

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

**FERROSEN TEMELLİ KİRAL FOSFİNİT
BİLEŞİKLERİ ve GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ;
TANIMLANMASI ve KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bünyamin AK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
TEMMUZ-2010**

T.C.
DICLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERROSEN TEMELLİ KİRAL FOSFİNİT
BİLEŞİKLERİ ve GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ;
TANIMLANMASI ve KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Bünyamin AK

DANIŞMAN: Doç. Dr. Akın BAYSAL

KİMYA ANABİLİM DALI

**DİYARBAKIR
TEMMUZ-2010**

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Bünyamin AK tarafından yapılan "Ferrosen Temelli Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerin Sentezi; Tanımlanması ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Doç. Dr. Nermin BİRİCİK

Üye : Doç. Dr. Akın BAYSAL (Danışman)

Üye : Doç. Dr. Fikret UYAR

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

...../...../.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

ÖZ

Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan gereksinimi karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir. Asimetrik katalizde substrata kiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör yüksek saflıkta istenilen bir enantiyomeri iyi bir verimle, hızlı bir şekilde üretir.

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır. Ferrosenil grup polimerden biyoorganometalik kimyaya kadar farklı alanlarda geniş bir şekilde incelenmiştir. Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları özellikle dikkat çekicidir.

Ferrosen temelli aminofosfin ligandlar ketonların rutenyum(II) katalizli asimetrik transfer reaksiyonlarında etkili olduğu gözlenmiştir. Enantiyoseçicilik asıl olarak C-merkezli kiral ligandlar tarafından belirlenir, ancak düzlemsel kiralite de önemlidir. Ferrosenil iminofosfin ligandlar da metil aril ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonunda etkilidir. Ferrosenil temelli bazı aminoalkol ve aminofosfin ligantların Ru(II) kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlarsa da, ferrosenil temelli fosfinitlerin bu tip reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi henüz literatürlerde yer almamıştır.

Bu çalışmada, değişik -R gruplarına sahip kiral bileşiklerden yola çıkılarak ferrosenil temelli alkoller hazırlandı. Bu alkollerin Ph_2PCl ile reaksiyonlarından yeni fosfinit türevli ligandlar sentezlenip karakterizasyonları yapıldı. Ayrıca bu

ligandların Ru(II) kompleksleri hazırlanıp, asetofenon'un asimetrik transfer hidrojensasyonunda katalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Fosfinit, Geçiş Metal Kompleksleri, P-Ligand, Katalitik aktivite

Abstract

Asymmetric catalysis has become a growing field of study as the demand for more enantiomerically pure compounds arises. Asymmetric catalysis requires that a chiral catalyst be used in order to transfer its chirality to the substrate. An effective asymmetric catalyst will quickly produce a chiral product in good yield with high enantiomeric purity of the desired enantiomer.

Compounds containing chiral metallocene ligands, in particular chiral ferrocenyl ligands, are one of the class of asymmetric catalysts that has received significant attention in recent years due to the versatility of these catalysts in a variety of applications. The ferrocenyl group has been widely explored in different areas, from polymers to bioorganometallic chemistry. Among several applications, the use of ferrocene-based chiral ligands in asymmetric synthesis is the most prominent.

Ferrocene-based aminophosphine ligands have been shown to be effective in the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones. The enantioselectivity mainly determined by the C-centred chirality of the ligands but the planar chirality is also important. Ferrocenyl iminodiphosphine ligands are also effective for the asymmetric transfer hydrogenation of methyl aryl ketones. Although some ferrocenyl aminoalcohols, aminophosphines and phosphines have been employed successfully as ligands in Ruthenium(II)-promoted transfer hydrogenation of ketones, a screening of catalytic activity of ferrocenyl phosphinites in this reaction is not yet reported.

In this study, ferrocene-based chiral alcohols were prepared from the condensation of ferrocenealdehyde with various amino alcohols. The novel

phosphinite compounds were synthesized by the reaction of these ferrocene-based chiral alcohols with Ph_2PCl . Ru(II) complexes of the obtained phosphinite ligands were synthesized and fully characterized. Finally use of the Ru(II) complexes as catalysts in asymmetric transfer hydrogenation reactions of acetophenone were investigated.

Keywords: Ferrocene, Phosphinite, Transition Metal Complexes, P-Ligands, Catalytic activity

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca olumlu yönlendirmelerinden, bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından ötürü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e şükran ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışma süresince destek, bilgi ve birikimini esirgemeyen, kendisine hiçbir zaman vefa borcumu ödeyemeyeceğim Sayın Danışman Hocam Doç. Dr. Akın BAYSAL'a saygılarımı sunarım.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Dr. Feyyaz DURAP'a, Dr. Murat AYDEMİR'e, Arş.Gör. Nermin MERİÇ'e, NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Dr. Cezmi KAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca bana her anlamda destek olan arkadaşlarım Duygu ELMA, Mihdiye PİRİNÇÇİOĞLU'na ayrıca emeği geçen herkese teşekkür ederim. DÜBAP-09-FF-64 nolu projeye vermiş oldukları maddi destek nedeniyle DÜBAP'a, Kimya Bölümüne teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan annem ve babama, üniversite eğitimim boyunca desteğini gördüğüm ablam Saliha ve eşi - Osman YAVUZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	i
ABSTRACTiii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ	1
KAYNAKLAR	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. FERROSENLER	4
2.2 FOSFİNİTLER	8
2.3. HİDROJENASYON	10
2.3.1 Moleküler Hidrojenasyon	10
2.3.2 Transfer Hidrojenasyon	10
2.3.2.1 Asimetrik transfer hidrojenasyonunda (ATH) hidrojen kaynakları	10
2.3.2.2 Asimetrik transfer hidrojenasyon mekanizması	12
2.4 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	14
KAYNAKLAR	25
3. MATERYAL VE METOT	27
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	27
3.2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR	28

3.3. KİRAL AMİNO ALKOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ	28
3.3.1 Genel yöntem	28
3.3.2.L-Valinol[(2S)-2-amino-3-metilbütan-1-ol].....	29
3.3.3 D-Valinol[(2R)-2-amino-3-metilbütan-1-ol].....	30
3.3.4 L-Fenilglisinol [(2S)-2-amino-2-feniletan-1-ol].....	30
3.3.5.D- Fenilglisinol [(2R)-2-amino-2-feniletan-1-ol].....	31
3.3.6. L-Fenilalaninol [(2S)-2-amino-3-fenilpropan-1-ol].....	31
3.3.7.D- Fenilalaninol [(2R)-2-amino-3-fenilpropan-1-ol].....	32
3.3.8.L-Leusinol [(2S)-2-amino-4-metilpentan-1-ol].....	32
3.3.9.L-İsoleusinol [(2S,3S)-2-amino-3-metilpentan-1-ol].....	33
3.4. FERROSEN TEMELLİ KİRAL AMİNOALKOLLERİN SENTEZİ	34
3.4.1. Genel yöntem.....	34
3.4.2. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-bütanol]	35
3.4.3. [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-bütanol]	35
3.4.4. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol].....	36
3.4.5. [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol].....	37
3.4.6. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol].....	37
3.4.7. [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol].....	38
3.4.8. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-4-metil-1-pentanol].....	39
3.4.9. [(2S,3S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-pentanol]	39
3.5.FERROSEN TEMELLİ KİRAL FOSFİNİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	40
3.5.1. Genel yöntem	40
3.6. Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ	42
3.6.1. Genel yöntem.....	42

3.6.2.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–bütül difenilfosfinit]	43
3.6.3[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2R)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–bütül difenilfosfinit]	44
3.6.4.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)–2-feniletül difenilfosfinit]	45
3.6.5.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)–2-feniletül difenilfosfinit]	46
3.6.6.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)–3-fenilpropil difenilfosfinit]	47
3.6.7.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)–3-fenilpropil difenilfosfinit]	48
3.6.8.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–pentil difenilfosfinit]	49
3.6.9.[RuCl ₂ (<i>p</i> -simen)(2S-3S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–hekzil difenilfosfinit]	50
3.7. Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN ASETOFENON’UN ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON (ATH) TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI	51
3.7.1. Genel yöntem	51
KAYNAKLAR	56
4.BULGULAR ve TARTIŞMA	57
5.SONUÇ ve ÖNERİLER	60

EKLER.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	69

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Sentezlenen **16** kompleksinin katalitik uygulama sonuçları.

Tablo 3.1.[RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)–2-feniletıl difenilfosfinit]

Katalizör 1 varlığında Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu.

Tablo 3.2.[RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)–2-feniletıl

difenilfosfinit]Katalizör(1) varlığında substitüe asetofenon'un transfer hidrojenasyonu.

Tablo 3.3.[RuCl₂(*p*-simen)(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–bütil

difenilfosfinit] Katalizör(2) varlığında Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu.

Tablo 3.4.[RuCl₂(*p*-simen)(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)–bütil

difenilfosfinit] Katalizör (2) varlığında substitüe asetofenon'un transfer hidrojenasyonu.

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1.** 2 propanol'ün hidrojen kaynağı olarak kullanımı.
- Şekil 2. 2.** Formik asidin hidrojen kaynağı olarak kullanımı.
- Şekil 2. 3.** Asimetrik transfer hidrojenasyon mekanizması.
- Şekil 2. 4.** Enantiyoseçici alillik alkilasyon tepkimesi.
- Şekil 2. 5.** α -(N-asetamido)akrilat'ın indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 6.** Metil(Z)- α -asetamidodinemat'ın indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2.7.** İtakonik asit'in indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 8.** Asetofenon'un indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 9.** (E)-2-(4-metoksifenil)-2-büten'nin indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 10.** Enamidlerin indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 11.** α -dehidroamino asit esterlerin indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 12.** 1-asetonafton'nun indirgenme tepkimesi.
- Şekil 2. 13.** Asetofenon ve propiyofenon'un indirgenme tepkimesi.
- Şekil 3. 1.** Aminoasitlerin aminoalkollere indirgenmesi.
- Şekil 3. 2.** Ferrosenil aminoalkollerin sentezi .
- Şekil 3. 3.** Ferrosen temelli kiral fosfinit ligandlarının sentezi.
- Şekil 3. 4.** Ferrosen temelli kiral Ru(II) komplekslerinin sentezi.
- Şekil 3. 5.** Asetofenon'un indirgenme tepkimesi.

