

**T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATYONİK RODYUM AMİNOFOSFİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
TANIMLANMASI VE KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON
REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatih OK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**DIYARBAKIR
EYLÜL 2013**

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Fatih OK tarafından yapılan **“Katyonik Rodyum Aminofosfin Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi”** konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında **DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>
Başkan :	Prof.Dr. İsmail ÖZDEMİR
Üye :	Prof.Dr. Nevin GÜRBÜZ
Üye :	Doç.Dr. Akın BAYSAL (Danışman)
Üye :	Doç.Dr. Murat AYDEMİR
Üye :	Doç.Dr. Feyyaz DURAP

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 27/09/2013

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/ /2013

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca olumlu yönlendirmelerinden, vermiş oldukları her türlü destekten, bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından dolayı Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Bahattin GÜMGÜM'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında maddi ve manevi her konuda desteğini, fikirlerini, deneyimlerini cömertce paylaşan, sunduğu imkânlar ile yetişmemde ve bu tezin ortaya çıkmasında büyük pay sahibi olan danışmanım Doç.Dr. Akın BAYSAL'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, ihtiyaç duyduğum her konuda yardımlarını esirgemeyen ve laboratuvarımızdaki organofosfor ve kataliz çalışmalarına öncülük ederek bizlere yeni ufuklar açan Doç. Dr. Murat AYDEMİR'e sağlamış oldukları önemli katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerek mesleki gerekse hayata yaklaşımıyla bizlere örnek olan, bilgisini ve deneyimlerini her zaman bizlerle paylaşan Doç. Dr. Feyyaz DURAP' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Dr.Nermin MERİÇ'e ve NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Dr. Cezmi KAYAN'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca, birlikte keyifli çalışma deneyimini paylaştığım çalışma arkadaşlarım doktora öğrencileri Duygu ELMA'ya, Bünyamin AK'a ve Uğur IŞIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için gerekli olan alt yapıyı sundukları için Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na ve emeği geçen herkese teşekkür ederim. Ayrıca DÜBAP-12-FF-11 nolu doktora projesine ve 12-FF-62 nolu NMR laboratuvar destek projesi ile katkı sağlayan DÜBAP'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi katkılarından dolayı annem ve babama, her konuda desteklerini ve fedakârlıklarını gördüğüm yol arkadaşlarım değerli eşim Yıllar ve kızım Dilba Arin'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VI
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
EK LİSTESİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIII
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1.ORGANOFOSFOR LİGANDLAR	5
2.1.1. Aminofosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları.....	5
2.1.2. Bis(fosfino)amin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları	10
2.1.3. Fosfinit Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları	14
2.1.4. Aminofosfin-Fosfinit (AMPP) Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları.....	15
2.1.5. Fosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları	16
2.2. KATALİZ OLGUSUNA İLİŞKİN TEMEL KAVRAMLAR.....	19
2.2.4. Organometalik Kataliz	21
2.2.5.Homojen Katalizörlerin Dizaynı İçin Metal Ve Ligand Seçimi.....	23
2.3. HİDROJENASYON	26
2.3.1. Moleküler Hidrojenasyon.....	26
2.3.2. Transfer Hidrojenasyon.....	27
2.3.2.1. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları.....	29
2.3.2.2. Hidrojen Sunucu Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi.....	30
2.3.2.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri	30
2.3.2.4. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar.....	30

2.3.2.5. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerine Yapılan Mekanizma Çalışmaları	32
2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	34
3. MATERYAL VE METOT	55
3.1. MATERYAL	55
3.1.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	55
3.1.2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR.....	56
3.1.3. GAZ KROMATOĞRAFİ CİHAZINDA TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONU İÇİN KULLANILAN YÖNTEM	56
3.2. METOT	56
3.2.1. BİSFOSFİNOAMİN TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ.....	57
3.2.1.1.N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin [(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂](1)	57
3.2.1.2. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin [(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂](2) ..	58
3.2.1.3. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh ₂) ₂ N-C ₅ H ₅ S](3).....	59
3.2.1.4. N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilmetilamin [(PPh ₂) ₂ N-C ₅ H ₅ O](4).....	60
3.2.2. AMİNOFOSFİN TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ.....	61
3.2.2.1.N(difenilfosfino)-2-izopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂](5)	61
3.2.2.2.N(difenilfosfino)-4-izopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂](6).....	62
3.2.2.3.N(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6-{CH(CH ₃) ₂] ₂](7)	63
3.2.3. LİGANDLARIN RODYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	64
3.2.4. KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARI	76
3.2.4.1. Genel Yöntem	76
3.2.4.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları.....	77
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	105
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	115
6. KAYNAKLAR	117
EKLER.....	132
ÖZGEÇMİŞ	139

ÖZET

KATYONİK RODYUM AMİNOFOSFİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Fatih OK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2013

P-N bağı içeren P(III) temelli yeni ligandların sentezi ve gelişimi önemli bir çalışma alanıdır. Özellikle aminofosfin ligandlarla ilgili son yıllarda bir çok çalışma yapılmıştır. P-N-P ve HN-P iskeletine sahip ligandların geçiş metal komplekslerinin endüstriyel süreçlerdeki katalitik uygulamaları oldukça ilgi çekmektedir. Bu ligandlarda hem P atom hem de N atom merkezlerinin bulunması, bu merkezlere farklı süstitüentlerin eklenmesi, P-N-P açısındaki değişimler ve P merkezleri etrafındaki konformasyonlar çok yönlülüklerini destekleyen özelliklerdir P-N-P yapısı içeren çift dişli bis(fosfino)amin ligandlar, HN-P yapısı içeren tek dişli ligandlara göre daha kararlıdır ve yaygın olarak çalışılmıştır. Ancak HN-P içeren ligandlar katalitik olarak daha etkilidirler.

Bu tür ligandların, Rh gibi katalitik açıdan popüler bir geçiş metali ile hazırlanan kompleksleri, hidrojenasyon, hidroformilasyon, alillik alkilasyon, polimerizasyon, oligomerizasyon gibi birçok endüstriyel süreçlerdeki katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. İkincil alkollerin eldesi için aromatik ketonların hidrojenasyonu, göreceli olarak basit bir yöntemdir, ancak bu yöntemin transfer hidrojenasyon olarak yapılması, moleküler hidrojenasyona göre daha ilgi çekicidir. Gerek P-N-P temelli ligandlar ile hazırlanan katyonik Rh(I) ve yarı-sandiviç Cp*-Rh(III) komplekslerinin, gerekse HN-P temelli ligandların Rh(I) komplekslerinin, aromatik ketonların sekonder alkollere transfer hidrojenasyon ile dönüşümlerindeki katalitik etkinlikleri umut vericidir.

Bu çalışmada ilk olarak 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin, 2,6-diizopropilanilin, 2-tiyofenmetilamin ve 2-furfurilamin ticari bileşiklerinden, yedi aminofosfin ve bis(fosfino)amin türü ligandlar literatürlere göre hazırlandı. Bis(fosfino)amino ligandların yeni katyonik Rh(I) ve yarı-sandiviç Cp*-Rh(III) kompleksleri ile NH-P ligandların Rh(I) kompleksleri sentezlenmiştir. Hazırlanan tüm ligandlar ve komplekslerin tanımlamaları IR, NMR ve element analizi ile gerçekleştirildi. İkinci olarak bu komplekslerin asetofenon ve türevleri için transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Bis(fosfino)amin, Aminofosfin, Homojen Kataliz, Transfer hidrojenasyon, Rodyum.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATIONIC RHODIUM COMPLEXES OF AMINOPHOSPHINE AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN TRANSFER HYDROGENATION OF KETONES

Ph.D. THESIS

Fatih OK

UNIVERSITY OF DICLE
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2013

Synthesis and development of new ligands based on P(III) and containing P-N bond have been an important study. Especially, a number of studies on aminophosphine ligands have been carried out for 40 years. Catalytic applications of transition metal complexes of ligands possessing P-N-P and HN-P framework have been attracting considerable interest in industrial process. Their properties, such as attachment of different substituents to P or N atoms, changes in P-N-P or P-NH bond angle and conformational variability on phosphorous atom increase versatility of these ligands. Bidentate bis(phosphine)amine ligands containing P-N-P moiety are more stable than monodentate ligands having HN-P group and have been more studied. However, ligands possessing HN-P moiety are more efficient in catalysis.

Furthermore, complexes of these type ligands prepared from a catalytically popular transition metal such as Rh, have been employed in a variety of industrial catalytic processes such as hydrogenation, hydroformylation, allylic alkylation, polymerization, oligomerization. Hydrogenation of aromatic ketones to obtain secondary alcohols is a relatively simple method, whereas transfer hydrogenation of these reactions is more interesting than molecular hydrogenation. Catalytic activities of both cationic Rh(I) and half-sandwich Cp*-Rh(III) complexes of P-N-P based ligands and Rh(I) complexes of HN-P based ligands in transfer hydrogenation of aromatic ketones to secondary alcohols are rather promising.

In the present study, firstly, 7 aminophosphine and bis(phosphino)amine ligands were prepared from commercial amines 2-isopropylamine, 4-isopropylamine, 2,6-diisopropylamine 2-thiophenemethylamine and 2-furfurylamine according to the literature. Then, cationic Rh(I) and half-sandwich Cp*-Rh(III) complexes of the bis(phosphino)amines and Rh(I) complexes of NH-P ligands were synthesized. All ligands and complexes were characterized by IR and NMR spectroscopy as well as element analysis. Secondly, catalytic activities of these complexes were investigated in transfer hydrogenation of acetophenone and its derivatives.

Key Words: Bis(Phosphino)Amine, Aminophosphine, Homogenous Catalysis, Transfer Hydrogenation, Rhodium.

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo No</u>		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.	Anilin türevleri/ ⁿ BuLi/Ph ₂ PCl (1:1:1) mol oranındaki reaksiyonları sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri	34
Tablo 2.2.	Anilin türevleri/Ph ₂ PCl/Et ₃ N (1:1:1) mol oranındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri	35
Tablo 2.3.	Anilin türevleri/Ph ₂ PCl/Et ₃ N (1:2:2) mol oranındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri	36
Tablo 3.1.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	77
Tablo 3.2.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	78
Tablo 3.3.	[Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	79
Tablo 3.4.	Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	80
Tablo 3.5.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	81
Tablo 3.6.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	82
Tablo 3.7.	Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	83
Tablo 3.8.	Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	84
Tablo 3.9.	[Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ S) ₂)]BF ₄ (3a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	85

Tablo 3.10.	$[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2]\text{BF}_4$ (3a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	86
Tablo 3.11.	$[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{BF}_4$ (4a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	87
Tablo 3.12.	$[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{BF}_4$ (4a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	88
Tablo 3.13.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (3b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	89
Tablo 3.14.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (3b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	90
Tablo 3.15.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (4b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	91
Tablo 3.16.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (4b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	92
Tablo 3.17.	$[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (2c) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	93
Tablo 3.18.	$[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (2c) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	94
Tablo 3.19.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (5a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	95
Tablo 3.20.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (5a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	96
Tablo 3.21.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-4-CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (6a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	97
Tablo 3.22.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-4-CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (6a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	98
Tablo 3.23.	$[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (7a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	99

Tablo 3.24.	[Rh(Ph ₂ PNH-(C ₆ H ₃)-2,6-{CH(CH ₃) ₂ }) ₂ (cod)Cl] (7a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu	100
Tablo 3.25.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1a) ve [Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2a) ile katalizlenen substitüe alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu	101
Tablo 3.26.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (1a) ve [Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)]BF ₄ (2a) ile katalizlenen keton türevlerinin transfer hidrojenasyonu	102
Tablo 3.27.	[Rh(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ (Cp*)Cl]Cl (2c), [Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ S)(Cp*)Cl]Cl (3b), ve [Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ O)(Cp*)Cl]Cl (4b) ile katalizlenen alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu	103
Tablo 3.28.	[Rh(cod)(PPh ₂ NH-C ₆ H ₄ -2-CH(CH ₃) ₂)Cl] (5a), [Rh(cod)(PPh ₂ NH-C ₆ H ₄ -4-CH(CH ₃) ₂)Cl] (6a) ve [Rh(cod)(PPh ₂ NH-C ₆ H ₄ -2,6-(CH(CH ₃) ₂)) ₂ Cl] (7a) ile katalizlenen alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu	104

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>SayfaNo</u>
Şekil 2.1.	Yaygın organofosfor ligandlar	5
Şekil 2.2.	P-N bağı sayısına göre bileşiklerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.3.	Fosfora bağlı amin sayısına göre aminofosfinlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.4.	Bazı AMP Örnekleri	9
Şekil 2.5.	Bis(difenilfosfino)aminlerin iki dişli bir ligand olarak koordinasyon bileşikleri oluşturmaları	10
Şekil 2.6.	Bis(difenilfosfino)aminlerin tek dişli ligand olarak köprülü koordinasyon bileşiği örneği	11
Şekil 2.7.	Aminofosfinlerin Prototropizmi	12
Şekil 2.8.	Bazı fosfinit örnekleri	14
Şekil 2.9.	C ₂ simetrisi olmayan optikçe aktif AMMP ligand örnekleri	16
Şekil 2.10.	Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ^* bağlarının gösterimi	17
Şekil 2.11.	Pincer tipi ligand örnekleri	18
Şekil 2.12.	Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi	26
Şekil 2.13.	H vericisi DH ₂ 'den A substratına hidrür transferi	27
Şekil 2.14.	Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi	27
Şekil 2.15.	Ketonların "Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV)" yöntemi ile ikincil alkollere indirgenmesi	28
Şekil 2.16.	İkincil alkollerin "Oppenauer Yöntemi" ile ketonlara yükseltgenmesi	28
Şekil 2.17.	2-Propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı	29
Şekil 2.18.	Formik asitin hidrojen kaynağı olarak gösterimi	30
Şekil 2.19.	2-Propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü	32

Şekil 2.20.	Monoyükseltgenmiş tiyoil ve selenürlü ürünlerinin sentezi (pip: piperidin)	38
Şekil 2.21.	$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{Ph}_2\text{P}=\text{NP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) şeklindeki trifosfor ligandlarının komplekslerinin sentezi	39
Şekil 2.22.	Anilin türevlerinin Ph_2PCl ile Et_3N varlığında 0°C 'de aminoliz reaksiyonu	40
Şekil 2.23.	Metoksi-anilinden elde edilen bisfosfinoamin ligandları ve çeşitli metal komplekslerinin sentezi	41
Şekil 2.24.	29-32 ligandları ile 33-39 komplekslerinin sentezi	42
Şekil 2.25.	40-41 ligandları ile 42-45 komplekslerinin sentezi	43
Şekil 2.26.	46, 47 ve 48 komplekslerinin sentezi.	44
Şekil 2.27.	<i>N</i> -Allilaminobis(difenil)fosfin ligandının sentezlenmesi	45
Şekil 2.28.	$[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-E}\}(\text{HL})]$ ve $[\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{E})\text{PPh}_2\text{-E}\}_2(\text{en})]$ komplekslerinin sentezi	46
Şekil 2.29.	$1,4\text{-}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve $1,4\text{-}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ligandlarının ve Mo kompleksinin sentezi	46
Şekil 2.30.	58 ve 59 katyonik rodyum komplekslerinin sentezi	47
Şekil 2.31.	<i>N,N'</i> -dibenziletildiaminden aminofosfin sentezi	47
Şekil 2.32.	61 ligandından Pt komplekslerinin sentezi	48
Şekil 2.33.	(<i>S</i>)-(-)-1,1'-binaftil-2,2-diamin ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalinden aminofosfin ligandların sentezi	49
Şekil 2.34.	Piperazinden aminofosfin ligandların sentezi	49
Şekil 2.35.	Piperazin-aminofosfin ligandlarından Pt komplekslerinin sentezi	50
Şekil 2.36.	Anilin türevlerinden nötral ve katyonik rutenyum komplekslerinin sentezi	51
Şekil 2.37.	pyNp, tzNp ve fuNp ligandlarından katyonik yarı-sandviç rodyum komplekslerinin sentezi	51
Şekil 2.38.	Yarı-sandviç katyonik Rh (III) kompleksleri	52
Şekil 2.39.	89 ve 90 katyonik Rh(I) komplekslerinin sentezi	53
Şekil 3.1.	<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin sentezi	57
Şekil 3.2.	<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin sentezi	58
Şekil 3.3.	<i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin sentezi	59

Şekil 3.4.	N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilmetilamin sentezi	60
Şekil 3.5.	N(difenilfosfino)-2-izopropilanilin sentezi	61
Şekil 3.6.	N(difenilfosfino)-4-izopropilanilin sentezi	62
Şekil 3.7.	N(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin sentezi	63
Şekil 3.8.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂] BF ₄ (1a) sentezi	64
Şekil 3.9	[Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂) ₂] BF ₄ (1b) sentezi	65
Şekil 3.10.	[Rh(cod)(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂] BF ₄ (2a) sentezi	66
Şekil 3.11.	[Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂) ₂] BF ₄ (2b) sentezi	67
Şekil 3.12.	[Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ S) ₂] BF ₄ (3a) sentezi	68
Şekil 3.13.	[Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ O) ₂] BF ₄ (4a) sentezi	69
Şekil 3.14.	[Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ S)(Cp*)Cl]Cl (3b) sentezi	70
Şekil 3.15.	[Rh((Ph ₂ P) ₂ NCH ₂ -C ₄ H ₃ O)(Cp*)Cl]Cl (4b) sentezi	71
Şekil 3.16.	[Rh((PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂)(Cp*)Cl]Cl (2c) sentezi	72
Şekil 3.17.	[Rh((Ph ₂ P)HN-C ₆ H ₄ -2-CH(CH ₃) ₂)(cod)]Cl (5a) sentezi	73
Şekil 3.18.	[Rh((Ph ₂ P)HN-C ₆ H ₄ -4-CH(CH ₃) ₂)(cod)]Cl (6a) sentezi	74
Şekil 3.19.	[Rh((Ph ₂ P)HN-C ₆ H ₄ -2,6-{CH(CH ₃) ₂ }) ₂ (cod)]Cl (7a) sentezi	75
Şekil 3.20.	Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile ikincil alkollere indirgenmesi	76
Şekil 4.1.	Anilin türevlerinden katyonik Rh(I) komplekslerin sentezi	106
Şekil 4.2.	Tiyofen ve furfural bileşiklerinden katyonik Rh(I) komplekslerin sentezi	107
Şekil 4.3.	Anilin,Tiyofen ve furfural bileşiklerinden katyonik Rh(III) komplekslerin sentezi	110
Şekil 4.4.	Anilin türevlerinden nötral Rh(I) komplekslerin sentezi	112

EK LİSTESİ

<u>Ek No</u>		<u>SayfaNo</u>
Ek 1.	ASETOFENONUN GC KROMATOGRAMI	132
Ek 2.	SENTEZLENEN LİGAND VE KOMPLEKSLERİN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR SPEKTRUMLARI	133-138

SİMGELER VE KISALTMALAR

AMP	Aminofosfin
AMPP	Aminofosfin-fosfinit
Ar	Aril
BAMP	Bis(amino)fosfin
CDCl ₃	Dötero kloroform
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
cod	1,5-siklooktadien
Dak.	Dakika
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	N,N'-Dimetilformamit
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
Dön.	Dönüşüm
ee	Enantiyomerik fazlalık
Et ₃ N	Trietilamin
GC	Gaz Kromatografisi
HETCOR	Heteronükleer korrelasyon (¹³ C- ¹ H)
IR	Infrared
<i>J</i>	Eşleşme sabiti
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Ph ₂ PCl	Monoklorodifenilfosfin
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
R	Alkil
tbp	Trigonal bipiramit geçiş hali
TH	Transfer Hidrojenasyon
THF	Tetrahidrofuran
s	Saat
ν	Frekans (cm ⁻¹)
δ	Kimyasal Kayma
Cp*	Pentametilsiklopentadienil

1.GİRİŞ

Fonksiyonel P-temelli ligandların, metal katalizörlerin aktivite ve/veya seçiciliğini önemli ölçüde geliştirdiğinin keşfinden bu yana, bu tür ligandların hazırlanması geniş bir araştırma konusu olmuştur (Yang ve ark 1995). Metal içeren homojen kataliz reaksiyonları ve çeşitli uygulamalarında yeni P(III) ligandların gelişimi çok büyük öneme sahiptir (Gaw ve ark. 2000). Özellikle P-NH yapısındaki aminofosfin ve P-N-P yapısı içeren bis(fosfino)amin ligandlarla ilgili son otuz yılda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar katalitik reaksiyonları içeren endüstriyel süreçlerin geliştirilmesinde yaygın organometalik uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Zuburi ve Woollins 2003). P ve N atomu taşıyan bu ligandlar, Suzuki-Heck reaksiyonları dahil olmak üzere çok farklı ve önemli katalitik süreçlerde yer almaktadırlar (Reddy ve ark 2000), (Clarke ve ark 2001). Çok sayıda aminofosfin ve bis(fosfino)amin ligandlarından elde edilen kompleksleri, allilik alkilasyon, aminasyon, Sonogashira, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonları dahil olmak üzere farklı katalitik reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır (Wang ve ark.2002), (Urgaonkar ve ark. 2004), (Cheng ve ark. 2004), (Saluzzo ve ark. 2002), (Boaz ve ark. 2005), (Pugin ve ark. 2006).

Aminofosfin ve bis(fosfino)amin ligandlarının çok yönlü oldukları kanıtlanmıştır. Bu ligandlarda hem P hem de N atom merkezlerinin bulunması, P-N-P açısındaki değişimler ve P merkezleri etrafındaki konformasyonlar çok yönlülüklerini destekleyen özelliklerdir (Aydemir ve ark. 2009). Bu ligandlardaki küçük farklılıklar, komplekslerde çok önemli yapısal özelliklerin ve koordinasyon davranışlarının değişmesine neden olabilmektedir (Bhattacharyya ve Woollins 1995), (Baysal ve ark. 2007). P ve N atomu içeren ligandlar, ligandın organik bir yapıya koordine olmasını ve dönüşüme uğramasını sağlamak için bir kısmının ayrışmasının gerekli olduğu kataliz işlemlerinde özel bir kullanım alanına sahiptirler (Reddy ve ark 2000), (Catsoulocas ve ark 2003). P-N-P yapısı içeren bis (fosfino) amin ligandların, şelat fosfor komplekslerin sentezinde etkili oldukları kanıtlanmıştır. Son derece modüler, hava veya neme karşı nispeten kararlı, basit sentezi, kolayca optimizasyonu ve bakır, nikel, paladyum, platin, rodyum veya rutenyum gibi geçiş metalleri ile şelat kompleks yapabilme yeteneği, bis (fosfino) amin ligandlarının avantajlarıdır (Aydemir ve Baysal 2010 (a), Wylie ve ark. 2012 (b)),

(Madrigal ve ark. 2012). P-N bağı içeren bileşiklerin sentezinde en çok kullanılan yöntem aminoliz, yani bir fosfin klorürün bir aminle reaksiyonudur (Fei ve Dyson 2005).

Kararlı bir hidrojen donör yardımı ile katalitik hidrojenasyon, moleküler hidrojen ile katalitik hidrojenasyona alternatif bir yöntemdir (Yiğit ve ark. 2006). Transfer hidrojenasyonda birincil ve ikincil alkoller ya da formik asit ve tuzları gibi organik moleküller, hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır (Noyori ve ark. 1990). Özellikle, bir geçiş metali ile katalizlenen süreçler için çok çeşitli fonksiyonel grupların transfer hidrojenasyonunda farklı hidrojen kaynaklarının kullanılması moleküler hidrojenasyona ilginç bir alternatiftir (Brieger ve Nestrick 1974). Alkollerin sentezinde en heyecan verici ve güçlü yöntemlerden biri olan ketonların hidrojenasyonun, ilgi çekiciliği artmış ve olağanüstü başarı sağlamıştır.(Takaya ve ark. 1993(a), Noyori 1994 (b)). Özellikle, ketonların katalitik transfer hidrojenasyonu, yeni kimyasal maddeler ve ilaç kimyasında önemli bir ara ürün sınıfını oluşturan ikincil alkollerin sentezlenmesi için en cazip yöntemlerden biridir (Gladioli ve Mestroni 1998), (Bottegh ve ark.1991). Substrata, hidrojen kaynağından hidrür transferine çeşitli mevcut metal kaynaklarının aracılık ettiği bilinmektedir (Nishide ve Node 2002), (Ooi ve ark. 2001). Tarihsel perspektiften bakıldığında alüminyum gibi ana grup metalleri transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmış olsa bile günümüzde ağırlıklı olarak tercih edilen katalizörler rutenyum, rodyum ya da iridyum gibi geçiş metal kompleksleridir (Kuo ve ark. 2010), (Blaser ve ark. 2003), (Gladioli ve Alberico 2006). Çeşitli ketonların hidrojenasyonunda sıklıkla rutenyum veya rodyum temelli katalizörler kullanılmış olmasına karşın, rodyum komplekslerinin potansiyel endüstriyel uygulamalarında çok etkili süreçlere neden olduğu kanıtlanmıştır (Noyori ve Ohkuma 2001), (Blaser ve ark 2001). Ayrıca çeşitli katalitik tepkimelerde olası kullanımları nedeniyle yarı sandviç η^5 -Cp *-rodyum (III) ve η^5 -Cp *-rutenyum (II) gibi metal komplekslerin kimyasına devamlı ilgi olmuştur (Aydemir ve Baysal 2010 (a), Wylie ve ark. 2012 (b)), (Madrigal ve ark. 2012). Son yıllarda, Cp * (pentametilciklopentadienil) gibi aromatik ligandlarda, metal katalizli hidrojenasyon transferi için umut veren bir sınıf olarak ortaya çıkmıştır (Blacker ve ark. 2009 (a), Takahashi 2012 (b), Arena ve ark. 2012(c)). Aminofosfin ligandların tasarımı ve sentezi, geçiş metal katalizli reaksiyonların gelişiminde önemli rol oynamıştır. Son yıllarda P temelli ve aromatik halka içeren ligandlar ile Rh (I) metali

kullanılarak hazırlanan katalizörlerin, transfer hidrojenasyonda kullanımı ile ilgili sentez ve uygulamaları gerçekleştirilmiştir (Kayan ve ark. 2012), (Aydemir ve ark. 2011), (Aydemir ve ark. 2010). Kolayca hazırlanabilen bis(fosfino)amin ligandların, ayrıca rutenyum katalizli transfer hidrojenasyonda da etkili olduğu bulunmuştur (Cesarotti ve Chiesa 1982). Katyonik Rh kompleksleri, katalitik döngüleri ve etkinliklerinin nötral komplekslerden farklı olmasından dolayı incelenmiştir (Behr ve Neubert 2012).

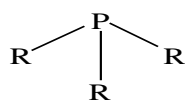
Wilkinson ($\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$) kompleksinin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesinden (Jardine ve ark 1966) sonra fosfin komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerine olan ilgi şimdilerde optikçe aktif gruplar içeren kiral komplekslerin asimetrik sentez reaksiyonlarındaki uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır (Andrusko ve ark. 2008).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

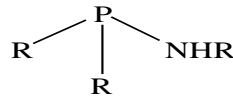
2.1.ORGANOFOSFOR LİGANDLAR

Fosfor atomu taşıyan ligandların sentezi, organik ve inorganik kimyada dikkat çekicidir. Bu ligandlarla ilgili çalışmalar, özellikle farklı katalitik reaksiyonları içeren endüstriyel işlemlerdeki kullanımlarından ve organometalik kimyadaki uygulamalarından dolayı son yıllarda artma eğilimindedir.

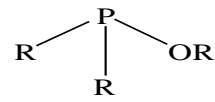
Üç R grubunun fosfor atomuna bağlanması ile fosfin, iki R grubu bir NHR grubunun bağlanması aminofosfin, iki R grubu bir OR grubunun bağlanması fosfinit, iki fosfor atomunun bir azot atomu üzerinden bağlanması bis(fosfino)amin, iki fosfor atomundan birine azot ve diğerine oksijen atomunun bağlanması ise aminofosfin-fosfinit olarak isimlendirilir (R: Aril veya Alkil), (Zuburi ve Woollins 2003), (Ak 2010) (Meriç 2012).



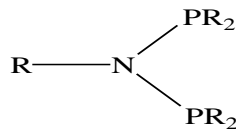
Fosfin



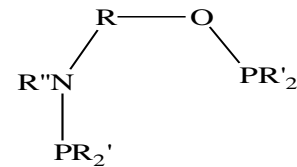
Aminofosfin



Fosfinit



Bis(fosfino)amin



Aminofosfin-fosfinit

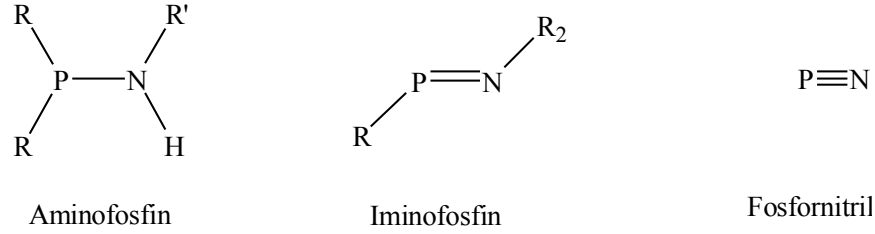
Şekil 2.1.Yaygın Organofosfor Ligandlar

2.2.1. Aminofosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Fosfor atomunun, azot atomuna bağlı olduğu bileşiklerin kimyası, uzun süreden bu yana bilinmekte ve kullanım alanlarının giderek yaygınlaşması nedeniyle daha çok ilgi çekmektedir (Hartley1990). P-N tekli bağı içeren bileşiklere aminofosfin (AMP) adı verilir. Fosfor-azot kimyası daha çok P-N tek bağı içeren yapılar üzerinden

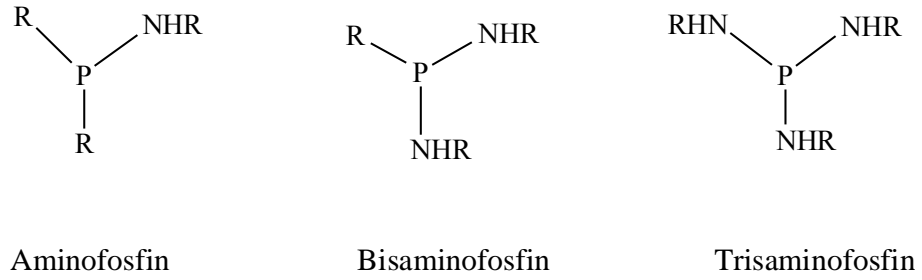
2.KAYNAK ÖZETLERİ

gelişmiştir. P-N tekli bağ taşıyan bileşikler aminofosfin (AMP) veya fosfozan, P=N ikili bağ içeren bileşikler iminofosfin veya fosfazen ve P≡N bağı içeren bileşiklere de fosfonitril veya fosfazin olarak adlandırılırlar.



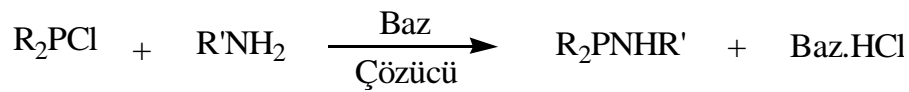
Şekil 2.2. P-N bağı sayısına göre bileşiklerin adlandırılması

Aminofosfinler, fosfora bağlı amin gruplarının sayısına göre aminofosfin, bisaminofosfin ve trisaminofosfin olarak sınıflandırılabilirler. Genel olarak fosfora bağlı amin grubunun sayısı ile aminofosfinin kararlılığı ters orantılıdır.



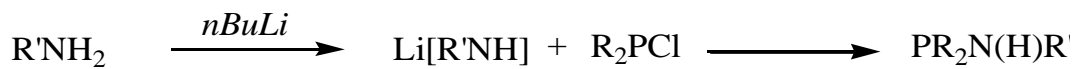
Şekil 2.3. Fosfora bağlı amin sayısına göre aminofosfinlerin sınıflandırılması (R: alkil veya aril)

Monoaminofosfinler, hazırlanması genellikle kolay ve diğer aminofosfinler göre daha kararlı bileşiklerdir. Aminofosfin bileşiklerinin hazırlanmasında bir klorofosfinin aminle reaksiyonu yaygın olarak kullanılır ve aminoliz reaksiyonu olarak bilinir. Oluşan HCl'in tutulması için bu reaksiyonlarda yaygın olarak trietilamin gibi bir organik baz kullanılmaktadır.



Denklem 2.1. Aminofosfinlerin sentez yöntemi

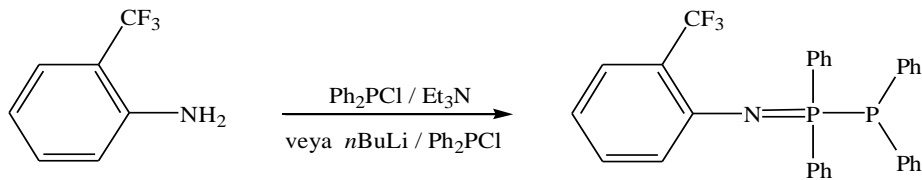
Sınırlı sayıda olmasına rağmen bir diğer aminofosfin elde etme yolu da organik baz yerine inorganik baz kullanmaktır. Elde edilen metalamidler, $M[RNH]$ (R=alkil veya aril, M: Li, Na, K) ürün oluşurken belirleyici olarak davranırlar. Oluşan metal amidler düşük sıcaklıkta bile kararsız olduklarından, reaksiyon ortamında meydana gelerek ve istenilen dönüşümü sağlarlar. Oluşan bu tür metal amidlerin bazlığı çok yüksek olduğundan, P-N bağı çok hızlı oluşur. Bu nedenle bu yöntemler daha çok hacimli gruplar taşıyan sterik engelli aminler için uygundur (Fei ve Dyson 2005).



Denklem 2.2. Aminofosfinlerin n-bütilliyum kullanılarak sentezi

Koordinasyon kimyasındaki özel uygulamalarından dolayı değişik fonksiyonel gruplar taşıyan çok sayıda aminofosfin ligandı sentezlenmiştir. Son yıllarda asimetrik kataliz uygulamaları nedeniyle kiral aminofosfin ligandların sentezine ilgi artmıştır. Genellikle halkalı aminofosfinler düz zincirli aminofosfinlere oranla daha kararlıdır (Stahl 2000).

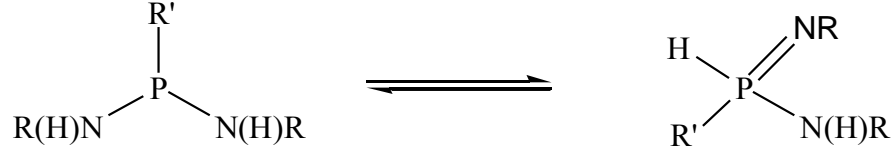
Elektron çekici gruplar varlığında, reaksiyon gerek aminoliz gerekse amid ara ürünü üzerinden yürüsün istenilen aminofosfininin hazırlanması çok zordur. Çünkü ürün olarak diiminofosfin oluşmaktadır (Fei ve ark. 2003).



Denklem 2.3. Elektron çekici gruplar varlığında aminoliz tepkimesi

2.KAYNAK ÖZETLERİ

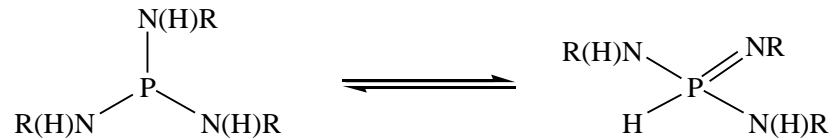
Özellikle alkil grupları taşıyan diamino fosfinler, genellikle monoamino fosfinlerden çok daha kararsızdır ve bu ürünler kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonu ile N=P(IV)-N şeklinde ürün verirler.



Denklem 2.4. Diamino fosfinlerin kondenzasyon tepkimesi

Hacimli grupların P ve N atomuna bağlanması (Denklem 2.4.) dönüşümü yavaşlatır, ancak bu iki tautomerin çözelti ortamında dönüşümünü tamamen engelleyemez (Barlow ve ark. 1966). Bu dengenin yönü NH ve PH formlarının asitliği; P ve N atomlarına bağlı gruplar ve çözücü gibi etkenlerle belirlenir. Aril grupları taşıyan diamino fosfinler, fosfor atomu üzerindeki elektron çiftlerinin kısmi delokalizasyonu sonucu kazandıkları kararlılık nedeniyle, kondenzasyona uğrama eğilimleri daha azdır (Trishin ve Chistokletov 1979). Azot atomuna bağlı aril gruplarının varlığı da elektron yoğunluğunun dağılması nedeniyle fosforun NH grubuna karşı olan nükleofilliğini kısmen azaltır.

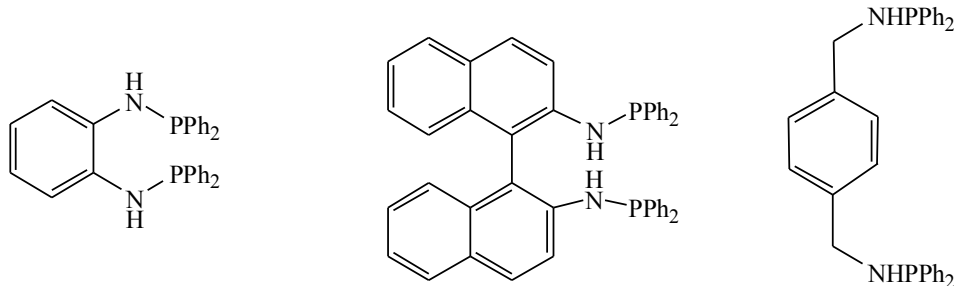
Uzun zamandan beri bilinen trisamino fosfinler P{N(H)R}₃ (R:alkil veya aril) ligandlarından, tris(n-propilamin)fosfin ligandını Michaelis 1900 yılların başında sentezlemeye çalışmıştır. Bu çabalardan tris(alkilamino)fosfinlerin kararsız olduğuna sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen önemli sonuç oluşan ürünün kondenzasyon ürününe dönüşümüdür (Michaelis 1903), (Binder ve Fischer 1974), (Kolodyazhnyı ve Prınada 2001).



R: *i*Pr, *t*Bu, Ph, Me

Denklem 2.5. Tris(alkilamino)fosfinlerin kondenzasyon tepkimesi

P-NH yapısındaki aminofosfinler, P ve N atomları üzerindeki gruplara bağlı olarak P-NH bağ açısını ve fosfor atomunun çevresindeki konformasyonu kolaylıkla değiştirebilmesi nedeniyle oldukça özel ligandlardır (Chen ve ark. 1986). Bu ligandlardaki küçük farklılıklar, ligandın koordinasyon özelliklerinde ve oluşan kompleksin yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirir (Bhattacharyya ve Woollins 1995).



Şekil 2.4. Bazı AMP örnekleri

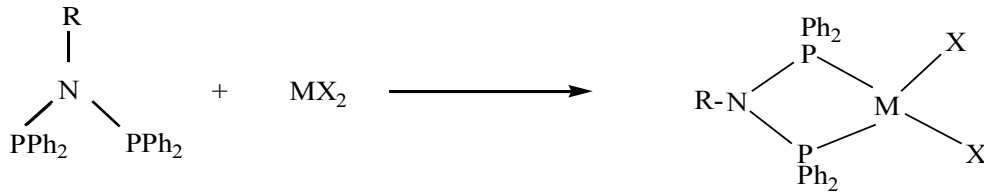
Organometalik kimyada aminofosfin ligandlar yaygın uygulama alanı bulmuştur. Bu uygulamalar katalitik reaksiyonları içeren endüstriyel süreçlerin gelişimini sağladığından son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir ve önemli bir çalışma alanı kabul edilmiştir (Zuburi ve Woollins 2003). Aminofosfin ligandları içeren komplekslerin bir çok farklı katalitik reaksiyonlarda uygulanmaktadır (Aydemir ve Baysal 2010 (a)). Geçiş metalleri (özellikle rutenyum, rodyum ve iridyum) ile aminofosfin ligandları birlikte katalitik hidrojenasyonda kullanılmaktadır (Aydemir ve ark. 2011 (a)). sp^3 hibritleşmesi yapmış N-H bağı taşıyan komplekslerde N merkezi üzerindeki H atomunun ve ketonun oksijenin hidrojen bağı ile kararlı altı üyeli siklik geçiş hali oluşturarak reaksiyon hızını artırdığı (Noyori ve Hashiguchi 1997), (Maj ve ark. 2001), (Gao ve ark. 1999 (a)). ve böylece transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında aminofosfinlerin bis(fosfino)aminlere göre daha etkin ligandlar olduğu belirlenmiştir (Aydemir ve Baysal 2010 (b)).

2.2.2. Bis(fosfino)amin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

İki fosfor atomunun bir heteroatom veya gruba bağlandığı difosfin ligandlarının ilk çalışma ürünü bis(fosfino)aminlerdir. 1960 yılında ilk difosfinin sentezlenmesinden sonra diğer heteroatom veya hetero köprülere göre bis(fosfino)aminler daha çok çalışılmıştır. Çünkü koordinasyon kimyasında yaygın bir ligand olan bis(difenilfosfino)metan ile bis(difenilfosfino)aminler izoelektroniktir (Appleby ve Woollins 2002).

P-C-P yapısındaki difosfinlere kıyasla P-N-P iskeletine sahip olan bis(fosfino)aminlerin çok daha çeşitlilik gösteren ligandlar oldukları bilinmektedir. P-N bağı oluşumu ile farklı yapısal modifikasyonlar mümkün olduğundan bu ligand grubunun organik sentezde önemli bir yere sahiptir. Fosfor veya azot atomuna bağlı grupların değişmesi P-N-P açısını ve fosfor atomu çevresindeki konformasyonu değiştirir. Bu gruplarda yapılan küçük bir değişiklik ligandın koordinasyon davranışını ve oluşacak kompleksin yapısal özelliklerinin büyük ölçüde değişmesine yol açar (Biricik ve ark. 2003).

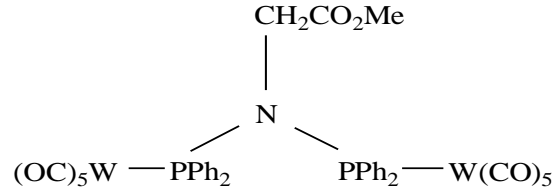
P-N bağı taşıyan ligandlarda yalnızca fosfor atomu ile geçiş metalleri arasında koordine bağ oluşur. Fosfor atomundaki 3d orbitalleri ile azot atomunun p orbitalleri arasında π etkileşimi nedeniyle azot atomunun bazlığını çok azaltan bu etki, azot üzerinden metale bağlanmayı engeller (Biricik ve ark. 2007). Fosfor veya azot atomuna değişik gruplar bağlanarak e^- alıcı-verici yetenekleri değiştirildiğinde farklı koordinasyon davranışları sergilerler. Bis(fosfino)aminlerin yapısındaki iki fosfor atomunda bulunan ortaklanmamış elektron çiftlerinin birbirlerine doğru yönelmeleri nedeniyle bu ligandlar köprülü koordinasyon geometrileri yerine iki dişli bir ligand olarak metale bağlanarak Cu, Mo, Ni, Pd, Pt, Rh ve Ru gibi geçiş metalleri ile birçok dörtlü halka sistemlerini meydana getirirler.



