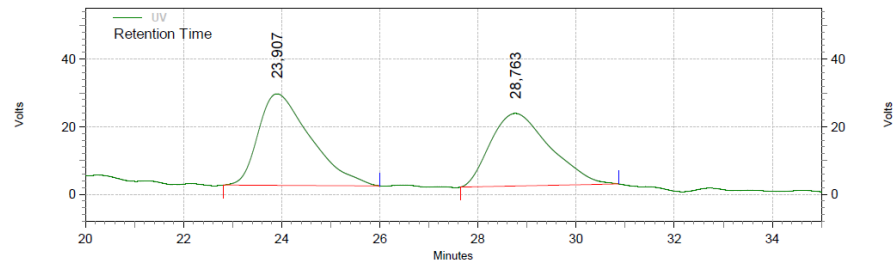


**UV Results**

Retention Time	Area	Area %
24,443	1865710	55,26
29,320	1510279	44,74
<b>Totals</b>	<b>3375989</b>	<b>100,00</b>

Şekil D.59. 4-metoksibenzofenonun **2** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Oktü\Desktop\M KELES\4-metoxybenzophenone-M3-2 90 10  
 1.0 mL 254 nm OB kolon.dat  
 Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
 Acquired: 25.05.2016 18:05:20  
 Printed: 25.05.2016 20:30:53

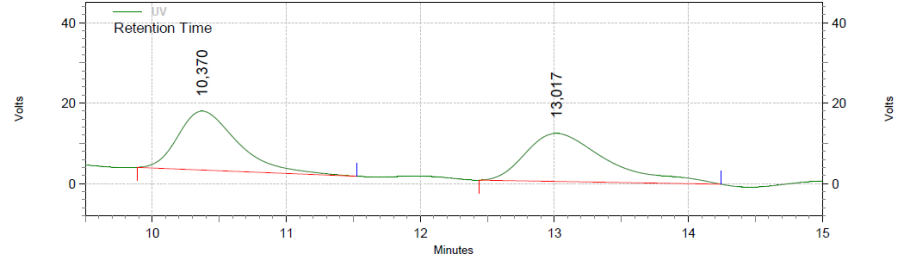


**UV Results**

Retention Time	Area	Area %
23,907	8012972	52,58
28,763	7226701	47,42
<b>Totals</b>	<b>15239673</b>	<b>100,00</b>

Şekil D.60. 4-metoksibenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Oktü\Desktop\M KELES\4-methylbenzophenone-M1-2 90 10 1.0  
mL 254 nm OB kolon.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
Acquired: 25.05.2016 14:14:43  
Printed: 25.05.2016 15:12:50

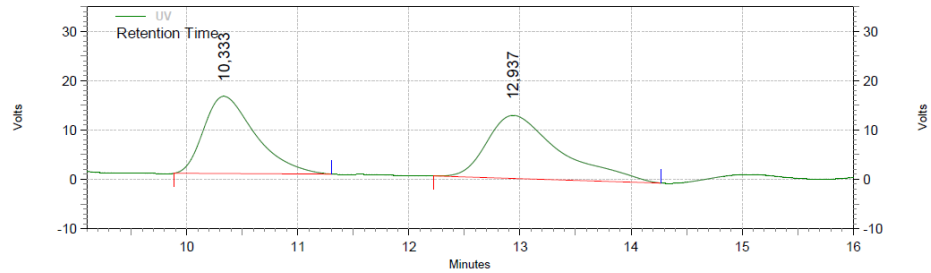


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %
10.370	1815379	47.38
13.017	2016407	52.62
Totals	3831786	100.00

Şekil D.61. 4-metilbenzofenonun **1** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Oktü\Desktop\M KELES\4-methylbenzophenone-M2-2 90 10 1.0  
mL 254 nm OB kolo6.dat  
Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
Acquired: 25.05.2016 16:33:07  
Printed: 25.05.2016 17:20:44

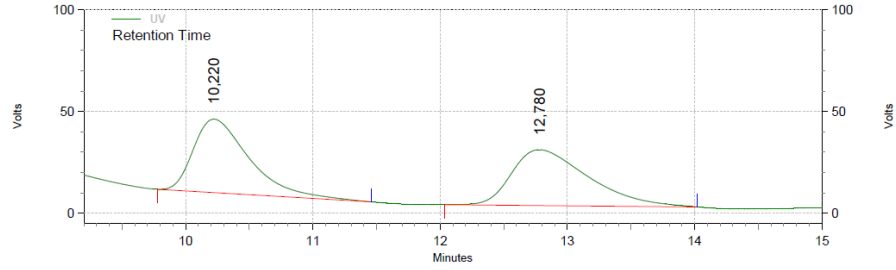


#### UV Results

Retention Time	Area	Area %
10.333	2016609	46.36
12.937	2333369	53.64
Totals	4349978	100.00

Şekil D.62. 4-metilbenzofenonun **2** e  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Okü\Desktop\M KELES\4-methylbenzophenone-M3-2 90 10 1.0  
 mL 254 nm OB kolon.dat  
 Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
 Acquired: 25.05.2016 18:51:27  
 Printed: 25.05.2016 20:34:18

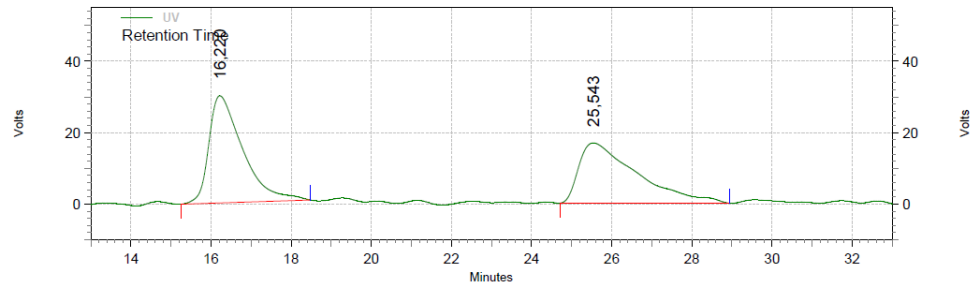


**UV Results**

Retention Time	Area	Area %
10.220	4408658	48.97
12.780	4594521	51.03
Totals	9003179	100.00

Şekil D.63. 4-metilbenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu

Data File: C:\Documents and Settings\Okü\Desktop\M KELES\4-chlorobenzophenone-M3-2 90 10 1.0  
 mL 254 nm OB kolon.dat  
 Method: C:\EZChrom Elite\Enterprise\Projects\Default\Method\90.10 1ml 254nm 45dk.met  
 Acquired: 25.05.2016 19:37:26  
 Printed: 25.05.2016 20:42:09



**UV Results**

Retention Time	Area	Area %
16.220	7056328	51.03
25.543	6770222	48.97
Totals	13826550	100.00

Şekil D.64. 4-klorobenzofenonun **3** ve  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  ile ATH Reaksiyonu