KISALTMALAR

ATH	Asimetrik transfer hidrojenasyon
BSA	N,O-bis(trimetilsilil) asetamid
COD	1,5-siklooktadien
dak	Dakika
CDCl ₃	Dötero-kloroform
ee	Enantiyomerik fazlalık
Et ₃ N	Trietilamin
Et ₂ O	Dietileter
HCO ₂ H	Formik asit
IR	Infrared
J	Ayrışma sabiti
Me	Metil
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PHOX	Okzalo fosfin
Ph ₂ PCl	Monoklorodifenilfosfin
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
Ar	Aril
R	Alkil
s	Saat
THF	Tetrahidro furan
δ	Kimyasal Kayma
δ(P)	Fosforun Kimyasal Kayması
ν	Frekans (cm ⁻¹)

σ	Sigma
π	Pi
β	Beta
α	Alfa
η	Hapto
δ	Delta
TOF	Çevrim frekansı

1. GİRİŞ

Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan ihtiyacı karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir. Asimetrik katalizde substrata kiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör yüksek saflıkta istenen bir enantiyomeri iyi bir verimle ve hızlı bir şekilde meydana getirir¹.

Ketonların asimetrik indirgenmesi kimyasal ve farmakostik ara ürünlerin hazırlanmasında kullanılan önemli bir reaksiyondur. Reaksiyon ortamındaki kiral Ru, Ir ve Rh geçiş metal kompleksleri indirgenmeyi katalizler ve bunların hidrojen transfer reaksiyonlarında geniş bir aralıktaki substrat yelpazesi için etkili olduğu kanıtlanmıştır².

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır¹. Seçici sentez metodu kullanılarak çok sayıdaki kiral ferrosen türevleri hazırlanabilir ve bu katalizörler bilinen uygun fonksiyonel gruplar tarafından kolaylıkla modüle edilebilir. Bazı durumlarda merkezi ve düzlemsel kiralitenin ortaklaşa etkisiyle daha güçlü katalizörler hazırlanabilmektedir³. Kiral ferrosenil ligandlar, hidrojenasyon, hidrosilasyon, allilik alkilasyon, Grignard kapling reaksiyonları ve siklopropanasyon gibi reaksiyonlarda oldukça etkilidir⁴.

Ferrosenil grup polimerden biyoorganometallic kimyaya kadar farklı alanlarda geniş bir şekilde incelenmiştir. Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekicidir⁵.

Ferrosen temelli aminofosfin ligandların ketonların ruthenium(II) katalizli

asimetrik transfer reaksiyonlarında etkili olduğu gözlenmiştir. Enantiyoseçicilik başta C-merkezli kiral ligandlar tarafından belirlenir, ancak düzlemsel kiralite de önemlidir⁶. Ferrosenil iminofosfin ligandlar da metal aril ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonunda etkilidir. Yapıdaki NH gruplarının ketonların transfer hidrojenasyonunda enantiyoseçiciliğin ve aktivitenin artmasında önemli rol oynadığı belirtilmiştir^{7,8}.

Ferrosenil temelli bazı aminoalkol ve aminofosfin ligantların Ru(II) kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlarsa da, ferrosenil temelli fosfinitlerin bu tip reaksiyonlardaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi henüz literatürlerde yer almamıştır⁹.

Bu çalışmada, değişik -R gruplarına sahip kiral bileşiklerden çıkılarak ferrosenil temelli alkoller hazırlanacaktır. Bu alkollerin Ph₂PCl ile reaksiyonlarından yeni fosfinit türevli ligandlar sentezlenip tanımlanmaları yapılacaktır. Ayrıca bu ligadların Ru(II) kompleksleri hazırlanıp, asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

1. Ghent, B. L.; Martinak, S. L.; Sites, L. A.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L.; Nataro, C. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 2365-2374.
2. Sebesta, R.; Meciarova, M.; Molnar, E.; Csizmadiova, J.; Fodran, P.; Onomura, O.; Tma, S. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3131-3134.
3. Patti, A.; Nicalausi, G. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2000**, 11, 3687-3692.
4. Dai, H.; Hu, X.; Chen, H.; Bai, C.; Zheng, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 209, 19-22.
5. Ursini, C. V.; Mazzes, F.; Rodrigues, J. A. R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 3335-3340.
6. Chen, W.; Mbrafor, W.; Roberts, S. M.; Whittall, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1161-1164.
7. Alonso, D. A.; Brandt, P.; Nordin, S. J. M.; Anderson, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9580-9588.
8. Yamakawa, M.; Yamada, I.; Noyori, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2818-2821.
9. Patti, A.; Pedotti, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 597-602.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. FERROSENLER

Bir çok kimyasal bileşik gibi ferrosen de tesadüfen bulunmuştur. 1951 yılında Duquesne Üniversitesinde Pauson ve Kealy Fulvelen bileşiğini hazırlamak için siklopentadienil magnezyum bromür ile ferrik klorür reaksiyonunda fulvalen'i değil de onun yerine sağlam, parlak turuncu renkli bir toz elde etmişlerdir. Ancak ferrosenin penta hapto(η^5) sandviç yapısını açıklayamamışlardır. Ferrosenin kendine özgü sandviç yapısı hidrokarbonlarla d-bloğu metal bileşiklerin ortaya çıkmasına öncülük etmiştir. Bu çalışmalarla birlikte organometalik kimyadaki çalışmalar hızlanmış ve 1973'de Geoffrey Wilkinson bu çalışmalardan dolayı Nobel ödülü almıştır. Ferrosendeki demir atomu +2 yükseltgenme basamağındadır. Her siklopentadienil halkası da (-1) yüklüdür. Bu, her halkada 6π elektronu olduğunu gösterir ve yapıya aromatiklik kazandırır. Her halkadaki 6π elektronu kovalent bağlarla metalle paylaşır ve Fe^{+2} deki 6 d elektronuyla birleşerek 18 elektron kuralına uyan kararlı bir yapı olur. Ferrosendeki C-C bağ uzunluğu 1.40 \AA ve C-Fe uzunluğu 2.04 \AA dur¹

Ferrosen havaya duyarlı bir katıdır. Vakum altında sıcaklığı yükseltildiğinde kolaylıkla süblimleşir. Suda çözünmez ancak organik çözücülerde çözünür. Ferrosenler;



tepkimesiyle elde edilir.

Bir çok aromatik bileşik gibi ferrosenlerin de süstitüe türevleri hazırlanabilir. En yaygın olanı fosforik asit katalizörlüğünde ferrosenin asetik

anhidrit veya asetil klorür gibi Fridel Craft reaksiyonudur. Ferrosenlerin fosfor türevleri aliminyum klorür varlığında Me_2BPCl_2 ve ferrosen tepkimesiyle ferrosenil diklorofosfin elde edilir².

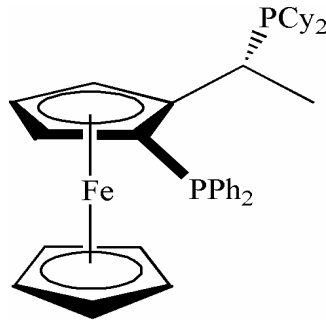
Ferrosenler lityum reaksiyonlarını da vermektedir. Ferrosenlerin yükseltgenmesi ferrosenyum katyonlarını vermekte ve ferrosenyum tuzlarını da yükseltgeyici maddeler olarak kullanılabilir. Çünkü ferrosen ürünleri oldukça inert ve kolaylıkla iyonlarına ayrılabilir.

Ferrosenlerin bir yada her iki halkasına süstitüentler bağlanabilir. En yaygın örnekleri mono ve di süstitüe olanlardır. Disüstitüe olanlar 1-1 yada 1-2 izomeri olarak ortaya çıkabilir. 1-2 heterodisüstitüentler kiral özellik taşıır.

Ferrosen ve türevlerinin birçok uygulama alanları vardır. Petrol yakıtlarında çarpmayı önleyici maddeler olarak kullanılırlar. Bazı ferrosenyum tuzları antikanser aktivite gösterirler. Kolaylıkla süblimleşebildiği için çeşitli fulleren ve karbon nanotüplerin saklanması için kullanılabilir. Birçok organik reaksiyonlarda modifiye ferrosenler kullanılır. Vinil ferrosenler hazırlanabilir ve bunlar polimerlere dönüştürülebilir. Ayrıca ferrosenler kurşun geçirmez camlarda ve yeleklerde de kullanılır. Kiral ferrosen fosfinler geçiş metal katalizli reaksiyonlarda ligand olarak çalışılmıştır. Bunlardan bazılarının zirai kimyasallar ve ilaçların sentezi gibi endüstriyel uygulamaları vardır.