M: Au, Cu, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru

Şekil 2.5. Bis(difenilfosfino)aminlerin iki dişli ligand olarak koordinasyon bileşiklerini oluşturmaları

Bazı bis(fosfino)aminlerin geçiş metallere tek dişli bir şekilde bağlanabilmesi reaksiyon koşullarının kontrol altına alınması ile mümkündür. Böylece oluşan tek çekirdekli komplekslerin yanında ligandın iki metal arasında köprü oluşturarak meydana getirdiği iki çekirdekli kompleksler de bulunmaktadır (Appleby ve Woollins 2002).



şekil 2.6. Bis(difenilfosfino)aminlerin tek dişli ligand olarak köprülü koordinasyon bileşiği örneği

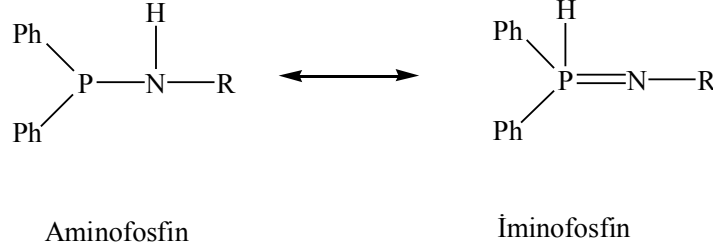
Bis(fosfino)aminlerin, fosfor atomuna hacimli grupların bağlanması ile yapı daha kararlı bir hale gelir. Bis(difenilfosfino)anilin bileşikleri fosfor atomuna bağlı hacimli fenil gruplarını taşıdıklarından genellikle kararlıdırlar ve sentezlerinin kolay olması nedeniyle çok sayıda araştırmada kullanılmaktadır. Anilin türevlerinin ticari olarak kolay bulunmasından dolayı birçok bis(difenilfosfino)anilin bileşiği sentezlenmiş ve reaktiflikleri araştırılmıştır (Durap 2005), (Biricik ve ark. 2003). Aniline bağlı gruplar, oluşacak ürünün türünü etkilemektedir. Aniline elektron verici gruplar bağlandığında yalnızca [P(III)-N-P(III)] türü bis(fosfino)amin bileşikleri oluşurken, elektron çekici gruplar varlığında ise iminobifosfin [P(III)-P(V)=N] bileşikleri oluşmaktadır (Fei ve ark 2003).

Bis(fosfino)aminlerin kalkojen türevleri $\text{RN}(\text{P}(\text{E})\text{R}_2)_2$ (E = O, S yada Se) de özellikle kk üyeli halka sistemlerinin sentezinde kullanılabilirler (Fei ve Dyson 2005). Bis(fosfino)aminler genellikle aminofosfinlerden daha kararlı olduklarından aminofosfinlerin elementel kükürt yada selenyum ile reaksiyonları oda sıcaklığında gerekleşiirken bis(fosfino)aminlerin reaksiyonu için yüksek sıcaklıklar gereklidir (Fei ve ark. 2000).

Aminofosfinler üzerlerindeki serbest hidrojen sebebiyle bis(fosfino)aminlere göre daha kararlıdırlar. Aminofosfinlerin üzerlerinde serbest hidrojen olması, aminofosfinlerin prototropizme (azottan fosfora hidrojen g) uğrayarak

2.KAYNAK ÖZETLERİ

iminofosfinlere dönüşmesine yol açmaktadır. İminofosfinler de çok kararsızdırlar ve hemen bozunma ürünlerine dönüşmektedir (Fei ve ark 2003).



Şekil 2.7. Aminofosfinlerin prototropizmi (protonun azottan fosfora geçmesi)

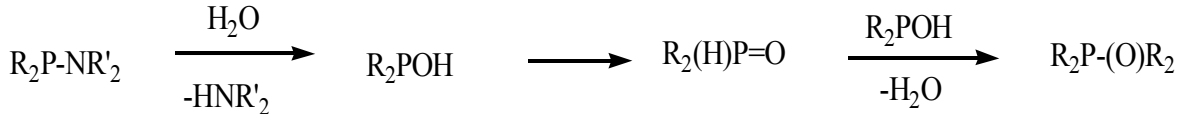
P-N bağı taşıyan bileşiklerin sentezinde en çok kullanılan metod aminolizdir ve bir fosfin klorürün bir aminle reaksiyonudur. Fosfin klorürün reaktifliği bu reaksiyonun etkinliğinde reaktifliğine belirleyicidir. Elektronik etkilerden nedeniyle nükleofillere karşı klorodifenilfosfinler klorodialkilfosfinlerden daha reaktifdirler. Birincil aminin monoklorodifenilfosfin ile reaksiyonu sonucu $\text{Ph}_2\text{P-NR-PPh}_2$ türü bileşikler oluşur. (Denklem 2.6.).



Denklem 2.6. Birincil bir aminden bis(fosfino)amin oluşması

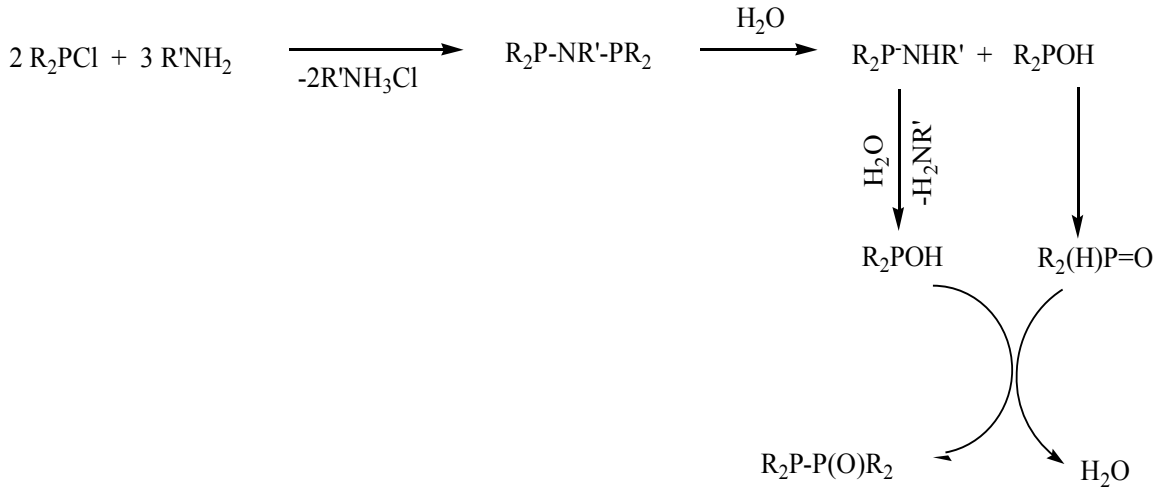
Fosfor ve azot üzerindeki gruplar, P(III)-N bağının kararlılığında çok etkilidir. P(III)-N bağı gerçekte $\text{Np}\pi\text{-Pd}\pi$ donör bağından dolayı kısmen çift bağ karakteri taşır ve birçok nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna karşı kararlıdır. Ancak P-Cl bağı varlığında P(III)-N bağı asit yada baz katalizörlüğünde hidrolize uğrar. P-Cl bağı taşımayan P(III)-N bağı lityum ve Grignard reaktiflerine karşı bile kararlılık gösterir.

P-N bağı asit yada baz katalizörlüğünde hidroliz olur. Hidroliz reaksiyonunda ikincil amin ayrılır ve P-N bağı P(V) oksit oluşturarak kırılır.



Denklem 2.7. P-N bağının asit yada baz katalizli hidrolizi

Eser miktarda nem varlığında P-N bağı kırılması ile R_2PCl 'ün aminler ile reaksiyonlarında meydana gelebilir. Ürün olarak yine difosfinmonoksit bileşiği oluşur. Bu reaksiyon eser miktarda asit varlığında da gerçekleştirmektedir (Priya ve ark. 2003) (Kayan 2008).



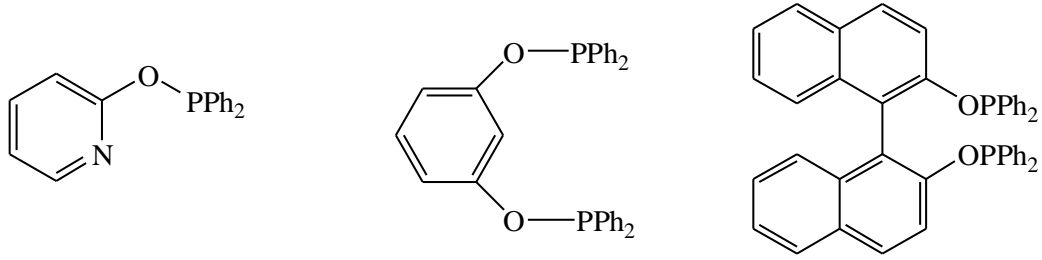
Denklem 2.8. R_2PCl 'ün aminler ile reaksiyonlarında eser miktarda nem varlığında P-N bağı kırılması

Organometalik kimyada ve homojen katalizde şelat yapıdaki bis(fosfino)amin ligandların hazırlanan katalizörlerin seçicilik ve aktiviteleri üzerine olumlu etkileri nedeniyle oldukça önemli bir çalışma alanıdır (Balakrishna ve ark. 2000). Bis(fosfino)amin ligandları ile Cr(III) metali ile sentezlenen komplekslerinin etilenin trimerizasyonu ve tetramerizasyonu reaksiyonlarında aktif ve etkili olduğu belirlenmiştir (Bollmann ve ark. 2004), (Jabri ve ark. 2006).

Ayrıca bis(fosfino)amin şelat ligandları ile Ir, Pd, Pt, Rh, Ru metallere hazırlanan kompleksler katalizör olarak transfer hidrojenasyon ve Suzuki-Heck reaksiyonlarında uygulanmış ve yüksek katalitik etkinlikler gözlenmiştir (Aydemir ve ark 2010(b)), (Aydemir ve ark. 2010(c))

2.2.3. Fosfinit Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Fosfinitler, fosfinler göre farklı kimyasal, elektronik ve yapısal özellikler gösteren ligandlardır. Fosfinitlerdeki M-P bağı, fosfinlerdeki M-P bağı ile karşılaştırıldığında, elektron çekici P-OR grubu nedeniyle daha güçlüdür. Fosfinitlerdeki (P(OR)₂) boş σ^* orbitali sayesinde, fosfinit daha iyi bir σ^* ve π^* alıcı hale gelerek kararlı olmaktadır (Galka ve Kraatz 2003). Ancak, fosfinitlerin fosfinlere göre en önemli avantajı kolay sentezlenmeleridir (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Bu neden bile asimetrik kataliz için oldukça etkili kiral fosfinit ligandlarının geliştirilmesine olan ilgiyi açıklayabilir.



Şekil 2.8. Bazı fosfinit örnekleri

P-O-C iskeleti taşıyan fosfinit ligandlar asimetrik allilik alkilasyon, hidroformilasyon ve eşleşme reaksiyonlarındaki katalizörlerin sentezinde kullanılmaktadır (Carbo ve ark. 2006). Bazen fosfinit türevi ligandların, fosfinlere göre yüksek enantioseçicilik gösterdikleri gözlenmiştir. Fosfinit ligantlarının, fosfinlere göre güçlü trans etki göstermeleri de, fosfinit temelli komplekslerin katalitik reaksiyonlarda daha aktif olacağı açıktır (Keim ve Maas 1996). Ayrıca, P-O-C bağının katalitik reaksiyonlardaki esnekliği ile ara ürünleri kararlı hale getirmesinde benzer ligandlara göre diğer bir avantaj olarak literatüre geçmiştir (Galka ve Kraatz 2003). Bu avantajlarına rağmen, benzer organofosfor ligandlar ketonların hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlar ancak P-O-C temelli fosfinitler ancak sınırlı sayıda kalmıştır (Hauptman ve ark. 1998), (Meriç 2012).

P-O-C yapısındaki fosfinitler çoğunlukla rodyum katalizli hidrojenasyonda uygulanmaktadır (Hobub ve ark. 2011), (Chen ve ark. 1999). Geçiş metalleri ile P-O-C içeren ligandlardan hazırlanan katalizörlerinin aktivitesini ve seçiciliğini belirleyen iki önemli etken vardır. Bunlar; sterik ve elektronik etkilerdir. Son yıllarda hidrojenasyon, hidrosiyantasyon, dietil çinko katılması, epoksidasyon ve

hidroformilasyon reaksiyonlarında enantitioseçici katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve oldukça etkili oldukları bulunmuştur. Özellikle, rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyondaki elektronik ve sterik etkiler incelenmiştir (Gargely ve ark. 2003).

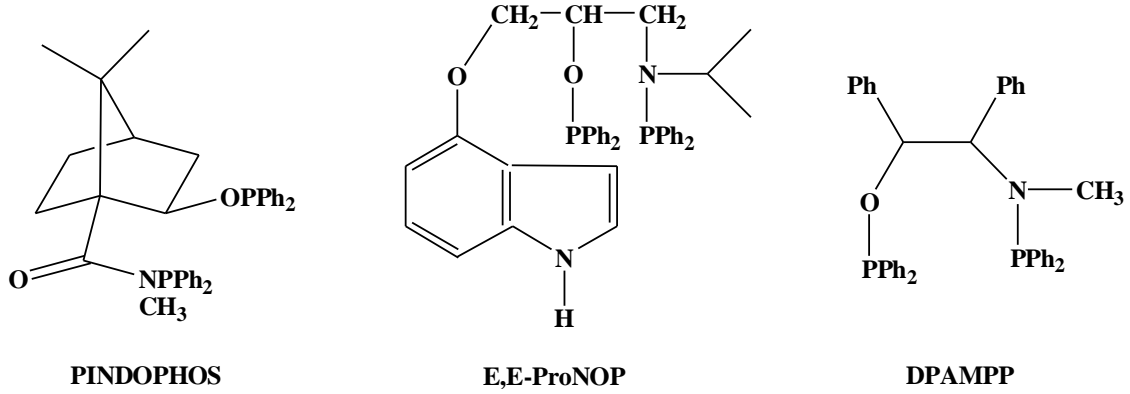
2.2.4. Aminofosfin-Fosfinit (AMPP) Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Aminofosfin-fosfinit (AMPP) ligandları N-P ve O-P iskeletlerinin her ikisinde bulundurulur. Bu nedenle dissimetrik işlevsel oldukları kabul edilir. Bu ligandlar kiral yapısından ve fosfor atomlarına bağlı grupların doğasına bağlı olarak çeşitlilik göstermektedirler (Agbossou ve ark 1998). Aminoalkoller, AMPP ligandlarının sentezinde ana bileşendir. Bu aminoalkoller ise büyük bir kısmı ucuz ve proteinlerin yapı taşı olan aminoasitlerin indirgenme reaksiyonuyla kolaylıkla sentezlenebilir (Durap 2005). Bugüne kadar 30-40 kadar farklı kiral öncü maddeden çıkılarak 100' den fazla AMPP ligandı sentezlenmiştir (Cesarrotti ve Rimoldi 2004). İlk AMPP ligandları dehidroaminoasitlerin asimetrik hidrojenasyonunda başarıyla uygulandı ve bu çalışmalar bu tip yeni ligandların başka enantioseçici katalitik reaksiyonlardaki uygulamalarını başlatarak bu alandaki gelişmelerin önünü açmıştır (Agbossou ve ark 2003). Böylece kolayca ulaşılabilir AMPP ligandların sentezi ve katalitik uygulamaları üzerinde çalışılmıştır (Suisseve ark. 1994).

Özellikle, ketonların rodyum ve rutenyum metal katalizli asimetrik hidrojenasyonunda bu ligandların etkinliği araştırılmıştır (Roucoux ve ark. 1993), (Hapiot ve ark.1994), (Hapiot ve ark.1995), (Carpentier 1995). Kiral bis(fosfin)lerin fosfino gruplarının elektronik ve sterik etkileri dikkate alınarak AMPP ligandlarının üzerinde modifikasyonlar yapılmıştır. Özellikle amino alkol içeren AMPP ligandlarının rodyum metal katalizli ketonların asimetrik hidrojenasyonunda etkili olduğu görülmüştür (Agbossou ve ark 1995).

C_2 simetri eksenine sahip olmayan optikçe aktif bazı AMPP ligandları örneğin PINDOHOS, E,E-ProNOP ve DPAMPP geçiş metaline koordine olduktan sonra oluşan yedi üyeli şelat halkası asimetrik hidrojenasyonunda iyi etkinlik ve enantioseçicilik gösterir. Bu ligandlar elektronca zengin N ve O atomlarını taşırlar ve kiral aminoalkollerden kolaylıkla elde edildiklerinde de C_2 eksenine sahip değillerdir. Birçok kiral C_2 simetrik difosfinlerin aksine kiral AMPP ligandları, genellikle asimetrik

hidrojenasyonlarda artan konformasyonel esneklikleri ve simetrik olmamalarından dolayı uygun olmayan ligandlar olarak kabul edilir (Da-Chun ve ark. 2007).



Şekil 2.9. C₂ simetrisi olmayan optikçe aktif AMMP ligand örnekleri

2.2.5. Fosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

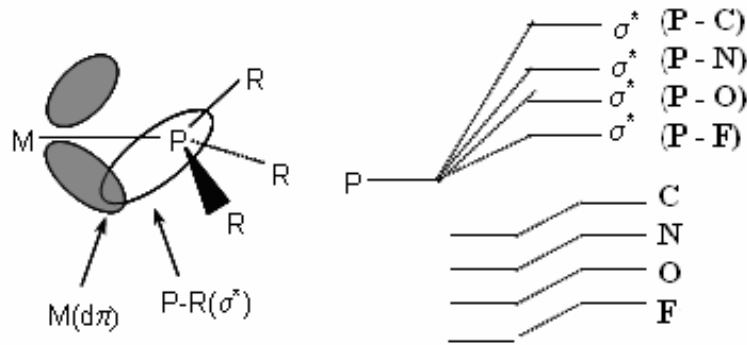
Fosfinlerin genel formülleri PR₃ olup (R = alkil, aril veya hidrojen) her iki yapıda olduğu gibi fosfor üzerindeki bir çift ortaklanmamış elektron (dönör elektronlar) ile metale koordine olmaktadır. İlk basit fosfin türevleri bu çalışmaların öncüleri olan A. W. von Hofmann ve K. A. A. Michaleis tarafından 1870’li yıllarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Günümüzde kullanılan sentez yöntemlerinin temelini oluşturmaktadır. 1970 yılından sonra Maier tarafından binlerce bileşik ve özellikleri sentezlerde kullandıkları çok sayıda metotla birlikte Kosolapoff-Maier serilerinde tamamen özetlenmiştir. Bu bileşiklerin atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirli olmaları çalışmaları zorlaştırmaktadır (Quin L. D., Quin G. S. ; 2000).

Bu sentez yöntemlerinin belirlenmesinden sonra çok sayıda yeni fosfin ligandları sentezlenmiştir. Fosfinlerin çeşitli metal komplekslerinin güçlü katalitik etkinliklerinin keşfine paralel olarak, tersiyer fosfinlerin de katalitik etkilerinin farkına varılmıştır (Quin L. D., Quin G. S. ; 2000). Özellikle Wilkinson katalizörünün (RhCl(PPh₃)₃) (alkenlerin alkanlara hidrojenasyonunu sağlayan katalizör) keşfi fosfin ligandlarının katalitik reaksiyonlarda kullanımına öncülük etmiştir (Young ve ark. 1965).

Fonksiyonel fosfin ligandlarının sentezi, homojen katalizdeki önemli uygulamaları (özellikle yüksek derecede seçici katalitik reaksiyonların keşfinden sonra)

dikkate alındığında moleküler kimyada önemi giderek artan bir çalışma konusudur. Örneğin, geçiş metali komplekslerinin fosfin ligandları ile oluşturduğu kompleksler özellikle enantiyosaf maddelerin sentezinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir (Aydemir 2008).

Fosfin ligandlardan tersiyer fosfinler (PR_3) önemli bir yer teşkil eder. Fosfinler de NH_3 gibi, merkez atomu üzerinde metale koordine olabileceği bir çift elektron bulundurur. Fakat fosfinlerin NH_3 'ten farklı olarak alkil fosfinler, π bağı bulunduran zayıf asitlerdir. Tersiyer fosfinlerin artan asitlik derecesi; $PF_3 \approx CO > PCl_3 > P(NR_2)_3 > P(OAr)_3 > P(OMe)_3 > PAr_3 > PMe_3$ şeklinde sıralanabilir. **Şekil 2.10.**'da görüleceği gibi, P-R bağının σ^* orbitalleri fosfin ligandının metal kompleksi için e^- alıcısıdır. Bu nedenle daha elektronegatif olan atom, fosfora bağlanınca ve P-X bağının boş σ^* orbitalide daha düşük enerjili ve daha erişilebilir olur. Buna göre PF_3 , florların elektronegatifliği yüksek olması nedeniyle, zayıf verici ve kuvvetli alıcıdır. Buna karşın PMe_3 kuvvetli verici, en zayıf alıcıdır.



Şekil 2.10. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ^* bağlarının gösterimi

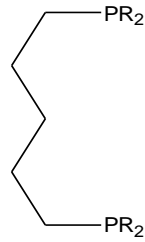
Fosfin ligandlarını özel yapan önemli özelliklerinden biri de sterik etkilerinin kolayca kontrolü sayesinde metalin katalitik aktivitesinin kontrol edilebilmesidir. Örneğin bir reaksiyonun hızının artırılması için, (fosfin ligandının ayrılması ilk basamakta ise) daha büyük bir fosfin molekülü ligand kullanılabilir. Ayrılma bir sorun ise, bu durumda daha küçük molekülü bir fosfin ligandı kullanılabilir

Seçici kompleks oluşumu için büyük hacimli fosfin ligandları, önemli görev yaparlar. Örneğin, rodyumla yaptığı komplekslerde, rodyumun koordinasyonunu kısıtlayarak, sterik engeli en az olan alkenlerin bağlanmasına izin verir. Büyük hacimli

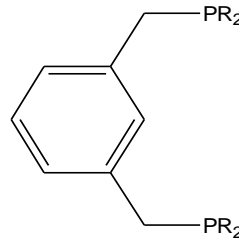
2.KAYNAK ÖZETLERİ

fosfinlerin bu özelliğinden dolayı, birkaç çift bağ içeren moleküllerde, en az engellenmiş olan çift bağlar indirgenir. Engellenmiş olan konumlar rodyuma etkin bağlanamazlar. Bundan nedenle çok hızlı tepkime vermezler. Bu nedenle Wilkinson katalizörü, sterik engeli olamayan C=C bağlarının seçimli indirgenmesi için çok kullanışlıdır (Avşar 2008).

Aromatik halkaya farklı grupların eklenmesinin geçiş metali komplekslerinin elektronik yapısını ve aktivitesini değiştirerek dönüşüm miktarını önemli miktarda arttırabileceği görülmüştür. Bu çok sayıda fosfin ligandı sentezlenmiş yol açmış ve bir çok katalitik reaksiyonda başarıyla uygulanmıştır (Kamer ve ark. 2001). Elektronik ve yapısal özellikler bakımından oldukça önemli fosfin temelli pincer tipi kompleksler çok sayıda homojen katalizde yaygın kullanılmaktadır. P-C-P yapısı bulunduran katalizörlerin rijid yapısı, reaksiyon seçiciliğini ve katalizör kararlılığını artırır. Ayrıca P-C-P rijid yapısı metal ile koordine olarak düzlemsel bir yapı meydana getirir ve aktivite ile kararlılık üzerine önemli derecede etki eder. (Van Der Boom ve Milstein 2003)



43



44

R: alkil, aril

Şekil 2.11. Pincer tipi ligand örnekleri

2.3. KATALİZ OLGUSUNA İLİŞKİN TEMEL KAVRAMLAR

Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine *kataliz*, bu işlemde kullanılan maddelere ise *katalizör* adı verilmektedir. Deneyle, katalizde kullanılan katalizörün fiziksel değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak değişmediğini göstermektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürütmesine yol açtığından tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ancak her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna **katalizör seçiciliği**, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise **katalizör aktifliği** denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir (Sarıkaya 1997).

Kataliz konusu ile uğraşırken, sonuçlar verim, seçicilik, saflık, katalizör ömrü, ton ve tof gibi çok çeşitli kavramlarla ile tanımlanabilir. Bilinmeyen bir reaksiyon optimize etmek olan organik kimyacıların, mümkün olduğunca ekonomik ve popüler bilinen bir kimyasal üretmek isteyen teknik kimyacıardan farklı gereksinimleri ve amaçları vardır. Genel olarak kimyacılar gereksinim ve amaçlarına uygun kavramları seçmektedirler. Burada en gerekli bazı kavramlar sistematik olarak tanıtılmaktadır.

İlk olarak reaksiyonlarda girenlerin ürünlere belli sürede belli ölçüde dönüşümü dikkat edilmelidir. Dönüşüm her zaman A ve B girenlerden yalnızca birine karşılık gelebilir. Uluslararası yaygın olarak kullanılan dönüşüm, maddenin tüketilen miktarının maddenin başlangıç miktarına oranıdır ve X ile gösterilirse;

$$X = \frac{\text{Dönüşen madde miktarı}}{\text{Başlangıç madde miktarı}}$$

Bu terim genellikle % ile belirtilir. Dönüşüm reaksiyon süresine bağlı olarak sıklıkla verilir. Reaksiyon sonuçları karşılaştırılacaksa, aynı parametreler referans alınmalıdır.

İkinci önemli kavram olan verim, daima ürünlerden birine karşılık gelir. Genellikle, sadece istenen ana ürüne göre verim gösterilir ancak bir kimyasal sentezde, birçok paralel ve ardışık reaksiyonlar söz konusu olabilir böylece çok sayıda farklı verim bulunabilir.

$$\text{Verim} = \frac{\text{Elde edilen ürün miktarı}}{\text{hesaplanan ürün miktarı}}$$

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Kompleks reaksiyonları, pek çok olası ürünler oluşturabilir. Seçicilik girenlerden elde edilen istenen ürün kısmını belirtmektedir. Yakından incelendiğinde, kemoseçicilik, regioseçicilik, diastereoseçicilik, enantiyoseçicilik gibi birden fazla tür vardır.

Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (*turnover number*) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (*turnover frequency*) ile ölçülmektedir (Behr ve Neubert).

TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

TOF= Oluşan ürünün mol sayısı/ (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre **homojen katalizör** ve uygulanan işleme **homojen kataliz** denir. Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktifler katalizöre koordine olup çeşitli aşamalardan geçerek katalizörden ayrılarak ürüne dönüşürler. Homojen katalizde katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan bazı önemli homojen katalitik tepkimeler alkenlerin hidroformillenmesi (Okso işlemi), alkenlerin oksitlenmesi (Wacker işlemi), metanolün asetik asite karbonillenmesi (Monsanto işlemi), bütadienin adiponitrile hidrosiyanürülenmesi, etenin oligomerleşmesi, olefin metatezi (alken dismütasyonu) ve prokiral alkenlerin asimetric hidrojenlenmesi reaksiyonlarıdır.

Homojen katalizlemede, daha uygun tepkime ortamlarında tepkimenin gerçekleşmesi ve seçiciliğin yüksek olması gibi avantajların yanında, pahalı katalizörlerin geri kazanımının zor olması gibi bir dezavantajı da vardır. Ancak homojen katalizde katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır (Avşar 2008).

Tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre ise **heterojen katalizör** ve yapılan işleme **heterojen kataliz** denir.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metal katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kimyasal olarak kolaylıkla adsorplayabilen geçiş metallere (Sarıkaya 1997). Heterojen kataliz, katalizörün geri kazanımın kolay olmasından dolayı sanayide kimyasal madde sentezinde yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktif veya substratlar katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizde, katalizör reaktiflerden farklı bir fazda bulunur ve bu sayede tepkime sonunda kolay ayrılabilir. Ancak zor tepkime koşulları (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin az olması gibi dezavantajları da vardır (Avşar 2008).

Sanayide kullanılan heterojen katalitik tepkimelere örnek olarak; Haber prosesi, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksitin kükürt trioksite yükseltgenmesi (Pt yada V_2O_5), molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların kreaking adı verilen işlem ile benzine dönüşümü (SiO_2/Al_2O_3), karbonmonoksit ile hidrojenle metanol oluşumu (ZnO) verilebilir (Şişman 2007).

2.3.4. Organometalik Kataliz

Bir katalizör termodinamik olarak olası bir reaksiyonun hızını, aktivasyon enerjisi daha düşük farklı bir yoldan yürümesini sağlayarak arttırır. Eğer farklı yollar mevcutsa bir katalizör yarışan reaksiyonlardan yalnızca birinin hızını artırarak ürün seçimliliğini artırabilir.

Katalizde geçiş metal komplekslerinin etki şekli:

- Geçiş metaline koordine olan reaktiflerin birbirleri ile yakın pozisyonda olmaları sağlandığından reaksiyona girmelerini kolaylaştırır (örneğin; alkinlerin siklooligomerleşmesi).
- Reaktifler geçiş metaline koordine olarak sonraki reaksiyonlar için aktif hale gelirler (Örneğin; alkenlerin hidrojenlenmesi).
- Bir organik substratın bir geçiş metaline koordinasyonu nükleofilik reaksiyonu gerçekleştirebilir (Örneğin; etilenin asetaldehide $PdCl_2$ katalizliğinde yükseltgenmesi).

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Bundan dolayı katalitik aktif sistemler ya boş koordinasyon merkezine sahip olmalı veya ilk ayrışma basamağında bu özelliğe sahip türleri oluşturabilmelidirler.

Bir organometalik katalizin reaksiyon mekanizmasının anlaşılması için 16/18 elektron kuralından faydalanılabilir.

- Geçiş metallerinin diamagnetik organometalik kompleksleri normal sıcaklıkta yalnızca merkez metal atomu 18 veya 16 değerlik elektronuna sahip ise kararlıdır.
- Organometalik reaksiyonlar 18 veya 16 değerlik elektronlu ara ürünleri içeren temel adımlar üzerinden yürür.

Bu iki durum oluşabilecek komplekslerin sayısını sınırlamaktadır.

Organometalik bileşikler metal ile karbon atomları arasında, polar bağlar içeren bileşikler olarak tanımlanır (Elschenbroich ve Salzer 1989).

19 yüzyılın başlarında ürenin sentezini takiben 1887 yılında Reformatsky tarafından ilk organometalik bileşik olan organoçinko bileşiği sentezlenmiştir (Reformatsky 1887) Daha sonra Barbier 20 yüzyılın başlarında organomagnezyum kimyası üzerinde çalışmalar yapmıştır. Ardından Grignard ise organomagnezyum halojenürlerin reaksiyonları üzerine detaylı çalışmalar yapmıştır. Ayrıca organolityum reaksiyonları üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır. (Barbier 1899), (Grignard 1900), (Blomberg ve Hartog 1977), (Schlosser 1994)

Ayrıca organometalik kimya ve kataliz uygulamaları alanında yapılan çalışmalarla bir çok endüstriyel süreç geliştirilmiş ve 1963 yılında Ziegler/Natta, 1973 yılında Wilkinson/Fischer, 2001 yılında Knowles/Noyori/Sharpless, 2005 yılında Chauvin/Grubbs/Schrock, 2010 yılında ise Heck/Suzuki/Negishi Nobel ödülleri almışlardır. (Behr ve Neubert)

Geçiş metalleri periyodik tablonun ortasına yerleşmiş olup, bir yerine iki valens elektron kabuğuna sahip metalik elementler olarak tanımlanırlar. Geçiş metalleri katalitik çevrim süresince yükseltgenme basamaklarını kolaylıkla değiştirebilme ve katalitik reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürebilmeleri nedeniyle katalizör olarak oldukça uygundur. Homojen katalizde yaygın olarak kullanılan geçiş metallerine Co, Ni, Pd Pt, Rh ve Ru örnek olarak verilebilir. (Livingstone 1973)

2.3.5.Homojen Katalizörlerin Dizaynı İçin Metal Ve Ligand Seçimi

Neden, özellikle geçiş metalleri katalizde kullanışlıdır. Bu sorunun cevabı temel olarak 3 nedenle verilebilir.

*Geçiş metal komplekslerinin boş d orbitalleri olması ve bu sayede ligandlarla etkileşebilmeleri,

*Geçiş metalleri ligandlarının alan etkisiyle değişebilir ve bu nedenle spesifik kataliz reaksiyonları için uygun olabilmeleri,

*Geçiş metalleri farklı yükseltgenme basamaklarında olabilirler ve farklı koordinasyon sayısı ve geometrisinde bulunabilmeleri (Behr ve Neubert).

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılması ile düşmesinin nedeni, katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşimle yani bu maddelerin katalizörün yapısında bulunan metale koordine olmasındandır. Bu etkileşime metal-ligand etkileşimi diyebiliriz. Birçok organik ligand içeren kompleksler 18 elektron kuralına uyarak kararlı yapıya ulaşırken, 16 değerlik elektronuna sahip kararlı organometalik bileşiklerin sayısı az değildir. Özellikle 9. ve 10. grup (grup VIII) elementlerinin Rh(I), Ir(I), Pd(II) ve Pt(II) gibi d^8 iyonları, kararlı 16 elektron kompleksleri oluştururlar. Kare düzlem yapıdaki bu komplekslerde metalin d orbitallerinin yarıma enerjisi çok büyük olduğundan metalin d orbitallerinden biri çok yüksek enerjiye sahiptir ve d^8 iyonunda boş kalmaktadır. Böyle yüksek enerjili bir orbitalin dolu olması kompleksi kararsız kılacağı için, sekiz elektron da ligantlar tarafından sağlanarak 16 elektrona tamamlanır (Tunalı ve Özkar, 1999).

Rodyum homojen kataliz uygulamalarındaki, ilk soy metallerden biridir. Günümüzde, yüksek maliyetine rağmen, hidrojenasyon, hidroformilasyon v.b. endüstriyel işlemlerde popüler bir metal katalizördür. Rodyum(III)klorürhidrat bileşiği hemen hemen tüm rodyum komplekslerinin sentezi için başlangıç maddesidir. Ancak bu rodyum III bileşiği saf değil, daha ziyade rodyum III ve IV yükseltgenme basamağındaki oksokloro ve klorohidroksi türlerin bir karışımı şeklindedir. Rodyum(III)klorürhidrat bileşiğinin kendisi de, bir katalizör olarak hidrosililasyon, co-oligomerizasyon, karbonilasyon ve izomerizasyon gibi süreçlerde kullanılabilir. Önemli rodyum kompleksleri aşağıda sıralanmıştır.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Rodyum(III)klorürhidrat	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Rodyumtrisasetilasetonat	$\text{Rh}(\text{acac})_3$
Rodyumtris(trifenilfosfin)klorür	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
Rodyumkarbonilbis(trifenilfosfin)klorür	$\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{CO})$
Dirodyumtetrakarbonilklorür	$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$
Rodyum(1,5-siklooktadien)klorür dimer	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$
Rodyumdikarbonilasetilasetonat	$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$
Rodyumnorbornadien klorür dimer	$[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$
Rodyumbis(norbornadien)tetrafloroborat	$[\text{Rh}(\text{nbd})_2\text{Cl}]\text{BF}_4$
Dirodyumdiklorürtetraetilen	$[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$

Rodyum metalinin komplekslerinde genel olarak (I) ve (III) farklı yükseltgenme basamaklarında bulunabilmesi aynı zamanda koordinasyon sayısı ve geometrisindeki 3 (trigonal), 4 (kare düzlem), 5 (kare piramit), 6 (oktahedral) gibi çeşitlilik katalitik döngüde bu metale avantaj sağlamaktadır.

Ligandların aynı zamanda geçiş metalleri ile bağ yapıp ve nasıl katalitik döngüde birleşme ve ayrışma adımlarını etkilemiş olabileceği üzerine tartışmalar yapılmıştır. Ancak, bu süreç çok karmaşıktır ve genellikle deneme yanılma ile elde edilir. Yine de, ligandları seçerken mutlaka dikkate alınması gereken bazı önemli kriterler vardır.

İlk olarak geçiş metallerinin boş d orbitalleri elektron alıcı ve kısmen dolu d orbitalleri ise elektron sunucu davranabilir. Bu nedenle iyi bir etkileşim için ligandların σ verici ve π alıcı olmaları istenir. Bu tür bağlanma çok çeşitli ligandların koordinasyonu sağlar ve M-H-, M-X, M-P-, M-O-, M-S-, M-N gibi örneklerin oluşmasına izin verir. Ayrıca kataliz için özellikle M-C bağı içeren komplekslerde değerlidir. Ligandların σ verici ve π alıcı özelliklerinin yanında 16/18 e^- kuralına uyacak şekilde kompleksler oluşturmaları beklenir. Bu nedenle ligandın komplekse kaç e^- sunacağı bilinmelidir.

Ligandlar komplekslere monodentat veya mültidentat olarak bağlanabilirler. Şimdiye kadar en iyi bilinen monodentat ligandlar P(III) içerenlerdir. Hemilabile ligandların geçiş metallerine esnek bağlanmaları ile oluşan kompleksler, homojen reaksiyonları kontrol etmek için önemli bileşiklerdir. Katalitik süreçlerde her zaman koordinasyon boşluğu olması ve ligandların koordine olabilmeleri için önemlidir.

Multidentat ligandların güçlü bağlanmaları ile metal atomunu inaktif hale gelmesine neden olabilir. Katalitik reaksiyonlarda bunun önlenmesi gerekir.

Ligandların bazlığı komplekslerin oluşumunda önemlidir. Çünkü ligandın bazlığı onun elektron sunuculuğu belirler. Fosfor atomuna elektron sunucu substratların bağlanması fosfor içeren ligandların σ vericiliğini ve bazlığı artırır. Buna karşın e^- alıcı grupların fosfor atomuna bağlanması ise bazlığı azaltır. Ancak öte taraftan e^- alıcı grup içeren fosfor ligandlar daha güçlü π alıcıdır ve geri bağlanmayı artırarak, daha kararlı kompleksler oluştururlar.

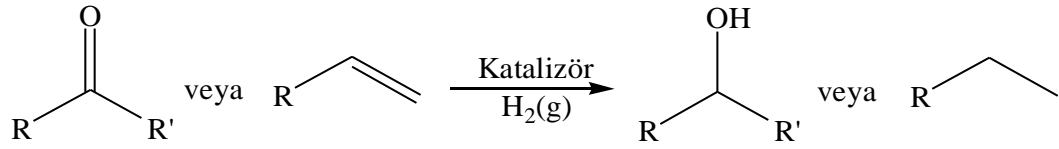
Ligandların elektronik özelliklerine ek olarak kendi sterik özelliklerinin dikkate alınması esastır. Ligandların hacimli olmaları, bir geçiş metal merkezine koordinasyonları için büyük önem taşımaktadır. PEt_3 gibi küçük ligandların PCy_3 gibi büyük hacimli ligandlara göre metal atomuna koordine olmaları daha kolaydır. Ligandların hacimliliklerini ölçmek gereksinimi, Tolman'ın cone açısı ölçülerek, 1970' te cevaplandırıldı. "Cone açısı" çok basit bir yöntemle ölçülmesine rağmen, pek çok durumda katalitik döngü üzerine tartışmalar için yararlı bir katkı sağlar. Yine de bazı dezavantajları vardır. Özellikle bu ligandların sübstitüentlerinin, farklı konformasyonlarda olmaları tahmin zorlaştırmaktadır (Behr ve Neubert 2012). Bazlık kuvvetinin beklenenden daha az olmasına sebep olarak, primer fosfinlerdeki bağ açısının (90°), tersiyer fosfinlerin bağ açısına (108°) göre daha düşük olması ve fosfor üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin "s" karakterinin artması gösterilebilir. Hibritleşme ile ortaklanmamış elektron çiftinin "s" karakterinin artmasıyla birlikte bazlıkta azalma meydana gelir (Drago 1995), (Bent 1960)

Şelat ligandların sterik özellikleri daha detaylı bir şekilde ele alınmalıdır. Bidentat fosfor ligandlar için ise cone açısı yerine "bite açısı" kullanılır. Çünkü ısırma açısı şelat ligandın omurgasına bağlıdır ve kataliz üzerinde önemli etkileri vardır. Deneyle büyük ısırma açısına sahip şelat ligandların hem alkenlerin koordine olmasını hem de ürünlerin indirgen ayrılmasını önemli ölçüde geliştirebileceğini göstermiştir. Açıların X-ray yapı analizi ile bite açısı belirlenebilmesine rağmen ısırma açılarının karşılaştırılması mümkün değildir. Çünkü metal, şelat ligandların bağlanmasını temel olarak etkiler. Bu nedenle ısırık açıları belirlenirken metal olmaksızın tespit edilir. (Behr ve Neubert 2012)

2.4. HİDROJENASYON

2.4.1. Moleküler Hidrojenasyon

Hidrojenasyon özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller gibi doymamış organik bileşikler için önemli bir reaksiyondur (Çetinkaya ve ark. 2010). Moleküler hidrojenasyon, genellikle bir geçiş metali olan katalizör yardımıyla organik bir moleküle dihidrojen (H_2) katılmasıdır (Bena 2003). Bu yöntem genellikle basınç altında gerçekleştirilir. İlaç ve petrokimya endüstrisinde çok farklı uygulamaları bulunmaktadır (www.wikipedia.org).



Şekil 2.12. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon yöntemiyle indirgenmesi

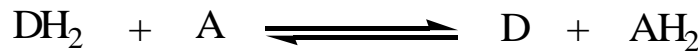
Bu yöntem genellikle yüksek basınç ve özel geliştirilmiş malzemeler gerektirdiğinden maliyetli ve son derece riskli özel sistemlerdir (Yiğit ve ark. 2006).

Hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik çevrimde gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

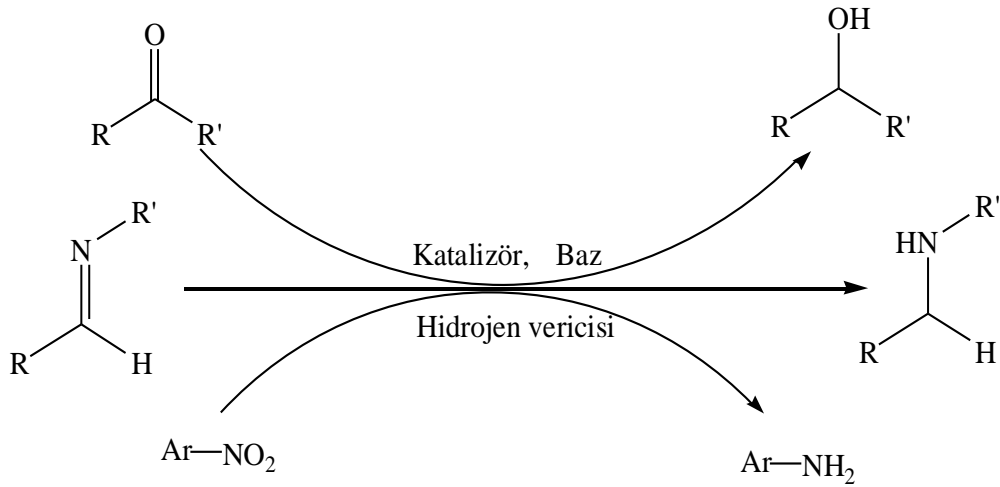
- Ligandın metalden ayrılması \leftrightarrow Metal ile birleşmesi (18 e- kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e⁻dan 16 e⁻'a değişmektedir.
- Metal merkezinin indirgenmesi \leftrightarrow Yükseltgenmesi
- Yükseltgen katılma \leftrightarrow İndirgen ayrılma
- Araya girme (İnsertion) \leftrightarrow Ayrılma (Eliminasyon)
- Koordine liganda saldırı (Avşar 2008).