Ferrosenil türevleri en çok dikkat çeken kiral ligandlar sınıfından biri olarak gösterilir. Bu bileşiklerin yapısı moleküldeki farklı elementlerin sahip olduğu kiralite özelliğine olanak sağlar. İlk olarak homokiral bidentat(P/N) ligandı Hayashi ve Kumada tarafından sentezlenmiştir³. Bu ligandın geçiş metal katalizli asimetric reaksiyonlarda bir çok uygulamaları mevcuttur. Ferrosenil fosfinler Rh katalizli

asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında uygulanmıştır. Ferrosenil difosfin ve aminofosfinler α , β doymamış karbonil bileşiklere Cu katalizli organometalik ayırma reaksiyonlarının konjuge katılması için uygun ligandlar olarak bulunmuştur. Toqni tarafından ortaya atılan Josipos tipi difosfinler farklı ligand yapılarının seçimini içermekte ve verimliliği kadar çok yönlülüğünden dolayı ferrosen ligandlarının en önemlileri konumundadır. Josiphos⁴(1) tipi ligandlar Metolachleri, dihydrojasmonate ve biotin⁵ gibi endüstriyel ürünlerin elde edilmesinde kullanılmıştır. Weisensteiner; modifiye bileşikler için farklı bir yaklaşım önermiştir. Weisensteiner'e göre üç üyeli homo ve heterosiklik köprülü yapılar ligand yapısının konformasyonel rijitliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu ligandlar iminler, ketonlar ve olefinlerin Rh ve Ir katalizli hidrojenasyonunda iyi bir enantioseçicilik göstermişlerdir. Ancak heterosiklik köprülü bileşik türevleri josipos ligandı gibi iyi sonuçlar göstermemiştir⁶.



1

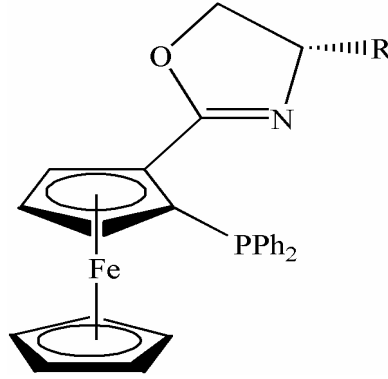
Geçiş metal kompleksleriyle yapılan homojen asimetrik kataliz geniş bir araştırma konusudur ve etkili ligandların geliştirilmesi ve dizayn edilmesi büyük ilgi çekmektedir. Ferrosenil ligandlar kendine özgü kimyasal özelliklerinden dolayı dikkat çekmiştir. Siklopentadienil halkası üzerinde diastereoseçici metalleme ve benzillik pozisyonu üzerinde nükleofilik yer değiştirme özelliği süstitüe ve türevlerinin geniş bir aralıkta hazırlanmasına olanak sağlar. Hem düzlemsel hem de

merkez kiralite içeren simetrik birçok ferrosenil ligandların kataliz süresince çok etkili olduğu kanıtlanmıştır. Son yıllarda C_2 simetrisine sahip ferrosenler sentezlenmiş ve bazı ferrosenil difosfinler hidrosilasyon, hidrojenasyon, rodyum ve paladyum katalizli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. 1-1-ferrosenil diketonların stereoseçici indirgenmesi sadece merkezi kiralliğe sahip C_2 simetrik ferrosenlerin elde edilmesini sağlar ve ilgili 1-1-ferrosen diaminler Ru katalizli transfer hidrojenasyon tepkimelerinde ligand olarak başarıyla kullanılmıştır⁷.

Polar ferrosen türevleri özellikle uygun başlangıç maddeleri ve kristal materyaller olarak görülür. Çünkü ferrosen yapısı özgün fizikokimyasal özelliklere sahip olmanın yanında, kimyasal kararlılığının da yüksek olması gibi bir özelliğe sahiptir. Ancak supramoleküler yapıların elde edilmesinde kullanılan ferrosen bileşiklerinin sayısı oldukça azdır ve sadece birkaç ligand sınıfıyla sınırlıdır. Bu ligandlara ferrosen temelli karboksilik asitler, alkoller ve heterosiklik yapılar örnek olarak verilebilir⁸.

Geniş bir süstitisyon ve fonksiyonellik aralığına sahip çok sayıda kiral ferrosen türevleri asimetrik kataliz, malzeme bilimi, biyoorganometalik ve biyokimya alanlarında giderek artan bir uygulama alanı bulmaktadır. Ferrosen içeren birçok aminoasit değişik metotlar kullanılarak sentezlenmiş ve bunlardan bazıları peptitlere katılmıştır. Kiral ferrosenlerden türetilen kiral yardımcı maddeler ve ligandların birçok reaksiyonda stereokimyasal kontrol edici olarak kullanılmasının yararlı olduğu gösterilmiştir. Son yıllarda triazol içeren ligandlar sentezlenmiştir. Bu ligandlardaki triazollerin metal koordinasyon özelliği ile değişik organik dönüşümlerde güçlü kiral başlatıcılar olduğu gösterilmiş ve Pd katalizli dönüşümlerde başarıyla kullanılmıştır⁹.

Ferrosen temelli kiral fosfinler ve aminofosfinler hidrojenasyon, hidrosilasyon, çapraz eşleşme tepkimeleri ve aldol kondenzasyonunda olduğu gibi birçok enantiyoseçici reaksiyonlarda da aktif katalizör olarak tanımlanmış olan geçiş metal kompleksleri oluştururlar¹⁰.



2

Düzlemsel kiral ferrosenil okzalofosfinler {Fe-PHOX}(2) çok yönlü ligandlardır. Bu ligandlar ketonların hidrojenasyonunda, transfer hidrojenasyonunda, ketonların α alkilasyonunda, rasemik alkollerin oksidatif kinetik çözümlerinde alillik süstitüentlerde, Heck ve 1-3 dipolar siklo katılmaları gibi asimetrik sentezlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. {Fe-PHOX} ligandlar sadece okzalin halkasındaki stereojenik merkez değil aynı zamanda ferrosen varlığında düzlemsel kiraliteden dolayı önemlidirler¹¹.

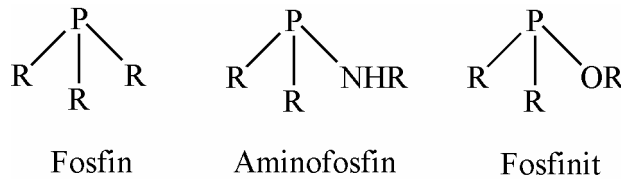
2.2 FOSFİNİTLER

Fosfor atomu içeren ligandların sentezi, inorganik ve organik kimyada büyük ilgi görmektedir. Bu tür liganlarla ilgili çalışmalar, özellikle çok sayıda katalitik reaksiyonu içeren endüstriyel işlemlerdeki kullanımlarını içeren organometalik kimyadaki uygulamalarından dolayı son otuz yıl boyunca artma eğilimi göstermiştir. Bu çalışmalar son yıllarda zirveye ulaşmış ve 2001 yılında Nobel kimya ödülünü

fosfin ligandlarının kiral katalizli hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarındaki uygulamalarından- kullanımlarından dolayı William S. Knowles ve Ryoji Noyori' ye kazandırmıştır¹².

Hemilabil ligandlar içeren geçiş metal komplekslerinin kimyası son yıllarda bir çok araştırmaya konu olmuştur. Hemilabil ligandlar hem başka ligandlarla yer değiştirebilen zayıf bir donör grubu hem de ligandı metale bağlayan güçlü bir donör grubu içerir. Aynı metal merkeze koordine olan sert ve yumuşak atomlara sahip ligandlar , oluşan ara ürünlerin kararlılığından dolayı katalitik amaçlar için uygundur. Son dönemlerde hemilabil ligandlar kullanılarak hazırlanan komplekslerin katalitik aktivitelerini geliştirmek için yoğun çabalar harcanmaktadır. Yumuşak donör atomları arasında gösterilen fosfor homojen katalizde en yaygın olanıdır.

Fosfor atomu çeşitli sert labil donör gruplarıyla birlikte (O ve N gibi) birçok ligandlar vardır. Hemilabil P-O donör ligandları yaygınca çalışılmış olmakla birlikte P-N ligandlarına olan ilgi gittikçe artmıştır. Fosfinit ve fosfin ligandlar geçiş metal katalizli asimetrik dönüşümlerde yaygın olarak kullanılmaktadır¹³.



Fosfor atomuna üç R grubunun bağlanması fosfin, iki R grubu bir NHR grubunun bağlanması aminofosfin, iki R grubu bir OR grubunun bağlanması ise fosfinit olarak bilinir(R: Aril veya Alkil).

Fosfin ve fosfinitler karşılaştırıldığında fosfinitler farklı kimyasal elektronik

ve yapısal özelliklere sahiptir. Bu yüzden fosfinitlerin asimetrik katalizde kullanılmak üzere yeni ligantların dizayn edilmesi için birçok avantajları vardır.

Fosfinitlerin metal fosfor bağı fosfinlerle karşılaştırıldığında, elektron çekici P-OR grubunun bulunmasından dolayı daha güçlüdür. Oksijen atomunun elektronegatif olmasından dolayı fosfor atomu üzerindeki elektronları kendine doğru çeker. Böylece fosfor atomunun π alıcı özelliği artar ve metaldeki elektronları kendine doğru çeker. Metal ile fosfor arasındaki bağı daha kuvvetli olur. Fosfinit ligandların bir diğer avantajı fosfinlere göre hazırlanmalarının daha kolay olmasıdır.

2.3. HİDROJENASYON

2.3.1 Moleküler Hidrojenasyon

Bir kimyasal reaksiyon sınıfıdır ve uygulandığı maddeye Hidrojen (H_2) eklenmesiyle sonuçlanır. Hidrojenasyon, özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller için önemli bir reaksiyondur. Genellikle basınç altında katalizörler yardımı ile direkt hidrojen eklemesi ile gerçekleştirilir.