2.4.2. Transfer Hidrojenasyon

Katalizör varlığında bir hidrojen sunucusu yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak isimlendirilir. Bu hidrojenasyon katalizör yardımıyla bir hidrojen sağlayıcısından hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde yürür (Gladioli ve Alberico 2006), (Özdemir ve ark. 2005). Transfer hidrojenasyon termal, fotokimyasal veya katalitik yollarla gerçekleşebilir. Katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve ark. 2009).



Şekil 2.13. Hidrojen vericisi DH_2 'den A substratına hidrür transferi, DH_2 : Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı

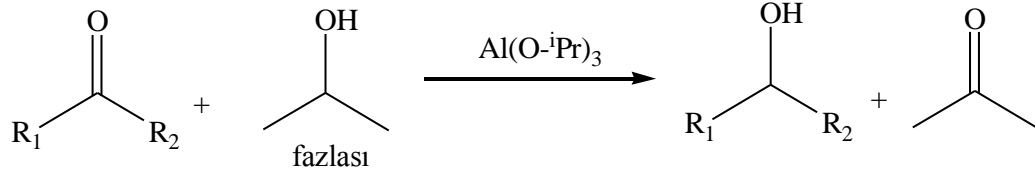


Şekil 2.14. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi, Katalizör: metal kompleksi; Baz: K₂CO₃, NaOH, KOH, ^tBuOK, Hidrojen vericisi: 2-Propanol, HCO₂H/NEt₃ (Çetinkaya ve ark. 2010)

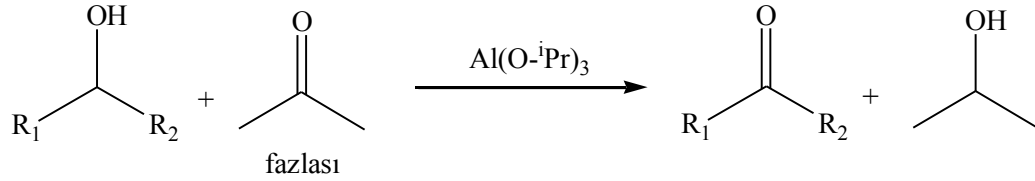
Transfer hidrojenasyon, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olması ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına bağlı olması güçlü tercih yanlarıdır (Backvall, 2002). Bugün prokiral ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonları saf kimyasallar ve eczacılık için ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif ikincil alkollerin sentezlemek için en önemli metottür.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Bir mol hidrojenin alkolden ketona transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'den beri bilinmektedir. İlk olarak 2-propanolden bir ketona hidrojenin transferinde aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (Meerwein ve Schmidt 1925) (**Şekil 2.15**). Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (Oppenauer 1937) (**Şekil 2.16**).



Şekil 2.15. Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) yöntemi



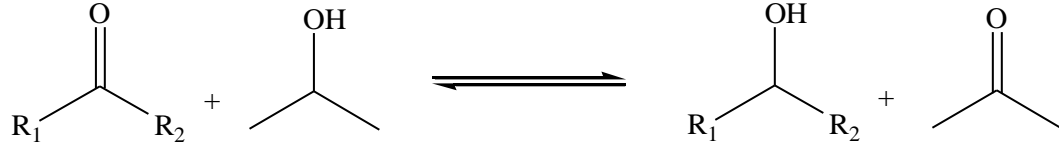
Şekil 2.16. Oppenauer Yöntemi

Hidrojen transfer reaksiyonları tersinir reaksiyonlardır, alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, örneğin transfer hidrojenasyonda 2-propanolün fazlası kullanılır. Oppenauer yükseltgenmesinde keton olarak asetonun fazlası kullanılır (Samec ve ark. 2006).

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından bildirilmiştir (Henbest 1964). İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirilmiştir. Bu uygulamadaki sıcaklığın yüksek ve dönüşümün az olması problem olmuştur (Blum ve ark 1972).

2.4.2.1. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları

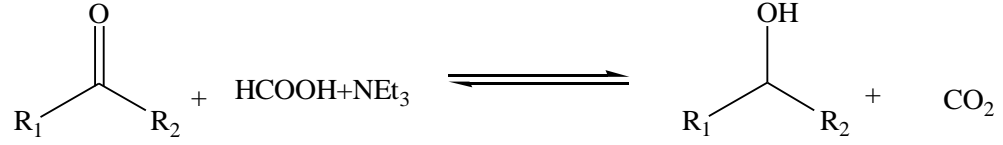
Ketonların indirgenmesinde ilk olarak ağırlıklı moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Moleküler hidrojen yöntemindeki maliyet ve risk nedeniyle alternatif olarak bu reaksiyonlarda hidrojen kaynağı olarak formikasit-trietilamin ($\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$) veya 2-propanol kullanılır.



Şekil 2.17. 2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

2-propanolün ucuz, kolay elde edilebilir olması, çevreye zarar vermemesi ve çözücülerin pH' sını değiştirmemesi gibi avantajları vardır. Birçok metal katalizör 2-propanol çözeltisindeki reaksiyon sıcaklığında yeterli yaşam süresine sahiptir ve reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümle sonuçlanır (Yiğit ve ark. 2006), (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasının nedeni 2-propanol ve ürünün ikincil alkol olmasıdır (Gao ve ark. 1996). 2-propanolün çevreci ve kolay erişilebilirliğine rağmen reaksiyonun tersinirliği hidrojen transferinde önemli bir dezavantajdır. Ancak oluşan asetonun sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması ile bu dezavantajlar aşılabilir (Venkatachalam ve Ramesh 2005).

Formik asit-trietilamin karışımı 2-propanole oranla daha uygun bir hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu CO_2 'in açığa çıkar ve dolayısıyla reaksiyon tersinir değildir (Şekil 2.18). 5:2 oranındaki formikasit-trietilamin azeotropik karışımı oda sıcaklığında tek faz verir ve indirgen madde olarak yaygın kullanılır. 20-60°C de birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimi sağlar ve böylece tersinmez ve rasemik olmayan yüksek dönüşümler elde edilebilir. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında bazı kısıtlamalar vardır. Formik asit varlığında hızla bozunmaya uğrayan bazı kompleksler katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmektedirler. Çünkü formik asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin adımlarından birini yavaşlatır (Matteoli ve ark. 1981), (Fujii ve ark. 1996).



Şekil 2.18. Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı

2.4.2.2. Hidrojen Sunucu Alkollerin Yapılarının Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerindeki Etkisi

Alkoller her zaman yüksek enantioseçiciliğe neden olmakla beraber hidrojenasyon aktifliği için uygun çözücü olarak görünmektedirler (Malacea ve ark. 2010). İkincil alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu bulunmuştur. Tersiyer alkoller, α hidrojenleri olmadığı için hidrojen sunucusu değildir, katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelirler veya alkenleri oluşturmak üzere suyu elimine ederler. Birincil alkoller hidrojen sunucu olarak kullanılmazlar, çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranır (Gürbüz ve ark. 2009).

2.4.2.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri

Hidrojen transfer reaksiyonlarında KOH, NaOH veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar sıklıkla katalizör aktive edicisi olarak kullanılırlar (Brunner ve Kunz 1986). Baz alkolden protonun ayrılmasını sağlayarak alkoksit ve bu alkoksit de β -eliminasyonu sonucu metal hidrür oluşturmaktadır. Metal hidrürler transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında aktiftir. Metal hidrür ara ürün oluşumu, rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon mekanizması üzerine çalışma yapan araştırmacılar tarafından önerilmektedir (Palmer ve Wills 1999), (Chen ve ark. 2004).

2.4.2.4. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar

Enantioseçici hidrojen transfer reaksiyonlarının önemli bir bölümü aril, alkil ketonlar olmak üzere ketonların indirgenmesi ve çoğunlukla α , β -doymamış asit türevleri olmak üzere aktif C=C çift bağlarının indirgenmesi şeklindedir. C=O ve C=C çift bağındaki indirgenmenin rasemik olmayan ürünlerin oluşmasını sağlayan α , β -doymamış karbonil türevlerinin kemoseçiciliğine özel önem verilmektedir.

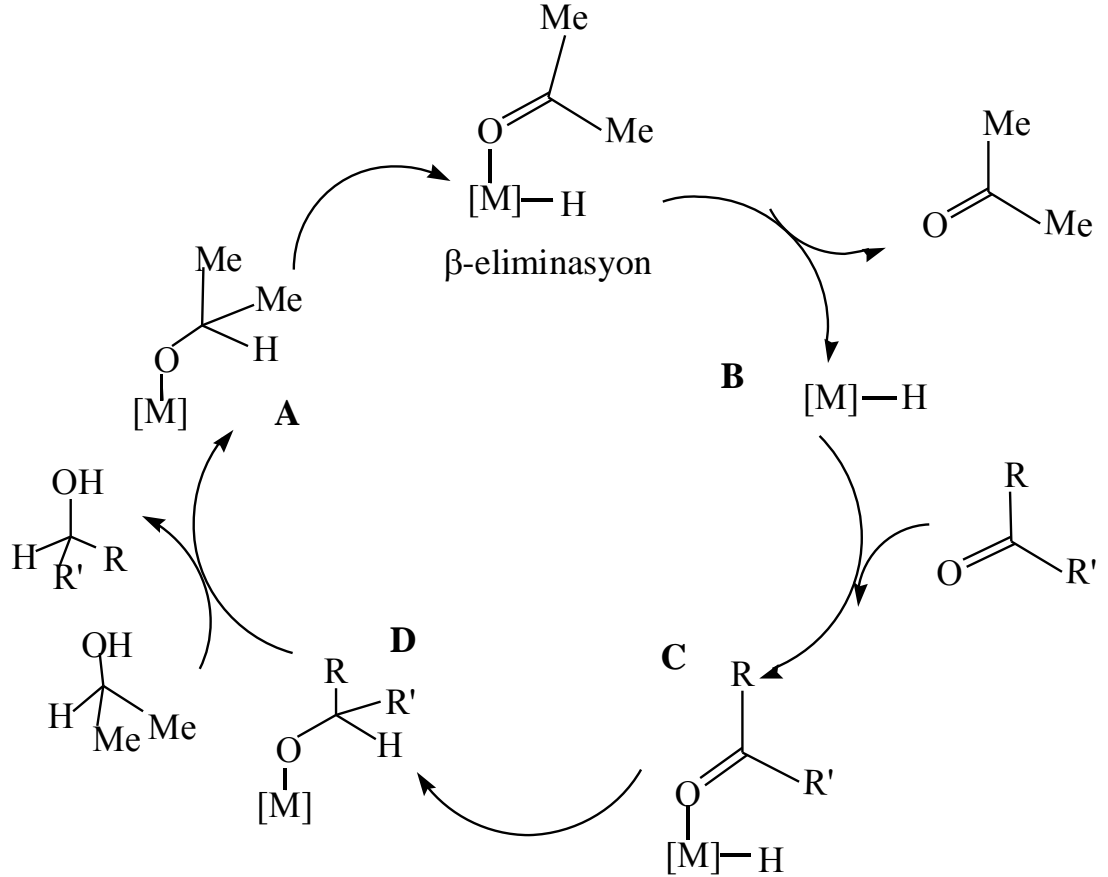
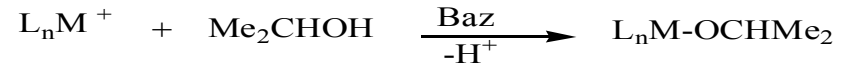
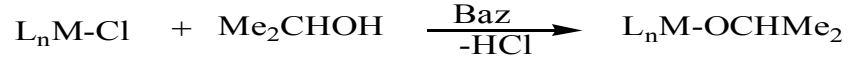
Termodinamik olarak uygun bir reaksiyon olan C=C çift bağlarının alkoller ve formik asit ile indirgenmesi birçok farklı koşulda altında gerçekleşir. Buna karşılık karbonil gruplarının alkoller tarafından indirgenmesi termodinamik olarak uygun değildir. Özellikle birincil alkoller kullanıldığında ketonların alkoller tarafından hidrojen transfer indirgenmesinde reaksiyon sol tarafa kayar ve dönüşüm az olur. Çok iyi hidrojen sağlayıcıları ve uygun reaksiyon koşulları ile yüksek dönüşümler elde etmek mümkündür (Zassinovich ve Mestroni 1992).

Asetofenon ve türevi substratlar transfer hidrojenasyonda yaygın olarak kullanılır. Bu substratların fenil halkasındaki gruplar hidrojen transfer reaksiyonunun hızını değiştirir. Örneğin, elektron çekici bir grubun (-CF₃) bulunması transfer hidrojen reaksiyon hızını artırırken, elektron verici süstitüentler (-CH₃) bu reaksiyonun hızını azaltır (Gladioli ve Alberico 2006).

Ayrıca C=N çift bağının asimetrik hidrojenasyonda ilaç ve tarım kimyası için anahtar adımlardan biridir. Çünkü bir çok kiral amin bu yolla sentezlenebilir. İminler, enaminler, oksimler, hidrazonlar gibi bileşikler en önemli prokiral başlangıç substratlardır. (Behr ve Neubert 2012)

2.4.2.5. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerine Yapılan Mekanizma Çalışmaları

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen bir mekanizma **Şekil 2.19**'da verilmiştir.



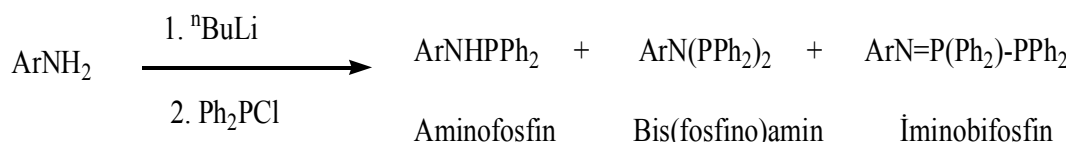
Şekil 2.19. 2-propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü

Rh komplekslerinin KOH, NaOH gibi bazların etkili olduğu transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizde aktif bir tür olan metalalkoksit ara ürünü üzerinden metal-hidrür yolunu izlemektedir. Kompleks Cl atomu içeriyorsa alkoksit ile yerdeğiştirme tepkimesi vererek ve HCl oluşturur. Buna karşın katyonik sistemlerde ise M-O bağının oluşması ile deprotonasyon sonucu metal-alkoksit **A** kompleksini meydana getirir ve metalalkoksitte β -eliminasyonuna uğrayarak metal-hidrür **B** kompleksini elde edilir ve aseton kompleksten ayrılarak **B** kompleksine keton koordine olarak ve **C** meydana gelir. Rodyumdan ketonun karbonil grubuna hidrür transferi ile **D** elde edilir. **D** basamağında alkoksit yer değiştirmesiyle tekrar **A** kompleksi elde edilir (McCleverty ve Meyer 2004), (Pamies ve Backvall 2001).

2.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fei ve arkadaşları tarafından değişik anilin türevleri ile Ph_2PCl bileşiğini organometalik yada organik bir baz varlığında farklı reaksiyon koşullarında tepkimeleri gerçekleştirildi. Aniline bağlanan grupların elektronik özellikleri ve sterik etkileri, kullanılan baz, reaksiyonun stokiyometrisi ve çözücünün cinsi gibi etkenlerin reaksiyon sonucu oluşan ürünü veya ürünleri belirlediğini tespit ettiler.

Süstitüent etkisini için ilk olarak $\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-CN})\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-CN})\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(m\text{-CN})\text{NH}_2$ bileşiklerini $^n\text{BuLi}$ kullanarak dietil eter içinde lityum amit elde ettikten sonra Ph_2PCl ile etkileştirdiler. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumunda üç sinyal gözlediler.



Denklem 2.9. Anilin türevleri/ $^n\text{BuLi}/\text{Ph}_2\text{PCl}$ (1:1:1) oranındaki reaksiyonları sonucu oluşan ürünler

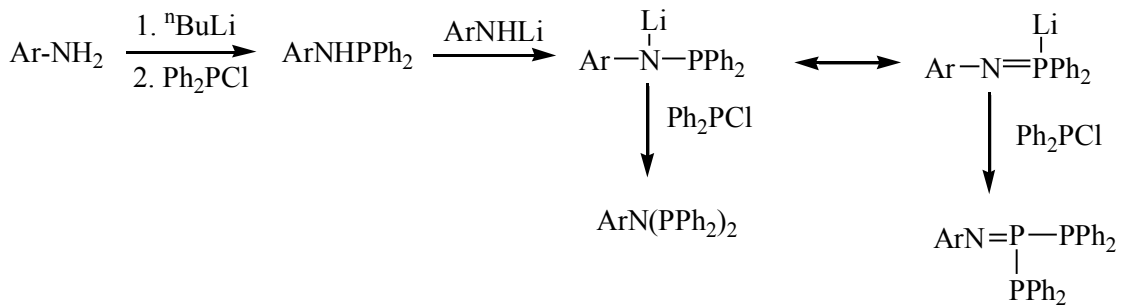
Amindeki *orto*-nitril süstitüentini fenil grubuyla değiştirdiklerinde ($\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$), $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ ve $\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-CF}_3)\text{NH}_2$ anilin türevleri kullanılarak elde edilen ürünler Tablo 2.1.' de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Anilin türevleri/ $^n\text{BuLi}/\text{Ph}_2\text{PCl}$ (1:1:1) oranındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri

ArNH_2	ArNHPPh_2 (%)	$\text{ArN(PPh}_2)_2$ (%)	$\text{ArN=P(PPh}_2\text{)-PPh}_2$ (%)
$\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-CN})\text{NH}_2$	85	<1	15
$\text{C}_6\text{H}_4(p\text{-CN})\text{NH}_2$	45	5	50
$\text{C}_6\text{H}_4(m\text{-CN})\text{NH}_2$	30	5	65
$\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-Ph})\text{NH}_2$	95	0	5
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	0	0	100
$\text{C}_6\text{H}_4(o\text{-CF}_3)\text{NH}_2$	65	0	35

Tablodaki sonuçlara göre elektron çekici grupların varlığının iminobifosfin oranını artırdığını, $C_6F_5NH_2$ bileşiğinde ise tamamen iminobifosfin oluştuğunu tespit ettiler. Reaksiyonların sonucu oluşan ürün üzerinde lityumlanmış anilinin çözünürlüğünün de etkili olduğunu ve diğer lityumlanmış aminler süspansiyon oluşturduğu halde lityumlanmış $C_6F_5NH_2$ bileşiğinin dietil eterde tam çözünmesinin reaksiyon sonucunda oluşan iminobifosfin oranını arttırdığı gözlemlenildi.

Sterik etkinin önemi için *Orto*, *meta* ve *para* konumlarındaki grupları incelediler. CN grubunun *orto* konumunda bulunmasının sterik etki nedeniyle ilk aşamada oluşan aminofosfinin deprotonlanarak bis(fosfino)amine yada iminobifosfine dönüşmesine engellediğini belirttiler.



Denklem 2.10. Bis(fosfino)amin veya iminobifosfin oluşması reaksiyonunda ara ürünler

Bu durumu $C_6H_4(o-CF_3)NH_2$ ile yapılan reaksiyonda da belirlediler. $C_6H_4(o-C_6H_5)NH_2$ bileşiğinde ise oluşan iminobifosfinin çok az olmasında fenil grubunun elektron çekici özelliğine oranla sterik etkisinin daha önemli olduğunu ve bunun azotun deprotonlanmasını engellediğini gözlemlenildi. $C_6F_5NH_2$ ile yapılan reaksiyonda ise sterik engel oluşturmayan C_6F_5 grubunun elektron çekici etkisinin daha etkin gelerek yalnızca N=P-P oluşumunu ve $C_6H_4(o-CF_3)NH_2$ de ise sterik etki nedeniyle aminofosfinin deprotonlanmasının engellenmesinin iminobifosfin oluşmasını azalttığını bildirdiler.

Dietil eterdeki $C_6H_4(o-C_6H_5)NH_2$ ile Ph_2PCl trietilamin varlığında reaksiyonun çok yavaş gerçekleştiğini, diklorometan içinde ise 1:1:1 mol oranıyla yapıldığında ise reaksiyonun yeterince hızla yürüdüğünü ve oluşan tüm ürünlerin diklorometanda çözüldüğünü gözlediler ve diğer anilin türevlerini de aynı koşullarda diklorometan içinde Ph_2PCl ile reaksiyonunu gerçekleştirdiler.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Tablo 2.2. Anilin türevleri/Ph₂PCl/Et₃N (1:1:1) mol oranındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri

ArNH ₂	ArNHPPh ₂ (%)	ArN(PPh ₂) ₂ (%)	ArN=P(PPh ₂)-PPh ₂ (%)
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -CN)NH ₂	5	10	85
C ₆ H ₄ (<i>p</i> -CN)NH ₂	65	35	0
C ₆ H ₄ (<i>m</i> -CN)NH ₂	90	10	0
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -Ph)NH ₂	100	0	0
C ₆ F ₅ NH ₂	0	25	75
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -CF ₃)NH ₂	0	0	100

Reaksiyonlardaki düşük seçicilik, reaksiyona girmeyen aminin de ortamda bulunması nedeniyle ürünlerin izole edilmesindeki zorluklar ve ayrıca 1:2:2 mol oranıyla daha yüksek verimler elde edildiğinden 1:1:1 mol oranıyla yapılan reaksiyonların sentez yönünden yararlı olmadığını tespit ettiler. Aminlerin trietilamin varlığında Ph₂PCl ile 1:2:2 mol oranıyla diklorometan içinde reaksiyonlarında ürünlerin daha az karışık olduğu gözlemlendi. Reaksiyon sonuçlarına göre ilk basamakta oluşan aminofosfinin daha sonra bis(fosfino)amine veya iminobifosfine dönüştüğünü bildirdiler.

Tablo 2.3. Anilin türevleri/Ph₂PCl/Et₃N (1:2:2) mol oranındaki reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve yüzdeleri

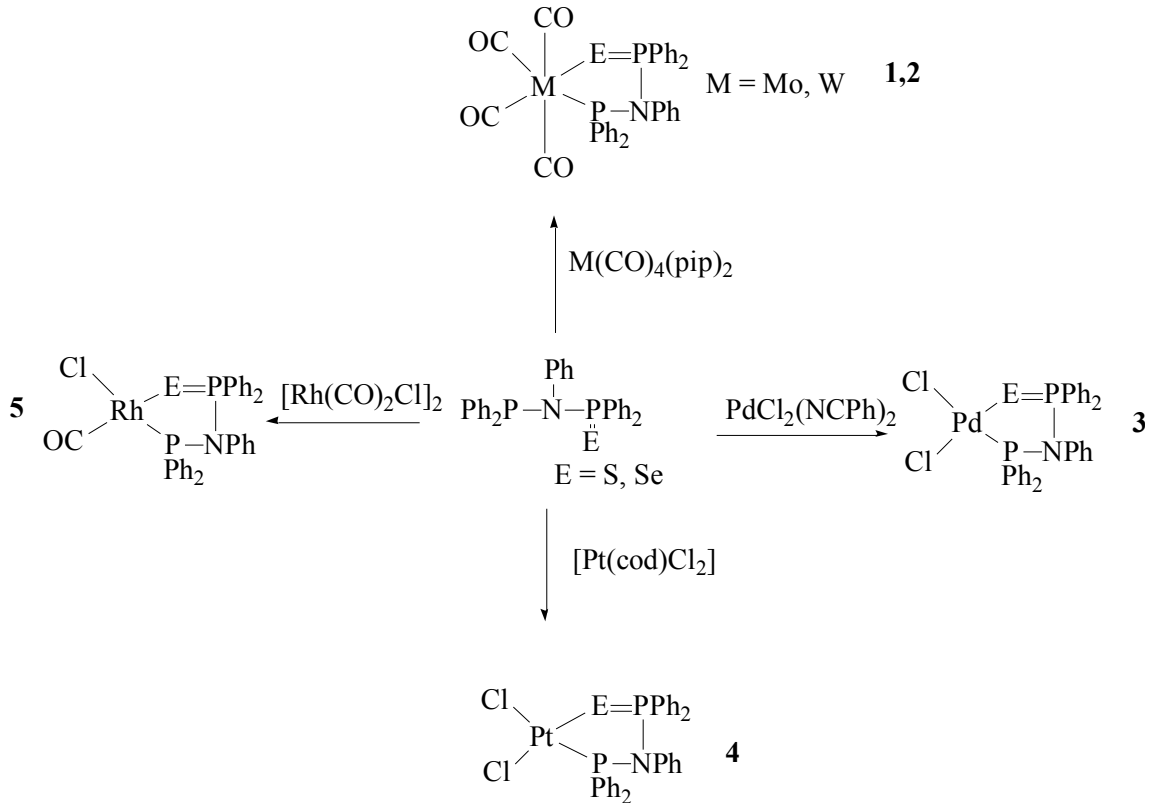
ArNH ₂	ArN(PPh ₂) ₂ (%)	ArN=P(PPh ₂)-PPh ₂ (%)
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -CN)NH ₂	5	95
C ₆ H ₄ (<i>p</i> -CN)NH ₂	98	2
C ₆ H ₄ (<i>m</i> -CN)NH ₂	100	0
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -Ph)NH ₂	98	2
C ₆ F ₅ NH ₂	20	80
C ₆ H ₄ (<i>o</i> -CF ₃)NH ₂	0	100

Anilin türevlerinin Ph_2PCl ile reaksiyonunda trietilamin varlığında elde edilen sonuçların $^n\text{BuLi}$ kullanımında elde edilen sonuçlardan çok farklı olduğunu bildirdiler. Trietilamin, lityumlanmış anilinden çok daha zayıf bir baz olduğundan aminofosfinin deprotonlanmasının daha zor olmasından dolayı bis(fosfino)amin yada iminobifosfin oluşmadan önce oluşan aminofosfinler proton göçü (prototropizm) ile çözücü içinde aminofosfin-iminofosfin dengesinin kurulduğunu belirlediler.

Aminofosfinin Ph_2PCl ile reaksiyonundan bis(fosfino)amin oluşturuyorken iminofosfinin Ph_2PCl ile reaksiyonunun iminobifosfin oluşturduğunu açıkladılar.

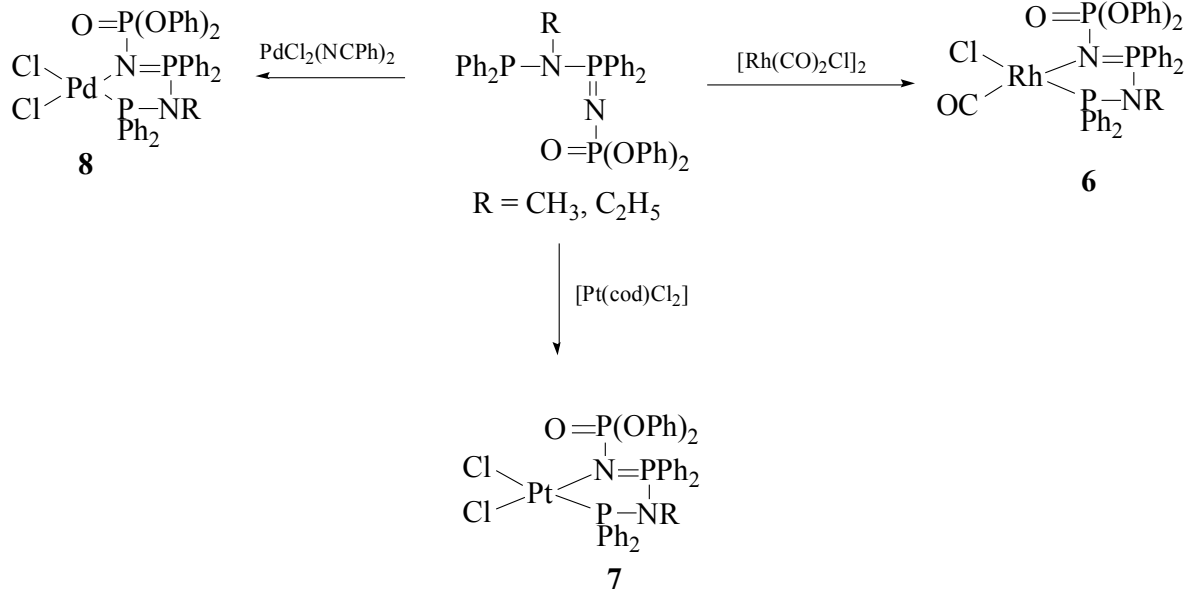
Genel olarak, fosfin klorürün aminolizinin uygun stokiyometride reaktifler kullanılmasının ve diklorometan içinde yapılmasının sentez yönünden yararlı olduğuna karar verdiler. Ayrıca *orto* grupların sterik etkisinin ve elektron çekici özelliğinin fazla olmasının iminobifosfin oluşmasını artırırken, *meta* ve *para* grupların ise ana ürün olarak bis(fosfino)amin oluşturduğunu gözlemlediler. Fenilin elektron çekici özelliği az olduğundan *orto* fenil grubunun sterik etki nedeniyle daha çok bis(fosfino)amin oluşturduğunu belirttiler. C_6F_5 gibi elektron çekici özelliği çok, sterik engeli az olan gruplar varlığında ise ürünlerin bis(fosfino)amin ve iminobifosfin olduğunu bildirdiler.

Balacrishna ve arkadaşları çalışmalarında toluen veya hekzan içinde bis(difenilfosfino)amin bileşiğini kükürt yada selenyum ile monoyükseltgenmiş tiyoil ve selenürlü türevlerine, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{PPh}_2(\text{E})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) yükseltgediler. Bu bileşiklerin iki dişli ligand olarak komplekslerini sentezlediler (Şekil 2.22). Bu komplekslerin IR ve NMR spektroskopisiyle tanımladılar. IR spektrumlarındaki karbonil gruplarının esneme frekansları, komplekslerdeki fosfin ligandları ile karbonil ligandlarının cis konumda olduğunu gösterdi. Ayrıca Pt(II) kompleksinin yapısı X ışınları kristalografisi yöntemiyle belirlediler.



Şekil 2.20. Monoyükseltgenmiş tiyoil ve selenüril (pip: piperidin) ürünlerinin sentezi

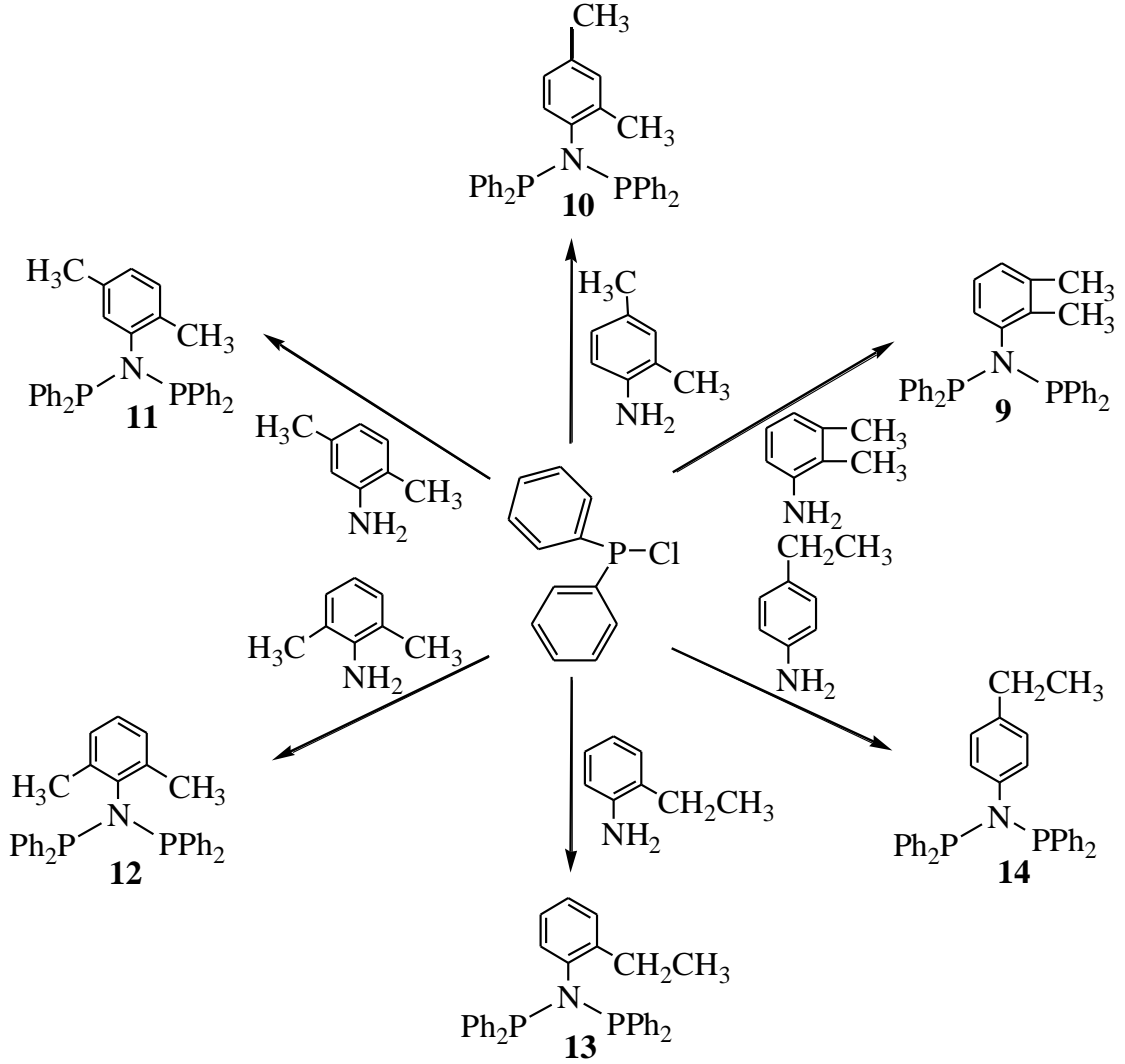
Bir sonraki araştırmalarında ise birkaç bis(difenilfosfino)alkilamini fosfinik azit ile yükseltgeyerek $\text{Ph}_2\text{PN(R)Ph}_2\text{P=NP(O)(OPh)}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) şeklindeki ligandlarını sentezleyip tanımladılar (Şekil 2.23). Bu ligandların Rh(I), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerini elde ederek bazı komplekslerin yapısını X ışınları kristalografisi yöntemiyle tespit ettiler.



Şekil 2.21. $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{Ph}_2\text{P}=\text{NP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) şeklindeki ligandların komplekslerinin sentezi

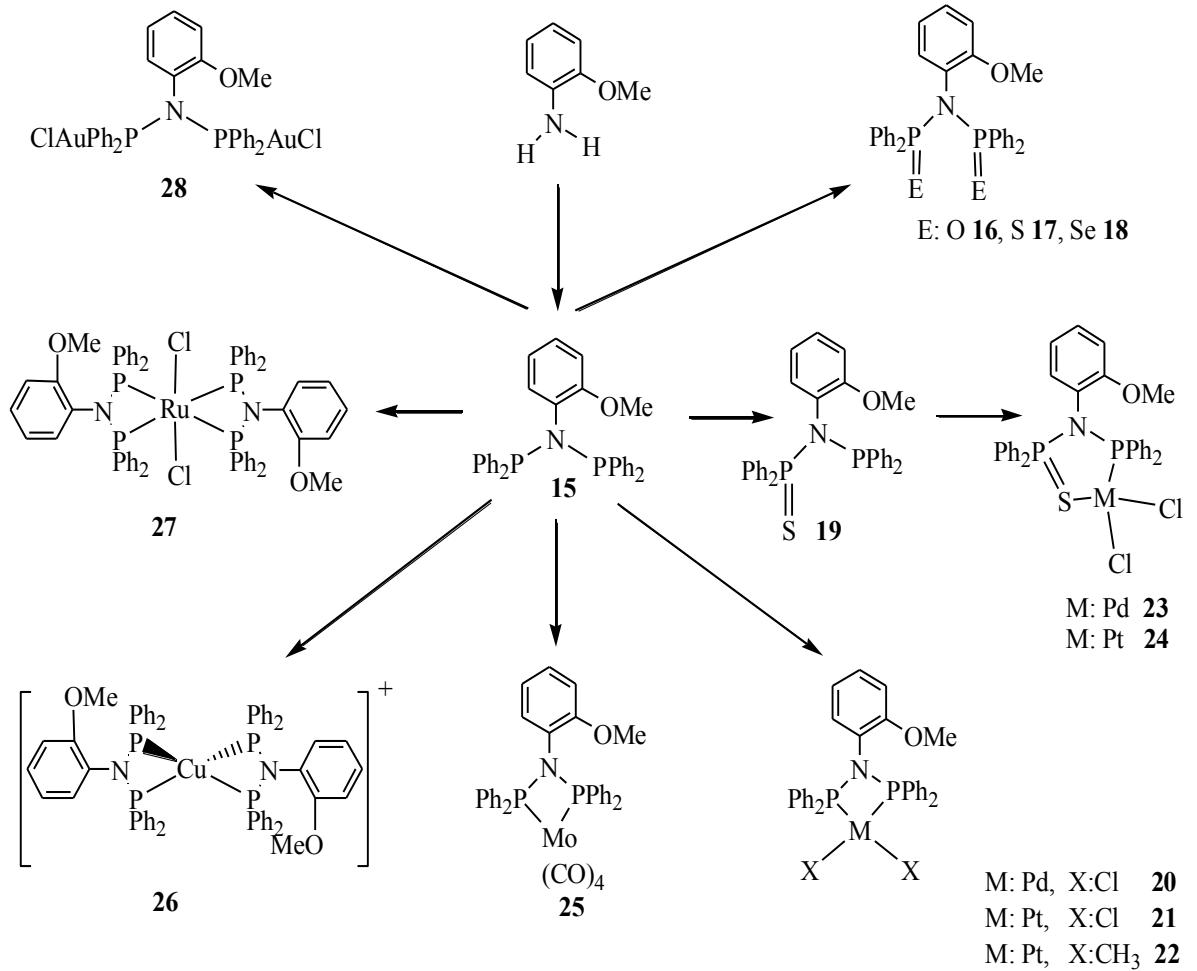
Durap (2005) tarafından ilk olarak altı yeni çok dişli bis(difenilfosfino)amin ligandlarını (**9-14**) elde ettiler. Trietilamin varlığında anilin türevlerinin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ ile diklorometandaki tepkimesiyle elde edilen bu ligandlar NMR, IR ve element analizi ile tanımlanmıştır. Bu grup (Biricik ve ark. 2007 (b) ve (Durap ve ark. 2008) daha sonraki çalışmalarında bu ligandların H_2O_2 , elementel S ve Se ile reaksiyonlarından kalkojenlerini ve Cu, Pd ve Pt geçiş metal komplekslerini sentezlediler. Kalkojen ve komplekslerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle ve bazıları ise X-ışınları kristaloğrafisi ile belirlediler.

Ayrıca Gümgüm ve ark. (2007) tarafından bu ligandların Pd(II) kompleksleri katalizör olarak stiren ile arilbromürlerin Heck kapling reaksiyonlarında kullanılarak ilgili stilbenleri yüksek verimle elde edildi.



Şekil 2.22. Anilin türevlerinin $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ ile Et_3N varlığında 0°C 'de aminoliz reaksiyonu

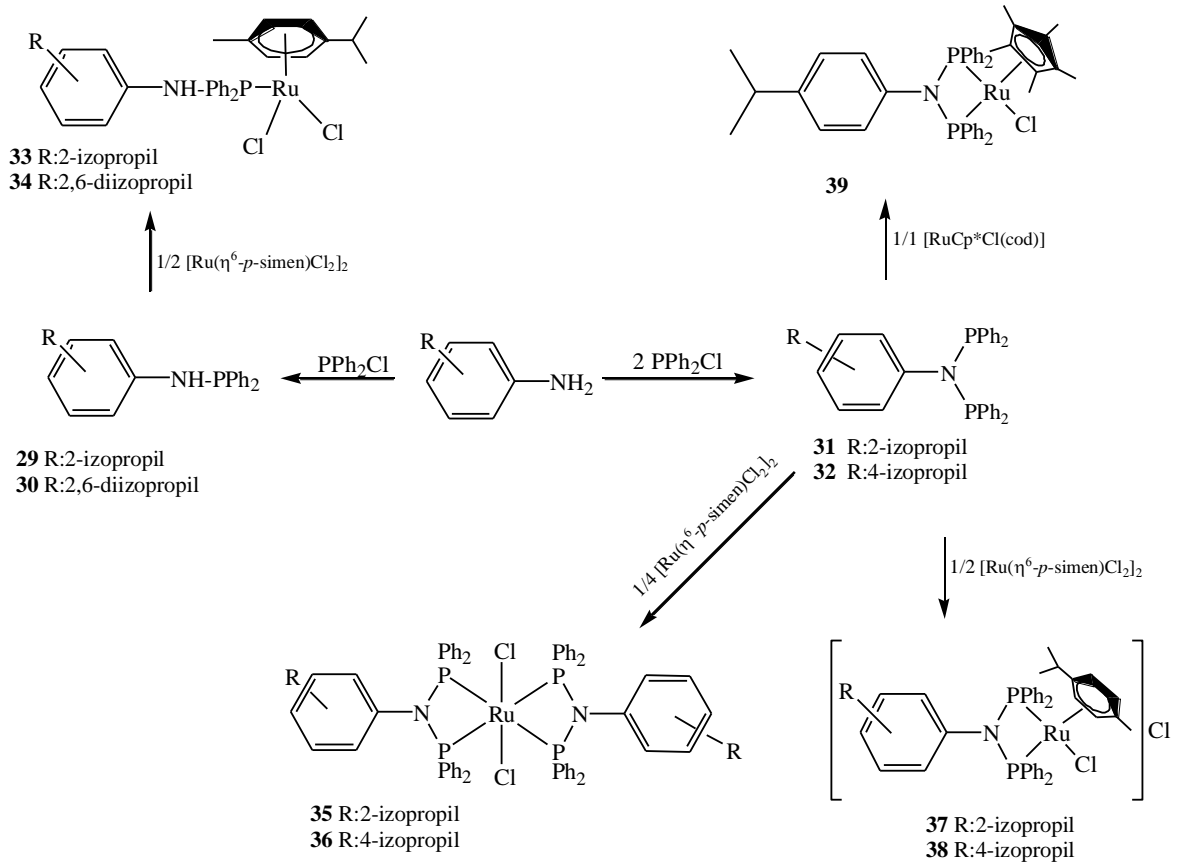
2-metoksianilinin, iki eşdeğer $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ ile reaksiyonundan $\text{Ph}_2\text{PN}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ bis(fosfino)amini Gaw ve arkadaşları tarafından sentezlendi. Bu bileşiğin H_2O_2 , elementel kükürt veya selenyum ile yükseltgeyerek kalkojenlerini yüksek verimle hazırladılar. Bis(fosfino)aminin $[\text{MX}_2(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}$ yada CH_3 ; $\text{cod} = 1,5\text{-siklooktadien}$) ile reaksiyonundan Pt ve Pd komplekslerini; $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ ($\text{nbd} = \text{norbornadien}$) ile Mo kompleksini; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ile Cu kompleksini; $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\}_2]$ ($\text{p-cym} = \text{p-simen}$) ile Ru kompleksini ve $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ($\text{tht} = \text{tetrahidrotiyofen}$) ile Au kompleksini sentezleyerek, tüm bileşiklerin yapısını spektroskopik yöntemler ve element analiziyle altı tanesini de ayrıca X ışınları kristalografisiyle belirlediler.



Şekil 2.23. Metoksi-Anilinden elde edilen bisfosfinoamin ligandları ve çeşitli metal komplekslerinin sentezi

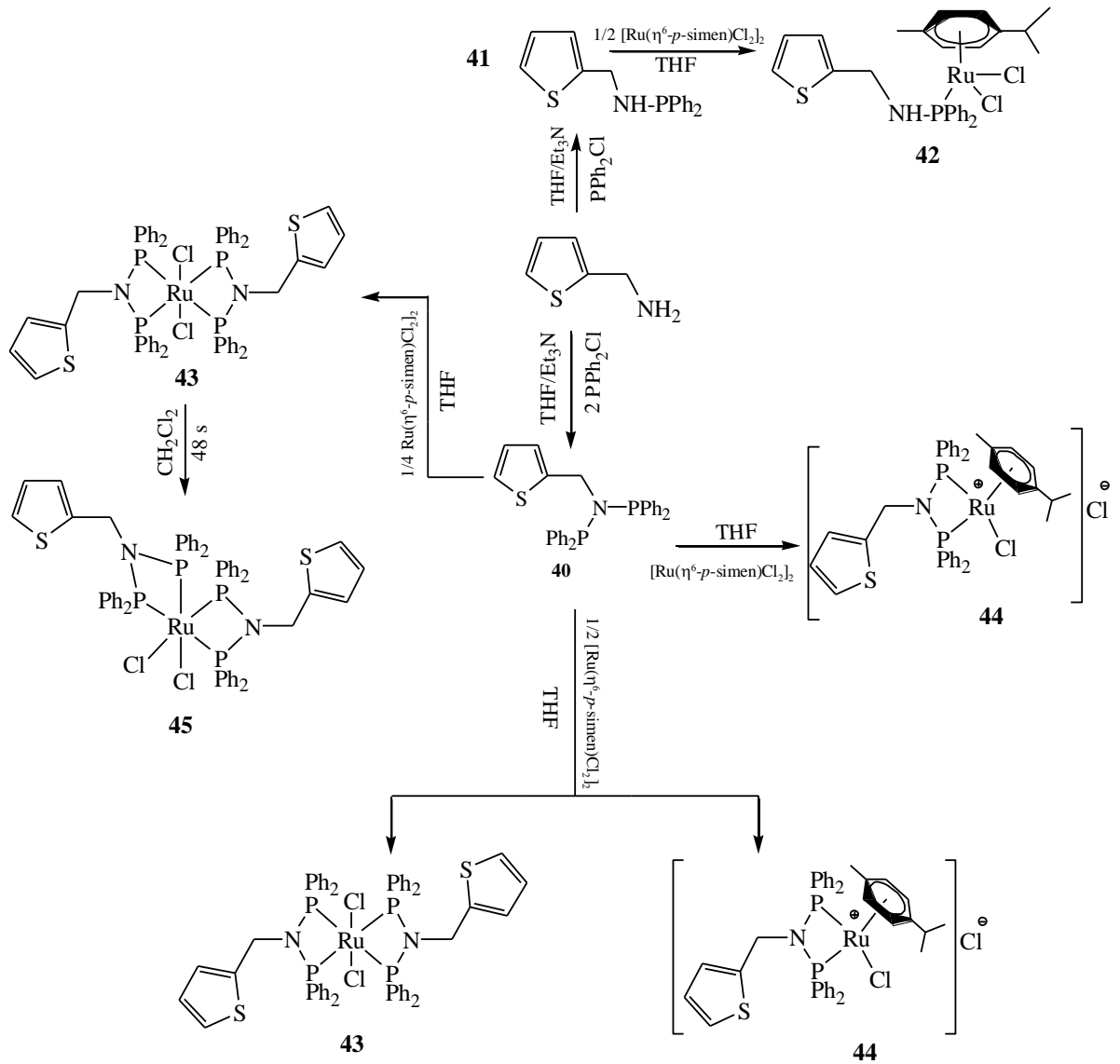
Bhattacharyya ve Woollins (1995)'in P-NH ve P-N-P ligandları ile ilgili çalışmaları ışığında, Aydemir ve arkadaşları (2009 (a), 2010 (c)), izopropilanilin grubu taşıyan aminofosfin **29-30** ve bis(fosfino)aminleri **31-32** ve kalkojenlerini elde ettiler ve bu ligandların farklı geçiş metalleriyle olan koordinasyon özelliklerini incelediler. Pd(II) komplekslerinin organik kimyadaki önemli sentez reaksiyonlarından biri olan Suzuki ve Heck reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite belirlediler.

Aydemir ve arkadaşları (2010 b, d) ayrıca bu ligandların, $[\text{RuCp}^*\text{Cl}(\text{cod})]$ ve $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ ile reaksiyonuyla **33-39** komplekslerini elde ettiler. Bu komplekslerin yapılarını $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu ve ^1H , ^{13}C , DEPT, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HETCOR, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY yöntemleriyle de aydınlattılar. Katalitik çalışmalarla bu komplekslerin asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel katalitik özellik gösterdiğini bildirdiler.



Şekil 2.24. 29-32 ligandları ile 33-39 komplekslerinin sentezi

Aydemir ve ark. (2011 b, c) tiyofen-2-metilamin temelli aminofosfin (**41**) ve bis(fosfino)amin (**40**) ligandlarının ve değişik stokiyometrik oranlardaki $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ ile reaksiyonları sonucu **42-44** komplekslerini sentezlediler. **43** kompleksinin diklorometandaki çözeltisinden eterin yavaş difüzyonu sonucu elde edilen tek kristallere ek olarak kompleks **45**'nin bazı sarı kristallerini gözlemlediler. Bu tek kristallerden **43** ve **45** komplekslerinin yapılarını X ışınları kristalografisi ile karakterize ettiler.



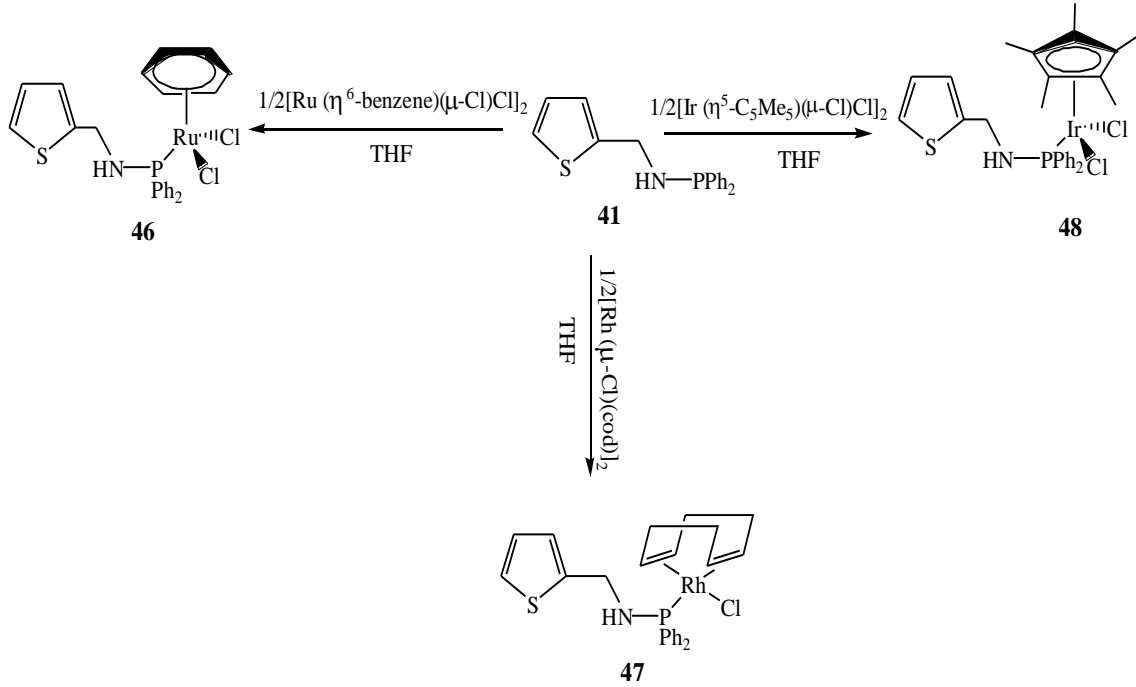
Şekil 2.25. 40-41 ligandları ile 42-45 komplekslerinin sentezi

Aydemir ve arkadaşları **42-44** komplekslerinin asetofenonun transfer hidrojensasyonundaki katalitik etkisini incelediler ve yüksek katalitik aktivite elde ettiler. Sıcaklığın değiştirilmesi, baz kullanılmaması, substrat miktarının artırılması ve reaksiyonun açık havada yapılması gibi etkenlerin asetofenonun katalizini nasıl etkilediğini incelediler. GC spektrum sonuçlarına göre bu reaksiyonlarda riflaks sıcaklığında ve bir baz kullanılmasının gerekli olduğuna karar verdiler. Ayrıca GC spektrum sonuçlarına göre substrat miktarının artırılmasının veya reaksiyonun açık

2.KAYNAK ÖZETLERİ

havada yapılmasının reaksiyon süresini uzatmasına rağmen dönüşümü pek etkilemediğini gözlediler. Ayrıca asetofenonun fenil grubuna *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br gibi elektron çekici gruplar bağlandığında % dönüşümün arttığı, elektron verici *o*-MeO ve *p*-MeO grupları bağlandığında ise % dönüşümün azaldığı bildirdiler.

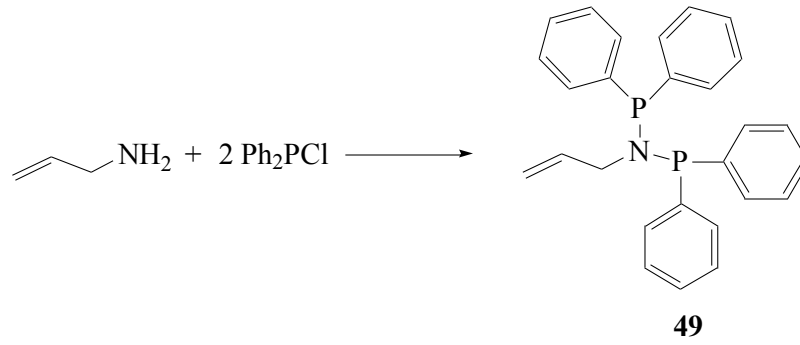
Aydemir ve ark. (2011 a, d) **41** ligandının Ru(II)-benzen (**46**), Rh(I)-cod (**47**) ve Ir(III)-Cp* (**48**) komplekslerini hazırlayıp koordinasyon özelliklerini incelediler. **46-48** komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonunda kullandıklarında aynı koşullar altında etkinlik sırasını **46>47=48** olarak buldular. Bu komplekslerin değişebilen yapılarının ve transfer hidrojenasyona karşı esnekliklerinin bu sistemler için umut verici olduğunu bildirdiler.



Şekil 2.26. **46**, **47** ve **48** komplekslerinin sentezi.

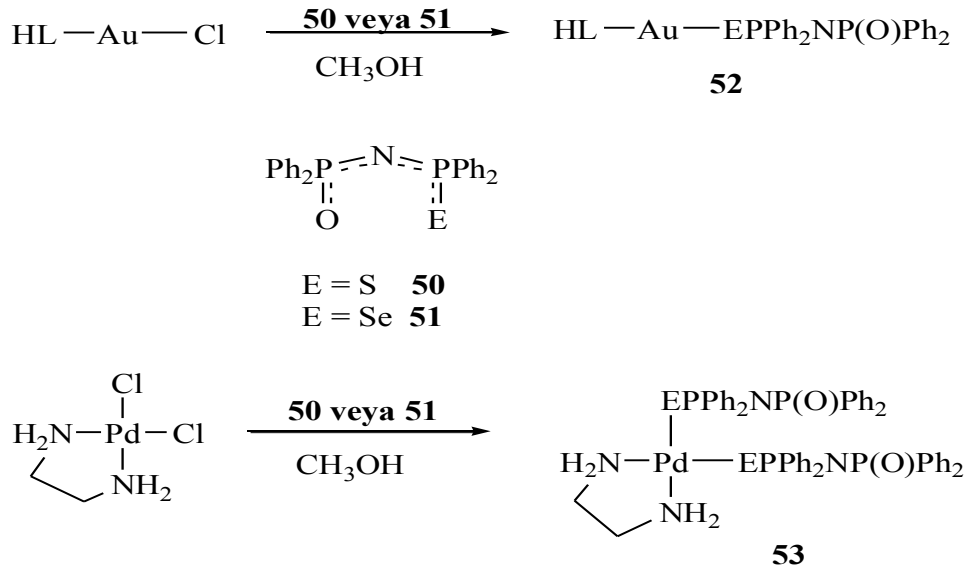
Aydemir ve ark. (2012) başka bir çalışmalarında ise 2-tiyofenmetilamin yerine 2-furfurilamin kullanarak N-(difenilfosfino)-2-furfurilamin ligandını elde ettiler. Bu liganttan $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\eta^6\text{-benzene})\text{Cl}_2]$, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{cod})\text{Cl}]$ ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$ komplekslerini sentezleyerek asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyonunda kullandıklarında Ru(II)benzen kompleksinin Ru(II)-*p*-simen, Rh(I)-cod ve Ir(III)-Cp* komplekslerinden daha güçlü katalitik aktivite gösterdiğini buldular.

Slawin ve arkadaşları *N*-di-*l*-allilaminodifenilfosfin ve *N*-*l*-allilaminobis(difenil)fosfin ligandlarını hazırladılar. Au, Ir, Mo, Pd, Pt, Rh, Ru gibi geçiş metalleri ile bu ligandların koordinasyon davranışlarını araştırdılar. *N*-*l*-allilaminobis(difenil)fosfin ligandı yalnızca fosfor üzerinden metale koordine olurken *N*-di-*l*-allilaminodifenilfosfin ligandında hem fosfor hem de C=C grubu yada azot üzerinden bağlanma olduğunu tespit ettiler.



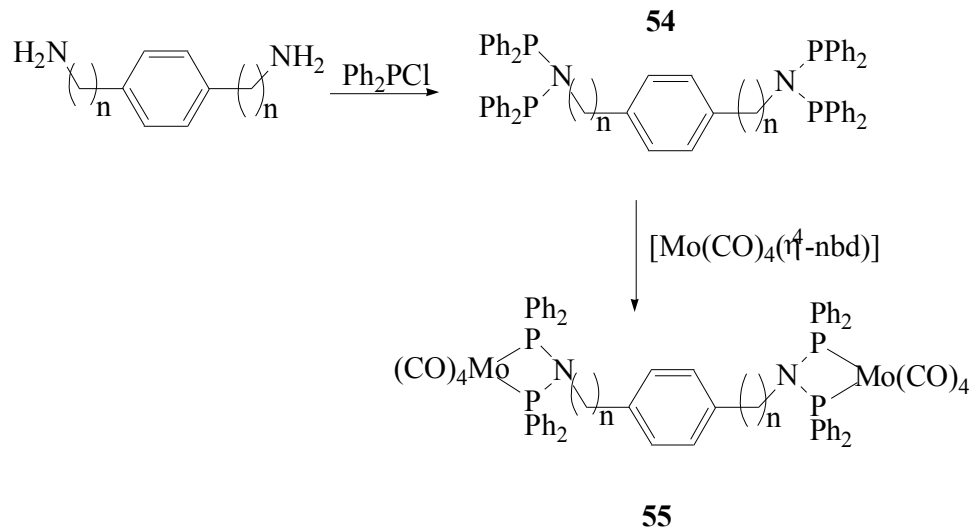
Şekil 2.27. *N*-Allilaminobis(difenil)fosfin ligandının sentezlenmesi

Slawin ve çalışma arkadaşları $[AuCl(HL)]$ [$HL = Ph_2P(O)NHPh_2$] bileşiğinin metanolde $K[Ph_2P(O)NP(E)Ph_2]$ ($E = S$ yada Se) ile reaksiyonu sonucu $[Au\{Ph_2P(O)NP(E)Ph_2-E\}(HL)]$ kompleksini sentezlediler. Ayrıca $K[Ph_2P(O)NP(E)Ph_2]$ ile $[PdCl_2(en)]$ ($en = \text{etan-1,2-diamin}$) bileşiğinin reaksiyonundan $[Pd\{Ph_2P(O)NP(E)PPh_2-E\}_2(en)]$ kompleksini sentezlediler. Bu komplekslerde $[Ph_2P(O)NP(E)Ph_2]^-$ ligandının sert oksijen atomu üzerinden değil yumuşak kükürt (yada selenyum) atomu üzerinden metale koordine olduğunu ve molekül içi $N-H \cdots OP$ hidrojen bağından dolayı sekiz ve dokuz üyeli metalohalkalar şeklinde kompleksleri belirlediler.



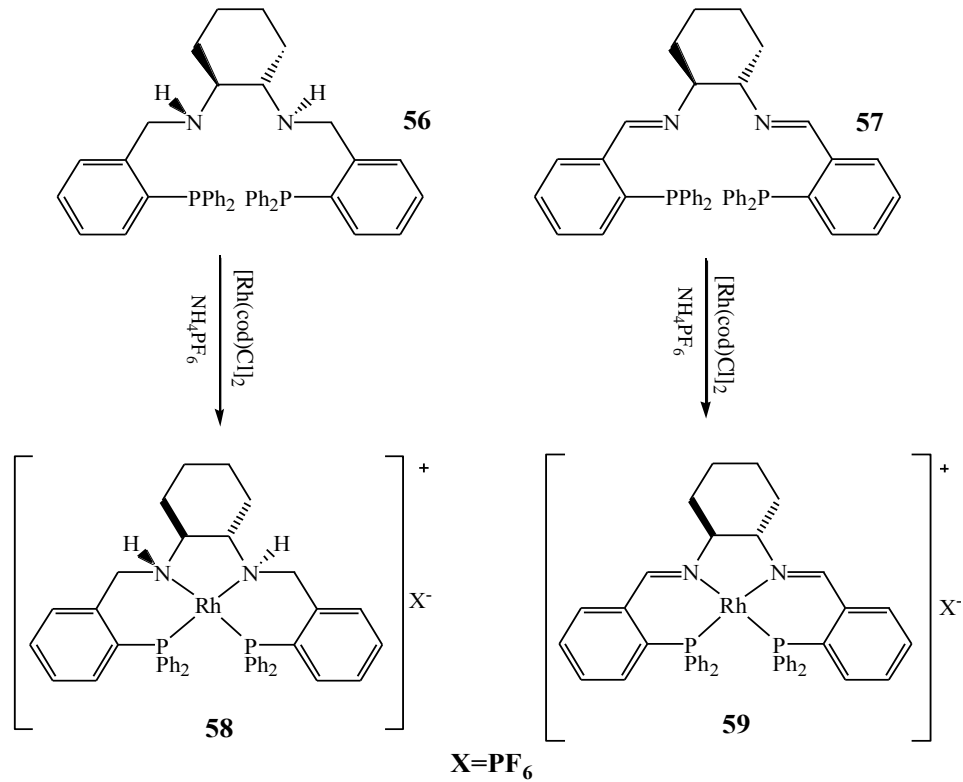
Şekil 2.28. [Au{Ph₂P(O)NP(E)Ph₂-E}(HL)] ve [Pd{Ph₂P(O)NP(E)PPh₂-E}₂(en)] komplekslerinin sentezi

Gaw ve arkadaşları ise 1,4-{(Ph₂P)₂N}₂C₆H₄ ve 1,4-{(Ph₂P)₂NCH₂})₂C₆H₄ bileşiklerini Et₂O içinde uygun amin ile Ph₂PCl'in reaksiyonuyla hazırladılar (Şekil 2.32). Bu ligandlar stokiyometrik oranlarda [Mo(CO)₄(η⁴-nbd)] (nbd = norbornadien) ile reaksiyonuyla ilgili şelat komplekslerini sentezleyip bir tanesinin X-ışınları yapısını aydınlattılar.



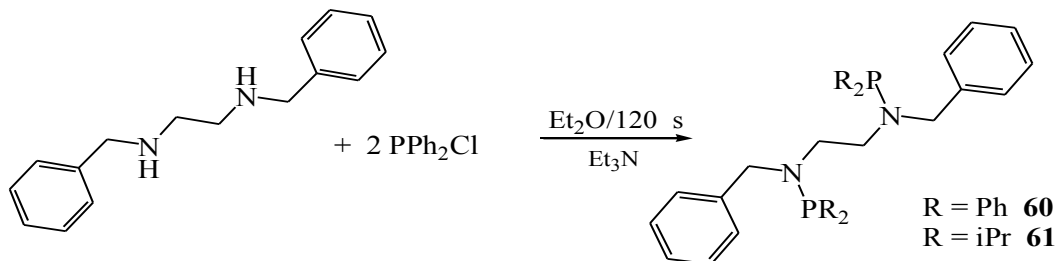
Şekil 2.29. 1,4-{(Ph₂P)₂N}₂C₆H₄ ve 1,4-{(Ph₂P)₂NCH₂})₂C₆H₄ ligandlarının ve Mo kompleksinin sentezi

Gao ve ark. tarafından **56** ve **57** ligandlarının katyonik Rh(I) komplekslerinin asetofenonun indirgenmesinde kullandıklarında bir önceki çalışmalarına benzer şekilde NH grubu içeren **58** kompleksinin **59** kompleksine göre daha aktif olduğunu gördüler. Örneğin aşağıdaki şekilde görülen (*S,S*)-**58** kompleksi 7 saatte *R* enantiyomerini % 97 verim ve % 91 ee ile verirken (*R,R*)-**59** kompleksi 7 saatte % 40 verimle *S* enantiyomerini % 40 ee ile oluşturmaktadır.



Şekil 2.30. Katyonik Rodyum komplekslerinin sentezi

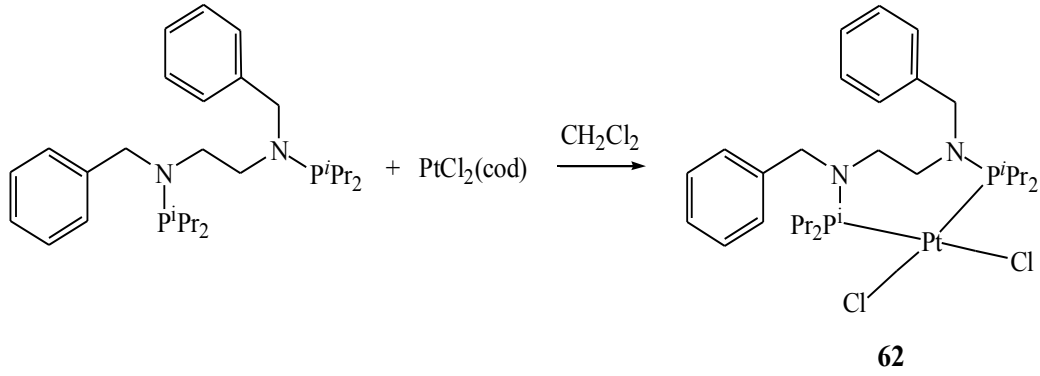
Zuburi ve arkadaşları tarafından N,N'-dibenziletilaminin iki eşdeğer PPh₂Cl ile reaksiyonu sonucu sırasıyla **60** ve **61** ürünlerini vermektedir.



Şekil 2.31. N,N'-dibenziletilaminden aminofosfin sentezi

60 ve **61** bileşiklerinin yapılarının doğruluğu, kütle spektroskopisinde beklenen moleküler kütle, element analizi ve $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ NMR verileri ile uyumlu olduğunu gözlemlediler. **61** ligandının yapısı X-ışınları ile de aydınlatılar.

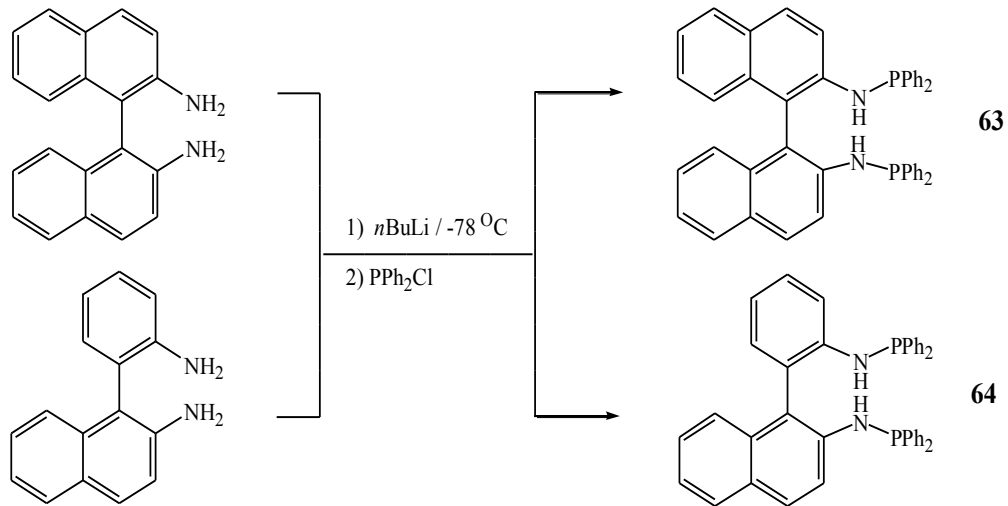
61 ligandının stokiyometri oranda $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ ile reaksiyonu, altı üyeli "P,P'"şelat sisteme sahip olan *cis*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}\{\text{Pr}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}^i\text{Pr}_2\}]$ **62** kompleksini % 82 lik bir verimle elde ettiler. **62** kompleksi için kütle spektroskopisi ve IR spektrumundan elde edilen verilerde **62** kompleksinin yapısının *cis* geometri de olduğunu gösterip ve **62** kompleksinin yapısını X-ışınları kristografisi ile de açıkladılar.



Şekil 2.32. **61** ligandından Pt komplekslerinin sentezi

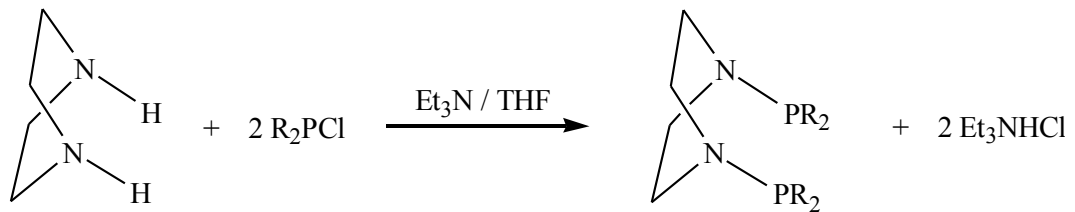
Zuburi ve ekibi (*S*)-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diamin ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalinin *n*-BuLi ile deprotonlanmasını takiben THF içinde iki eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonundan $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{NHPPh}_2$ **63** ve $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHPPh}_2$ **64** ligandlarını sentezlediler.

63 ligandı için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ NMR , kütle spektroskopisi ve IR spektroskopisi yapının doğruluğunu ispatlamaktadır. ^1H NMR ve element analiz sonuçlarında yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sıcak toluen içinde tek kristali elde edilmiş ve yapısı kesin olarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, **63** ve **64** ligandlarının selenyum türevlerini sentezlemiştir.



Şekil 2.33. (S)-(-)-1,1'-binaftil-2,2-diamin ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalinden aminofosfin ligandların sentezi

Zuburi ve arkadaşları homopiperazin ve piperazin türü siklik aminleri farklı klorofosfinlerle etkileştirerek hazırladılar. Bu tür şelat difosfin ligandları metal etrafında şemsiye türü bir yapı oluşturarak ısırma açısının kontrolünü ve önemli bir sterik engelleme sağlayabilmeleri nedeniyle son derece önemli olduklarını bildirdiler.

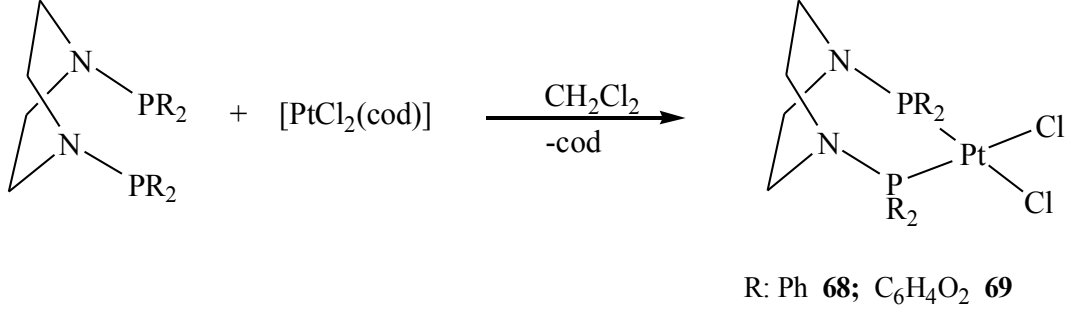


R: Ph **65**; C₆H₄O₂ **66**; OC₂H₄O **67**

Şekil 2.34. Piperazinden aminofosfin ligandların sentezi

Piperazinin iki eşdeğer klorofosfinler ile reaksiyonu aminofosfin ligandlarını iyi bir verimle sentezlediler. **65** ve **66** ligandlarının eşdeğer miktarda [Pt(cod)Cl₂] ile reaksiyonu yedi halkalı *P,P'* şelat **68** ve **69** komplekslerini elde ettiler. **66** ligandının stokiometrik oranda [Pt(cod)(CH₃)₂] ile reaksiyonu ise *cis*-[Pt(CH₃)₂{(C₆H₄O₂)PN(C₂H₄)₂NP(C₆H₄O₂)}] **70** kompleksini vermiştir. Benzer çalışmalarda [Pd(cod)Cl₂] ve **65** ligandının reaksiyonunda ligand bidendat *P,P'*-

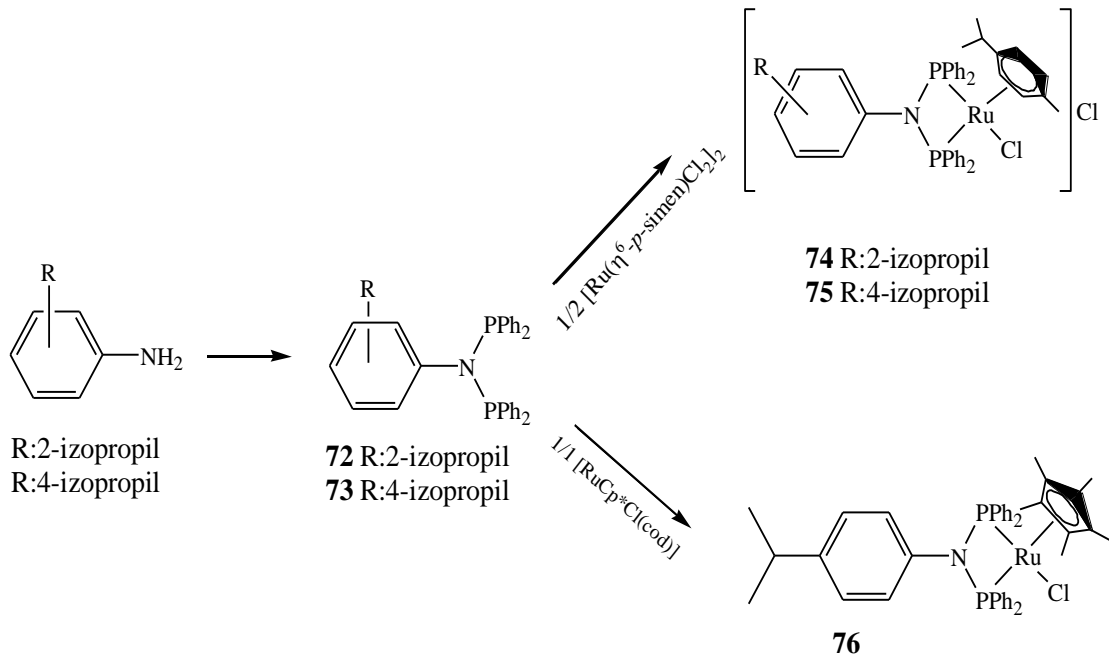
şelatlaştırıcı davranarak *cis*-[PdCl₂(Ph₂PN(C₂H₄)₂PNPh₂)] **71** kompleksini oluşturduğu belirttiler. **71** kompleksinin X-ışınları ile yapılan yapı tayininde N(C₂H₄)₂N iskeletinin Pd etrafında kayık konformasyonunda konumlandığı belirlendiler.



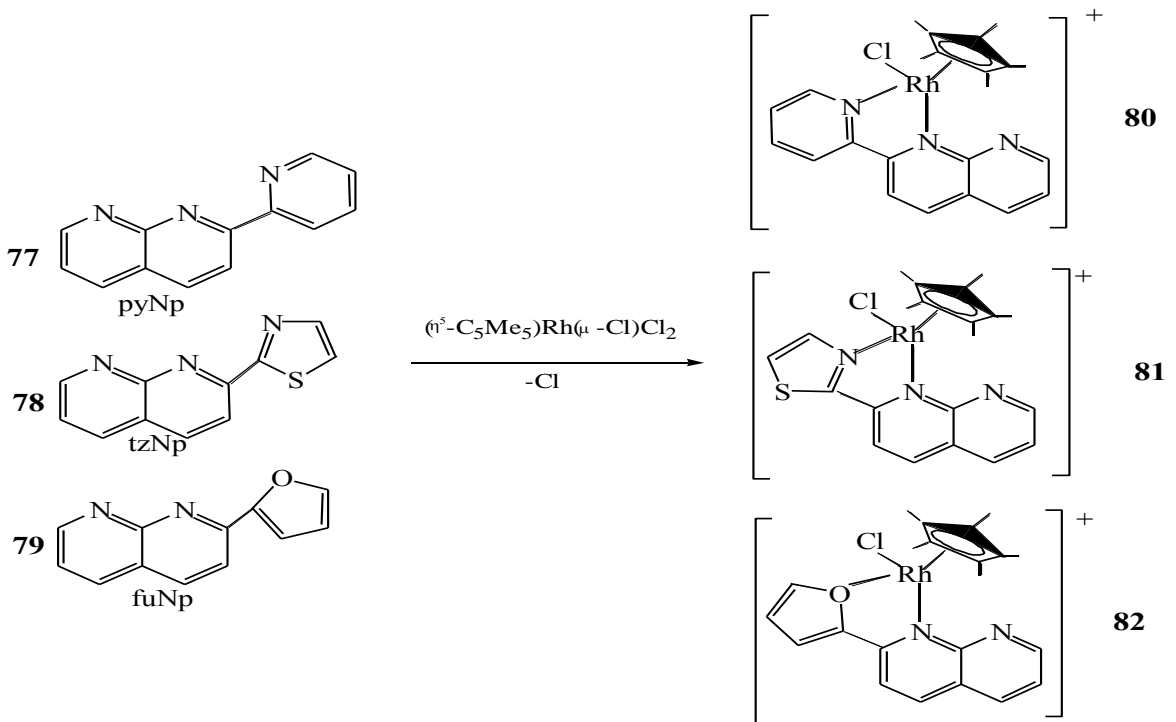
Şekil 2.35. Piperazin-aminofosfin ligandlarından Pt komplekslerinin sentezi

65 ligandı sırasıyla eşdeğer oranlarda [Mo(CO)₄(pip)₂], [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ ve [AuCl(tht)] ile reaksiyona sokularak ilgili komplekslerini elde ettiler. Ayrıca piperazin için yapılan bütün çalışmalar homopiperazin içinde (bir fazla CH₂ grubu içeren 7 üyeli karbon-azot halka sistemi oluşturması yönüyle piperazinden ayrılır) tekrarlanmıştır. Bu çalışma özellikle azot içeren halkalı yapıların, büyük ısırma açısına sahip fosfinlerin oluşumundaki faydasını ortaya koymuştur.

Aydemir ve arkadaşları (2010 (d)) anilin türevlerinden yola çıkarak bis(fosfino)amin ligandlarını sentezlediler. Bu ligandların [Ru(η⁶-*p*-cymene)(μ-Cl)Cl]₂ ve [RuCp*Cl(cod)] ile reaksiyonu sonucu nötral ve katyonik kompleksler elde ettiler. Bu komplekslerin yapılarını ³¹P-{¹H}-NMR spektrumunun yanında ¹H, ¹³C, DEPT, ¹H-¹³C HETCOR ve ¹H-¹H COSY element analiz ve IR spektroskopisi ile belirlediler. Bu komplekslerin transfer hidrojenasyonda yüksek katalitik aktivitelerini, özellikle **74** katyonik kompleksinin çok iyi sonuçlar verdiğini tespit ettiler.



Şekil 2.36. Anilin türevlerinden nötral ve katyonik Rutenyum komplekslerinin sentezi

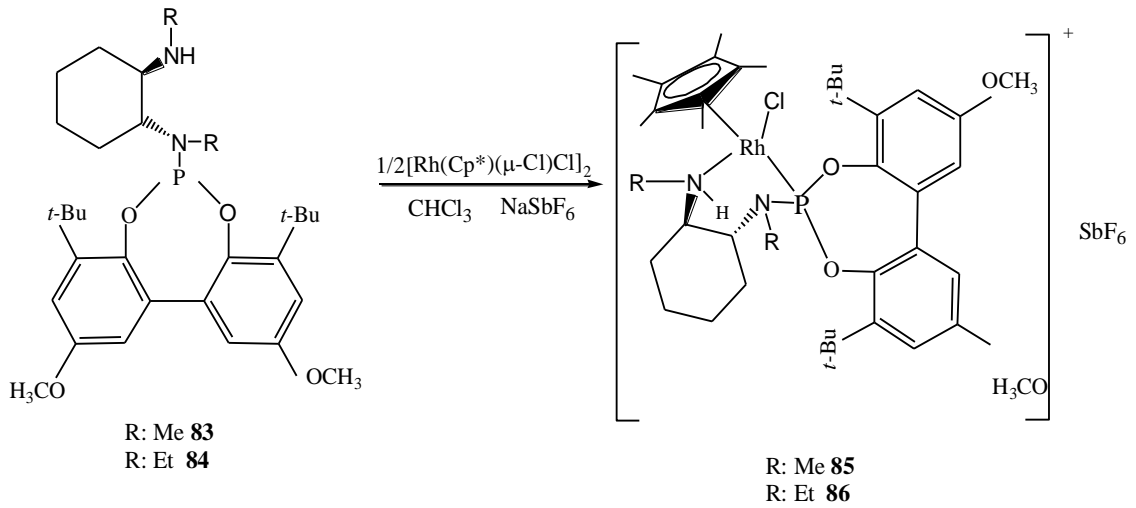


Şekil 2.37. pyNp, tzNp ve fuNp ligandlarından katyonik yarı-sandiviç rodyum koplekslerinin sentezi

2.KAYNAK ÖZETLERİ

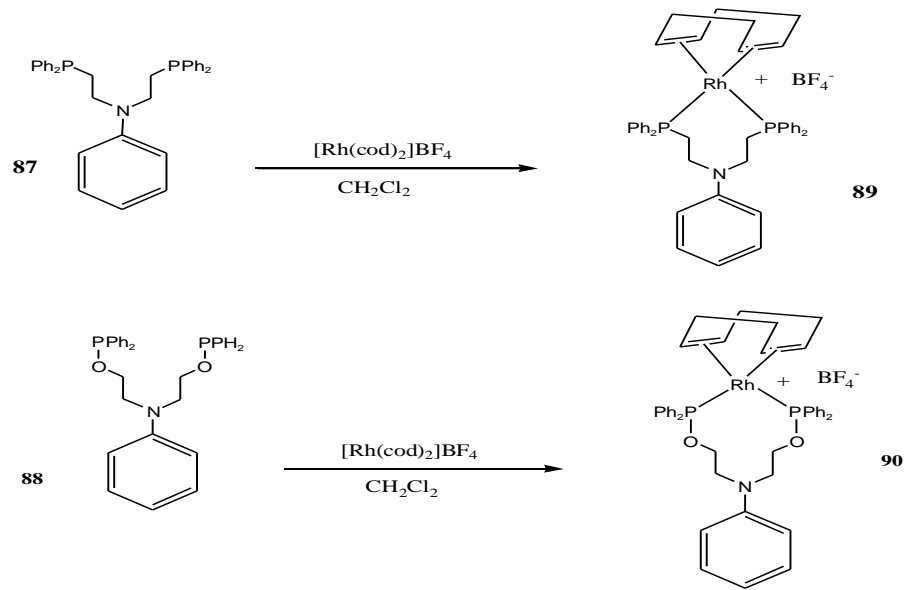
Prasad ve arkadaşları katyonik yarı-sandiviç rodyum komplekslerini pyNp, tzNp ve fuNp ligandlarından yola çıkarak sentezlediler. Bu komplekslerin yapıları IR, NMR, kütle spektroskopisi, UV/Vis spektroskopisi ve X ray spektroskopisi ile aydınlatıldılar.

Arena ve ark. kiral amino-fosforamid ligandlar **83** ve **84** sentezlediler. Bu ligandların $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ kompleksi reaksiyonu sonucu **85** ve **86** yarı-sandiviç katyonik Rh(III) komplekslerini elde ettiler. Ligandların ve komplekslerin yapılarını multinükleer NMR, kütle spektroskopisi ve element analizi ile karakterize ettiler. Bu kompleksleri asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyon reaksiyonların katalizinde kullandılar ve yüksek katalitik aktivite ancak düşük enantiyoseçicilik bildirdiler.



Şekil 2.38. Yarı-sandiviç katyonik Rh (III) kompleksleri

Kostas çalışmasında azot içeren bis(fosfinit) ve bis(fosfin) hemilabil ligandları **87** ve **88** sentezlemiş ve bu ligandların $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ kompleksi reaksiyonu sonucu katyonik rodyum kompleksleri **89** ve **90** elde etti. Bu komplekslerin stirenin hidroformilasyonu reaksiyonlarında katalizör olarak kullandı ve çok iyi kemoseçicilik, regioseçicilik ile oldukça iyi katalitik aktivite tespit etti.



Şekil 2.39. 89 ve 90 katyonik Rh(I) komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı duyarlı olduklarından cam malzemeler ve çözücüler kurutulmuş olarak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (THF, dietil eter, toluen vb) sodyum-benzofenon, diklorometan P₂O₅ (*di*-fosforpentaoksit) ve 2-propanol CaH₂ ile destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH₂ (kalsiyum hidrür) ile destillenerek ve de metalik sodyum ile üzerinden kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Aminofosfin bileşiklerinin reaksiyon takibi ³¹P-¹H-NMR ile gerçekleştirildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları ve element analizleri ile aydınlatıldı. Bu bileşiklere ait IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları, element analiz sonuçları ve erime noktalarına ait veriler metot kısmında verilmiştir.

3.1.1.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1.	2-izopropilanilin	11.	Asetofenon	21.	Petrol eteri
2.	4-izopropilanilin	12.	4-Floroasetofenon	22.	[Rh(cod) ₂]BF ₄
3.	2,6-diizopropilanilin	13.	4-Kloroasetofenon	23.	[Rh(cp*)Cl ₂] ₂
4.	2-Tiyofenmetilamin	14.	4-Bromoasetofenon	24.	[Rh(cod) ₂ Cl] ₂
5.	2-Furfurilamin	15.	4-Metoksiasetofenon	25.	Etilalkol
6.	Trietilamin	16.	2-Metoksiasetofenon	26.	Döterokloroform
7.	Monoklorodifenilfosfin	17.	Diklorometan	27.	Kalsiyumhidrür
8.	<i>n</i> -Bütillityum	18.	Tetrahidrofuran	28.	<i>di</i> -fosforpentaoksit
9.	Sodyumhidroksit	19.	Dietileter	29.	Benzofenon
10.	2-propanol	20.	Hekzan	30.	Metalik sodyum

3.1.2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker AV400)
4. Gaz Kromatografi Cihazı (Shimadzu GC 2010 Plus)
5. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)

3.1.3. GAZ KROMATOĞRAFİ CİHAZINDA TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONU İÇİN KULLANILAN YÖNTEM

GC analizleri (% 5 bifenil, %95 dimetilsiloksan) kapiler kolon (30mx0.32mm I. Dx0.25 µm film kalınlığı) takılı Shimadzu GC 2010 Plus Gaz kromatografi cihazında yapıldı. Aromatik ketonların transfer hidrojenasyonu için kullanılan GC parametreleri şöyledir:

- I. Aşama: başlangıç sıcaklığı: 50 °C; başlangıç süresi 1.0 dak.; çözücü alıkonması 2.18 dak; sıcaklık artışı 6 °C/dak.; son sıcaklık 140 °C;
- II. Aşama: başlangıç süresi 20 dak.; son süre 27 dak.; enjektör port sıcaklığı 200 °C; dedektör sıcaklığı 210 °C; enjeksiyon hacmi 2.0 µL.