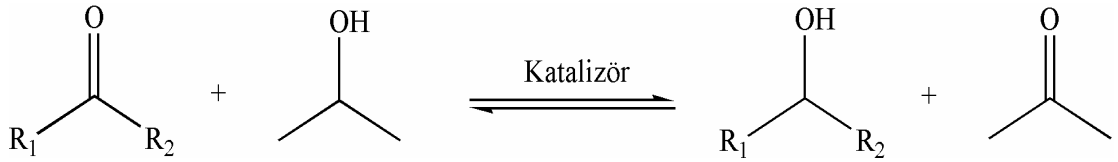
2.3.2 Transfer Hidrojenasyon

Son zamanlarda asimetrik transfer hidrojenasyon, prokiral ketonlardan optikçe aktif sekonder alkollerin sentezlenmesi için kullanılan etkileyici yöntemlerden biridir. Transfer hidrojenasyon; yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi, reaksiyon koşullarının ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı oldukça önemlidir.¹⁴

2.3.2.1 Asimetrik transfer hidrojenasyonunda (ATH) hidrojen kaynakları

Ketonların indirgenmesi için önceleri moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Bu

yöntemde patlama riskinden dolayı yüksek basınç kapları kullanmak gerekmektedir. Bu yüzden moleküler hidrojenlemeye alternatif olarak ATH reaksiyonlarda hidrojen kaynağı olarak formik asit-trietilamin ($\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$) karışımı veya 2- propanol kullanılmaktadır.



Şekil 2 1: 2- propanol'ün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Reaksiyonda görüldüğü gibi 2-propanol asetona yükseltgenir. 2-propanolün ucuz, kolay elde edilmesi, çevreye zarar vermemesi, çözücülerin pH'sını değiştirmemesi gibi bir çok avantajı vardır. 2-propanol çözeltisindeki bir çok metal katalizörün ömrü reflaks sıcaklığında bile yeterince uzun olduğundan reaksiyonların bir çoğu yüksek dönüşümlerle gerçekleşir.

Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanıldığında başlangıç kompleksinin katalitik aktivasyonu için genellikle bir baz gereklidir. Bunun için değişik konsantrasyonlarda sodyum karbonat, sodyum hidroksit, sodyum alkoksitleri yada potasyum karbonat, potasyum hidroksit, potasyum alkoksitleri kullanılır. 2-propanol çevre dostu, kolay elde edilmesi gibi avantajları olmasına rağmen reaksiyonun tersinirliği asimetrik hidrojen transferinde büyük bir dezavantajdır. Aseton oluşur oluşmaz ya sürekli destillenmesi yada seyreltik çözeltide çalışılarak bu sınırlamanın üstesinden gelinebilir.¹⁵

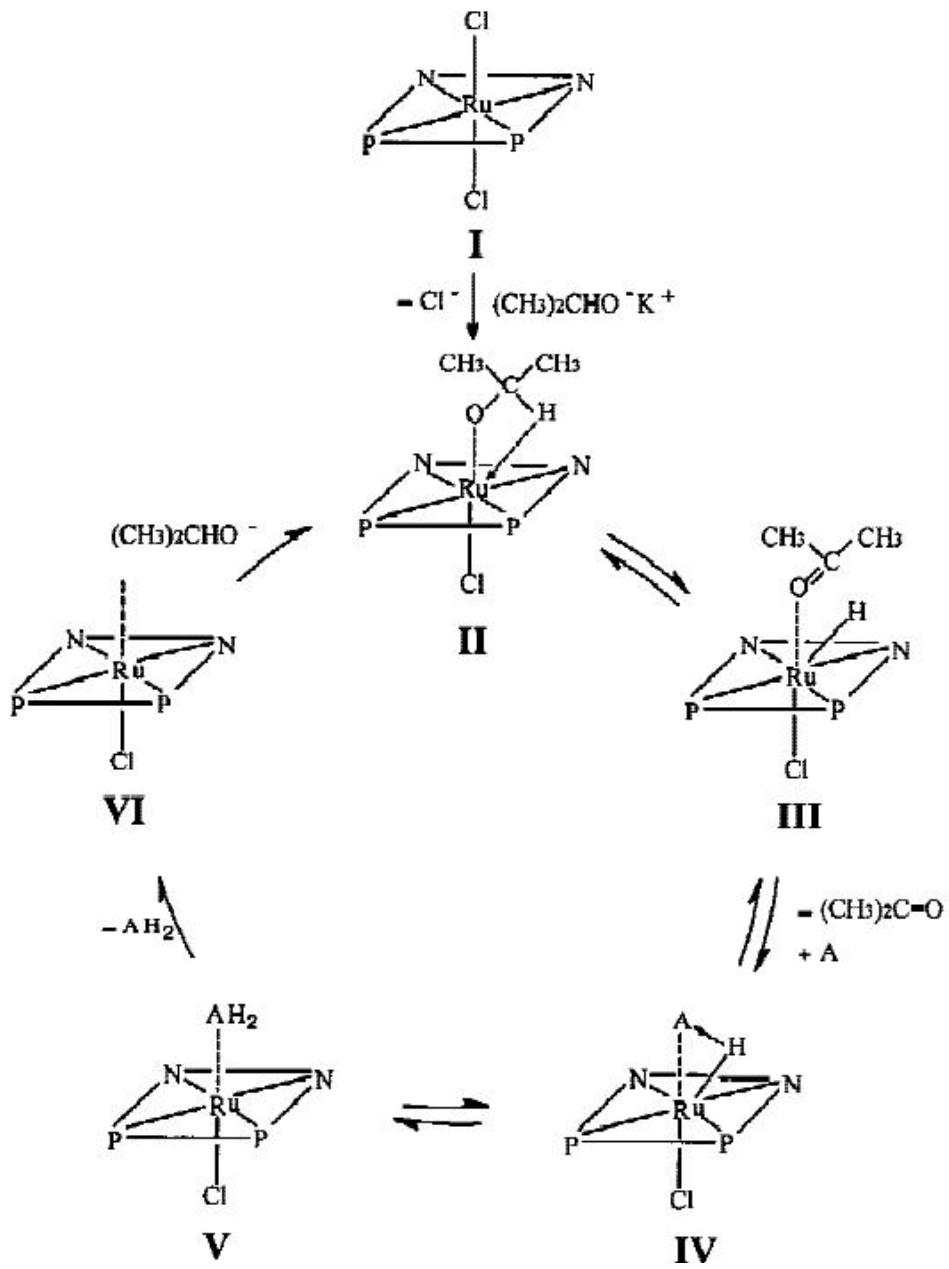


Şekil 2 2: Formik asidin hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Bir diğer hidrojen kaynağı olan formik asit-trietilamin karışımı 2-propanole göre daha uygundur. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu CO₂ gazının açığa çıkmasından dolayı tersinmezdir. Azeotropik 5:2 Formikasit - Trietilamin karışımı indirgen madde olarak kullanılır. Bu da oda sıcaklığında tek faz verir. 20°C - 60°C deki bir çok çözücü ile karışabilir. Yüksek substrat konsantrasyonuna izin verir. Geri tepkimesiz ve rasemik olmayan yüksek dönüşümlere neden olur. Ancak formikasit-trietilamin karışımının da dezavantajları vardır. Bazı kompleksler bu karışım içinde hızlı bir şekilde bozunmaya uğrayabilir. Ayrıca bazı durumlarda komplekslerin katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmelerine yol açar.

2.3.2.2 Asimetrik transfer hidrojenasyon mekanizması

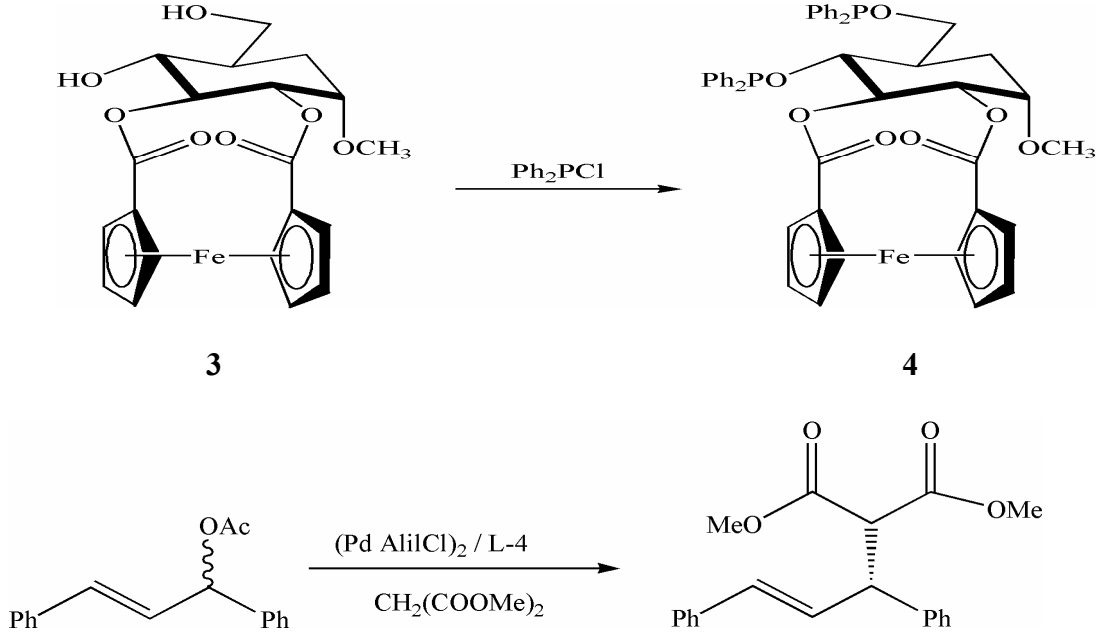
Asimetrik transfer hidrojenasyonu için önerilen mekanizma aşağıdaki basamaklardan oluşur. İlk olarak izopropoksit Ru atomunun merkezine atak yaparak klor ayrılır. İzopropoksit-Ru ara ürünü oluşur(II). Daha sonra izopropoksit'in aktif H atomunun Ru atomunun merkezine transferi gerçekleşir ve katalitik olarak aktif Ru hidrür oluşur(III). Bir sonraki basamakta ortamdaki substrat Ru atomuna koordine olur. Ru bağlı H atomu substrata bağlanarak (IV ve V) ara ürünler oluşur. Oluşan ara ürünlerden 1-fenil 1-etanol ayrılır. Son adımda izopropoksit tekrar (VI) kompleksine bağlanarak döngü devam eder¹⁶.



Şekil 2 3: Asimetrik transfer hidrojenasyon mekanizması

2.4 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nazarov ve ark. 4,6-bis-O-(difenilfosfino)-2,3-(ferrosen-1,1'-dikarbonil)-O-metil- α -D-glikopiranozid ligandını sentezlemişlerdir.

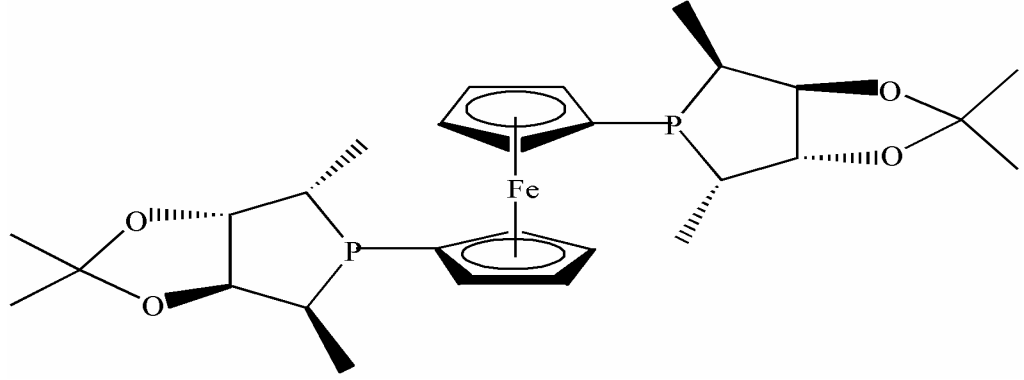


Şekil 2 4: Enantiyoseçici alillik alkilasyon tepkimesi

Sentezlenen (**4**) ligandı Pd(II) ile katalizlenen enantiyoseçici alillik alkilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. BSA (N,O-bis(trimetilsilil) asetamid) bazı varlığında diklorometan çözücüsünde 24 saatte %90 dönüşüm ve %35 ee verirken sıcaklığın -30°C 'ye düşürülmesiyle 36 saatte %93 dönüşüm ve %30 ee değeri elde edilmiştir. Baz olarak NaH kullanıldığında oda sıcaklığında 1 saatte %98 dönüşüm ve %35 ee değeri elde edilmiştir. Farklı bazların kullanılması dönüşüm üzerinde etkili olurken, enantiyoseçicilik üzerinde çok az etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca ee değerlerinin düşük olması, kiral merkezin Pd(II) üzerinde zayıf bir etkisinin olması ve bağlı bulunan 8 üyeli halkanın esnek olması ile açıklanabilir¹⁷

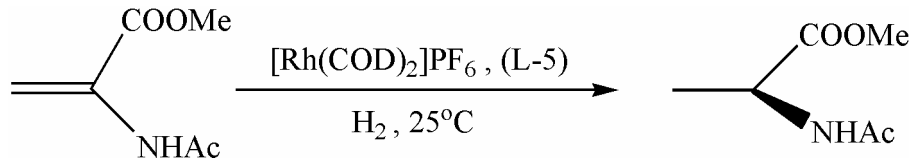
Liu ve ark. kiral ferrosenil difosfin (**5**) ligandını sentezlemişler. Bu (**5**)

ligandın Rh(I) kompleksini dehidroaminoasit ve itakonik asit türevlerinin asimetrik hidrojenasyonunda kullanmışlardır.

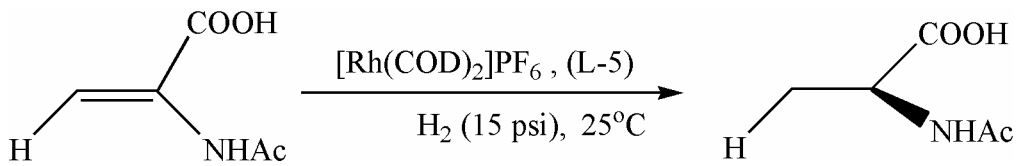


5

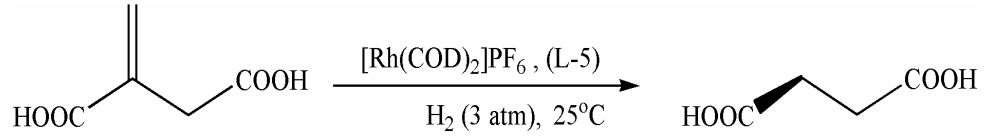
α -(N-asetamido)akrilat, metil(Z)- α -asetamidosinemat, itakonik asit ve türevleri gibi farklı substratlar kullanılmıştır.



Şekil 2 5: α -(N-asetamido)akrilat'ın indirgenme tepkimesi



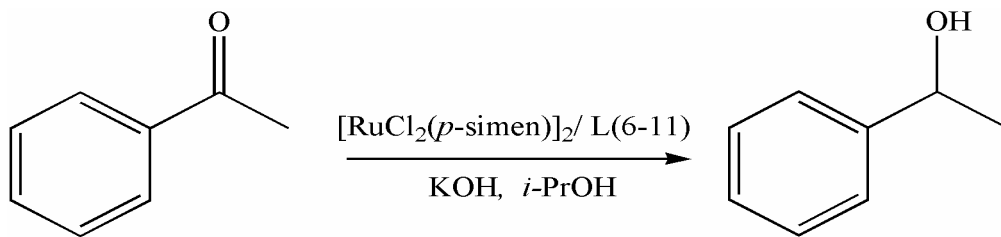
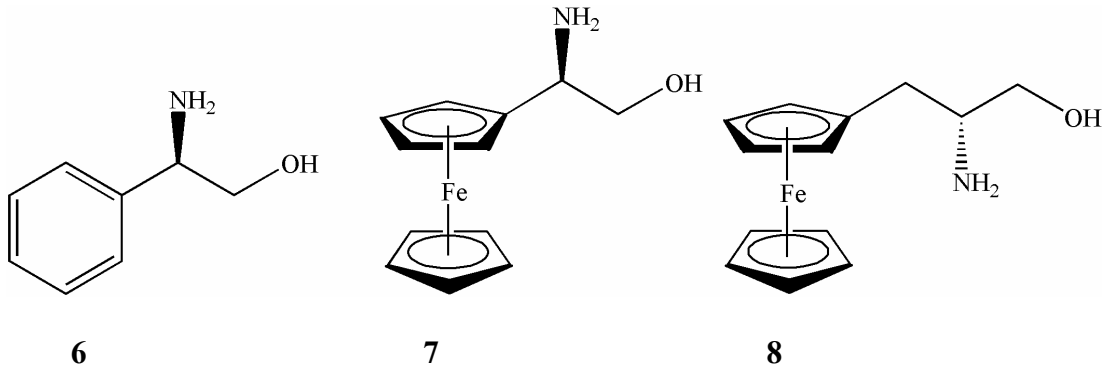
Şekil 2 6: Metil(Z)- α -asetamidosinemat'ın indirgenme tepkimesi



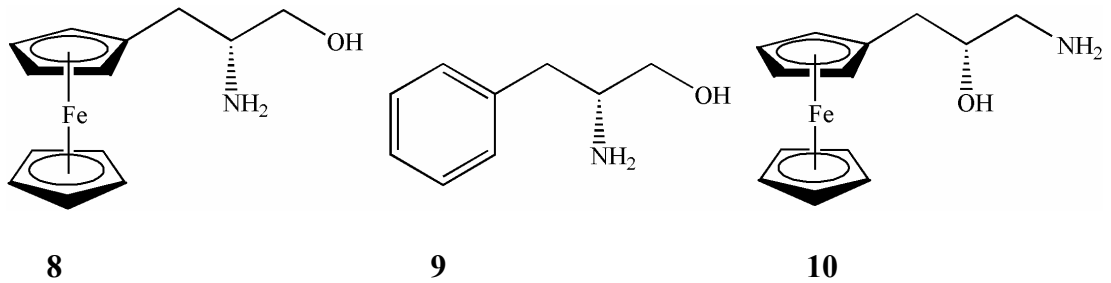
Şekil 2 7: İtakonik asit'in indirgenme tepkimesi

α (N-asetamido) akrilat için THF'de 30 dakikada %99.4, metil(Z)- α -asetamidosisinemat için 1 saatte %99.5, itakonik asit için ise %89.9 ee elde edilmiştir. Sentezlenen ferrosen temelli kiral polisüstitüe bisfosfalan ligandındaki her iki fosfolan halkası üzerindeki halkalı ketal sübsitüentlerin sterik etkisi ve yapıya rijitlik katmasından dolayı, dehidroamino asit türevlerinin Rh(I) katalizli hidrojenasyonunda enantiyoseçiciliğin daha iyi olduğu sonuçlar elde edilmiştir¹⁸.

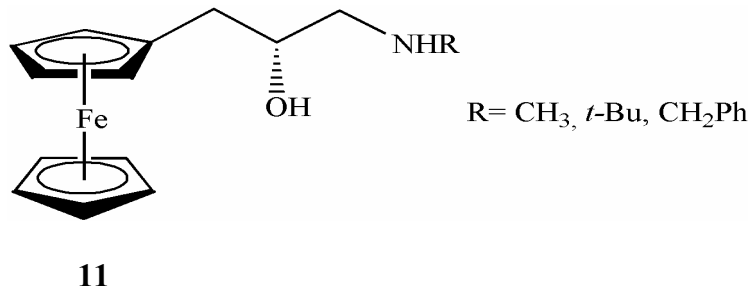
Patti ve ark. merkezi kiraliteye sahip ferrosenil amino alkollerin Ru(II) katalizli asetofenonun ATH reaksiyonlarında ligand olarak etkinliklerini incelemişlerdir. KOH varlığında hidrojen kaynağı olarak 2- propanol kullanmışlardır.