3.2. METOT

Yapılan çalışmaları üç ana başlıkta toplamak mümkündür.

- i. Ligandların Sentezi;
Bis(Fosfino)Amin türü ligandların sentezi,
Aminofosfin türü ligandların sentezi,
- ii. Rh (I) ve Rh(III) komplekslerinin sentezi,
- iii. Rh komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.2.1. BİSFOSFİNOAMİNO TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ

3.2.1.1. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin[(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂] (1)



Şekil 3.1. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (1)'in sentezi

N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin sentezi Aydemir ve ark. 2009(a) literatürüne göre yapıldı. 2-izopropilanilin (0.49 g, 3.53 mmol) ve Et₃N (0.72 g, 7.06 mmol) 250 mL' lik bir schlenk tüpüne alındı. Argon gazı altında 20 mL CH₂Cl₂ içinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (1.64 g, 7.06 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan ürünün oluştuğu ³¹P-¹H-NMR ile tespit edildi ve reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, THF ilave edilerek oluşan Et₃NHCl tuzu çöktürülerek uzaklaştırıldı. Süzme işleminin ardından çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Beyaz renkli katı ürün elde edildi 1.50 g(% 82 verim), E.n. 129-131 °C.

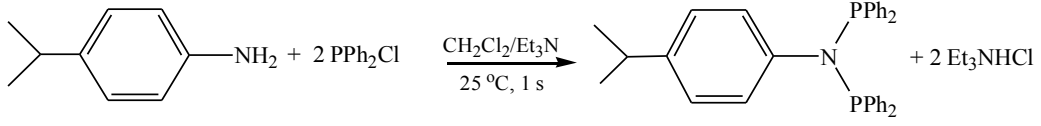
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂ için hesaplanan; C 78.73, H 6.16, N 2.78, bulunan; C 78.68, H 6.13, N 2.75.

³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 62.2 (s).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.5-6.7 (m, 24 Ar H), 3.0 (m, 1H, CH), 0.76 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 139.8-125.7 (Ar, 10C), 27.5 (-CH(CH₃)₂), 23.6 (-CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1432 (P-Ph), 901 (P-N-P).

3.2.1.2. *N,N*-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin[(PPh₂)₂N(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂](2)Şekil 3.2. *N,N*-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (2)'nin sentezi

N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin sentezi Aydemir ve ark. 2009(a) literatürüne göre yapıldı. 4-izopropilanilin (0.48 g, 3.44 mmol) ve Et₃N (0.7 g, 6.88 mmol) 250 mL'lik bir schlenk tüpüne alındı. Argon atmosferinde 20 mL CH₂Cl₂ içinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (1.6 g, 6.88 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan ürünün oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edildi ve reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra oluşan Et₃NHCl tuzu THF ile çöktürülerek uzaklaştırıldı ve çözücü inert vakum sistemi kullanılarak süzülde. Beyaz renkli katı ürün elde edildi. 1.53 g (% 86.4 verim), E.n: 103-105 °C.

Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂ için hesaplanan; C 78.73, H 6.16, N 2.78, bulunan; C 78.65, H 6.13, N 2.76.

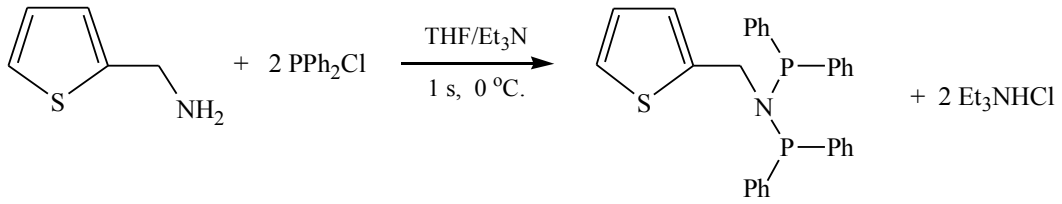
³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 68.5 (s).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.4-6.6 (m, 24 ArH), 2.8 (m, 1H, CH), 1.2 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 126.2-145.8 (Ar, 8C), 33.5 (-CH(CH₃)₂), 24.2 (-CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1438 (P-Ph), 906 (P-N-P).

3.2.1.3. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P)₂N-C₅H₅S] (3)



Şekil 3.3. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (3)'ün sentezi

N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilaminin sentezi Aydemir ve ark. 2009 (b) literatürüne göre yapıldı. 2-tiyofenmetilamin (0.11 g, 0.96 mmol) ve Et₃N (0.2 g, 1.95 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 15 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0.45 g, 1.96 mmol) enjektör yardımıyla damla damla ilave edildi ve 0 °C' da 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, beklenen maddenin oluştuğu ³¹P-{¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan Et₃NHCl vakum tekniği ile süzüldü ve açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. 0.43 g (% 91.5 verim).

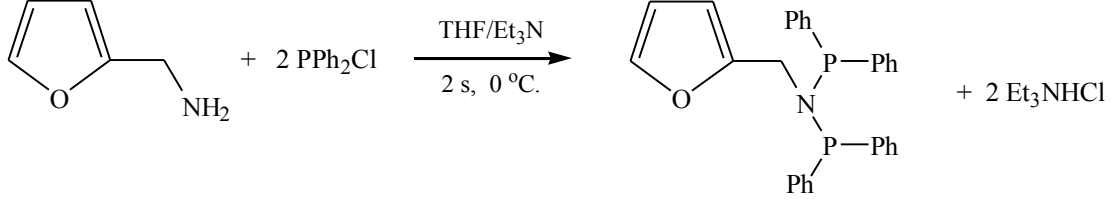
Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂ için hesaplanan; C 72.35, H 5.19, N 2.91, bulunan; C 72.31, H 5.18, N 2.89.

³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 59.8 (s, Ar-P).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.39-6.44 (m, 23Ar H); 4.64 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 125.2-143.0 (Ar, 8C), 51.6 (Ar-CH₂-P).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1439 (P-Ph), 814 (P-N-P).

3.2.1.4. N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin [(Ph₂P)₂N-CH₂-C₄H₃O] (4)Şekil 3.4. N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin [(Ph₂P)₂N-C₅H₅O] (4)'ün sentezi

N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilaminin sentezi Aydemir ve ark. 2011 (e) literatürüne göre yapıldı. 2-furfurilamin (0.1 g, 1.02 mmol) ve Et₃N (0.1 g, 2.04 mmol) 250 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 50 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0.24 g, 2.04 mmol) enjektör yardımıyla damla damla ilave edildi ve 0 °C' da 2 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, beklenen maddenin oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan Et₃NHCl tuzu vakum tekniği ile süzülde ve sarı renkli viskoz ürün elde edildi. 0.26 g (% 91 verim).

Element Analizi C₂₉H₂₅NOP₂ için hesaplanan; C 74.83, H 5.41, N 3.01, bulunan; C 74.70, H 5.28, N 2.95.

³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 62.54 (s, Ar-P).

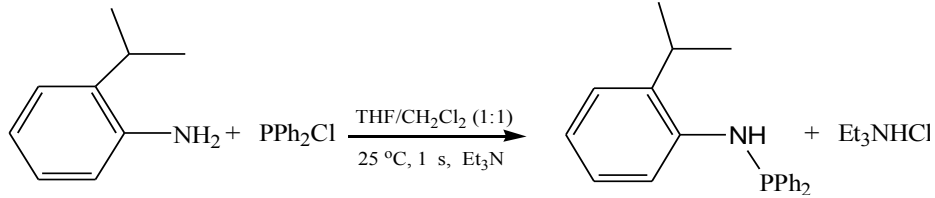
¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.44-7.37 (m, 8H, fenillerin *o*-protonları), 7.33-7.28 (m, 12 H, fenillerin *m* ve *p*-protonları), 7.13 (br, 1H, H-5), 6.11 (br, 1H, H-4), 5.48 (br, 1H, H-3), 4.34 (t, 2H, -CH₂ *J*=8.6 Hz).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 153.5 (C-2), 141.34 (C-5), 139.02 (d, fenillerin *i*-karbonları, *J*=5.94 Hz), 132.76 (t, fenillerin *o*-karbonları, *J*=11.1 Hz), 128.75 (s, fenillerin *p*-karbonları), 128.10 (d, fenillerin *m*-karbonları, *J*=3.0 Hz), 110.28 (C-4), 108.24 (C-3), 47.83 (-CH₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) : 1434 (P-Ph), 921(P-N-P).

3.2.2. AMİNOFOSFİN TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ

3.2.2.1.N(-difenilfosfino)-2-izopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] (5)



Şekil 3.5. N (difenilfosfino)-2-izopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] (5)'in sentezi

N (difenilfosfino)-2-izopropilanilin sentezi Aydemir ve ark. 2010 (c) literatürüne göre sentezlendi. 2-izopropilanilin (0.2 g, 1.41 mmol) ve Et_3N (0.14 g, 1.41 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 30 mL THF/ CH_2Cl_2 (1/2) içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh_2Cl (0.33 g, 1,41 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh_2Cl ' nin tamamen tükenip, hedeflenen ürünün oluştuğu $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra oluşan tuz THF ile çöktürüldü. Süzme işlemini takiben çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Eter ile hızlı yıkama işlemini takiben koyu sarı renkli viskoz ürün elde edildi. 0.43 g (% 94 verim).

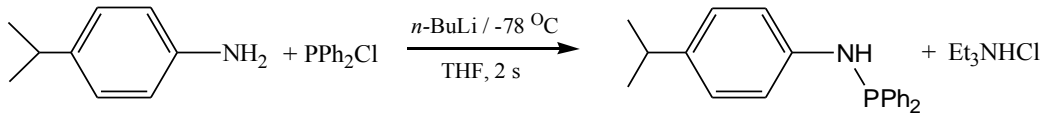
Element Analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NP}$ için hesaplanan; C 78.95, H 6.89, N 4.39, bulunan; C 78.84, H 6.84, N 4.35.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (δ ppm, CDCl_3): 29.0 (s).

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 7.39-6.74 (m, 14 Ar H), 4.32 (br, 1H, NH), 2.8 (m, 1H, CH), 1.2 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 114.88-142.48 (Ar, 10C), 26.70 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$), 21.59 ($-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 3391 (N-H), 899 (P-N), 1439 (P-Ph).

3.2.2.2. N(-difenilfosfino)-4-izopropilanilin[Ph₂PNH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂](6)Şekil 3.6. N (-difenilfosfino)-4-izopropilanilin [Ph₂PNH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂](6)'nin sentezi

N (difenilfosfino)-4-izopropilanilin sentezi Aydemir ve ark. 2010 (c) literatürüne göre sentezlendi. 4-izopropilanilin (0.38 g, 2.75 mmol) 100 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 50 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Schlenk tüpü sıvı azot-aseton karışımında iyice soğutulduktan sonra karışıma *n*-BuLi (2 mL, 1.6 M hekzan) damla damla ilave edildi ve yarım saat kadar devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon yarım saat kadar da oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon ortamı tekrar sıvı azot-aseton karışımında soğutulduktan sonra 10 mL THF 'de çözülmüş PPh₂Cl (0.64 g, 2.75 mmol) damla damla ilave edildi ve reaksiyon oda koşullarına gelinceye kadar 1 saat kadar karıştırıldı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-{¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, oluşan tuzu (LiCl) çöktürmek için CH₂Cl₂ kullanıldı. Süzme işlemi takiben çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Eter ile hızlı yıkama işlemi takiben koyu sarı renkli viskoz ürün elde edildi. 0.85 g (% 94,7 verim).

Element Analizi C₂₁H₂₂NP için hesaplanan; C 78.95, H 6.89, N 4.39, bulunan; C 78.79, H 6.77, N 4.28.

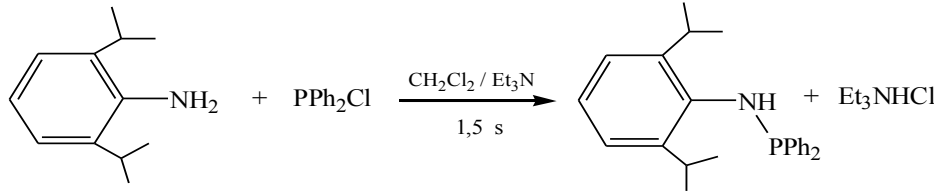
³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 31.8 (s).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.37-6.86 (m, 14 Ar H), 4.16 (b, 1H, NH), 2.7 (m, 1H, CH); 1.21(d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 115.22-133.31 (Ar, 8 C), 33.27 (-CH(CH₃)₂), 24.27 (-CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3377 (N-H), 1439 (P-Ph), 899 (P-N).

3.2.2.3.N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin[Ph₂PNH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂}]₂(7)



Şekil 3.7.N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin [Ph₂PNH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂}]₂ (5)'in sentezi

N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin sentezi Aydemir ve ark. 2010 (c) literatürüne göre sentezlendi. 2,6-diizopropilanilin (0.94 g, 4.75 mmol) ve Et₃N (0.49 g, 4.75 mmol) 50 mL' lik bir schlenk balonuna alınarak 25 mL CH₂Cl₂ içinde argon atmosferinde çözüldü. Karışıma PPh₂Cl (1.1 g, 4.75 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1.5 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-{¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uçurulduktan sonra, oluşan tuz dietileter kullanılarak çöktürüldü. Süzme işlemini takiben, çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Sarı renkli viskoz madde elde edildi. 1.82 g (% 95,3 verim).

Element Analizi C₂₄H₂₈NP için hesaplanan; C 79.56, H 7.73, N 3.87, bulunan; C 78.46, H 7.71, N 3.84.

³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 45.5 (s).

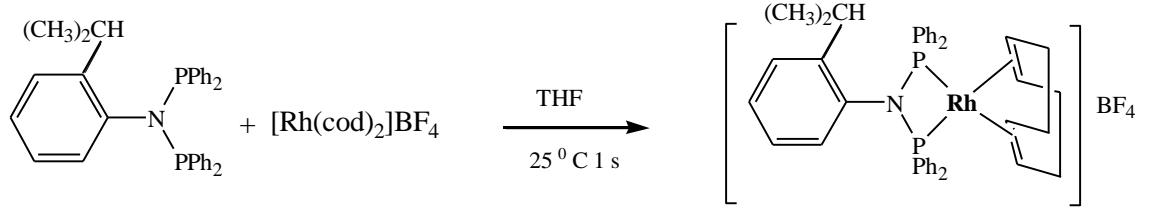
¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.6-7.1 (m, 13 Ar H), 3.8 (s, H. ArNH), 3.0 (m, 2H, CH), 1.2 (d, 6H, -(CH₃)₂), 1.4 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 142.7-118.6 (Ar, 8C), 23.9 (CH(CH₃)₂), 28.12 (CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 3344 (N-H), 1438 (P-Ph), 802 (P-N).

3.2.3. LİGANDLARIN RODYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

3.2.3.1[Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂]]BF₄ (1a)



Şekil 3.8. [Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂]] BF₄ (1a)'ın sentezi

Argon atmosferi altında 10 mL THF içinde [Rh(cod)₂]BF₄ (0.08 g, 0.20 mmol) çözeltisi hazırlanarak 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiye 15 mL THF içinde hazırlanmış N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin(1) (0.10 g, 0.20 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti süzüldü ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Böylece elde edilen katı kısım dietil eterle (3x15 mL) yıkandı, vakumda kurutuldu ve dietileter/CH₂Cl₂ de kristallendirilerek sarı renkli katı elde edildi Verim 0.14 g (% 89.2), E.n: 178-182 °C.

Element Analizi [C₄₁H₄₃NP₂Rh]BF₄ için hesaplanan: C 61.45, H 5.41, N 1.75, bulunan; C 61.35, H 5.36, N 1.71.

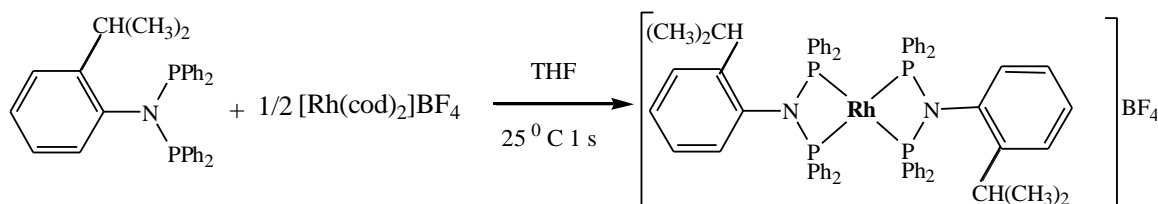
³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 60.85 (d, *J*_{RhP} = 140.94 Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.75 (dd, 8H, ²*J* = 4.8 Hz and ²*J* = 6.2, fenillerin *o*-protonları), 7.29-7.69 (m, 12H, fenillerin *m*- ve *p*-protonları), 7.12 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz, **H-3**), 7.07 (dd, 1H, *J* = 7.2 and 7.8 Hz, **H-4**), 6.39 (dd, 1H, *J* = 6.8 ve 8.40Hz, **H-5**), 5.14 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz, **H-6**), 5.32 (br, 4H, CH cod), 3.27 (m, 1H, -**CH**(CH₃)₂- anilin), 2.50 (br, 4H, CH₂cod), 1.60 (br, 4H, CH₂ cod), 0.56 (d, 6H, *J* = 5.1 Hz, -**CH**(**CH**₃)₂- anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 146.77 (**C-1**), 136.95 (**C-2**), 134.00 (fenillerin *i*-karbonları), 133.83 (fenillerin *o*-karbonları), 132.85 (s, fenillerin *p*-karbonları), 132.13 (**C-6**), 129.43 (fenillerin *m*-karbonları), 128.65 (**C-4**), 127.38 (**C-3**), 125.21 (**C-5**), 103.25 (-**CH**- cod), 29.75 (-**CH**₂- cod), 28.67 (-**CH**(CH₃)₂- anilin), 23.60 (-**CH**(**CH**₃)₂- anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1436 (P-Ph), 1095, 1053 (BF₄), 852 (P-N-P).

3.2.3.2. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂)₂] BF₄ (1b)



Şekil 3.9. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂)₂] BF₄ (1b) sentezi

Argon atmosferi altında 10 mL THF içinde [Rh(cod)₂]BF₄ (0.04 g, 0.10 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiliye 15 mL THF içinde hazırlanmış N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin(1) (0.10 g, 0.20 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti süzüldü ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Böylece elde edilen katı kısım dietil eterle (3x10 mL) yıkandı, vakumda kurutuldu ve dietileter/CH₂Cl₂ de kristallendirilerek sarı renkli katı elde edildi Verim 0.11 g (% 93.4), E.n: 248 °C.

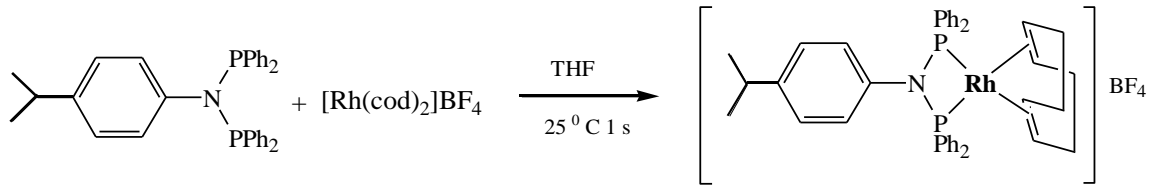
Element Analizi [C₆₆H₆₂N₂P₄Rh]BF₄ için hesaplanan: C 66.24, H 5.22, N 2.34; bulunan: C 66.15, H 5.17, N 2.29.

³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 74.77 (d, J_{RhP} = 123.12 Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.58-7.55 (m, 16H, fenillerin *o*-protonları), 7.32-7.28 (m, 24H, fenillerin *m*- ve *p*-protonları), 7.13-7.08 (m, 4H, H-3 ve H-4), 6.61 (dd, 2H, J = 7.5 ve 7.0 Hz, H-5), 6.06 (d, 2H, J = 8.0 Hz, H-6), 3.28 (m, 2H, -CH(CH₃)₂- anilin), 0.23 (d, 12H, J = 6.8 Hz, -CH(CH₃)₂-anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 147.29 (C-1), 138.50 (C-2), 134.70 (fenillerin *i*-karbonları), 133.90 (fenillerin *o*-karbonları), 132.25 (C-6), 132.19 (s, fenillerin *p*-karbonları), 129.06 (fenillerin *m*-carbonları), 128.69 (C-4), 127.45 (C-3), 125.86 (C-5), 28.18 (-CH(CH₃)₂- anilin), 23.60 (-CH(CH₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1437 (P-Ph), 1094, 1060 (BF₄), 939 (P-N-P).

3.2.3.3 [Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂] BF₄ (2a)Şekil 3.10. [Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂] BF₄ (2a) sentezi

Argon atmosferinde 10 mL THF içinde [Rh(cod)₂]BF₄ (0.08 g, 0.20 mmol) çözeltisi hazırlanarak 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiye 15 mL THF içinde hazırlanmış N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin(2) (0.10 g, 0.20 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti süzüldü ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Böylece elde edilen katı kısım dietil eterle (3x15 mL) yıkandı, vakumda kurutuldu ve dietiler/CH₂Cl₂ de kristallendirilerek sarı renkli katı elde edildi Verim 0.15 g (% 91.1), E.n: 169-176 °C.

Element Analizi [C₄₁H₄₃NP₂Rh]BF₄ için hesaplanan: C 61.45, H 5.41, N 1.75; bulunan: C 61.32, H 5.34, N 1.69.

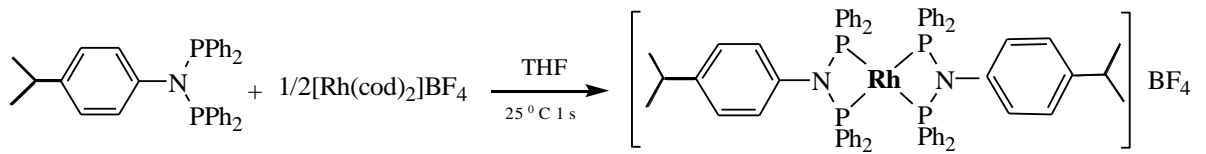
³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 55.55 (d, $J_{\text{RhP}} = 136.08$ Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.73-7.53 (m, 20H, fenillerin *o*, *m* and *p*-protonları), 6.81 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, **H**-3 ve **H**-5), 6.29 (d, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, **H**-2 ve **H**-6), 5.32 (br, 4H, **CH** cod), 2.45 (br, 8H, **CH**₂ cod), 2.69 (m, 1H, -**CH**(CH₃)₂-anilin), 1.09 (d, 6H, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, -CH(**CH**₃)₂-anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 146.70 (**C**-1), 142.50 (**C**-4), 134.53 (fenillerin *i*-karbonları), 132.79 (fenillerin *o*-karbonları), 132.64 (fenillerin *p*-karbonları), 129.74 (fenillerin *m*-karbonları), 127.13 (**C**-3 ve **C**-5), 125.36 (**C**-2 ve **C**-6), 102.72 (-**CH**-cod), 29.80 (-**CH**₂- cod), 30.73 (-**CH**(CH₃)₂- anilin), 23.62 (-CH(**CH**₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1436 (P-Ph), 1098, 1053 (BF₄), 901 (P-N-P).

3.2.3.4. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)₂] BF₄ (2b)



Şekil 3.11. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)₂] BF₄ (2b) sentezi

Argon atmosferi altında 10 mL THF içinde [Rh(cod)₂]BF₄ (0.04 g, 0.10 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiye 15 mL THF içinde hazırlanmış N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin(2) (0.10 g, 0.20 mmol) ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti süzüldü ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım dietil eterle (3x10 mL) yıkandı, vakumda kurutuldu ve dietileter/CH₂Cl₂ de kristallendirilerek sarı renkli katı elde edildi Verim 0.112 g (% 94.3), E.n: 277-285 °C

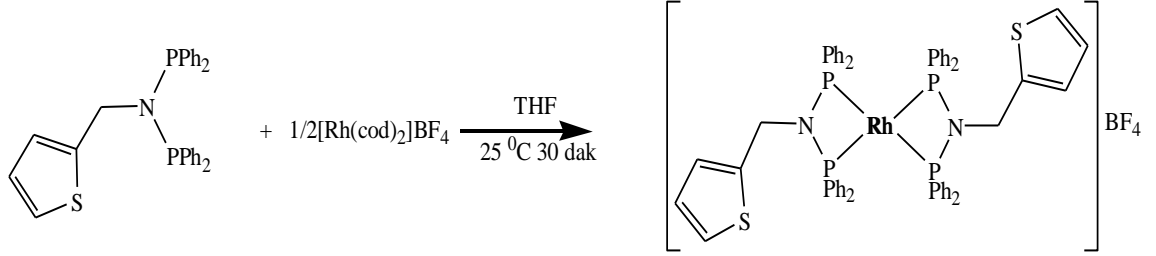
Element Analizi [C₆₆H₆₂N₂P₄Rh]BF₄ için hesaplanan: C 66.24, H 5.22, N 2.34, bulunan; C 66.03, H 5.11, N 2.14.

³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 71.66 (d, *J*_{RhP} = 121.50 Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.60-7.48 (m, 16H, fenillerin *o*-protonları), 7.40-7.32 (m, 24H, fenillerin *m* ve *p*-protonları), 6.77 (d, 4H, *J*_{H-H} = 8.9 Hz, H-3 ve H-5), 6.35 (d, 4H, *J*_{H-H} = 7.3 Hz, H-2 ve H-6), 2.71 (m, 2H, -CH(CH₃)₂-anilin), 1.01 (d, 12H, *J*_{H-H} = 6.8 Hz, -CH(CH₃)₂- anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 145.72 (C-1), 143.40 (C-4), 132.97 (fenillerin *p*- karbonları), 132.96 (fenillerin *o*- karbonları), 132.71 (fenillerin *i*- karbonları), 128.96 (fenillerin *m*- karbonları), 127.18 (C-2 ve C-6), 126.86 (C-3 ve C-5), 33.39 (-CH(CH₃)₂-anilin), 23.66 (-CH(CH₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 1436 (P-Ph), 1099, 1055 (BF₄), 904 (P-N-P).

3.2.3.5. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2] \text{BF}_4$ (3a)Şekil 3.12. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2] \text{BF}_4$ (3a) sentezi

Argon atmosferi altında 20 mL THF içinde N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}]$, **3** (0.10 g, 0.208 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiliye $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (0.04 g, 0.104 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Çözücünün hacmi 0,5 mL' ye düşünceye kadar vakum altında uçuruldu ve dietileter (10mL) ilave edilerek kristallendirildi ve süzüldü. Sarı renkli katı ürün vakumda kurutuldu. 0,11 gr (verim %92,7) E.n: 187 °C

Element Analizi $[\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_4\text{Rh}]\text{BF}_4$ için hesaplanan: C 60.43, H 4.37, N 2.43, S 5.56, bulunan; C 60.34, H 4.32, N 2.37, S 5.51.

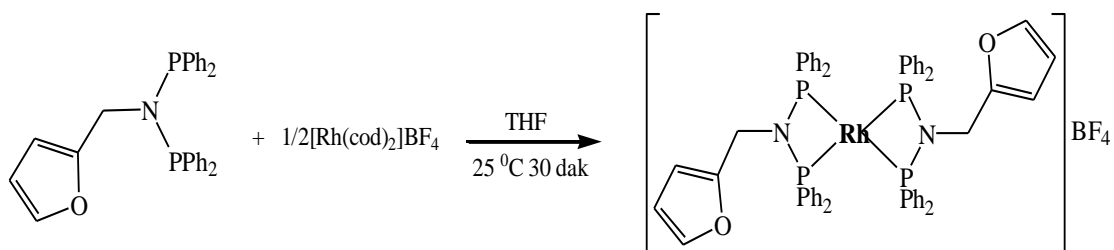
$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ ppm, CDCl_3): 70.07 (d, $J_{\text{RhP}} = 120.83$ Hz).

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3): 7.53-7.51 (m, 16H, fenillerin *o*-protonları), 7.27-7.22 (m, 24H, fenillerin *m* ve *p*-protonları), 7.09 (d, 2H, $^3J = 4.6$ Hz, H-5), 6.50 (dd, 2H, $^3J = 3.6$ and 4.8 Hz, H-4), 6.32 (d, 2H, $^3J = 2.8$ Hz, H-3), 4.15 (dd, 4H, $^3J = 5.2$ and 5.4 Hz, -CH₂-).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3): 138.74 (C-2), 132.54 (d, $^2J = 4.3$ Hz, fenillerin *o*-karbonları), 131.65 (fenillerin *p*- karbonları), 131.33 (d, $^1J = 10.1$ Hz, fenillerin *i*-karbonları), 129.01 (d, $^3J = 3.0$ Hz, (fenillerin *m*- karbonları)), 128.33 (C-3), 127.56 (C-5), 126.77 (C-4), 47.08 (-CH₂-).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 1436 (P-Ph), 1098, 1058 (BF_4), 996 (P-N-P).

3.2.3.6. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2] \text{BF}_4$ (**4a**)



Şekil 3.13. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2] \text{BF}_4$ (**4a**) sentezi

Argon atmosferi altında 30 mL THF içinde N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}]$, (0.10 g, 0.215 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiliye $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ (0.04 g, 0.107 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Çözünün hacmi 0,5 mL' ye düşünceye kadar vakum altında uçuruldu ve dietileter (3x10mL) yıkandı. Dietileter/ CH_2Cl_2 ilave edilerek kristallendirildi ve süzüldü. Sarı renkli katı ürün vakumda kurutuldu. 0,112 g (verim %93,1) E.n: 214-217 °C

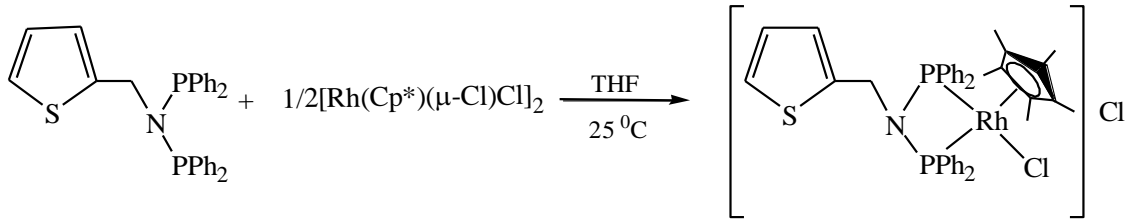
Element Analizi $[\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Rh}]\text{BF}_4$ için hesaplanan: C 62.16, H 4.50, N 2.50, bulunan; C 62.03, H 4.41, N 2.45.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (δ ppm, CDCl_3): 68.95 (d, $J_{\text{RhP}} = 119.88$ Hz).

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3): 7.53-7.47 (m, 16H, fenillerin *o*-protonları), 7.28-7.24 (m, 24H, fenillerin *m* ve *p*-protonları), 6.77 (br, 2H, H-5), 5.15 (br, 2H, H-4), 5.47 (br, 2H, H-3), 3.89 (br, 4H, -CH₂-).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3): 152.00 (br, C-2), 142.04 (C-5), 133.45 (br, fenillerin *i*-karbonları), 132.47 (br, fenillerin *o*- karbonları), 131.51 (br, fenillerin *p*- karbonları), 128.95 (br, fenillerin *m*- karbonları), 110.56 (C-4), 109.81 (C-3), 43.23 (-CH₂-).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 1437 (P-Ph), 1093, 1062 (BF_4), 927 (P-N-P).

3.2.3.7. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**3b**)Şekil 3.14. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**3b**) sentezi

Argon atmosferi altında 20 mL THF içinde N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}]$, (0.19 g, 0.40 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiliye $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (0.13 g, 0.20 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Çözücünün hacmi 0.5 mL' ye düşünceye kadar vakum altında uçuruldu ve dietiler (10mL) ilave edilerek kristallendirildi ve süzüldü. Turuncu renkli katı ürün vakumda kurutuldu. 0,28 gr (verim %88) E.n: 190-192 °C

Element Analizi $[\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{NSP}_2\text{RhCl}]\text{Cl}$ için hesaplanan: C 59.25, H 5.10, N 1.77; bulunan: C 59.12, H 5.06, N 1.72.

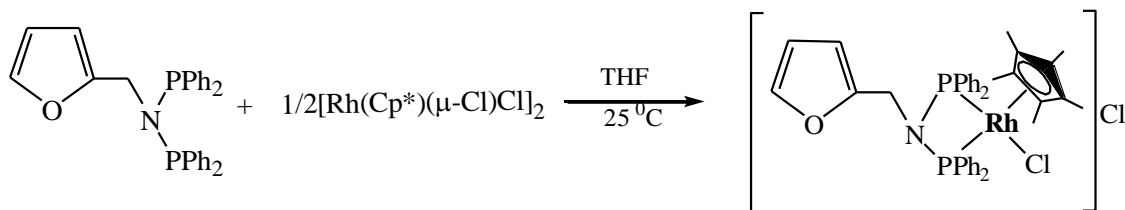
$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ ppm, CDCl_3): 71.45 (d, $J_{\text{RhP}} = 119.9$ Hz).

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3): 7.53-7.51 (m, 8H, fenillerin *o*-proton), 7.27-7.22 (m, 12H, fenillerin *m*- and *p*- protonları), 7.09 (d, 1H, $^3J = 4.6$ Hz, H-5), 6.50 (dd, 1H, $^3J = 3.6$ ve 4.8 Hz, H-4), 6.32 (d, 1H, $^3J = 2.8$ Hz, H-3), 4.15 (dd, 2H, $^3J = 5.2$ ve 5.4 Hz, -CH₂-); 1.40 (s, 15H, Cp* protonları).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3): 138.74 (C-2), 132.54 (d, $^2J = 4.3$ Hz, fenillerin *o*-karbonları), 131.65 (fenillerin *p*-karbonları), 131.33 (d, $^1J = 10.1$ Hz, fenillerin *i*-karbonları), 129.01 (d, $^3J = 3.0$ Hz, fenillerin *m*-karbonları), 128.33 (C-3), 127.56 (C-5), 126.77 (C-4), 90.56 (Cp* karbonları), 47.08 (-CH₂-), 9.82 (CH₃-Cp* karbonları).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 996 (P-N-P), 1436 (P-Ph).

3.2.3.8. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**4b**)



Şekil 3.15. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**4b**) sentezi

Argon atmosferi altında 30 mL THF içinde N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}]$, (0.19 g, 0.42 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiye $[\text{Rh}(\text{cp}^*)\text{Cl}_2]_2$ (0.13 g, 0.21 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Çözücünün hacmi 0.5 mL' ye düşünceye kadar vakum altında uçuruldu ve dietileter (3x10mL) yıkandı. Dietileter/ CH_2Cl_2 ilave edilerek kristallendirildi ve süzüldü. Sarı renkli katı ürün vakumda kurutuldu. 0,30 g (verim %93) E.n: 180-182 °C

Element Analizi $[\text{C}_{39}\text{H}_{40}\text{NOP}_2\text{RhCl}]\text{Cl}$ için hesaplanan: C 60.48, H 5.21, N 1.81; bulunan: C 60.42, H 5.16, N 1.78.

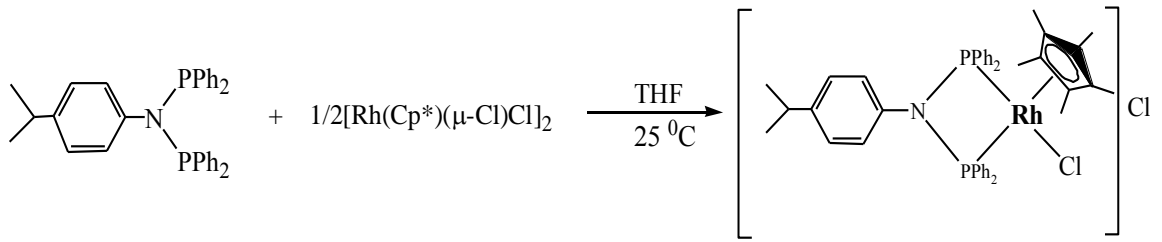
$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (δ ppm, CDCl_3): 70.51 (d, $J_{\text{RHP}} = 119.9$ Hz).

^1H NMR (δ ppm, CDCl_3): 7.53-7.47 (m, 16H, fenillerin *o*-protonları), 7.28-7.24 (m, 24H, fenillerin *m*- and *p*- protonları), 6.77 (br, 2H, H-5), 5.15 (br, 2H, H-4), 5.47 (br, 2H, H-3), 3.89 (br, 4H, -CH₂-), 1.41 (s, 15H, Cp* protonları).

^{13}C NMR (δ ppm, CDCl_3): 152.00 (br, C-2), 142.04 (C-5), 133.45 (br, fenillerin *i*-karbonları), 132.47 (br, fenillerin *o*-karbonları), 131.51 (br, fenillerin *p*-karbonları), 128.95 (br, fenillerin *m*-karbonları), 110.56 (C-4), 109.81 (C-3), 90.08 (Cp* karbonları), 43.23 (-CH₂-), 9.72 (CH₃-Cp* karbonları).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): 924 (P-N-P), (P-Ph) 1435.

3.2.3.9. [Rh(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂(Cp*)Cl]Cl (2c)



Şekil 3.16. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂(Cp*)Cl]Cl (2c) sentezi

Argon atmosferi altında 30 mL THF içinde N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin(2) (0.35 g, 0.42 mmol) 250 mL schlenk balonuna alındı. Bu çözeltiye [Rh(cp*)Cl₂]₂ (0.13 g, 0.21 mmol) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı.Çözücünün hacmi 0.5 mL' ye düşünceye kadar vakum altında uçuruldu ve dietileter (3x10mL) yıkandı. Dietileter/CH₂Cl₂ ilave edilerek kristallendirildi ve süzüldü.Sarı renkli katı ürün vakumda kurutuldu.0,39 g (verim % 81) E.n:180-182 °C

Element Analizi [C₄₃H₄₆NP₂RhCl]Cl için hesaplanan: C 61.29, H 5.50, N 1.66, bulunan;C 61.22, H 5.46, N 1.61.

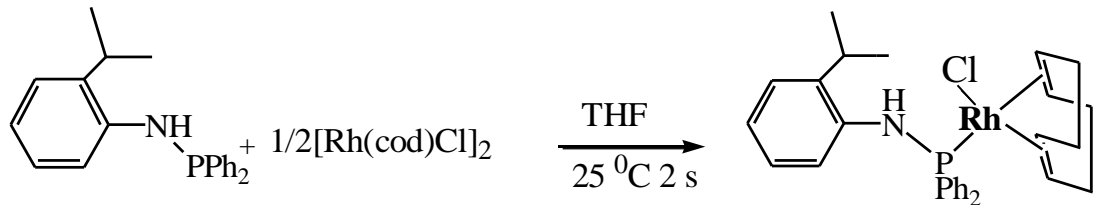
³¹P-{¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 69.86 (d, *J*_{RhP} = 121.5 Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.77-7.36 (m, 20H, fenillerin protonları), 6.99 (d, 2H, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, H-3 ve H-5), 6.61 (d, 2H, *J*_{H-H} = 8.4 Hz, H-2 ve H-6), 2.82 (m, 1H, -CH(CH₃)₂-anilin), 1.69 (t, 15H, *J*_{H-H} = 4.1 Hz Cp* protonları), 1.17 (d, 6H, *J*_{H-H} = 6.9 Hz, -CH(CH₃)₂-anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 149.39 (C-1), 136.98 (fenillerin *i*-karbonları), 134.21 (fenillerin *o*-karbonları), 132.74 (fenillerin *p*-karbonları), 130.28 (C-4), 129.48 (fenillerin *m*-karbonları), 128.20 (C-3 ve C-5), 127.37 (C-2 ve C-6), 100.66 (Cp* karbonları), 33.56 (-CH(CH₃)₂-anilin), 23.68 (-CH(CH₃)₂-anilin), 9.66 (CH₃-Cp* karbonları).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 925 (P-N-P), (P-Ph) 1436.

3.2.3.10. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₄-2-CH(CH₃)₂)(cod)]Cl (5a)



Şekil 3.17. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₄-2-CH(CH₃)₂)(cod)]Cl (5a) sentezi

N-(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0.13 g, 0.41 mmol) ve [Rh(cod)Cl]₂ (0.1 g , 0.20 mmol) 250 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Hedeflenen ürünün oluştuğu ³¹P-¹H-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında 5 mL kalıncaya kadar evapore edildi. Petrol eteri/hekzan ilave dilerek kristallendirildi ve süzüldü. Sarı renkli katı ürün elde edildi. 0.20 g (% 89.13 verim) E.n: 180-182 °C.

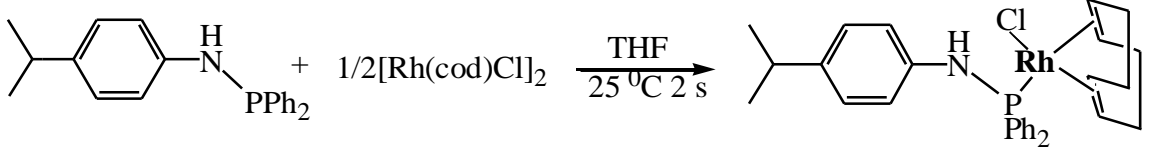
Element Analizi [C₂₉H₃₄NPRhCl] (565.91 g/mol) için hesaplanan: C 61.55, H 6.06, N 2.47, bulunan; C 61.49, H 5.96, N 2.44.

³¹P-¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 56.68 (d, $J_{\text{RhP}} = 157.14$ Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.85-7.81 (m, 4H, fenillerin *o*-protonları), 7.46-7.39 (m, 6H, fenillerin *m* ve *p*-protonları), 7.08 (d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, H-3), 6.85-6.80 (m, 1H, H-4), 6.72 (t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, H-5), 6.53 (d, 1H, H-6, $J: 7.9$), 5.59 (s, 2H, -CH-cod), 3.77 (s, 1H, NH), 3.24-3.27 (m, 1H, -CH(CH₃)₂- anilin), 2.94 (s, 2H, -CH-cod), 2.43-1.86 (m, 8H, -CH₂-cod), 1.09 (d, 6H, $J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, -CH(CH₃)₂- anilin).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 140.10 (C-1), 139.23 (C-2), 139.09 (fenillerin *i*- karbonları), 132.91 (fenillerin *o*- karbonları), 130.56 (fenillerin *p*- karbonları), 128.25 (fenillerin *m*- karbonları), 125.66 (C-3), 125.19 (C-5), 121.92 (C-4), 120.37 (C-6), 104.70 (CH-cod), 72.03 (CH-cod), 32.67 (CH₂-cod), 28.61 (CH₂-cod), 27.13 (-CH(CH₃)₂-anilin), 23.07 (-CH(CH₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 917 (PN), 1434 (PPh), 3239 (NH).