Fenil analoglarıyla(6) ferrosenil aminoalkollerin (7-8) katalitik özellikleri karşılaştırılmıştır. Ligand(6) 2 saatte % 94 dönüşüm ve % 26 ee, ligand (7) 2 saatte %84 dönüşüm ve %10 ee, ligand (8) 2 saatte %97 dönüşüm ve %27 ee değeri vermiştir. Siklopentadienil halkasına göre α konumunda bulunan stereojenik merkezin β pozisyonuna geçmesi siklopentadienil halkasının sahip olduğu pozitif etkinin hidrojen transferinde seçicilik üzerinde pozitif etki gösterdiği ifade edilmiştir. Bunun nedeni Ru ferrosen komplekslerinde sterik engelin bir sonucu olduğu belirtilmiştir.

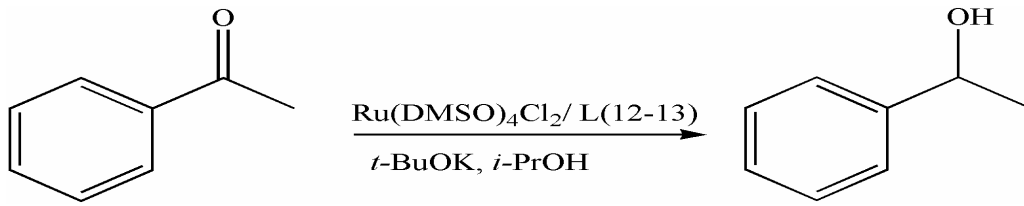
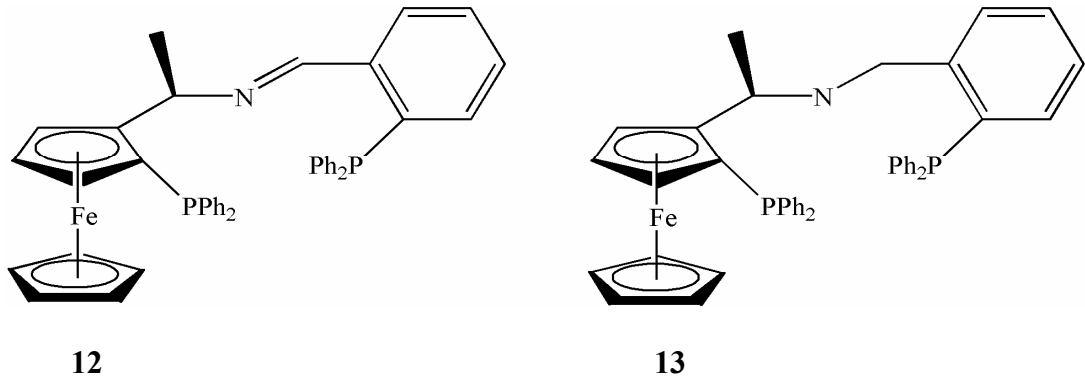


Ligand(9) 24 saatte %48 dönüşüm ve %20 ee, ligand(10) 3 saatte %75 dönüşüm ve %46 ee değeri vermiştir. Sonuçlar irdelendiğinde izomerik β -ferrosenil aminoalkoller fenil türevlerine göre daha yüksek enantiyoseçicilik göstermiştir. Ayrıca β pozisyonundaki stereojenik karbon atomuna bağlı amin ve hidroksil gruplarının yer değiştirmesinin seçicilik üzerinde etkisi olduğu, hidroksil grubunun amin grubuna göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.



Bu sonuçlar ışığında (**11**) ligandı sentezlenmiş ve Ru(II) ile katalizlenen asetofenonun ATH tepkimelerinde ligand olarak etkinliği araştırılmıştır. R grubu metil olduğunda 5 saatte % 68 dönüşüm ve % 61 ee, tersiyer bütoksi olduğunda tepkimenin gerçekleşmediği, benzil grubu olduğunda ise 3saatte %94 dönüşüm ve %70 ee değeri elde edilmiştir¹⁹.

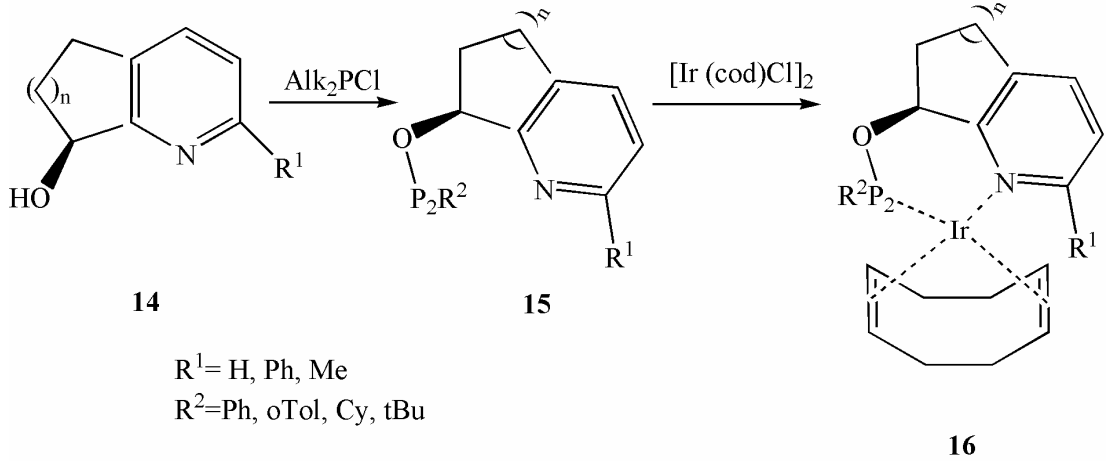
Dai ve ark. kiral ferrosenildifosfin ligandlarını hazırlamışlar ve ketonların Ru(II) katalizli ATH'unu (asimetrik transfer hidrojenasyon) çalışmışlardır. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanmışlardır.



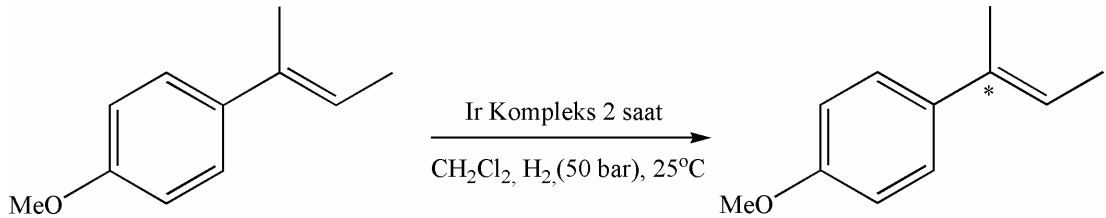
Şekil 2 8: Asetofenon'un indirgenme tepkimesi

Bu ligandlar asetofenonun ATH'unda kullanıldığında (**12**) ligandı 2 saatte % 59 dönüşüm % 39 ee ile indirgenme ürününü verirken (**13**) ligandı 2 saatte %98 dönüşüm %75 ee vermiştir. İmin grubu içeren ligandın amin grubu içeren liganda göre daha düşük dönüşüm ve enantiyoseçicilik gösterdiği belirtilmiştir²⁰.

Kaiser ve ark. piridil alkollerden(**14**) yola çıkarak piridil fosfinit(**15**) bileşiklerini sentezlemiş ve bu ligandların Ir(cod) komplekslerini(**16**) hazırlamışlardır.



Hazırlanan Ir(cod) kompleksi (E)-2-(4-metoksifenil)-2-büten'in asimetric hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır.



Şekil 2 9: (E)-2-(4-metoksifenil)-2-büten'in indirgenme tepkimesi

Elde edilen sonuçlar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

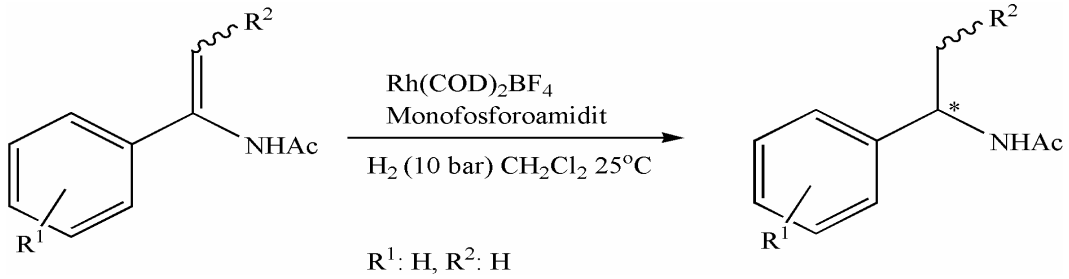
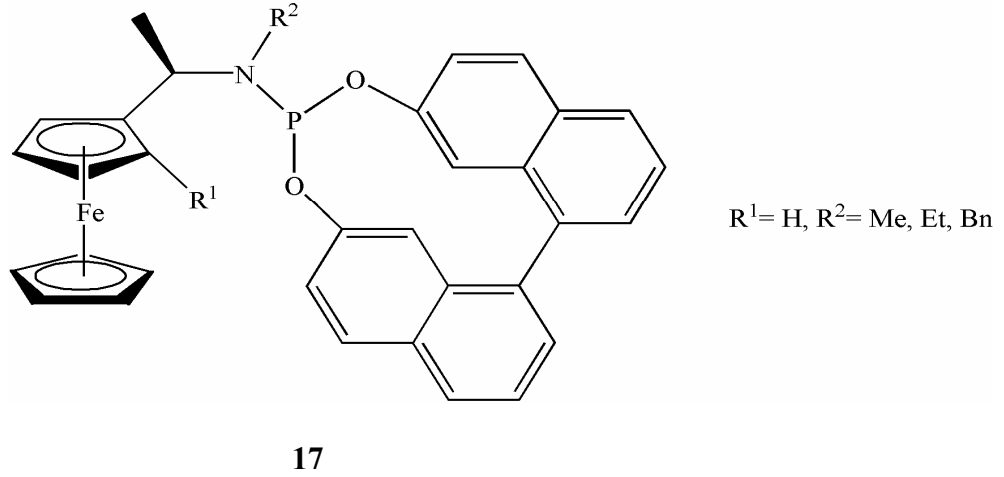
Tablo 2.1. Sentezlenen **16** kompleksinin katalitik uygulama sonuçları

n	R1	R2	ee(%)
1	H	Ph	78
1	H	o-Tol	74
1	H	Cy	68
1	H	t-Bu	72
1	Ph	o-Tol	99
1	Ph	Cy	97
1	Ph	t-Bu	99
2	H	Ph	82
2	H	o-Tol	83
2	H	Cy	70
2	H	t-Bu	75
2	Me	Ph	86
2	Me	o-Tol	97
2	Me	Cy	95
2	Me	t-Bu	97
2	Ph	Ph	96
2	Ph	o-Tol	99
2	Ph	Cy	89
2	Ph	t-Bu	96