3.2.3.11. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₄-4-CH(CH₃)₂)(cod)]Cl (6a)**Şekil 3.18. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₄-4-CH(CH₃)₂)(cod)]Cl (6a) sentezi**

N(-difenilfosfino)-4-izopropilanilin (0.45 g, 1.40 mmol) ve [Rh(cod)₂Cl]₂ (0.35 g, 0.70 mmol) 250 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı ve karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Hedeflenen ürünün oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında 0.5 mL kalıncaya kadar evapore edildi. Petrol eteri/hekzan ilave dilerek kristallendirildi ve süzüldü. Sarı renkli katı ürün elde edildi. 0.72 g (% 90 verim). E.n: 153-156 °C.

Element Analizi [C₂₉H₃₄NPRhCl] (565.91 g/mol) için hesaplanan: C 61.55, H 6.06, N 2.47; bulunan: C 61.48, H 5.94, N 2.42.

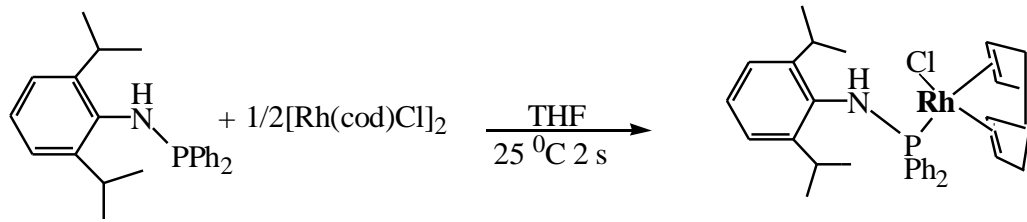
³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 55.20 (d, *J*_{RhP} = 157.14 Hz).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.94-7.82 (m, 4H, fenillerin *o*-protonları), 7.50-7.40 (m, 6H, fenillerin *m*- ve *p*- protonları), 6.84 (d, 2H, H-3 and H-5, *J*_{H-H}=8.4 Hz), 6.53 (d, 2H, H-2 and H-6, *J*=8.4 Hz), 5.64-5.54 (m, 2H, -CH-cod), 4.60(s, 1H, NH), 3.36-2.96(m, 2H, -CH-cod), 2.43-2.39 (m, 2H, -CH₂-cod ve 1H, CH(CH₃)₂), 2.33-1.88 (m, 6H, -CH₂-cod), 1.12 (d, 6H, -CH(CH₃)₂- anilin, *J*_{H-H} = 6.8 Hz).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 141.32 (C-1), 139.81 (C-4), 139.52 (fenillerin *i*- karbonları), 132.91 (fenillerin *o*- karbonları), 130.60 (fenillerin *p*- karbonları), 128.32 (fenillerin *m*- karbonları), 127.20 (C-2), 126.51 (C-6), 119.15 (C-3), 118.52 (C-5), 104.78 (CH-cod), 71.61 (CH-cod), 33.12 (CH₂-cod), 28.60 (, (-CH(CH₃)₂- anilin), 28.03(CH₂-cod), 23.97 (-CH(CH₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 921 (P-N), 1435 (P-Ph), 3244 (N-H).

3.2.3.12. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₃-2,6-{CH(CH₃)₂)₂)(cod)]Cl (7a)



Şekil 3.19. [Rh((Ph₂P)HN-C₆H₃-2,6-{CH(CH₃)₂)₂)(cod)]Cl (7a) sentezi

N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin (0.15 g, 0.41 mmol) ve [Rh(cod)₂Cl]₂ (0.1 g , 0.20 mmol) 250 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışımın oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Hedeflenen ürünün oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında 0.5 mL kalıncaya kadar evapore edildi. Petrol eteri/hekzan ilave dilerek kristallendirildi ve süzüldü. Açık kahve renkli katı ürün elde edildi. 0.20 g (% 82.2 verim) E.n. = 190 °C.(bozunma)

Element Analizi [C₃₂H₄₀NPRh] (607.99 g/mol) için hesaplanan: C 63.21, H 6.63, N 2.30, bulunan; C 63.12, H 6.56, N 2.28.

³¹P-¹H} NMR (δ ppm, CDCl₃): 65.63 (d, *J*_{RhP} = 157.14 Hz).

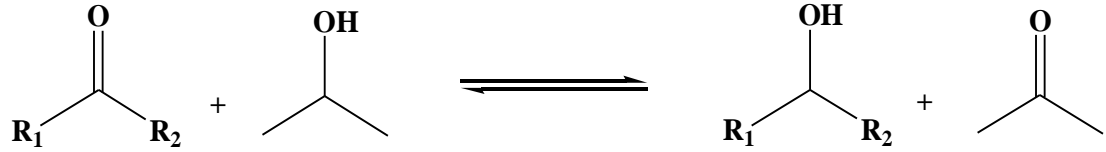
¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 7.62-7.58 (m, 4H fenillerin *o*-protonları), 7.41-7.33 (m, 6H, fenillerin *m*- and *p*- protonları), 7.28 (m, 1H, H-3), 7.04 (t, 1H, H-4, *J*_{H-H}=7.6 Hz), 6.89 (d, 1H, H-5, *J*=7.6 Hz), 5.77 (s, 1H, NH, *J*=9.0 Hz), 5.60 (s, 2H, -CH-cod), 3.37-3.30 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.82 (s, 2H, -CH-cod), 2.45-2.33 (m, 4H, -CH₂-cod), 2.09-2.07 (m, 2H, -CH₂-cod), 1.91-1.87 (m, 2H, -CH₂-cod), 0.78 (d, 6H, -CH(CH₃)₂- anilin, *J*_{H-H} = 6.7 Hz).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 146.90 (C-1), 136.29 (fenillerin *i*- karbonları), 133.75 (fenillerin *o*- karbonları), 131.54 (C-2), 131.07 (C-6), 130.31 (fenillerin *p*- karbonları), 127.68 (fenillerin *m*- karbonları), 125.86 (C-4), 123.17 (C-3), 123.15 (C-5), 104.66 (CH-cod), 71.80 (CH-cod), 32.63 (CH₂-cod), 28.87 (CH(CH₃)₂-anilin), 28.59 (CH₂-cod), 23.73 (-CH(CH₃)₂-anilin).

IR (KBr tablet, cm⁻¹): 930 (P-N), 1435 (P-Ph), 3250 (N-H).

3.2.4. KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARI

3.2.4.1. Genel Yöntem



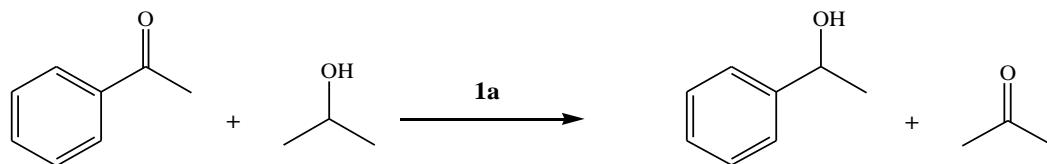
Şekil 3.20. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile ikincil alkollere indirgenmesi

Sentezlenen bisaminofosfin ve aminofosfin ligandlarının rodyum kompleksleri (**1a-7a**) (0.005 mmol) kurutulmuş 2-propanoldeki çözeltisine (5 mL), NaOH (0.025 mmol) ve süstitüe keton (0.5 mmol) ilave edildi ve reaksiyon bitene kadar riflaks edildi. Belirli aralıklarla reaksiyon ortamından alınan örnekler asetonla silika kolonundan geçirilerek GC’de dönüşüm izlendi. Dönüşüm oranı reaksiyona girmeyen metil aril keton üzerinden hesaplandı. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları **Tablo 3-1, 3-3, 3-5, 3-7, 3-9, 3-11, 3-13, 3-15, 3-17, 3-19, 3-21** ve **3-24**’te özetlendi. Süstitüe asetofenon türevleri (4-floro-, 4-bromo-, 4-kloro-, 4-metoksi-, 2-metoksiasetofenon) için transfer hidrojenasyon reaksiyonları incelendi ve bulunan sonuçlar **Tablo 3-2, 3-4, 3-6, 3-8, 3-10, 3-12, 3-14, 3-16, 3-18, 3-20, 3-22** ve **3-24**’te verildi.

$[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1a**) katalizörünün 2-propanol ve NaOH varlığında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramlarının örneği **Ek 1.1.**’de verilmiştir.

3.2.4.2. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları

Tablo 3.1. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1a**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	1a ^[a]	100:1:5	1	<1	...
2	1a ^[b]	100:1:5	12	42	...
3	1a ^[c]	100:1:5	10 dak	97	582
4	1a ^[d]	100:1	2
5	1a ^[e]	500:1:5	45 dak	96	640
6	1a ^[f]	1000:1:5	2	100	500
7	1a ^[g]	100:1:5	1	100	100
8	1a ^[h]	100:1:5	1	95	95

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

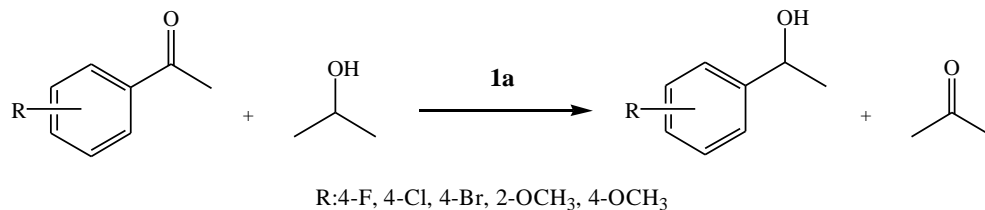
[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (riflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.2. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1a**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	1a ^[a]			5 dak	99	1188
2	1a ^[a]			5 dak	98	1176
3	1a ^[a]			10 dak	98	588
4	1a ^[a]			25 dak	97	233
5	1a ^[a]			15 dak	95	380

Reaksiyon koşulları:

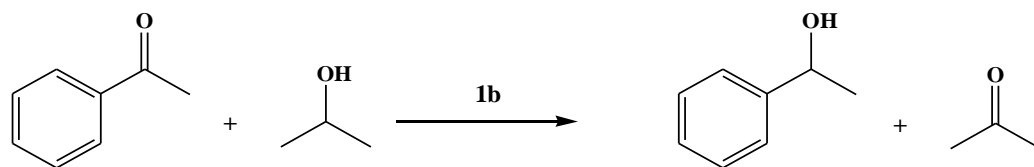
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.3. $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{BF}_4$ (**1b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	1b ^[a]	100:1:5	1	<1	...
2	1b ^[b]	100:1:5	24	30	...
3	1b ^[c]	100:1:5	1	98	98
4	1b ^[d]	100:1	2
5	1b ^[e]	500:1:5	4	96	120
6	1b ^[f]	1000:1:5	4	65	163
7	1b ^[g]	100:1:5	1	60	60
8	1b ^[h]	100:1:5	5	96	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

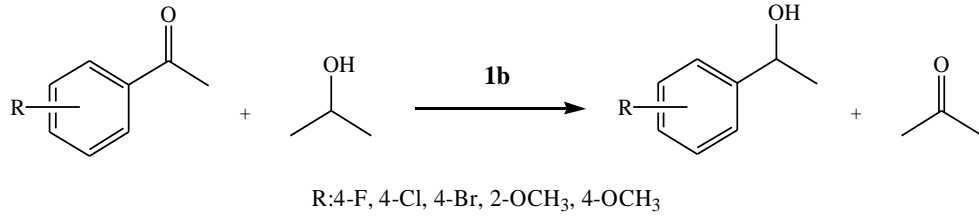
[h] Açık havadaki reaksiyonu (riflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

3.MATERYAL VE METOT

Tablo 3.4. [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂)]BF₄ (1b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	1b ^[a]			30 dak	99	198
2	1b ^[a]			30 dak	98	196
3	1b ^[a]			1 s	98	98
4	1b ^[a]			2,5 s	96	38
5	1b ^[a]			1,5 s	92	61

Reaksiyon koşulları:

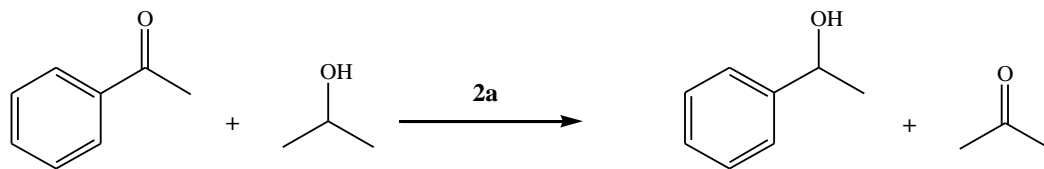
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.5. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (2a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	2a ^[a]	100:1:5	1	<1	...
2	2a ^[b]	100:1:5	12	22	...
3	2a ^[c]	100:1:5	5 dak	99	1188
4	2a ^[d]	100:1	2
5	2a ^[e]	500:1:5	30 dak	99	990
6	2a ^[f]	1000:1:5	50 dak	100	1200
7	2a ^[g]	100:1:5	45 dak	100	133
8	2a ^[h]	100:1:5	30 dak	95	190

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanılmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

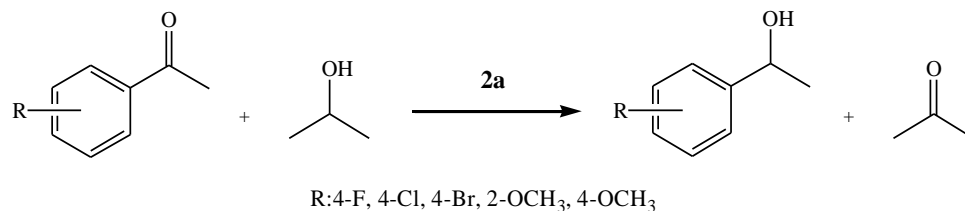
[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.6. [Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂]₂BF₄ (2a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	2a ^[a]			3 dak	99	1980
2	2a ^[a]			3 dak	98	1960
3	2a ^[a]			5 dak	96	1152
4	2a ^[a]			15 dak	95	380
5	2a ^[a]			10 dak	93	558

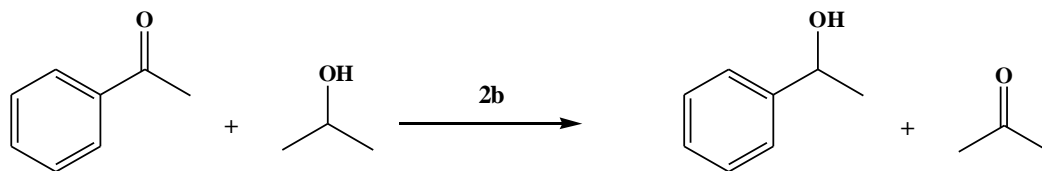
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.7. $[\text{Rh}((\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{BF}_4$ (**2b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	2b ^[a]	100:1:5	1	<1
2	2b ^[b]	100:1:5	24	35
3	2b ^[c]	100:1:5	1	99	99
4	2b ^[d]	100:1	2
5	2b ^[e]	500:1:5	4	96	120
6	2b ^[f]	1000:1:5	4	70	175
7	2b ^[g]	100:1:5	1	64	64
8	2b ^[h]	100:1:5	5	96	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

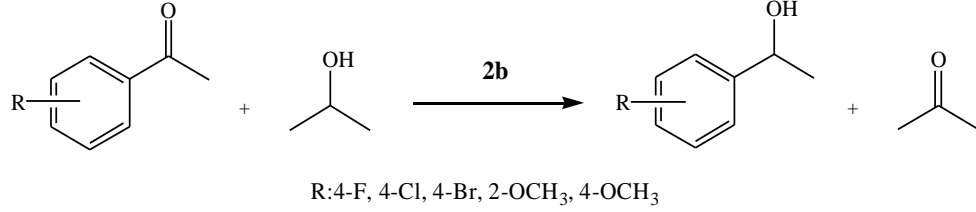
[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.8.[Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)₂]BF₄ (**2b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	2b ^[a]			30 dak	94	188
2	2b ^[a]			30 dak	94	188
3	2b ^[a]			1 s	98	98
4	2b ^[a]			3 s	95	32
5	2b ^[a]			2 s	93	47

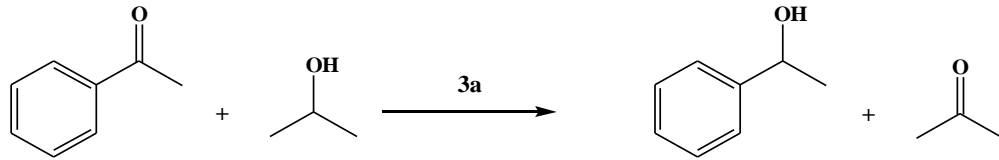
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.9. [Rh((Ph₂P)₂NCH₂-C₄H₃S)₂]BF₄ (3a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	3a ^[a]	100:1:5	1	<1
2	3a ^[b]	100:1:5	24	40
3	3a ^[c]	100:1:5	1	98	98
4	3a ^[d]	100:1	2
5	3a ^[e]	500:1:5	4	92	115
6	3a ^[f]	1000:1:5	4	60	150
7	3a ^[g]	100:1:5	1	56	56
8	3a ^[h]	100:1:5	5	94	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

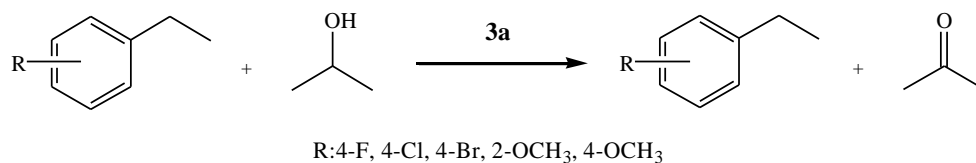
[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (riflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.10. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2]\text{BF}_4$ (**3a**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	3a ^[a]			30 dak	96	192
2	3a ^[a]			30 dak	96	192
3	3a ^[a]			1 s	98	98
4	3a ^[a]			3 s	96	32
5	3a ^[a]			2 s	93	47

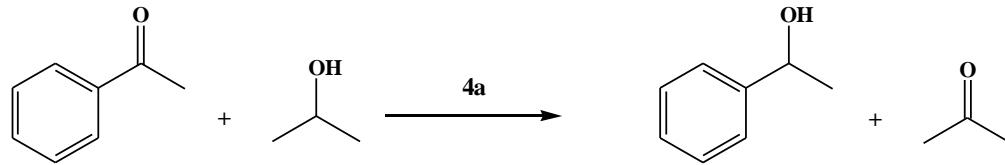
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.11. $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{BF}_4$ (**4a**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	4a ^[a]	100:1:5	1	<1
2	4a ^[b]	100:1:5	24	33
3	4a ^[c]	100:1:5	1	99	99
4	4a ^[d]	100:1	2
5	4a ^[e]	500:1:5	4	91	114
6	4a ^[f]	1000:1:5	4	62	155
7	4a ^[g]	100:1:5	1	58	58
8	4a ^[h]	100:1:5	5	96	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

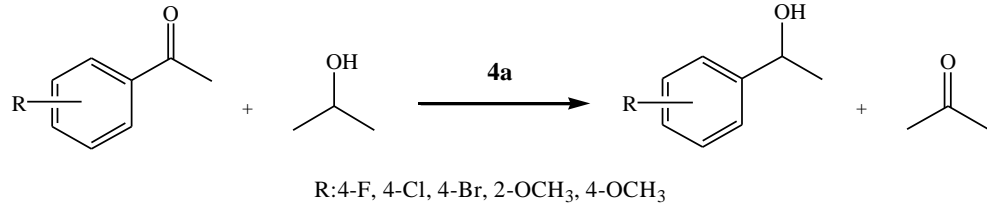
[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

3.MATERYAL VE METOT

Tablo 3.12. [Rh((Ph₂P)₂NCH₂-C₄H₃O)₂]BF₄ (4a) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	4a ^[a]			30 dak	93	186
2	4a ^[a]			30 dak	93	186
3	4a ^[a]			1 s	99	99
4	4a ^[a]			3 s	92	31
5	4a ^[a]			2 s	90	45

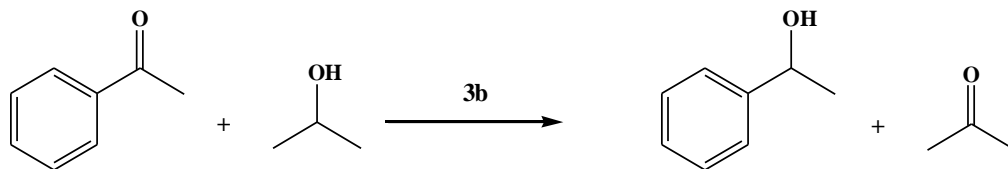
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.13. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**3b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön. (%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	3b ^[a]	100:1:5	1	<1
2	3b ^[b]	100:1:5	24	20
3	3b ^[c]	100:1:5	3	98	33
4	3b ^[d]	100:1	2	<5
5	3b ^[e]	500:1:5	7	93	66
6	3b ^[f]	1000:1:5	7	60	85
7	3b ^[g]	100:1:5	1	35	35
8	3b ^[h]	100:1:5	6	94	16

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

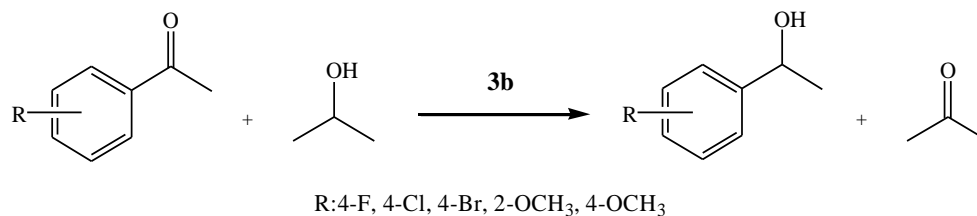
[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.14. [Rh(Ph₂P)₂NCH₂-C₄H₃S)(Cp*)Cl]Cl (**3b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	3b ^[a]			2 s	99	50
2	3b ^[a]			3 s	98	33
3	3b ^[a]			3 s	99	33
4	3b ^[a]			10 s	97	10
5	3b ^[a]			20 s	99	5

Reaksiyon koşulları:

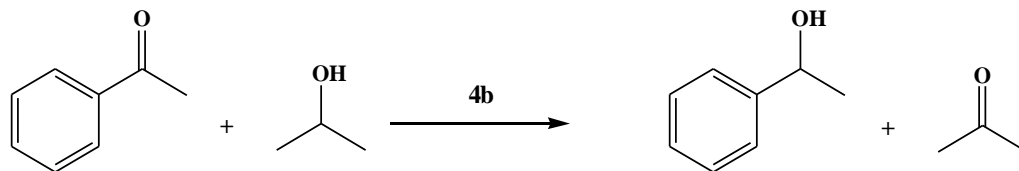
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.15. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$, (**4b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	4b ^[a]	100:1:5	1	<1
2	4b ^[b]	100:1:5	24	24
3	4b ^[c]	100:1:5	3	99	33
4	4b ^[d]	100:1	2	<5
5	4b ^[e]	500:1:5	7	93	66
6	4b ^[f]	1000:1:5	7	64	91
7	4b ^[g]	100:1:5	1	39	39
8	4b ^[h]	100:1:5	6	96	16

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

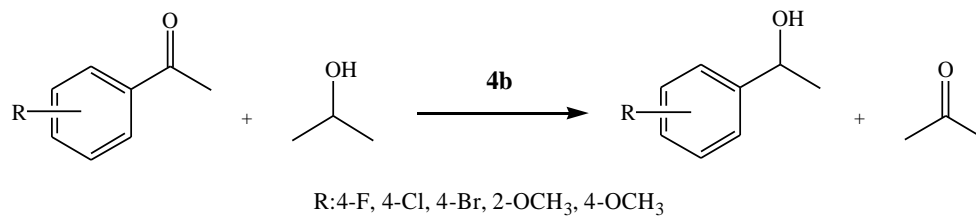
[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.16. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$, (**4b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	4b ^[a]			2 s	98	44
2	4b ^[a]			3 s	98	33
3	4b ^[a]			3 s	98	33
4	4b ^[a]			10 s	99	10
5	4b ^[a]			20 s	98	5

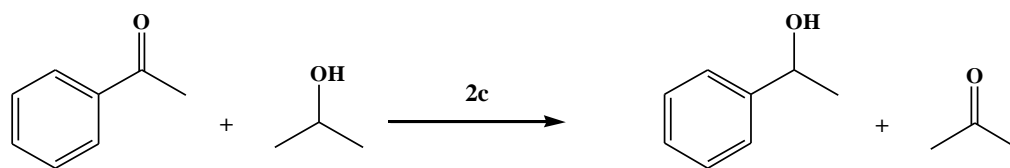
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.17. [Rh(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂(Cp*)Cl]Cl (2c) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	2c ^[a]	100:1:5	1	<1	...
2	2c ^[b]	100:1:5	28	24	...
3	2c ^[c]	100:1:5	1	97	97
4	2c ^[d]	100:1	2	<1	...
5	2c ^[e]	500:1:5	6	90	75
6	2c ^[f]	1000:1:5	7	62	88
7	2c ^[g]	100:1:5	1	46	46
8	2c ^[h]	100:1:5	7	93	13

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

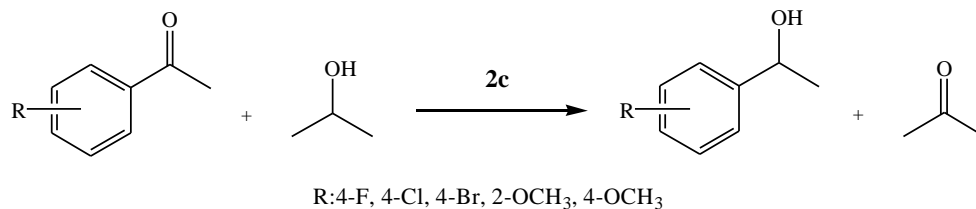
[f] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (riflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.18. $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2c**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	2c ^[a]			45 dak	99	74
2	2c ^[a]			45 dak	98	74
3	2c ^[a]			1 s	97	97
4	2c ^[a]			4 s	99	25
5	2c ^[a]			3 s	98	33

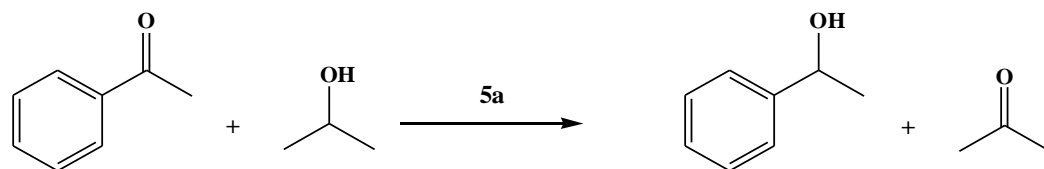
Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.19. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$, (5a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	5a ^[a]	100:1:5	1	<5
2	5a ^[b]	100:1:5	24	48
3	5a ^[c]	100:1:5	45 dak	98	131
4	5a ^[d]	100:1	2	<5
5	5a ^[e]	500:1:5	4	98	123
6	5a ^[f]	1000:1:5	4	76	190
7	5a ^[g]	100:1:5	1	66	66
8	5a ^[h]	100:1:5	4	90	23

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

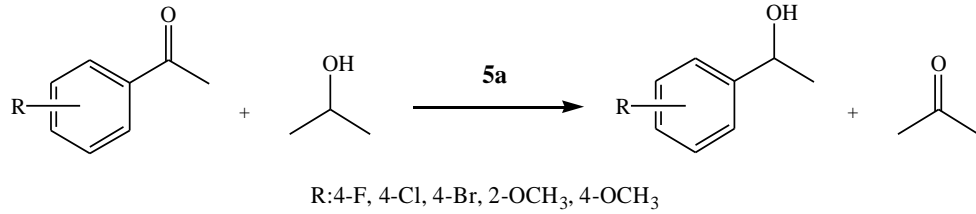
[f] 2-propanol içinde riflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (riflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.20. [Rh(Ph₂PNH-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂)(cod)Cl] (**5a**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	5a ^[a]			30 dak	98	198
2	5a ^[a]			45 dak	99	132
3	5a ^[a]			45 dak	99	132
4	5a ^[a]			1 s	98	98
5	5a ^[a]			2 s	97	49

Reaksiyon koşulları:

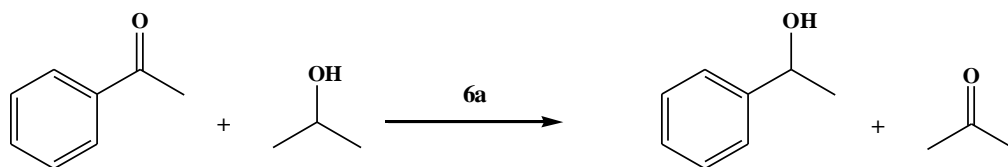
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.21. $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (**6a**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	6a ^[a]	100:1:5	1	<5
2	6a ^[b]	100:1:5	24	88
3	6a ^[c]	100:1:5	15 dak	98	396
4	6a ^[d]	100:1	2	<5
5	6a ^[e]	500:1:5	2	99	248
6	6a ^[f]	1000:1:5	1	99	990
7	6a ^[g]	100:1:5	1	86	86
8	6a ^[h]	100:1:5	2	98	49

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

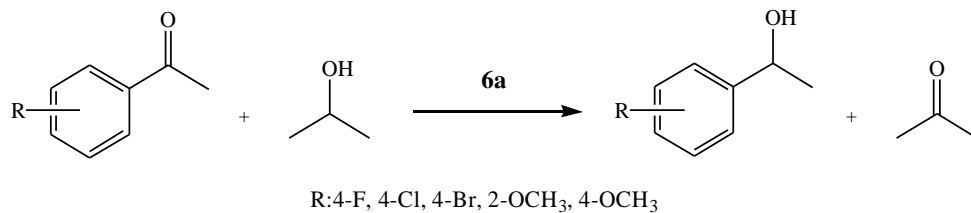
[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.22. [Rh(Ph₂PNH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)(cod)Cl] (**6a**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön.(%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	6a ^[a]			10 dak	98	588
2	6a ^[a]			15 dak	99	396
3	6a ^[a]			20 dak	98	294
4	6a ^[a]			30 dak	99	198
5	6a ^[a]			1 s	98	98

Reaksiyon koşulları:

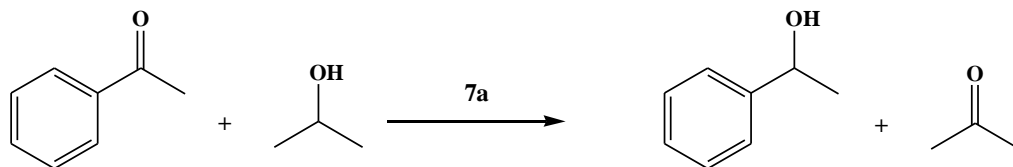
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.23. [Rh(Ph₂PNH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂)}₂)(cod)Cl] (7a) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[i]	TOF(sa ⁻¹) ^[k]
1	7a ^[a]	100:1:5	1	<5	...
2	7a ^[b]	100:1:5	24	38	...
3	7a ^[c]	100:1:5	1	98	98
4	7a ^[d]	100:1	2	<5	...
5	7a ^[e]	500:1:5	4	93	116
6	7a ^[f]	1000:1:5	4	68	170
7	7a ^[g]	100:1:5	1	62	62
8	7a ^[h]	100:1:5	5	98	20

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] 50°C; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 100:1:5.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh 100:1, baz kullanmaksızın.

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 500:1:5.

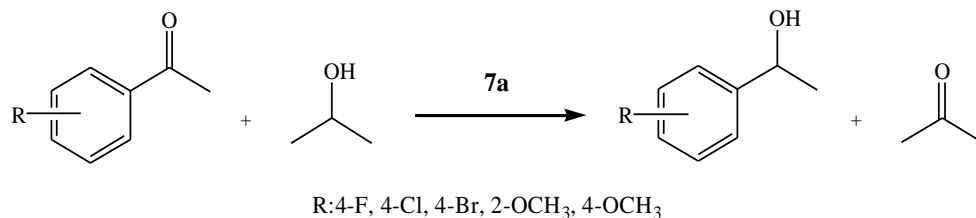
[f] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Rh/NaOH, 1000:1:5.

[g] 0.1 mL H₂O ilave edildi.

[h] Açık havadaki reaksiyonu (reflaks).

[i] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[k] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.24. [Rh(Ph₂PNH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂)₂)(cod)Cl] (**7a**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dön. (%) ^[b]	TOF (sa ⁻¹) ^[c]
1	7a ^[a]			30 dak	99	198
2	7a ^[a]			1 s	99	99
3	7a ^[a]			1 s	98	98
4	7a ^[a]			2 s	99	50
5	7a ^[a]			3 s	98	33

Reaksiyon koşulları:

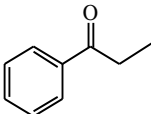
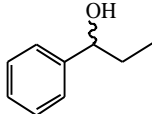
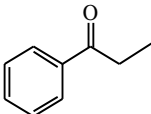
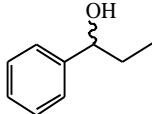
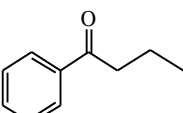
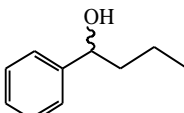
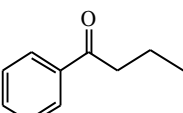
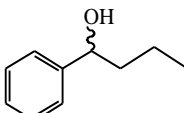
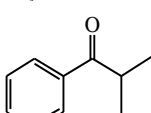
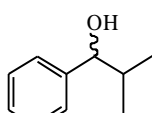
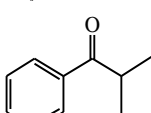
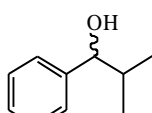
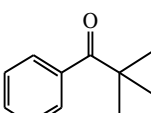
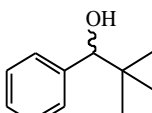
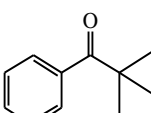
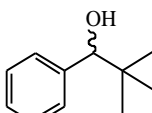
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.25. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (1a) ve $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (2a) ile katalizlenen substitüe alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Zaman	Substrat	Ürün	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(sa ⁻¹) ^[c]
1	1a	20 dak			99	297
2	2a	10 dak			98	588
3	1a	30 dak			99	198
4	2a	15 dak			99	396
5	1a	40 dak			97	146
6	2a	20 dak			98	294
7	1a	1 s			98	98
8	2a	30 dak			99	198

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, alkilfenilketon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

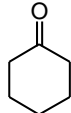
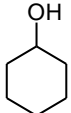
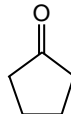
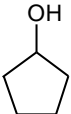
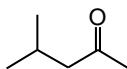
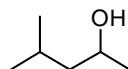
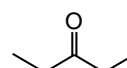
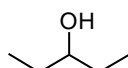
[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil fenil ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

3.MATERYAL VE METOT

Tablo 3.26. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1a**) ve $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**2a**) ile katalizlenen ketonların transfer hidrojenasyonu.

Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(sa ⁻¹) ^[c]
1a 2a			10 dak 5 dak	99 99	594 1188
1a 2a			10 dak 5 dak	98 98	588 1176
1a 2a			30 dak 20 dak	99 97	198 291
1a 2a			1 s 45 dak	98 99	98 132

Reaksiyon koşulları:

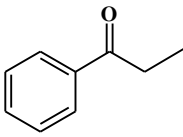
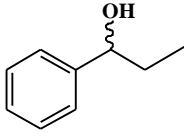
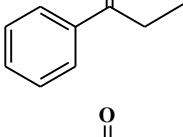
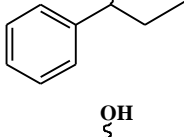
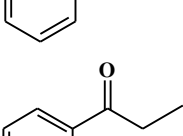
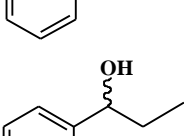
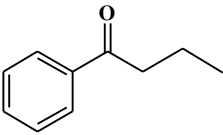
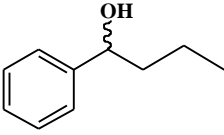
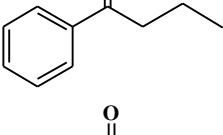
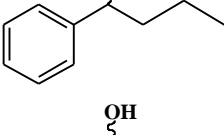
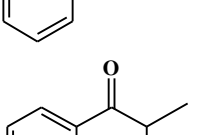
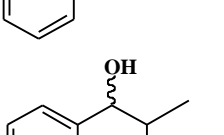
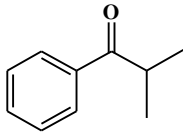
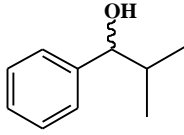
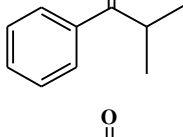
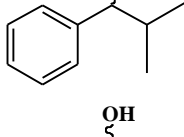
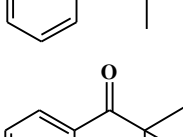
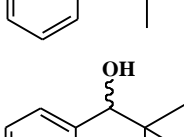
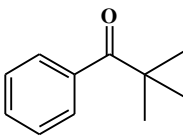
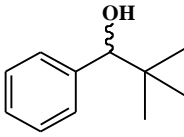
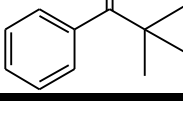
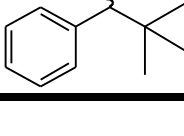
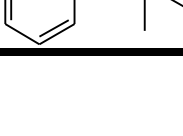
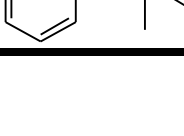
[a] 2-propanol içinde 82 °C' de reflaks; substrat/Rh/NaOH, 100:1:5.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney).

% dönüşümler reaksiyona girmeyen keton türevlerine göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.27. [Rh(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂(Cp*)Cl]Cl (2c), [Rh((Ph₂P)₂NCH₂-C₄H₃S)(Cp*)Cl]Cl (3b), ve [Rh((Ph₂P)₂NCH₂-C₄H₃O)(Cp*)Cl]Cl (4b) ile katalizlenen alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Zaman	Substrat	Ürün	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(sa ⁻¹) ^[c]
1	2c	3/2 s			99	149
2	3b	6 s			98	16
3	4b	4 s			97	25
4	2c	2 s			99	49
5	3b	10 s			99	10
6	4b	6 s			98	16
7	2c	3 s			99	33
8	3b	24 s			99	8
9	4b	10 s			98	10
10	2c	5 s			98	20
11	3b	48 s			99	<2
12	4b	24 s			99	<5

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, alkilfenilketon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil fenil ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(III) Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.28. [Rh(cod)(PPh₂NH-C₆H₄-2-CH(CH₃)₂)Cl] (5a), [Rh(cod)(PPh₂NH-C₆H₄-4-CH(CH₃)₂)Cl] (6a) ve [Rh(cod)(PPh₂NH-C₆H₄-2,6-(CH(CH₃)₂))₂Cl] (7a) ile katalizlenen alkilfenilketonların transfer hidrojenasyonu.

Sıra	Katalizör	Zaman	Substrat	Ürün	Dönüşüm(%) ^[b]	TOF(sa ⁻¹) ^[c]
1	5a	1 s			99	99
2	6a	1/3 s			98	294
3	7a	3/2 s			99	149
4	5a	3/2 s			99	149
5	6a	1/2 s			98	196
6	7a	2 s			98	49
7	5a	2 s			99	50
8	6a	1 s			99	99
9	7a	3 s			98	33
10	5a	4 s			98	25
11	6a	2 s			98	49
12	7a	5 s			98	20

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, alkilfenilketon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil fenil ketonlara göre hesaplanmıştır.

[c] TOF = (mol ürün/mol Rh(I) Kat.) x sa⁻¹.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikle 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin, 2-tiyofenmetilamin ve 2-furfurilamin ticari maddelerinden yola çıkılarak kolayca sırasıyla N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (**1**), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (**2**), N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (**3**) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin (**4**) ligandları, Et₃N varlığında aminoliz tepkimesiyle hazırlandı (Baysal ve ark. 2007), (Aydemir ve ark. 2009). Elde edilen ligandların ³¹P-¹H NMR değerleri sırasıyla 62.16 ppm, 68.33 ppm, 56.77 ppm ve 63.48 ppm olarak tespit edildi (Aydemir ve ark. 2009), (Burrows ve ark. 2000), (Zhang ve ark. 2003). Tüm ligandların, IR, mikroanaliz ve multinükleer NMR ile karakterizasyonu yapılmıştır.

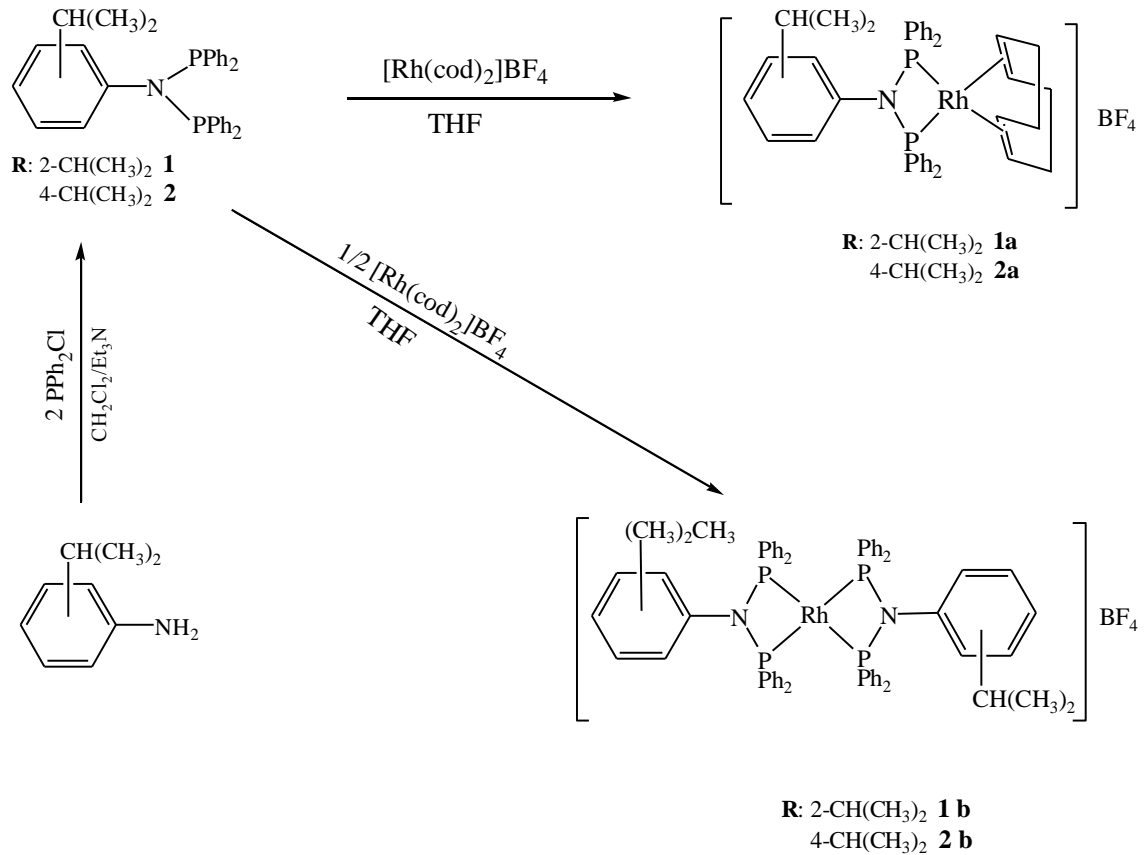
Katyonik komplekslerin, genel bir sentez yöntemi olarak [M(dien)₂]⁺ kationlarının tetrafloroborat tuzları ile reaksiyonları verilmiştir (Green ve ark. 1971). [Rh(μ-Cl)(cod)]₂ ve 1,5-C₈H₁₂ (cod) fazlasının CH₂Cl₂ içindeki çözeltisi, yine eşit mol oranında CH₂Cl₂ içindeki AgBF₄ çözeltisi ilave edilmiştir. Sarı renk, koyu turuncu-kırmızı rengine dönmüştür. İnert atmosferde ve dietileter ilave edilerek, yüksek verimle katyonik kompleks kristal katı olarak elde edilmiştir. Diğer katyonik Rh(I) komplekslerinin sentezi için ise genel bir yöntem [Rh(cod)₂]⁺ X⁻ kompleksinde (cod)'nin ligand ile yerdeğiştirmesidir. Bu kompleksleşme reaksiyonları, oda sıcaklığında rodyuma koordine olacak şekilde basittir. Biz bu çalışmada ilk amaç olarak N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (**1**), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (**2**), N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (**3**) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin (**4**) ligandlarının, [Rh(cod)₂]BF₄ ile oluşturdukları kompleksleri inceledik.