Tabloya göre piridin halkasına sübsititüe grupların bağlanması enantiyoseçiciliğin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca tersiyer bütül fosfinitlerin siklo heksil fosfinitlere göre daha iyi sonuçlar verdiği, beş ve altı üyeli (n=1,2)

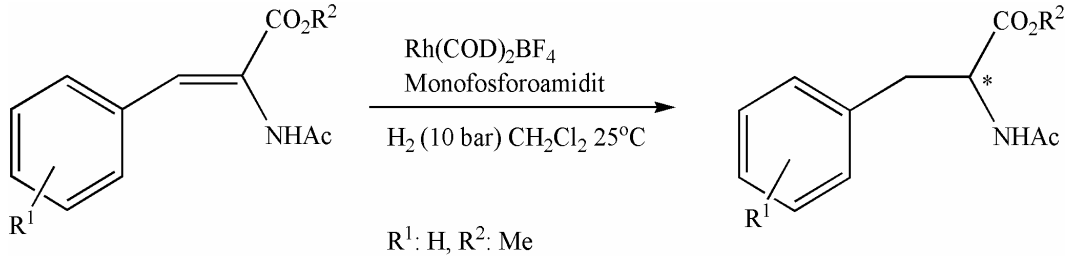
halkalar arasında R1 grubu fenil olduğu zaman daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür²¹.

Zeng ve ark. simetrik olmayan ferroseniletilaminin mono fosforoamidit türevini sentezlemişlerdir.



Şekil 2 10: Enamidlerin indirgenme tepkimesi

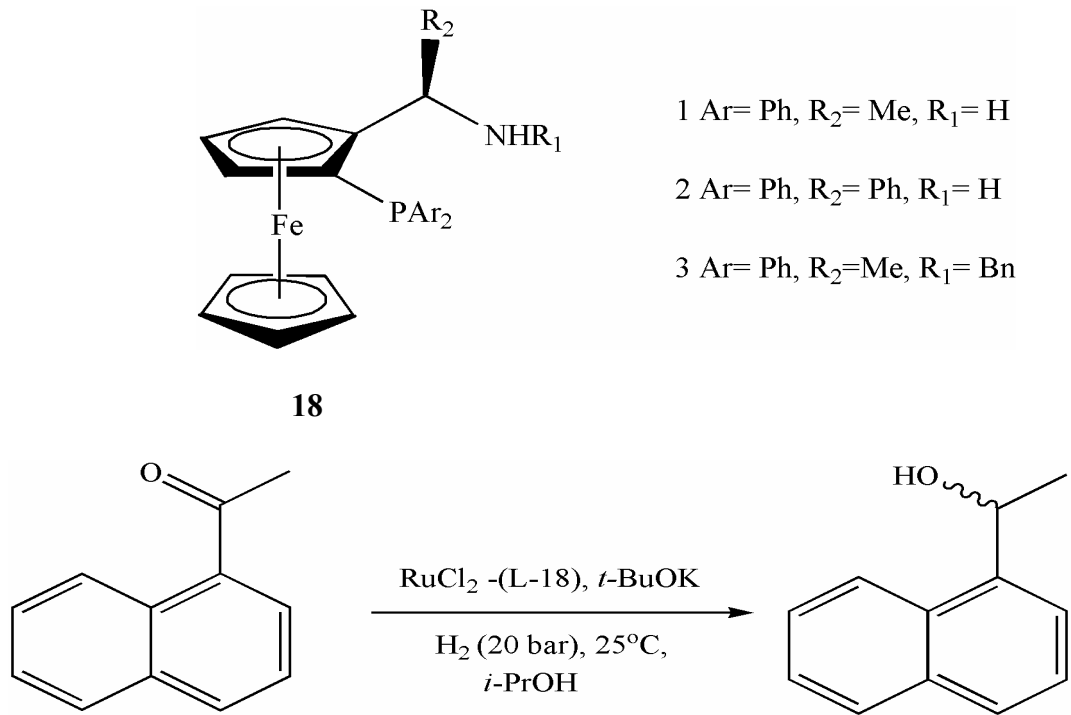
Sentezlenen bu (17) ligandı Rh katalizli enamidlerin asimetrik hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Azot atomuna metil grubu bağlı olduğunda 20 saatte %100 dönüşüm ve %99 ee (enantiyomerik fazlalık), etil grubu bağlı olduğunda 20 saatte %100 dönüşüm, % 53 ee, benzil grubu bağlı olduğunda ise tepkime vermediği gözlenmiştir.



Şekil 2 11: α -dehidroamino asit esterlerin indirgenme tepkimesi

Ayrıca ligand (17) α -dehidroamino asit esterlerin asimetrik hidrojenasyonunda da kullanılmış olup azot atomuna metil bağlı olduğunda aynı sürede %98 ee, etil bağlı olduğunda %85 ee, benzil bağlı olduğunda ise %60 ee ile karşılık gelen ürünler elde edilmiştir²².

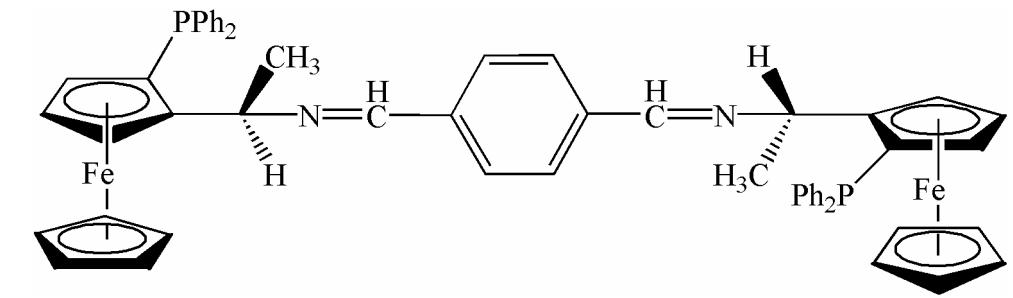
Chen ve ark. ferrosen temelli aminofosfin (18) ligandlarını hazırlamışlar ve Ru(II) katalizli 1-asetonafton'un asimetrik hidrojenasyon tepkimelerindeki etkilerini incelemişlerdir.



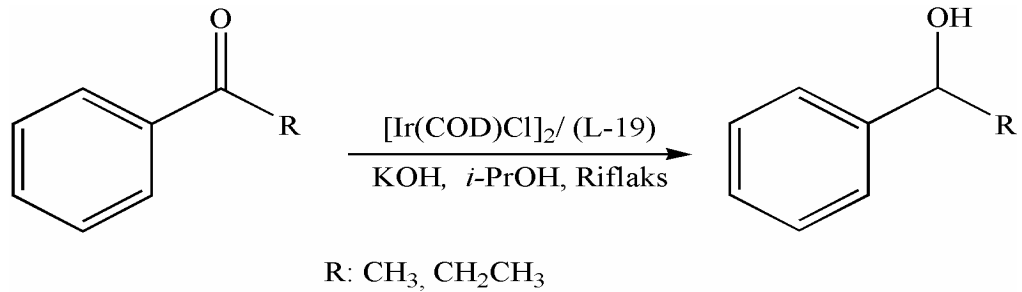
Şekil 2 12: 1-asetonafton'un indirgenme tepkimesi

Enantiyoseçiciliği ligandın karbon merkezli kiralitesini belirlediğini ve düzlemsel kiraliteninde uygun kiralitedeki diastreomerlerinin önemli olduğunu vurgulamışlardır. Sentezlenen liganda 1'nci durumda 3 saatte %100 dönüşüm, % 66.7 ee, 2'nci durumda 3 saatte %88 dönüşüm, % 44.3 ee ve 3'ncü durumda ise 3 saatte %3.7 dönüşüm, % 20.5 ee elde etmişlerdir²³.

Zhang ve ark. düzlemsel kiral diferrosenil fosfin – diimin ligandını(19) sentezlemişler.



19



Şekil 2 13: Asetofenon ve propiyofenon'un indirgenme tepkimesi

Sentezlenen ligandın(19) asetofenonun Ir katalizli ATH tepkimelerinde; Ir miktarı, reaksiyon süresi, sıcaklık gibi parametrelerin katalitik aktivite ve enantiyoseçicilik üzerindeki etkisini incelemişlerdir. L/M oranı 1/0.5 ten metal oranı (M) 4 katına çıkarıldığında dönüşümün 4 saatte %35'ten %78'e ve ee değerinin de % 13.1'den %39.8'e çıktığı, sıcaklık 25°C'den 80°C'e çıkarıldığında 4 saatte dönüşümün %35'ten %80'e ve ee değerinin %49.1'den %26.7'e düştüğü, tepkime süresi 1 saatten 12 saate kadar uzatıldığında dönüşümün %25'ten %80'e ve ee

değerinin ise %39.5'ten %13.1'e düştüğü gözlemlenmiştir. Ir miktarının artması hem katalitik aktiviteyi hem de enantioseçiciliği artırmıştır. Sıcaklığın artırılmasının ve reaksiyon süresinin uzatılmasının katalitik aktiviteyi arttırdığını buna karşın enantioseçiciliği azalttığını tespit etmişlerdir²⁴.