Rh(I) ile bis(fosfino)amin ligandları arasındaki reaksiyon tepkimeye giren [Rh(cod)₂]BF₄/ligand mol oranından oldukça etkilenir. [Rh(cod)₂]BF₄'nin, **1** ve **2** ligandları ile oda sıcaklığında Rh/Ligand mol oranı 1/2 olacak şekilde 1 saat reaksiyonunda [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂)] BF₄ (**1b**) ve [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)] BF₄ (**2b**) sarı renkli katı kompleksler elde edildi. **1b** ve **2b** komplekslerinin sırasıyla ³¹P-¹H NMR spektrumlarında gözlenen 74.77 ppm (d, J_{RhP} = 123.12 Hz) ve 71.66 ppm (d, J_{RhP} = 121.50 Hz) değerleri, iki komplekste de her iki (cod) molekülünün bis(fosfino)amin ligandları ile yer değiştirme reaksiyonu verdiğini

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

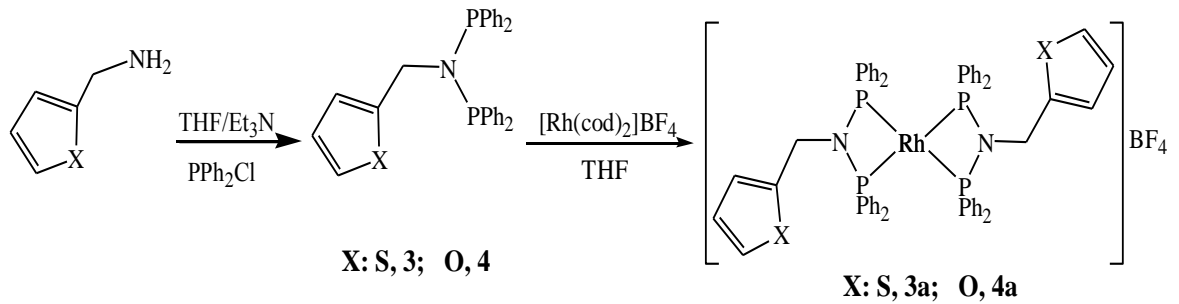
göstermiştir. Reaksiyon takip edildiğinde $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile yalnız birer ürün tespit edilmiştir.

Ancak $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{ligand}$ mol oranı 1/1 olduğunda reaksiyonların herbirinde iki ürün içeren karışım verdikleri görülmüştür. İlk olarak 1/2 saate kadar $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**1a**) ve $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-4-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (**2a**) kompleksleri belirlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları sırasıyla 60.85 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 140.94$ Hz) ve 55.55 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 136.08$ Hz) değerleri ve iki komplekste bir (cod) molekülünün ligand ile yerdeğiştirmesi sonucu oluşan bidentat bis(fosfino)amin kompleksleri tespit edilmiştir. Ancak reaksiyon devam ettirildiğinde, her iki reaksiyonunda iki üründen oluşan karışım oldukları $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile gözlenmiştir. Her iki reaksiyonda **1a** ve **2a** komplekslerinin kimyasal kayma değerleri sırasıyla 60.85 ppm ve 55.55 ppm tamamen kaybolarak, **1b** ve **2b** komplekslerinin kimyasal kayma değerlerine 74.77 ppm ve 71.66 ppm yaklaşık 6 saatte dönüşmüştür.



Şekil 4.1. Anilin türevlerinden katyonik Rh(I) komplekslerin sentezi

Rh(I) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (**3**) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin (**4**) ligandları arasındaki reaksiyonlarda, Rh(I)/ligand mol oranı hem de fosfor atomlarının sterik ve elektronik özellikleri etkili değildir. **3** ve **4** ligandlarının, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ile reaksiyonları, oda sıcaklığında, Rh(I)/ligand mol oranı 1/1 ve 1/2 olacak şekilde 30 dakikada, THF çözücüsünde sarı renkli çözeltiler oluşturdu. **3** ve **4** ligandlarından elde edilen sırasıyla **3a** ve **4a** komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumlarında 70.07 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 120.83$ Hz) ve 68.95 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 119.88$ Hz)'de gözlenen pikler **3** ve **4** ligandlarının bis(bidentat) şelat olarak bağlandıklarını göstermektedir. Ayrıca **3a** ve **4a** komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları önerilen yapılar ile uyum içinde olup, sonuçlar IR spektroskopisi ve mikroanaliz yöntemleri ile teyit edilmiştir.



Şekil 4.2. 2-Tiyofenmetilamin ve 2-furfurilamin bileşiklerinden katyonik Rh(I) komplekslerin sentezi

Rodyum komplekslerinin (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**, **4a**), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumlarında 121.50-140.94 Hz arasında değişen uygun eşleşme sabitleri ile dubletler gözlenmiştir. Çünkü aminofosfin ligandların, cod ile trans konumdaki komplekslerin **1a** ve **2a** iken eşleşme sabitleri, diğer bis(bidentat) komplekslerin **1b**, **2b**, **3a**, **4a** iken eşleşme sabitlerine göre daha büyük çıkmıştır. Ayrıca ^1H NMR ile de **1b**, **2b**, **3a**, **4a** komplekslerinde iki bis(fosfino)amin ligandın iki cod ile yerdeğiştirdiği tespit edilmiştir. Bu komplekslerde cod piklerine rastlanmamıştır.

Son zamanlarda, P-N, P-O ve P-N-P merkezlerine sahip özellikle Ru(II)-aren komplekslerinin, ketonların indirgenmesinde aktif katalizörler olduğu yayınlanmıştır. (Aydemir ve ark. 2010) **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** ve **4a** komplekslerinin, aromatik ketonların

izopropilalkol tarafından transfer hidrojenasyonla indirgenmesindeki katalitik aktifliğini inceledik. Tipik bir deney olarak, 0.005 mmol kompleks ve 0.1 mmol asetofenon, 0.025 mmol NaOH içeren 5 mL izopropilalkol çözeltisine eklenerek, 82 °C reflaks edildi ve GC ile izlendi. Bütün reaksiyonlarda, komplekslerin izopropilalkolden hidrojen transferi ile ketonların alkole indirgenmesinde katalitik etki gösterdikleri belirlendi. Ayrıca kompleks/NaOH oranı 1/5 iken, komplekslerin çok aktif asetofenon dönüşümünü gerçekleştirdikleri belirlenmiş olup TOF<1188 s⁻¹ değerine ulaşmıştır.

Sentezlenen komplekslerin transfer hidrojenasyon ile asetofenon ve türevlerinin indirgenmesindeki katalitik etkileri tablolarda gösterilmiştir. Kataliz deneylerinde, oda sıcaklığında kayda değer bir dönüşüm görülmemiştir. Ayrıca deneylerde, kayda değer dönüşüm için NaOH varlığının gerekli olduğu anlaşılmıştır. Baz alkolden protonun ayrılmasını kolaylaştırarak, rodyumalkoksit oluşumunu sağlar. Daha sonra alkoksit, β eliminasyona uğrayarak bu reaksiyonun aktif yapısı rodyumhidridi oluşturur. Rodyum katalizi ile ilgili çalışma yapan çeşitli araştırma grupları, transfer hidrojenasyonda metalhidrid ara ürün üzerinden yürüyen bu mekanizmayı önermişlerdir (Noyori ve ark. 2001), (Zassinowich ve ark.1992), (Chen ve ark. 2004), (Hannedouche ve ark. 2004). Yani bazın rolü daha nükleofilik alkoksit iyonu oluşturarak, izopropilalkolden dehidrojenasyon için, rodyum kompleksinin hızlı bir şekilde saldırısını sağlamaktır. 82 °C’de substrat/katalizör oranı 100/1 iken **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** ve **4a** komplekslerinin, asetofenon dönüşümlerinin oldukça yüksek olduğunu optimizasyon çalışmaları göstermiştir. **1a** ve **2a** komplekslerinin diğer komplekslere oranla çok daha yüksek katalitik etki gösterdikleri belirlenmiştir. Bu 6 kompleksin teşvik edici kataliz sonuçlarından sonra ligandımızdaki anilin üzerinde bulunan izopropil grubunun yerinin değişikliği ve sonuçlarını araştırdık. Yapılan transfer hidrojenasyon çalışmalarında, 4-izopropilanilin ligandı içeren **2a** kompleksinin, 2-izopropilanilin ligandı içeren **1a** kompleksinden daha kısa sürede ve daha iyi dönüşüm sonuçları verdiği belirlenmiştir. **1a** için 10 dakikada %97 dönüşüm, **2a** için 5 dakikada %99 dönüşüm elde edilmiştir. Özellikle **1a** ve **2a** komplekslerinin aktiviteleri çeşitli substratlarla yaygın olarak incelenmiştir. Asetofenon türevlerinin indirgenmesi ile ilgili katalitik reaksiyonlarla tüm koşullar test edilmiş, optimizasyonu çıkarılmış ve özetlenmiştir.

Daha da öncede belirtildiği gibi, fenil halkasına bağlanan sübstitüentlerin doğası ve konumu, aromatik ketonları indirgenmesini etkiler. Fenil halkasındaki *-o* veya *-p*

konumdaki elektron sunucu sübstitüentler (2-metoksi,4-metoksi), asetofenon indirgenmesi reaksiyonlarını yavaşlatmaktadır. Ayrıca fenil halkasına $-p$ konumda F, Cl, Br gibi elektronegatif sübstitüentler ise halkada elektron yoğunluğunu azaltarak C=O bağı zayıflatır. Buda hidrojenasyonu kolaylaştırarak, asetofenonun indirgenmesini hızlandırmaktadır (Pelagatti ve ark. 2005), (Faller ve Lavoie 2001). Sonuçların incelenmesi ile komplekslerden **2a** kompleksi asetofenon ve türevlerinin indirgenmesinde en başarılı katalitik etkiyi göstermiştir.

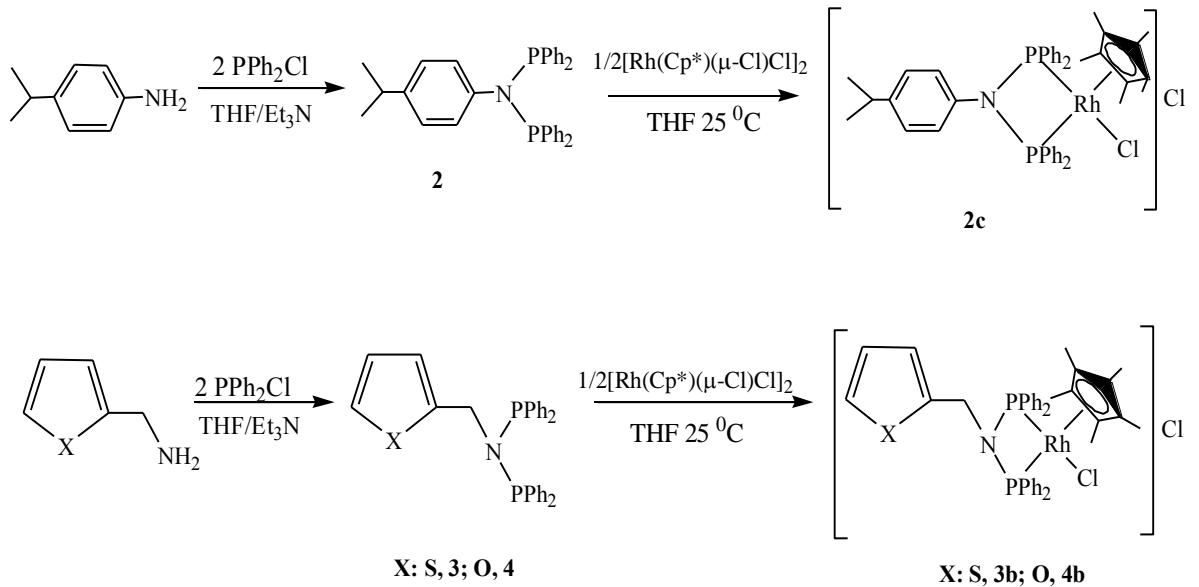
Ayrıca asetofenona alkil grupları ilave edilerek alkil gruplarının ve sterik etkinin, katalitik aktiviteye etkileri incelenmiştir. Çeşitli basit aril alkil ketonların, sekonder alkollere dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktiviteye alkil gruplarının sterik engeline bağlı olduğu ve alkil gruplarının hacmi arttıkça aktivitenin azaldığı görülmüştür (Gao ve ark. 2000), (Chen ve ark. 2004), (Dong ve ark. 2005).

Teşvik edici yüksek katalitik etkili bu çalışmalar, çeşitli basit ketonların hidrojenasyonunu kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu komplekslerin katalitik etkinliklerinin incelenmesi, ketonların tamamının indirgenmesinde **2a** kompleksinin **1a** kompleksinden daha kısa sürede dönüşüm sağladığını göstermiştir. Örneğin, sikloheksanon ve siklopentanonun hidrojenasyonu **1a** ve **2a** kompleksleri için sırasıyla 10 ile 5 dakikada gerçekleşmektedir. Metilizobütilketon ve dietilketonun indirgenmesinde de **2a** kompleksi, **1a** kompleksinden daha iyi sonuç vermiştir.

Bu çalışmamızda, ikinci olarak, sentezlenen N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin $(PPh_2)_2N(C_6H_4)-4-CH(CH_3)_2$ **2**, tiyofen-2-(N,N-bis(difenilfosfino) metilamin), $(Ph_2P)_2NCH_2-C_4H_3S$ **3** ve furfural-2-(N,N-bis(difenilfosfino)metilamin), $(Ph_2P)_2NCH_2-C_4H_3O$ **4** ligandlarının, $[Rh(Cp^*)Cl_2]_2$ ile THF çözücüsünde, ligand/metal molar oranı 2/1 olacak şekilde reaksiyonu sonucu $[Rh((PPh_2)_2N-(C_6H_4)-2-CH(CH_3)_2)(Cp^*)Cl]Cl$ **2c**, $[Rh((Ph_2P)_2NCH_2-C_4H_3S)(Cp^*)Cl]Cl$ **3b** ve $[Rh((Ph_2P)_2NCH_2-C_4H_3O)(Cp^*)Cl]Cl$ **4b** katyonik rodyum yarı-sandviç kompleksleri, sırasıyla % 81, % 88 ve % 93 verimle ilk kez sentezlendi. Ligandların oda sıcaklığında rodyuma koordinasyonu ile oluşan **2c**, **3b**, **4b** kompleksleri havaya karşı kararlı turuncu katı kristaller şeklinde kolayca gerçekleşmektedir. $^{31}P\{-1H\}$ NMR spektrumlarında **2**, **3** ve **4** bis (fosfinoamin) ligandların eşdeğer fosfor çekirdekleri nedeniyle, sırasıyla 68.53 ppm, 59.11 ppm ve 63.24 ppm'de singlet pik verirler (Dyson ve Fei 2005), (Biricik ve ark. 2007), (Gümgüm ve ark. 2006), (Clarke ve ark.2001), (Aydemir ve ark. 2009).

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

2c, **3b**, **4b** komplekslerinin ^{31}P -{1H} NMR spektrumlarında sırasıyla, 69.86 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 121.5$ Hz), 71.45 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 119.9$ Hz), 70.51 ppm (d, $J_{\text{RhP}} = 119.9$ Hz)'deki dublet pikler, açık bir şekilde tüm komplekslerde her iki fosfor atomunun rodyuma bağlı olduğunu göstermektedir. **2c**, **3b**, **4b** rodyum komplekslerinin ^{31}P -{1H}-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ve beklenen Rh-P eşleşme sabiti değerleri, bis(fosfino)amin ligandlarının rodyum şelat komplekslerinin ^{31}P -{1H} NMR değerleri ile uyum içerisindedir.(Aydemir ve ark. 2013) Ayrıca **2c**, **3b** ve **4b** komplekslerinin yapıları çok çekirdekli bir ve iki boyutlu NMR, element analizi, IR spektroskopisi ile aydınlatılmış olup önerilen yapılar ile uyum içinde oldukları kanıtlanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla P-N-P tipi ligandların, Rh (III) Cp* ile yarı-sandviç kompleksleri, bu çalışmada ilk kez sentezlendi.



Şekil 4.3. 4-izopropilanilin, 2-tiyofenmetilamin ve 2-furfurilamin bileşiklerinden katyonik Rh(III) komplekslerin sentezi

Katalitik transfer hidrojenasyon organik kimyada, en kolay ancak önemli reaksiyonlardan biridir. Yarı-sandviç rodyum ve rutenyum komplekslerinin bu katalitik reaksiyonlardaki aktivitesi iyi bilinmektedir (Arena ve ark. 2012). Özellikle, daha önceki çalışmalarda P-N-P temelli Rh (I) veya Ru (II) komplekslerinin, aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda aktif katalizör olduğunu bildirilmiştir (Aydemir ve ark. 2013), (Aydemir ve Baysal, 2010). Ancak, yarı-sandviç P-N-P yapısı içeren

Rh (III) Cp * kompleksleri, şimdiye kadar transfer hidrojenasyon reaksiyonları rapor edilmemiştir. Bu nedenlerle, bu yeni P-N-P temelli Rh (III) Cp * komplekslerinin, aromatik ketonların transfer hidrojenasyondaki katalitik davranışı incelemeye karar verdik. $[\text{Rh}((\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ **2c**, $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ **3b** ve $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ **4b** katyonik rodyum yarı-sandviç komplekslerinin katalitik aktiviteleri, değişken şartlar altında izopropanol hidrojen kaynağı tarafından asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyonu üzerinde test edildi. Asetofenon/ kompleks/ NaOH mol oranı ve reaksiyon sıcaklığı faktörlerinin, yüksek bir dönüşüm elde etmek için gerekli olduğu bulunmuştur. Bu Rh (III) komplekslerinin, asetofenonun izopropanol/NaOH indirgeyici sisteminin hidrojen transferi ile 1-feniletanol'e indirgenmesindeki katalik aktivitesi ve sonuçları tablolarda özetlenmiştir.

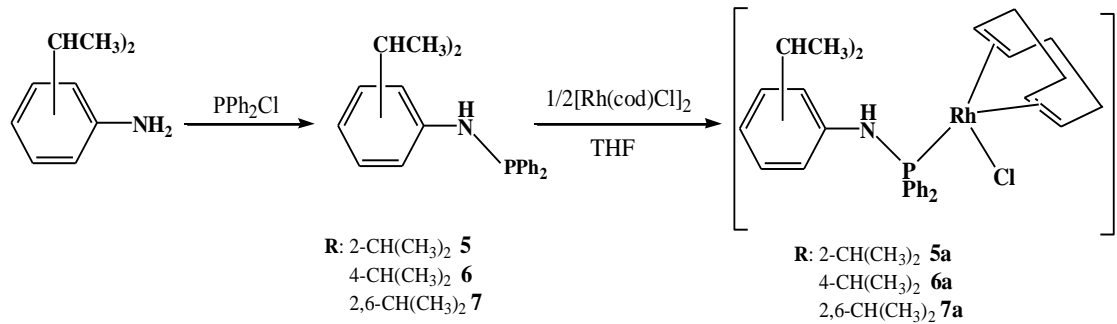
İlk olarak, yarı sandviç rodyum (III) kompleksleri, asetofenon / katalizör / NaOH mol oranları 100:1:5 olacak şekilde bir izo-PrOH çözeltisine, oda sıcaklığında, sırasıyla ilave edildi. Çözelti, 24 saat süre ile karıştırıldı ve daha sonra kapiler GC ile analiz edildi. Oda sıcaklığında kayda değer 1-feniletanol oluşumu tüm reaksiyonlarda gözlenmemiştir. En iyi transfer hidrojenasyon koşullarını bulmak amacıyla kullanılan asetofenon/ kat. / NaOH molar oranları ve reaksiyon sıcaklıkları değiştirildi. Kayda değer dönüşümler gözlemek için NaOH varlığı kesinlikle gereklidir. Çünkü baz muhtemelen ara ürün oluşumu teşvik ederek kataliz kolaylaştırmaktadır (Gladioli ve Alberico 2006), (Nieto ve ark. 2011). 2-propanol içinde asetofenon katalitik indirgenme optimizasyon çalışmalarında, yüksek dönüşüm >5:1' lik bir baz/katalizör oranı ile elde edilmiştir. Çoğu durumda, artan substrat/katalizör oranında ürün dönüşümü düşük olmamıştır. Oda sıcaklığından 82 ° C'ye artan tepkime sıcaklığındaki yarı-sandviç rodyum (III) komplekslerinin katalitik aktivitelerinin, asetofenon dönüşümündeki artış ile önemli ölçüde geliştirildiği belirlendi. **2c**, **3b** ve **4b** komplekleri ile elde edilen cesaret verici katalitik sonuçlar nedeniyle, çeşitli substratlar ile yaygın şekilde incelenmiştir. Oda sıcaklığından 82 °C'ye artan tepkime sıcaklıklarında komplekslerin katalitik aktivitesini, *p*-floroasetofenon, *p*-kloroasetofenon, *p*-bromoasetofenon, *p*-metoksiasetofenon *o*-metoksiasetofenon türevlerinin kantitatif dönüşümlerini vererek, sırasıyla 2-20 saat içinde % 98-99 aralığında asetofenona elektron çekici veya elektron

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

verici grupların dönüşüm süresinde önemli ölçüde bir artış ile azaltma oranı geliştirilmiştir (Faller ve Lavoie 2001), (Özdemir ve Yaşar 2005).

Ayrıca asetofenona alkil grupları ilave edilerek alkil gruplarının ve sterik etkinin, katalitik aktiviteye etkileri incelenmiştir. Çeşitli basit aril alkil ketonların, sekonder alkollere dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Ketonların alkil kısımlarının sterik engellerinin artması nedeniyle dönüşüm hızının yavaşladığı ve dönüşüm süresinin **2c**, **3b**, **4b** kompleksleri için sırasıyla 5, 48 ve 24 saate kadar uzadığı belirlenmiştir.

Ayrıca üçüncü olarak inert atmosferde, 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin ve 2,6 diizopropilanilin maddelerinin ile aminoliz reaksiyonu ile N-difenilfosfino ligandları literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Aydemir ve ark. 2010), (Baysal ve ark. 2007), (Aydemir ve ark 2009). Ayrıca **5**, **6**, **7** ligandlarının yapıları çok çekirdekli bir ve iki boyutlu NMR, element analizi, IR spektroskopisi ile deney bölümünde görülen ve önerilen yapılar ile uyum içinde olduğu kanıtlanmıştır. ^{31}P -{1H} NMR spektrumlarında **5**, **6**, **7** ligandlarının sırasıyla 29.0, 31.8 ve 45.5 ppm'de pikleri tespit edildi.



Şekil 4.4. Anilin türevlerinden nötral Rh(I) komplekslerin sentezi

$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ ile $[\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-4-CH}(\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ ligandlarının mol oranı (metal:ligand)(1/2:1) olacak şekilde THF'te, oda sıcaklığında 1 saat reaksiyonu ile **5a**, **6a**, **7a** kompleksleri sentezlendi. Komplekleşme, $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ dimerindeki köprülerin bölünmesi ve aminofosfin ligandların monohapto olarak metale koordine olması ile gerçekleşir. Bu kompleksler CH_2Cl_2 'de çok çözünürken, n-hekzanda az çözünür. Bu nedenle CH_2Cl_2 /n-hekzan çözücü sisteminde kristallendirilebilir. ^{31}P -{1H}

NMR spektrumları ligandın metale fosfor atomu üzerinden koordine olduğunu kanıtlamaktadır. $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumları sırasıyla 56.68 (d, $^1J_{\text{RHP}}$: 157.1 Hz), 55.20 (d, $^1J_{\text{RHP}}$: 157.1 Hz) ve 65.63 (d, $^1J_{\text{RHP}}$: 157.1 Hz) ppm kimyasal kayma değerleri, monodentat aminofosfin ligandların kimyasal kaymalarıyla örtüşmektedir (Milton ve ark. 2004), (Zhang ve ark. 2003). Ayrıca ^1H NMR, $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ NMR ve IR spektrumları teorik değerler ile uyum içindedir (Aydemir ve ark. 2010) (Majoumo ve ark. 2004).

Son olarak, yeni P-NH yapısına sahip yarı-sandviç komplekslerinin, ketonların indirgenmesinde aktif katalizörler olduğu yayınlanmıştır (Aydemir ve ark. 2009), (Aydemir ve Baysal, 2010), (Aydemir ve ark., 2012), (Kayan ve ark. 2012), (Aydemir ve ark. 2012). Ayrıca NH bağları içeren sp^3 hibrit azot atomu, yüksek reaksiyon hızları gösterir. Öte yandan da NH grupları taşıyan ligandların, ketonların oksijen atomu ile hidrojen bağı oluşturarak altı üyeli siklik geçiş durumunu stabilize etmek mümkündür (Maj ve ark. 2001), (Noyori ve Hashiguchi 1997). Bu nedenle bu tür aminofosfin ligandların özellikle Ru, Rh ve Ir komplekslerinin katalitik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki geniş kullanımları ilgi çekicidir (Chen ve ark. 2003), (Jerphagnon ve ark. 2004), (Ikariya ve Blocker 2007). Bu nedenle **5a**, **6a** ve **7a** komplekslerinin, aromatik ketonların izopropilalkol tarafından transfer hidrojenasyonla indirgenmesindeki katalitik aktifliğini inceledik. Oda sıcaklığında yapılan deneylerde kayda değer bir dönüşüm gözlenmemiştir. Tipik bir deney olarak, 0.01 mmol kompleks ve 1 mmol asetofenon, 0.05 mmol NaOH içeren 10 mL izopropilalkol çözeltisine eklenerek, 82 °C riflaks edildi ve GC ile izlendi. Bütün reaksiyonlarda, komplekslerin izopropilalkolden hidrojen transferi ile ketonların alkole indirgenmesinde katalitik etki gösterdikleri belirlendi. Deneylerde, dönüşüm için NaOH varlığının gerekli olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca kompleks/NaOH oranı 1/5 iken, komplekslerin çok aktif asetofenon dönüşümünü gerçekleştirdikleri gözlenmiş ve TOF < 396 s⁻¹ değerine ulaşmıştır. Sentezlenen komplekslerin transfer hidrojenasyon ile asetofenon ve türevlerinin indirgenmesindeki katalitik etkileri tablolarda gösterilmiştir.

Yapılan tipik katalitik deneylerde **6a** kompleksi ile 15 dakikada % 99 dönüşüm gerçekleşirken, **5a** ve **7a** kompleksleri ile sırasıyla % 98, %99 dönüşüm 45 dakika ve 1 saatte gerçekleşmektedir. Bu komplekslerin teşvik edici kataliz sonuçlarından sonra asetofenon türevlerindeki elektron sunucu ve elektron çekici süstitüentler ile katalitik etkinliğini ve sonuçlarını araştırdık. Asetofenon, fenil halkasındaki *-o* veya *-p*

konumdaki elektron sunucu süstitüentler (2-metoksi, 4-metoksi), asetofenon indirgenmesini yavaşlatmaktadır. Ayrıca fenil halkasına *-p* konumda F, Cl, Br gibi elektron çekici süstitüentler ise halkada elektron yoğunluğunu azaltarak C=O bağı zayıflatarak, hidrojenasyonu kolaylaştırıp, asetofenonun indirgenmesini hızlandırmaktadır (Guo ve ark 2005), (Pelagatti ve ark. 2005), (Faller ve Lavoie 2001).

Ayrıca asetofenona alkil grupları ilave edilerek alkil gruplarının ve sterik etkinin, katalitik aktivite üzerindeki etkileri incelenmiştir. Alkil gruplarının sterik engeline bağılı olarak, alkil gruplarının hacmi arttıkça katalitik aktivitenin azaldığı görülmüştür (Gao ve ark. 2000), (Chen ve ark. 2004), (Dong ve ark. 2005). **5a**, **6a**, **7a** kompleksleri için *t*-butilfenil ketonun hidrojenasyon dönüşüm süreleri sırasıyla 4, 2 ve 5 saate kadar uzadığı gözlemlendi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin, 2,6- diizopropilanilin, 2-tiyofenmetilamin ve 2-furfurilamin ticari maddelerinden yola çıkılarak kolayca N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (**1**), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (**2**), N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (**3**), N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin(**4**), N-difenilfosfino2-izopropilanilin(**5**), N-difenilfosfino-4-izopropilanilin(**6**), N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilin(**7**) ligandları, Et₃N varlığında aminoliz tepkimesiyle sentezlendi. Tüm ligandların IR, element analiz, mikroanaliz ve multinükleer NMR ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Sentezlenen P-N-P yapısındaki bis(fosfino)aminlerin [Rh(cod)₂]BF₄ ile reaksiyonları sonucu katyonik Rh kompleksleri (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**, **4a**) sentezlendi. Bis(fosfino)amin ligandları ile [Rh(cod)₂]BF₄'ün reaksiyonlarındaki, oluşacak mononükleer kompleksin yapısının ligand/metal oranına ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişebileceğini tespit ettik. Bu bize bir kez daha bis(fosfino)amin ligandlarının çok yönlülüğünü göstermektedir. Bis(fosfino)amin ligandların, [Rh(Cp*)Cl₂]₂ dimeri ile reaksiyonları sonucu katyonik Rh(III) kompleksleri (**2c**, **3b**, **4b**) hazırlandı. Rodyum dimerindeki köprülerin kırılması ile ligandların metale bidentat olarak bağlandıkları tespit edildi. Ayrıca P-N-H aminofosfinlerin [Rh(μ-Cl)(cod)]₂ dimeri ile etkileştirileştirildiğinde rodyum dimeri kırıldı ve ligandlar rodyum metaline monodendat olarak bağlanarak [RhL(cod)] formülüne sahip nötral kompleksler (**5a**, **6a**, **7a**) elde edildi. Elde edilen tüm komplekslerin yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi.

Transfer hidrojenasyon yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi ve reaksiyon koşullarının oldukça ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı da oldukça önemlidir. 2-propanol kullanılarak yapılan katalitik hidrojenasyon ucuz hidrojen kaynağı kullanılması ve yüksek basınç ekipmanlarının gerekli olmamasından dolayı uygun ve ekonomik bir yöntemdir.

Şelat yapıdaki bis(fosfino)amin ligandları katalizörlerin seçicilik ve aktiviteleri üzerine olumlu etkilerinden dolayı, organometalik kimyada ve homojen katalizde son derece önemli bir yere sahiptirler.(Balakrishna ve ark.)

Hazırlanan katyonik bis(fosfino)amin Rh(I) ve bis(fosfino)amin Rh(III) ile nötral aminofosfin Rh(I) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinliği araştırıldı.

Bu kompleksler, ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel katalitik etkinlik gösterdi. Özellikle **1a** ve **2a** komplekslerinin etkinlikleri çok yüksektir. **2a** için % 99 dönüşüm, substrat/katalizör mol oranı 100/1 , TOF \leq 1980 değerleri elde edildi.

"P-N-P ve P-N-H" iskeletli ligandları içeren komplekslerin yüksek katalitik etkinliklerinden dolayı bu çalışmanın devamında aşağıda belirtilen çalışmaların gerçekleştirilmesi düşünülmektedir:

- 1) Elde edilen komplekslerin (**1a-7a**) transfer hidrojenasyon dışındaki farklı katalitik etkilerinin araştırılması amaçlanmaktadır.
- 2) Kiral kaynağın fosforun kendisinde veya fosforun bağlı olduğu azota komşu karbon atomunda olan yeni aminofosfin veya bis(fosfino)amin bileşikleri hazırlanarak enantioseçici katalizörlerin araştırılması yararlı olacaktır.
- 3) Başta ilaç sanayi olmak üzere kimyanın birçok alanında kiral yapıdaki moleküllere olan gereksinimin artması, kiral moleküllerin sentezlenmesi çalışmalarının hızlanmasına yol açmıştır. Asimetrik transfer hidrojenasyonu (ATH), ilaç sanayi başta olmak üzere kimya, ziraat ve farmakoloji gibi birçok bilim dalında ihtiyaç duyulan optikçe aktif ikincil alkollerin sentezlemek için kullanılan en etkin yöntemlerden biridir. Sentezlenecek kiral katalizörlerin, asimetrik transfer hidrojenasyonundaki aktivitelerinin araştırılması yararlı olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Agbossou, F., Carpentier, J-F., Hapiot, F., Suisse, I., Mortreux, A. 1998. The aminophosphine-phosphinites and related ligands: synthesis, coordination chemistry and enantioselective catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 178-180(Part 2):1615-1645.

Agbossou-Niedercorn, F. Suisse, I. 2003. Chiral aminophosphine phosphinite ligands and related auxiliaries: Recent advances in their design, coordination chemistry, and use in enantioselective catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 242(1-2):145-158

Andrusko N., Andrusko V., Thyran T., Konig G., Borner A., *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 5980-5982

Appleby T., Woollins J. D., *Coord. Chem. Rev.* 235 (2002) 121-140

Arena C.G., Cuzzola A., Drommi D., *Polyhedron* 2012, 48, 221.

Avşar, G. 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8, 18-20, 25, 41

Aydemir, M. 2008. Heterofonksiyonlu Polidendat P(III) Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-12, 55.

Aydemir, M., Durap, F., Baysal, A., Akba O., Gümgüm, B., Özkar, S., Yıldırım, L.T. 2009 (a). Synthesis and characterization of new bis(diphenylphosphino)aniline ligands and their complexes: X-ray crystal structure of palladium(II) and platinum(II) complexes, and application of palladium(II) complexes as pre-catalysts in Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Polyhedron*, 28: 2313-2320.

Aydemir M., Baysal A., Durap F., Gümgüm B., Özkar S., Yıldırım L. T., (2009)(b) Synthesis and characterization of transition metal complexes of thiophene-2-methylamine: X-ray crystal structure of palladium (II) and platinum (II) complexes and use of palladium(II) complexes as pre-catalyst in Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Appl. Organometal Chem.* 23 ,467.

Aydemir M., Baysal A., Gümgüm B., *Appl. Organometal Chem.* 26 (2010)(a) 1.

Aydemir, M., Baysal, A. 2010 (b). Ruthenium-catalyzed transfer hydrogenation of aromatic ketones with aminophosphine or bis(phosphino)amine ligands derived from isopropyl substituted anilines. *Polyhedron*, 29 :1219–1224.

Aydemir, M., Baysal, A., Gürbüz N., Özdemir İ., Gümgüm, B., Özkar, S., Çaylak N, Yıldırım,L.T. 2010 (c).Synthesis and characterization of new(*N*-diphenylphosphino)-isopropylanilines and their complexes: crystal structure of (Ph₂P S)NH–C₆H₄–4–CH(CH₃)₂ and catalytic activity of palladium(II) complexes in the Heck and Suzuki cross-coupling reactions. *Appl. Organomet. Chem.*, 24:17-24.

Aydemir, M., Baysal, A. 2010 (d). Cationic and neutral ruthenium(II) complexes containing both arene or Cp* and functionalized aminophosphines. Application to hydrogenation of aromatic ketones. *J. Organomet. Chem.*, 695: 2506-2511.

Aydemir, M., Baysal A., Meriç N., Kayan C., Gümgüm B., Özkar S., Şahin E. 2011 (a). Organometallic ruthenium, rhodium and iridium complexes containing a P-bound thiophene-2-(*N*-diphenylphosphino)methylamine ligand: Synthesis, molecular structure and catalytic activity. *J. Organomet. Chem.*, 696:2584-2588.

Aydemir, M., Baysal A., Özkar S., Yıldırım L. T. 2011 (b). Ruthenium complexes of aminophosphine ligands and their use as pre-catalysts in the transfer hydrogenation of aromatic ketones: X-ray crystal structure of thiophene-2-(*N*-diphenylthiophosphino) methylamine. *Polyhedron*, 30:796-804.

Aydemir, M., Baysal A., Özkar S., Yıldırım L. T. 2011 (c). Trans- and cis-Ru(II) aminophosphine complexes: Syntheses, X-ray structures and catalytic activity in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. *Inorg. Chim. Acta* 367:166-172.

Aydemir, M., Baysal A., Turgut Y. 2011 (d). Applications of transition metal complexes containing aminophosphine ligand to transfer hydrogenation of ketones. *Appl. Organometal. Chem.*, 25: 270-275.

Aydemir, M., Baysal A., Şahin E, Gümgüm B., Özkar S., 2011(e) Aminophosphine–palladium(II) complexes: Synthesis, structure and applications in Suzuki and Heck cross-coupling reactions. *Inorg. Chim. Acta* 378:10-18

Aydemir, M., Baysal A., Gümgüm B. 2012. A modular design of metal catalysts for the transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Appl. Organomet. Chem.*, 26:1-8.

Backvall, J.-E., 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. *J. Organomet. Chem.*, 652:105-111.

Balakrishna M. S., Santarsiero B. D., Cavell R. G., *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3079-3084

Balakrishna M. S., Klein R., Uhlenbrock S., Pinkerton A. A., Cavell R. G., *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 5676-5681

Balakrishna, M. S., Panda, R., Smith Jr, D. C., Klaman, A., Nolan, S. P. 2000. Ruthenium(II) chemistry of phosphorus-based ligands, Ph₂PN(R)PPh₂ (R=Me or Ph) and Ph₂PN(Ph)P(E)Ph₂ (E=S or Se). Solution thermochemical study of ligand substitution reactions in the Cp'RuCl(COD) (Cp'=Cp, Cp*; COD=cyclooctadiene) system. *J. Organomet. Chem.*, 599(2):159-165.

Barbier, P., 1899; *Comp. Rend.* , 128, 110.

Barlow M. G., Haszeldine R. N., Higson H.G., 1966; *J. Chem. Soc.*, 1592.

Baysal, A., Aydemir, M., Durap, F., Gümgüm, B., Özkar, S., Yıldırım, L. T. 2007. Synthesis and characterizations of 3,3'-bis(diphenylphosphinoamine)-2,2'-bipyridine and 3,3'-bis(diphenylphosphinite)-2,2'-bipyridine and their chalcogenides. *Polyhedron*, 26(13):3373-3378.

Behr A., Neubert P., *Applied Homogeneous Catalysis*. 2012, 66-67,419-420

Bena, L. C. 2003. Investigations Into The Asymmetric Reduction of Ketones, *Magister Scientiae*, University of Port Elizabeth, Faculty of Science, 1.2.

Bent, H. A., 1960 ; *J. Chem. Edu.*, 37, 619-624.

Bhattacharyya, P., Woollins, J. D. 1995. Bis(diphenylphosphino)amine and related chemistry. *Polyhedron*, 14(23-24):3367-3388.

Binder H., Fscher R., 1974; *Chem. Ber.*, 07, 205.

Biricik N., Fei Z., Scopelliti R., Dyson P. J., *Helv. Chim. Acta*, 86 (2003) 3281-3287

Biricik, N., Durap, F., Kayan, C., Gümgüm B. 2007 (a). New bis(diphenylphosphino)aniline derivatives: Synthesis and spectroscopic characterization. *Heteroatom Chemistry*, 18(6):616

Biricik, N., Durap, F., Gümgüm B. 2007 (b). Synthesis and reactivity of N,N-bis(diphenylphosphino)dimethylaniline compounds. *Transition Metal Chemistry*, 32(7):877-883.

Blacker A.J., Duckett S. B., Grace J., Perutz R. N., Whitwood A. C., *Organometallics* 2009, 28, 1435.

Blaser H. –U., Malan C., Pugin B., Spindler F., Steiner H., Studer M., Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 103-151.

Blaser H. –U., Spindler F., Studer M., Enantioselective catalysis in fine chemicals production, *Appl. Catal. A*: 221 (2001) 119-143.

Blomberg, C., Hartog F. A., 1977; the barbier reactions, 18-30.

Blum, J., Sasson, Y., Mah, S. 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. *Tetrahedron Lett.* 13(11):1015-1018.

Boaz N. W., Ponasik J. A., Large J., Large E. S.. *Tetrahedron: Asymm.* 16 (2005) 2063.

Botteghi C., Paganelli S., Schionato A., Marchetti M., The asymmetric hydroformylation in the synthesis of pharmaceuticals, *Chirality* 3 (1991) 355-369.

Brieger G., Nestrick T. J., Catalytic transfer hydrogenation, *Chem. Rev.* 74 (1974) 567- 580.

Brunner, H., Kunz, M. 1986. Asymmetrische Katalysen, 31. Enantioselektive katalytische Reduktion von Dehydroaminosäuren mit Ameisensäure. *Chem Ber.*, 119(9):2868-2873.

Brunner H., Mokhlesur Rahman A. F. M., Asymmetrische Katalysen, 12. Neue optisch aktive P, N-Liganden und ihr Einsatz in der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrierung und Hydrosilylierung, *Chem. Ber.*, (1984) 710-724.

Carbo, J. J., Lledos, A., Vogt, D., Bo, C. 2006. Origin of Stereoinduction by Chiral Aminophosphane Phosphinite Ligands in Enantioselective Catalysis: Asymmetric Hydroformylation. *Chem. Eur. J.*, 12(5):1457-1467.

Carpentier, J.-F., Agbossou, F., Mortreux, A. 1995. Catalytic asymmetric hydrogenation of activated keto compounds by some homogeneous and silica-supported di(μ -carboxylato)bis(aminophosphinephosphinite)dirhodium complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 6(1):39-42.

Catsoulocas D. P., Steele B. R., Herapoulos G. A., Micha-Screttas M., Screttas C. G. *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4575.

Cesarotti E., Chiesa A., Alfonso G. D., *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2995

Cesarotti, I. Rimoldi, I. 2004. Stereoselective synthesis of 1-methylcarbapenem precursors: studies on the diastereoselective hydroformylation of 4-vinyl β -lactam with aminophosphonite-phosphinite and aminophosphine-phosphite rhodium(I) complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 15(24):3841-3845.

Çetinkaya, B., Gülcemal, S., Günnaz, S., 2010. Homojen Kataliz Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri. 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak-Türkiye, Pp: Ç7.

Chen, H. -J., Barendt, J. M., Haltiwanger, R. C., Hill, T. G., Norman, A. D. 1986. Structural Studies Of N-N-Bis(Dichlorophosphino) Phenylamines. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 26(2):155-162.

Chen, Y. Li, X., Tong S-K., Choi M. C. K., Chan A. S. C. 1999. A Highly Effective Phosphinite Ligand Derived from D-Mannitol For Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation. *Tetrahedron Lett.*, 40(5): 957-960.

Cheng J., Sun Y. H., Wang F., Guo M. J., Xu J. H., Pan Y., Zhang Z. G.. *J. Org. Chem.* 69 (2004) 5428.

Clarke M. L., Cole-Hamilton D. J., Woollins J. D.. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2721.

Da-Chun G., Hua Z, Ping W., Pink-kai O., *Chem. Res. Chinese*, 23(5), 544-545, (2007).

Derent E., Arnoldy P., Budzelaar P. H. M., Efficient palladium catalysts for the carbonylation of alkenes, *J. Organomet. Chem.* 455 (1993) 247-253.

Drago, R. S., 1995 ; *Organometallics.*, 14, 3408-3417.

Durap, F. 2005. Aminofosfin Türü Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-17.

Durap, F., Biricik, N., Gümgüm B., Özkar, S., Ang, W. H., Fei, Z., Scopelliti, R. 2008. Synthesis and characterization of N,N-bis(diphenylphosphino)ethylaniline derivatives and X-ray crystal structure of palladium (II), platinum (II) complexes. *Polyhedron*, 27(1):196-202.

Elschenbroich, Ch., Salzer, A. 1989. *Organometallics*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany).

Fei Z., Dyson P. J., *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2056-2074

Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P. J., *Dalton Trans.* 13 (2003) 2772-2279

Fei, Z., Lu, Y., Freytag, M., Jones, P. G., Schmutzler, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 969

Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R. 1996. Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid-Triethylamine Mixture. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(10):2521-2522.

Galka, P. W., Kraatz, H.-B. 2003. Synthesis and study of amino acid based phosphinite ligands. *J. Organomet. Chem.*, 674(1-2): 24-31.

Gao, J.-X., Ikariya, T., Noyori R. 1996. A Ruthenium(II) Complex with a C2-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones . *Organometallics*, 15(4):1087-1089.

Gao, J.-X., Xu, P.-P., Yi, X.-D., Yang, C.-B., Zhang, H., Cheng, S.-H., Wan, H.-L., Tsai, K.-R., Ikariya, T. 1999 (a). Asymmetric transfer hydrogenation of prochiral ketones catalyzed by chiral ruthenium complexes with aminophosphine ligands. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 147(1-2):105-111.

Gao, J.-X., Yi, X.-D., Xu, P.-P., Tang, C.-L., Wan, H.-L., Ikariya, T. 1999 (b). New chiral cationic rhodium–aminophosphine complexes for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *J. Organomet. Chem.*, 592(2):290-295.

Gargely, I., Hegedüs, C., Szöllosy, A., Monsees, A., Riermeier, T., Bakos, J. 2003. Electronic and steric effects of ligands as control elements for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation. *Tetrahedron Lett.*, 44(50): 9025-9028.

Gaw K. G., Smith M. B., Slawin A. M. Z., *New J. Chem.*, 24 (2000) 429-435

Gaw K. G., Smith M. B., Steed J. W., *J. Organometal. Chem.* 664 (2002) 294-297

Gladioli S., Alberico E., *Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications*, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 226-236.

Gladioli S., Mestroni G., *Transition Metal for Organic Synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim 2 (1998) 97.

Gümgüm, B., Biricik, N., Durap, F., Özdemir, İ., Gürbüz, N., Ang, W. H., Dyson, P. J. 2007. Application of N,N-bis(diphenylphosphino)aniline palladium (II) complexes as pre-catalysts in Heck coupling reactions. *Appl. Organometal. Chem.*, 21(8):711-715.

Gürbüz, N., Demir, S., Özcan, Ö. 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107T098, Malatya, 30-31.

Grignard, V., 1900; *Comp. Rend.*, 129, 1322

Hapiot, F., Agbossou, F., Mortreux, A. 1994. Synthesis of new chiral arene ruthenium(II) aminophosphinephosphinite complexes and use in asymmetric hydrogenation of an activated keto compound. *Tetrahedron:Asymmetry*, 5(4):515-518.

Hapiot, F., Agbossou, F., Mortreux, A. 1995. Asymmetric catalytic hydrogenation of α -ketoesters using new chiral Ru(II)(AMPP) complexes *Tetrahedron:Asymmetry*, 6(1):11-14.

Hartley E. R., 1990; "The Chemistry of Organophosphorus Compounds", 1.

Hauptman, E., Shapiro, R., Marshall, W. 1998. Synthesis of Chiral Bis(phosphinite) Ligands with a Tetrahydrothiophene Backbone: Use in Asymmetric Hydrogenation. *Organometallics*, 17(23):4976-4982.

Henbest, H. B. 1964. Reduction of Cyclohexanes to Axial Alcohols via Iridium-containing Catalysis. *Proc. Chem. Soc.*, 361-364.

Hobub, D., Hasenjager, J., Driessen-Hölscher, B., Baro, A., Axenov, K. V., Laschat, S., Frey, W. 2011. Novel α -pinene-derived mono- and bisphosphinite ligands: Synthesis and application in catalytic hydrogenation. *Inorg. Chim. Acta*, 374(1) :94-103.

Jabri, A., Crewdson, P., Gambarotta, S., Korobkov, I., Duchateau, R. 2006. Isolation of a Cationic Chromium(II) Species in a Catalytic System for Ethylene Tri- and Tetramerization. *Organometallics*, 25(3):715-718.

Jardine F. H., Osborn J. A., Young J. F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. Sect. A* (1966) 1711

Kamer P. C. J. Van Leeuwen, P. W. N. M., Reek, J. N. H. 2001. Wide Bite Angle Diphosphines: Xantphos Ligands in Transition Metal Complexes and Catalysis. *Acc. Chem. Res.*, 34(11):895-904.

Kayan C., Meric N., Aydemir M., Baysal A., Elma D., Ak B., E. Sahin, Gürbüz N., Özdemir İ., *Polyhedron*, 42 (2012) 142.

Kayan, C. 2008. Yeni Bis(Difenilfosfino)Aminlerin Sentezi, Aldehit ve Ketonlarla Olan Reaksiyonlarının İncelenmesi ve Türevlerinin Hazırlanması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır. 5.

Keim, W., Maas, H. 1996. Copolymerization of ethylene and carbon monoxide by phosphinite-modified palladium catalysts. *J. Organomet. Chem.*, 514(1-2):271-276.

Kolodyazhnyı O. I., Prnada N., 2001; *J. General Chem.*, 71, 646.

Kuo Y. -Y., Haddow M. F., Perez-Rodondo A., Owen G. R., Rhodium and iridium complexes containing diphenyl-2-(3-methyl)indolylphosphine: synthesis, structure and application in the catalytic transfer hydrogenation of ketones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 39 (2010) 6239-6248.

Kostas, I.,D., 2001. Synthesis of new rhodium complexes with a hemilabil nitrogen-containing bis(phosphinite) or bis(phosphine) ligand.Application to hydroformylation of styrene, *J. Organomet. Chem.*,626, 221-226.

Livingstone, S. E., 1973; *Comp. Inorg. Chem.*, 3,1163-1189, 1274-1329.

Madrigal A.R., Gurrola A. M., Camacho O.P., et al. *Organometallics* 2012, 31, 7125.

Maj, A. M., Pietrusiewicz, K. M., Suisse, I., Agbossou, F., Mortreux, A. 2001. P-chiral β -aminophosphine oxides vs. β -aminophosphines as auxiliaries for ruthenium catalysed enantioselective transfer hydrogenation of arylketones. *J. Organomet. Chem.*, 626(1-2):157-160.

Malacea, R., Poli, R., Manoury, E. 2010. Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 254(5-6):729-752.

Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., Gladiali, S., 1981. Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *J. Mol. Catal.*, 12(3):265-319.

McCleverty, J. A., Meyer T.,J., 2004 *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 93-94

Meerwein-Ponndorf-Verley reduction, *Chirality* 14 (2002) 759-767.

Meriç, N. 2012. Heterodonör Ligand Sentezi Ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır,

Michaelis G., *l. Ann*, 1903; *Chem.*, 26, 129.

Nishide K., Node M., Recent development of asymmetric syntheses based on the reduction of carbonyl substrates with new aluminum catalysts, *Angew. Chem.*, 113 (2001) 3722-3724.

Noyori R., *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, (1994) Chapter 2;

Noyori, R., Hashiguchi, S., *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 97.

Noyori R., Ohkuma T., *Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 40 (2001) 40-73.

Noyori R., Yamakawa M., Hashiguchi S.. *BINAP: an efficient chiral element for asymmetric catalysis*, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 345-350.

Ooi, T., Ichikawa, K. Maruoka, *Practical approach to the Meerwein–Ponndorf–Verley*

Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B., 2005. *Ruthenium(II) N-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydrogenation of ketones*. *Trans. Met. Chem.*, 30(7):831-835.

Palmer, M. J., Wills, M. 1999. *Asymmetric transfer hydrogenation of C=O and C=N bonds*. *Tetrahedron: Asymmetry*, 10(11):2045-2061.

Pamies, O., Bacvall, J-E. 2001. *Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones*. *Chem. Eur. J.*, 7(23) 5052-5058.

Prasad K. T., Therrien B., Rao K. M., *J. Organometal. Chem.* 693 (2008) 3049-3056

Priya S., Balakrishna M. S., Mague J. T., Mobin S. M., *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1272-1281

Pugin B., Blaser H. U.. *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1743.

Quin, L. D., Quin, G. S.; 2000 “*A Guide To Organophosphorous Chemistry*” Wiley-Interscience

Reddy K. R., Surekha K., Lee G. H., Peng S. M., Lui ST. *Organometallics* 19 (2000) 2637.

Reformatsky, S., 1887; *s. Ber.*, 20, 1210.

Roucoux, A., Agbossou, F., Mortreux, A., Petit, F. 1993. New alkylarylamidophosphinephosphinites as chiral diphosphines for asymmetric hydrogenation of activated keto compounds. *Tetrahedron:Asymmetry*, 4(11): 2279-2282.

Samec, J. S. M., Backvall, J-E, Andersson P. G., Brandt P. 2006. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions . *Chem. Soc. Rev.*, 35:237-248.

Saluzzo C., Breuzard J., Pellet-Rostaing S., Vallet M., Guyader F. L., Lemaire M.. *J. Organomet. Chem.* 643-644 (2002) 98.

Sarıkaya, Y. 1997. *Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi*, Sayfa:726-727, 740-741, Ankara.

Schlosser, M., 1994; *Organoalkali Reagents. in Organometallics in Synthesis.*, 1-166.

Şişman, F.Y., 2007. “Süperkritik Co₂ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması”, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enst., Eskişehir. 159

Slawin A. M. Z., Milton H. L., Wheatley J., Woollins J. D, *Polyhedron* 23 (2004) 3125-3132

Slawin A. M. Z., Smith M. B., Woollins J. D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 1537-1539

Stahl L., 2000; *Coor. Chem. Rev.*, 210,203.

Suisse, I., Bricout, H., Mortreux, A. 1994. Highly selective synthesis of 4-vinylcyclohexene by cyclodimerization of Butadiene catalysed by aminophosphinephosphinite and bis(aminophosphine) chiral ligands nickel complexes. *Tetrahedron Lett.*, 35(3):413-416.

Takahashi K., Yamashita M., Tanaka Y., Nozaki K., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 4383;

Takaya H., Ohta T., Noyori R. in: Ojima L. (Ed.) *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH Publisher, Inc, New York, (1993), Chapter 3.

Trishin, Y. G., Chistokletov, V. N., 1979; *Zh. Obsh. Khim.*, 49, 39-44.

Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1999. *Anorganik Kimya, Gazi Kitabevi*, Ankara, s.403-444, 512-513.

Urgaonkar S., Verkade J. G.. *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 611.

Van Der Boom, M. E., Milstein, D. 2003. Cyclometalated Phosphine-Based Pincer Complexes: Mechanistic Insight in Catalysis, Coordination, and Bond Activation. *Chem. Rev.*, 103(5):1759-1792.

Wang Y., Li X., Ding K. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 159.

wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon.

Wylie W.N.O., Lough A.J., Morris R.H., *Organometallics* **2012**, 31, 2137.

Yang H., Alvarez M., Lugan N., Mathieu R, Ruthenium(II) complexes with new tridentate ligands containing P, N, O donor atoms: highly efficient catalysts for transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1721-1722.

Yiğit M., Yiğit B., Özdemir I., Çetinkaya E., Çetinkaya B., Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones, *Appl. Organometal. Chem.* 20 (2006) 322-327.

Venkatachalam, G., Ramesh, R. 2005. Ruthenium(III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorg. Chem. Commun.*, 8(11):1009-1013.

Young J. F., Osborn J. A., Jardina F. A., Wilkinson G., 1965; *J. Chem. Soc.*, 131-132.

Zassinovich, G., Mestroni G. 1992. Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chem. Rev.*, 92(5):1051-1069.

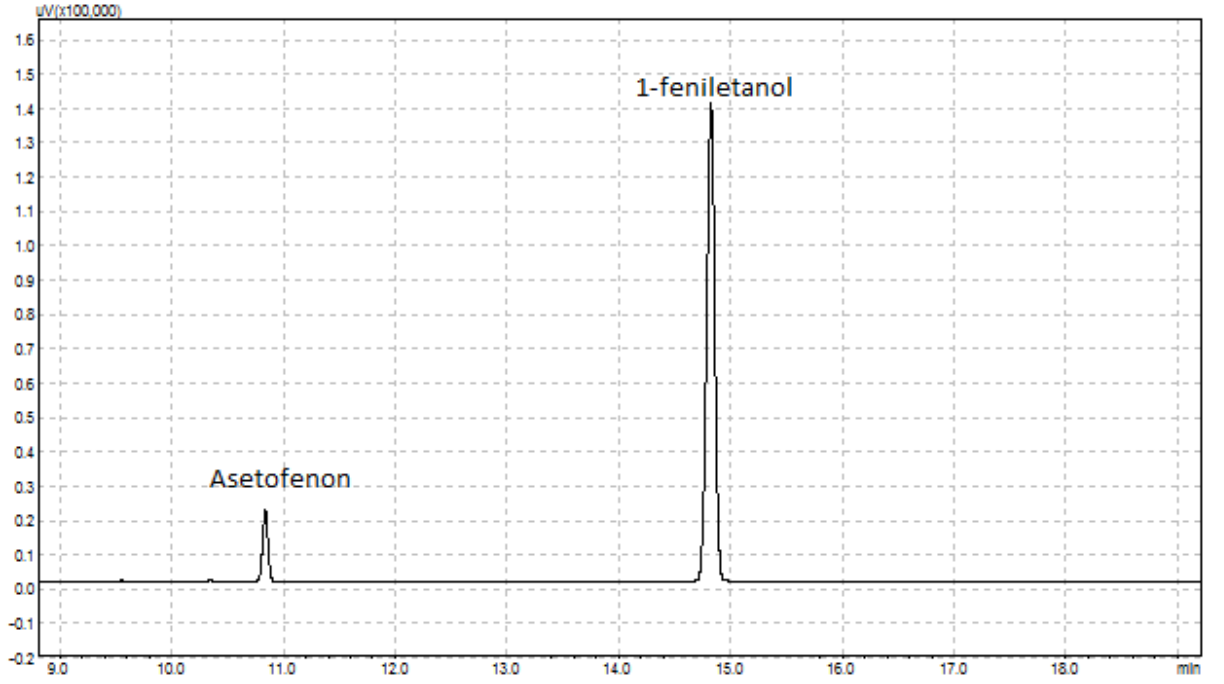
Zuburi M.R. I., Milton H. L., Cole-Homilton D. J., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., *Polyhedron.*, 2001; 23, 693-699.

Zuburi, M.R.I., Woollins, J. D. 2003. Synthesis And Uses Of Phosphines Containing P-N Bonds. *Comments Inorg. Chem.*, 24(5-6):189-252.

EKLER

Ek 1. GC KROMATOGRAMI

Kromatogram 1.1. 1a katalizörünün asetofenonun TH reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramı

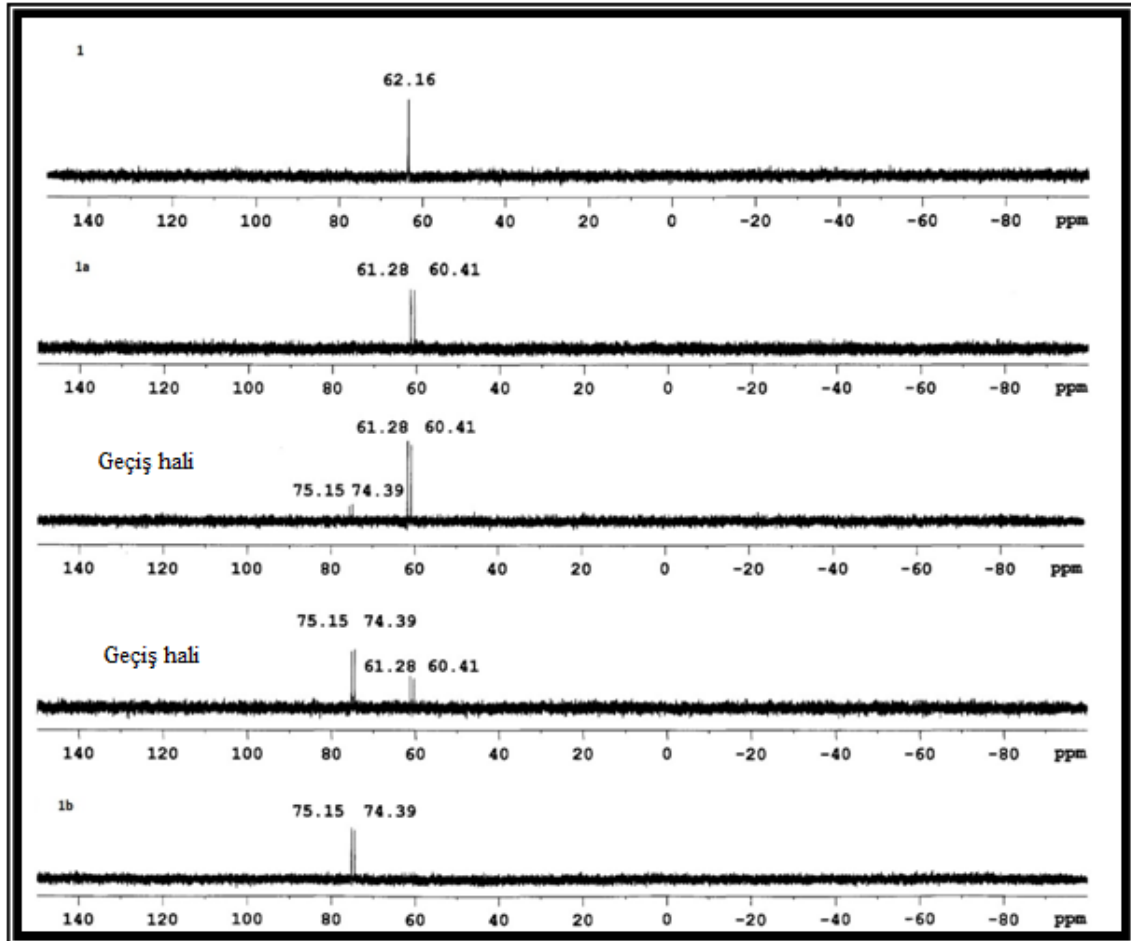


	Ahkonma Zamanı	Bolluk Yüzdesi %
Asetofenon	10.8	8.75
1-Feniletanol	14.8	91.25

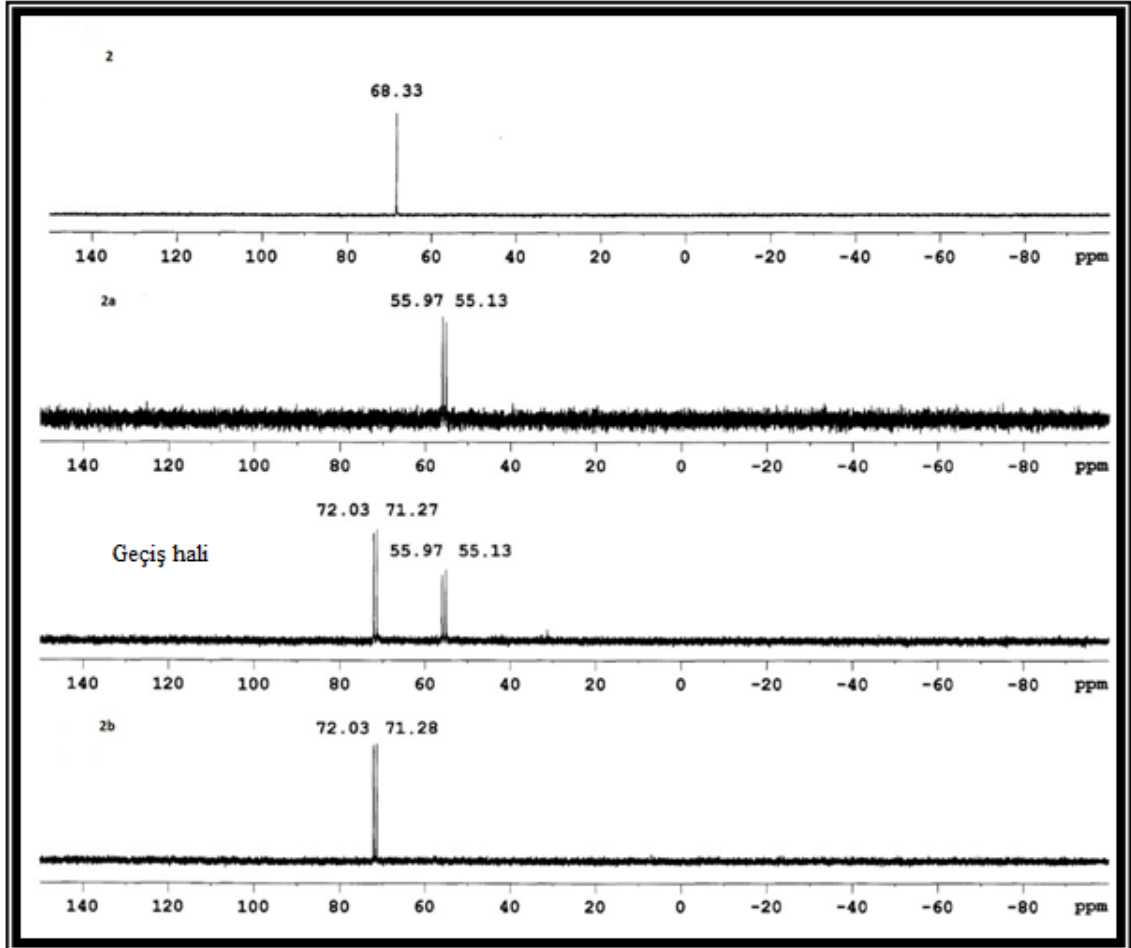
Reaksiyon verimi= % 91.25

Ek 2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR SPEKTRUMLARI

Spektrum 1.1. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (1) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (1a) ve $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-2-CH}(\text{CH}_3)_2]\text{BF}_4$ (1b) komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları

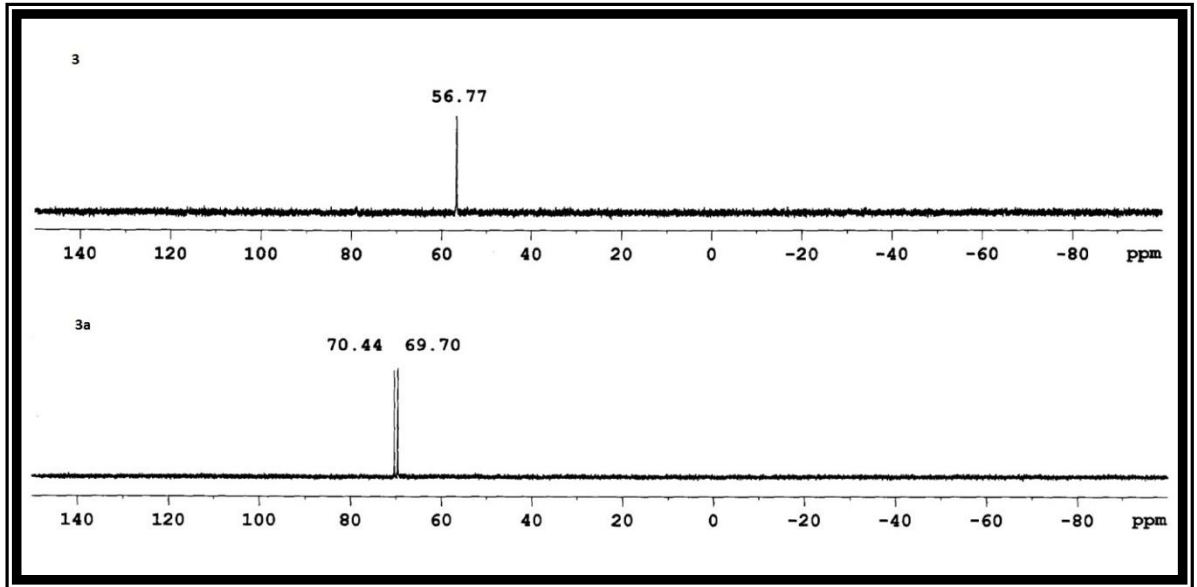


Spektrum 1.2. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (2) ligandı ve [Rh(cod)(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)]BF₄ (2a) ve [Rh((PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂)₂]]BF₄ (2b) komplekslerinin ³¹P-{¹H} NMR spektrumları

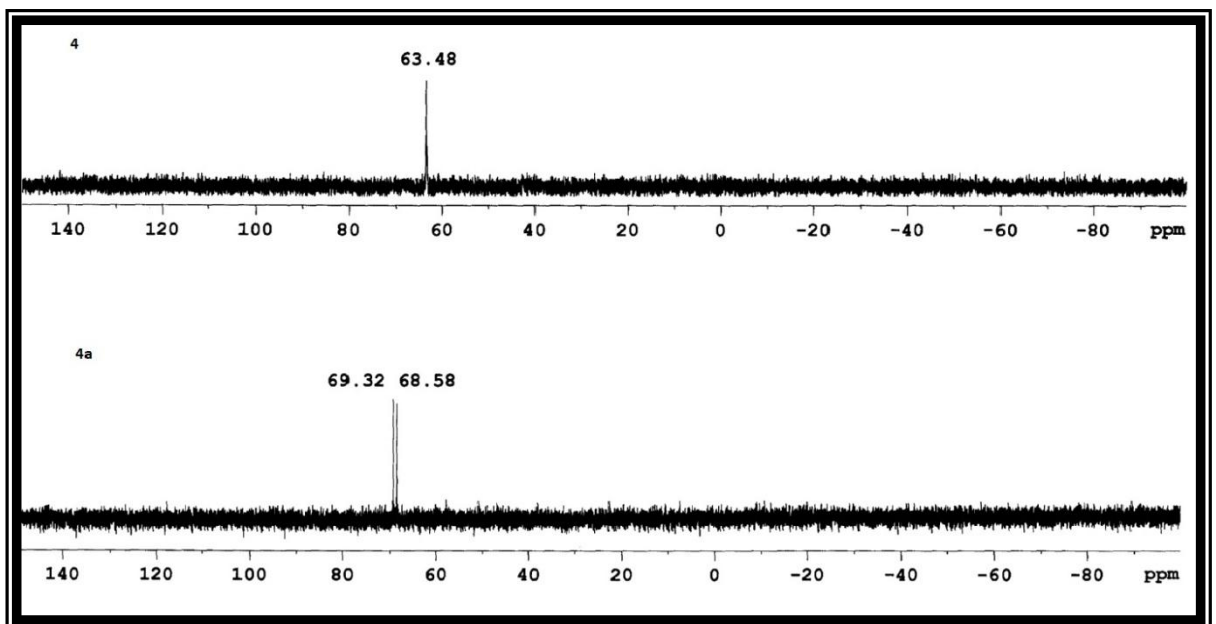


Ek 2. devam

Spektrum 1.3. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (3) ligandı ve $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2]\text{BF}_4$ (3a) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları

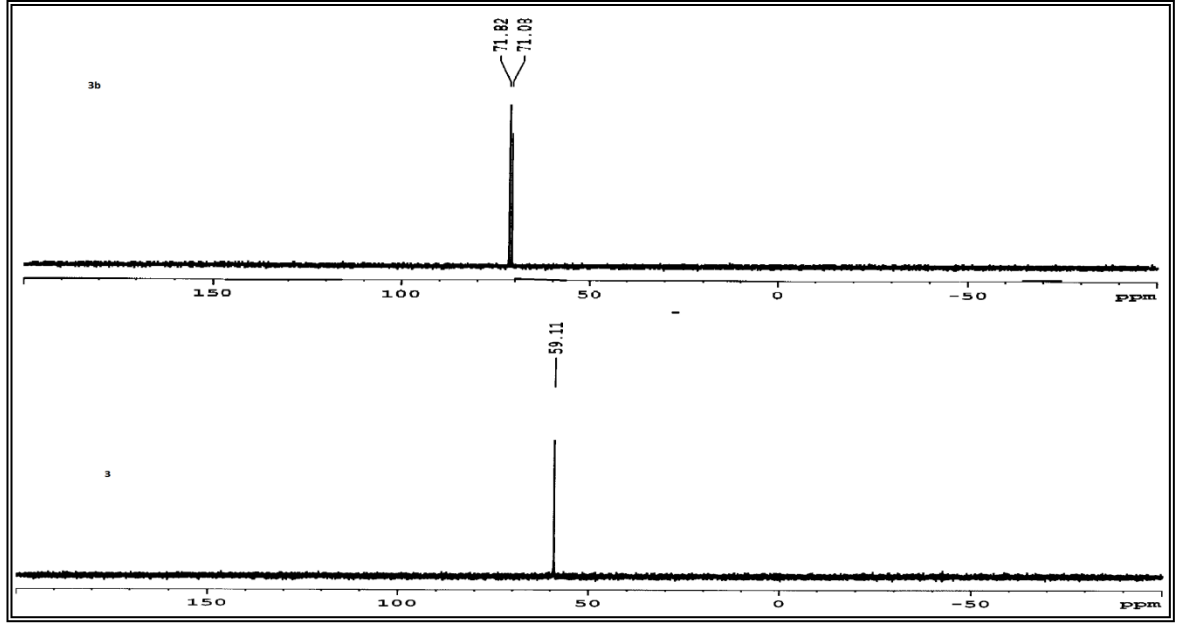


Spektrum 1.4. N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin (4) ligandı ve $[\text{Rh}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})_2]\text{BF}_4$ (4a) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları

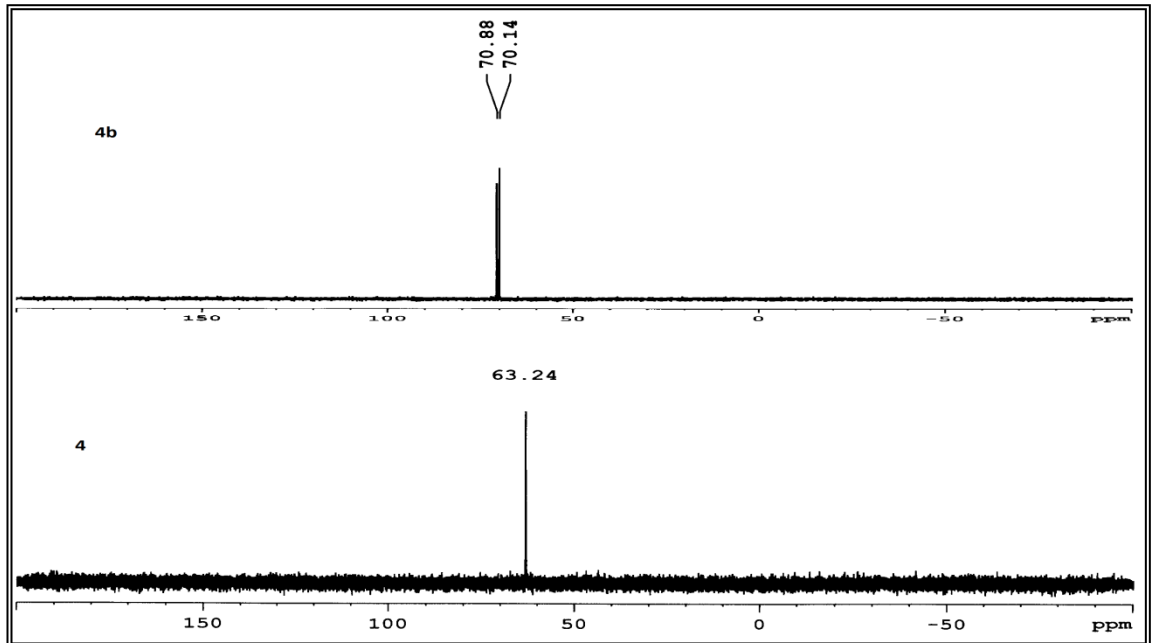


Ek 2. devam

Spektrum 1.5. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (3) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (3b) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları

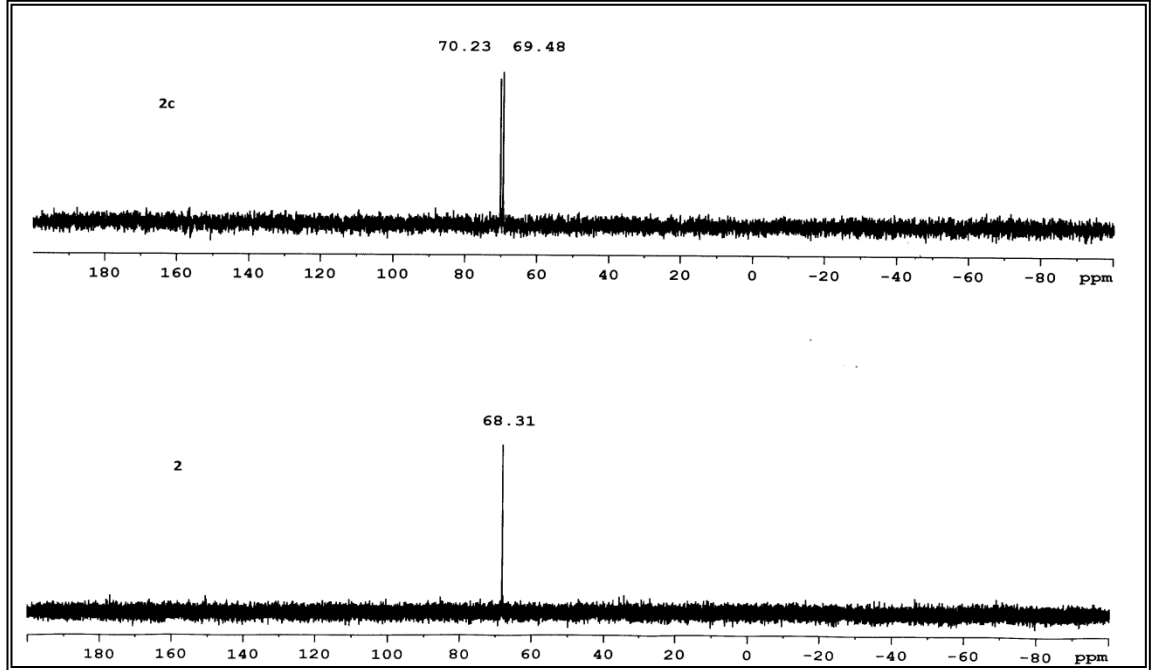


Spektrum 1.6. N,N-bis(difenilfosfino)-2-furfurilamin (4) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{O})(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (4b) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları

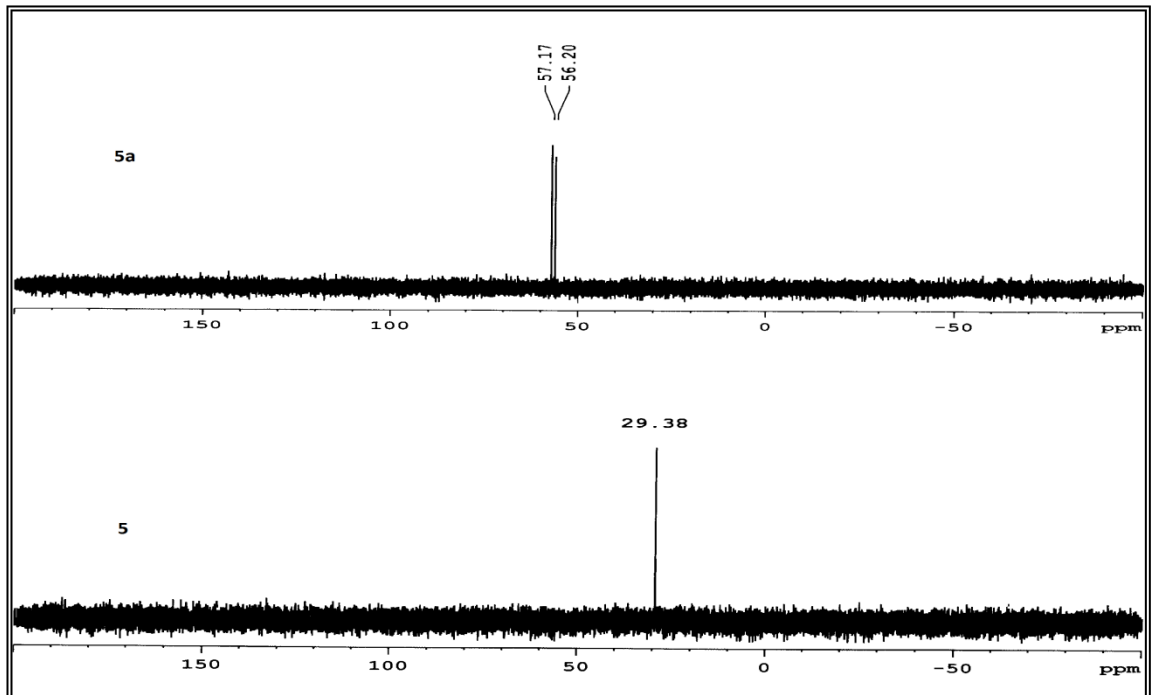


Ek 2. devam

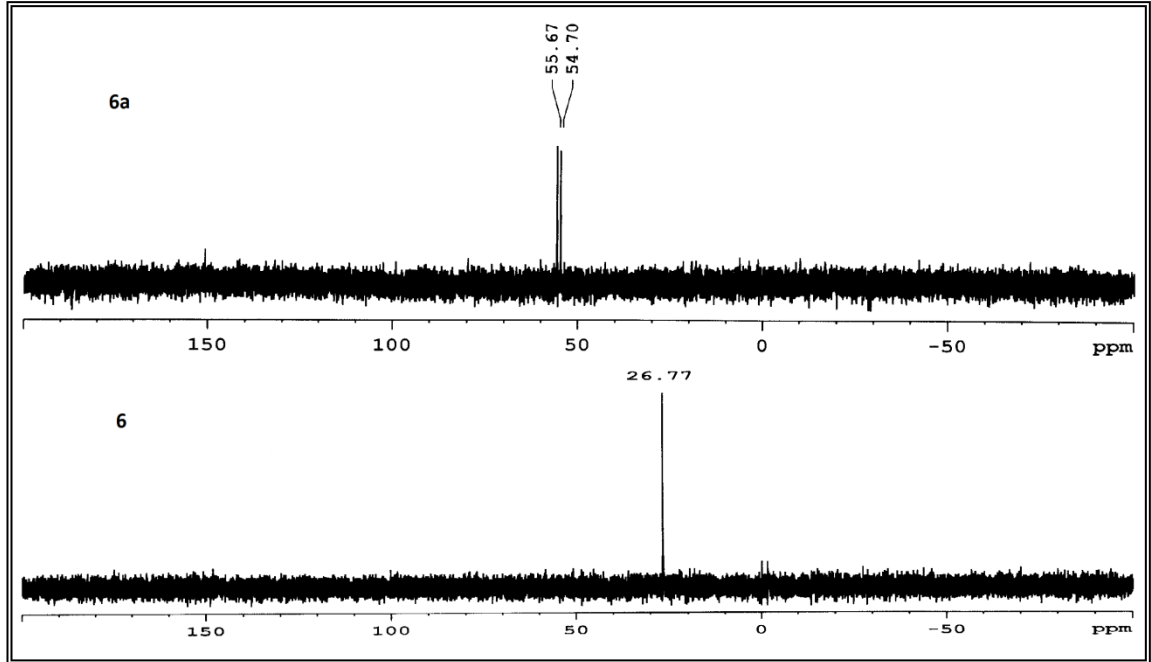
Spektrum 1.7. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (2) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2(\text{Cp}^*)\text{Cl}]\text{Cl}$ (2c) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları



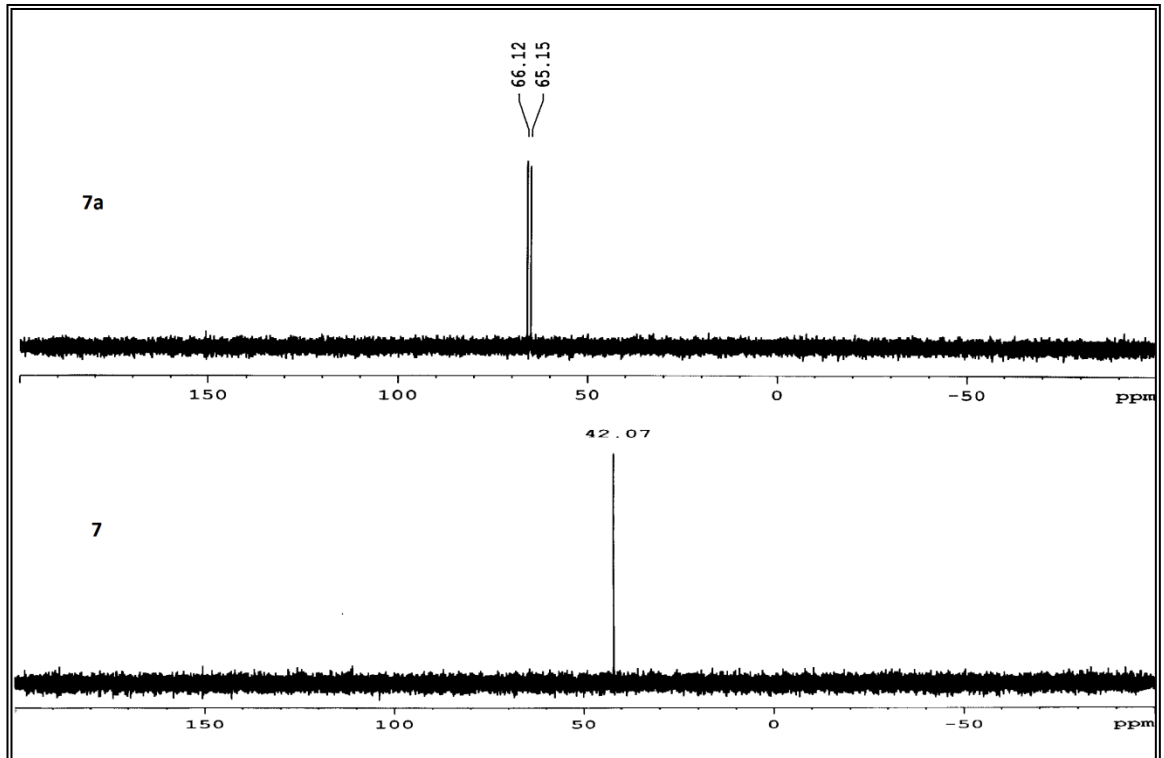
Spektrum 1.8. N(-difenilfosfino)-2-izopropilanilin (5) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2(\text{cod})\text{Cl}]\text{Cl}$ (5a) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları



Spektrum 1.9. N-(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (**6**) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-4-CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (**6a**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları



Spektrum 1.10. N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin (**7**) ligandı ve $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2)(\text{cod})\text{Cl}]$ (**7a**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih OK
Doğum Yeri : Diyarbakır
Doğum Tarihi : 16/09/1975
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Diyarbakır Lisesi\ Diyarbakır 1989-1992.

Lisans : Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği 1993-1997.

Yüksek Lisans : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 1997-2000.

Doktora : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2009-2013.