Sentezlenen (**19**) ligandının propiyofenon, 2-benzoil piridin, 4-benzoil piridin gibi aromatik ketonların Ir(I) katalizli ATH reaksiyonlarındaki etkinliği incelenmiştir. Propiyofenonun 50°C de 4 saatte %20 dönüşüm ve %41.7 ee, 2-benzoil piridin 6 saatte %40 dönüşüm ve %13.1 ee, 4-benzoil piridin 4saatte 25 °C %99 dönüşüm ve %19.9 ee ile ilgili alkollere indirgenmiştir. Bu sonuçlar kiral Ir katalizörünün aktivitesi ve enantioseçiciliğinin substratın yapısına çok duyarlı olduğunu göstermiştir²⁵.

2.5. KAYNAKLAR

1. Eisch, J. J.; *The Chemistry of Organometallic Compounds*, **1967**, 67-18886
2. Gren, M. L. H. *Organometallic Compounds*, **1968**, Volume 2
3. Hayashi, T.; Tajika, M.; Tamao, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3718-3719.
4. Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N. *Science* **2003**, 299, 1691-1693.
5. Blaser, H. U.; Brieden, W.; Pugin, B.; Spindler, F.; Studer, M.; Togni, A. *Top. Catal.* **2002**, 19, 3-16.
6. Almassy, A.; Barta, K.; Francio, G.; Sebesta, R.; Leitner, W.; Toma, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 1893-1898
7. Pati, A.; Nicolosi, G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 3687-3692.
8. Stepnicka, P.; Zabransky, M.; Lamac, M.; Cisarova, I.; Nemeč, P. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1779-1786
9. Sai S udhir, V.; Phani Kumar, N. Y.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron* **2010**, 66, 1327-1334.
10. Jedlicka, B.; Weissensteiner, W.; Kegl, T.; Kollar, L. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 37-41.
11. Li, X.; Li, Q.; Wu, X.; Gao, Y.; Xu, D.; Kong, L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18, 629-634.
12. Aydemir, M. Heterofonksiyonlu polidentat Pd(III) ligandlarının sentezi karakterizasyonu ve katalitik etkilerinin araştırılması, Doktora Tezi, Dicle üni. Fen Bilimleri enstitüsü, D.Bakır, 18s, 2008.
13. Aydemir, M.; Meric, N.; Baysal, A.; Kayan, C.; Tođrul, M.; Gümğüm, B. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, 24, 215-221.

14. Özdemir, İ.; Yaşar, S.; Çetinkaya, B. *Transition Metal Chemistry* **2005**, 30, 831-835.
15. Gladiali, S.; Alberico, E. *Chem.Soc.Rev* **2006**, 35, 226-236.
16. Gao, J. X.; Zhang, H.; Yi, X. D.; Xu, P. P.; Tang, C. L.; Wan, H. L.; Tsai, K. R.; Ikariya, T. *Chirality* **2000**, 12, 383-388.
17. Nazarov, A. A.; Hartinger, C. G.; Arion, V. B.; Giester, G.; Kepler, B. *K.Tetrahedron* **2002**, 58, 8489-8492.
18. Liu, D.; Li, W.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2002**, Vol. 4, No. 25, 4471-4474.
19. Patti, A.; Pedotti, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 597-602.
20. Dai, H.; Hu, X.; Chen, H.; Bai, C.; Zheng, Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 209, 19-22.
21. Kaiser, S.; Smidt, S. P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5194-5197.
22. Zeng, Q. H.; Hu, X. P.; Duan, Z. C.; Liang, X. M.; Zheng, Z. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 393-396.
23. Chen, W.; Mbafor, W.; Stanley, M. R.; Whittall, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 1161-1164.
24. Zhang, Y. M.; Liu, P.; Zhang, H. L.; Zhou, Z. M. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2008**, 38, 577-579.
25. Zhang, Y. M.; Liu, P.; Zhang, H. L. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2008**, 38, 778-780.

3. MATERYAL VE METOD

Tüm reaksiyonlar hava ve neme karşı duyarlı olduklarından maddeler, cam malzemeler ve çözücüler kurutularak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (toluen) sodyum-benzofenon, (kloroform) P₂O₅ (*di*-fosforpentaoksit), metanol ve 2-propanol CaH₂ ile destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH₂ (kalsiyum hidrür) ile destillenip metalik sodyum üzerinden kurutulmuş ve saflaştırılmıştır.

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1. Aminoasitler: (D ve L)- Fenil alanin,(D ve L)- Fenil glisin, (L)- İzoleusin, (L)- Leusin,(D ve.L)Valin
2. Dietileter
3. Diklorometan
4. Döterokloroform
5. 2-propanol
6. İyodür
7. Kloroform
8. Magnezyumsülfat
9. Metanol
10. Monoklorodifenil fosfin
11. Petrol eteri
12. [(η⁶-*p*-simen)RuCl₂]₂
13. Silikajel
14. Sodyumborhidrür

15. Sodyumhidroksit
16. Sodyumsülfat
17. Tetrahidrofuran
18. Trietilamin
19. Toluen

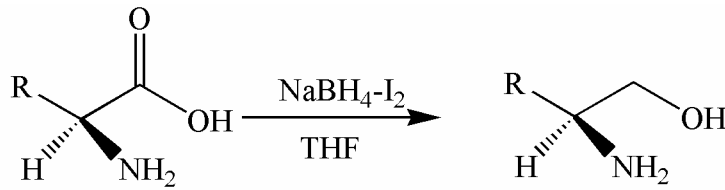
Kullanılan kimyasallar Merk, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edildi.

3.2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker 400 MHz)
4. Gaz Kromatografi Cihazı(HP 6890 network system)
5. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)

3.3. KİRAL AMİNO ALKOL TÜREVLERİNİN SENTEZİ

3.3.1 Genel yöntem



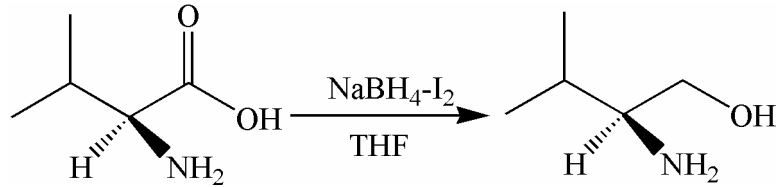
R: (D ve L)-Ph, (D ve L)-CH₂Ph, (D ve L)-CH(CH₃)₂, (L)
-CH₂CH(CH₃)₂, (L) -CH(CH₃)CH₂CH₃

Şekil 3 1: Aminoasitlerin aminoalkollere indirgenmesi

Etkin bir geri soğutucu, denge basınçlı damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı

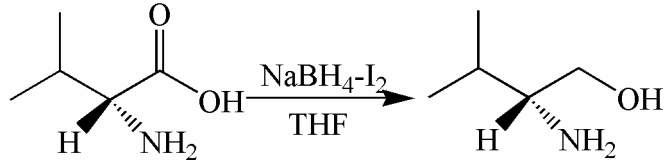
takılmış üç boyunlu bir balondan Ar gazı geçirilmek suretiyle ilgili deney düzeneği hazırlandı. Bu balona 430 mmol aminoasit ve 650 ml kuru THF ile birlikte konuldu. 107.5 mmol NaBH₄ tek parti halinde bu karışıma eklendi. Karışım 0 °C' ye soğutulduktan sonra 200 ml THF' de çözülmüş I₂ 430 mmol damlatma hunisinden 1 saat süre ile damlatıldı. H₂ gazı çıkışı bittikten sonra karışım 18 saat reflaks edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışım açık renk alıncaya kadar yavaş yavaş metanol ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra çözücü evaporatörde uçuruldu ve beyaz pasta görünümündeki ürün 500 ml % 20'lik KOH ile muamele edilerek 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. CH₂Cl₂ birkaç kez ekstrakte edilerek NaSO₄ üzerinde kurutuldu. Çözücü uçurulduktan sonra oluşan viskoz ürünler 65-70 °C/4 mmHg destillendi. Katı ürünler ise toluende kristallendirildi¹.

3.3.2.L-Valinol[(2S)-2-amino-3-metilbütan-1-ol]



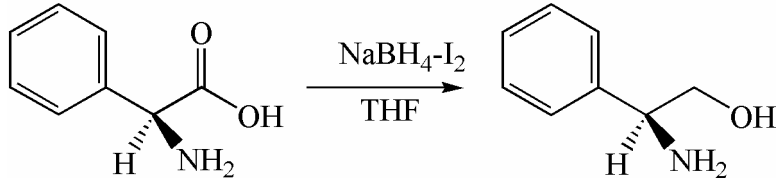
Element Analizi C₅H₁₃NO için hesaplanan; C 58,21; H 12,70; N 13,58; bulunan; C 58,19; H 12,68; N 13,57.¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 3.46 (m, 1H, -CH₂OH (a)), 3.16 (m, 1H, -CH₂OH (b)); 2,80 (b, 3H, NH₂ ve OH); 2,42 (m, 1H, CH-N); 1.45 (m, 1H, -CH(CH₃)₂ (a)), 0.76 (m, 1H, -CH(CH₃)₂). ¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 64.24 (-CH₂OH); 58.27 (-CH-N); 30.73 (-CH(CH₃)₂); 19,23, 18.27 (-CH(CH₃)₂). IR (KBr cm⁻¹) ν(OH): 3350; ν(NH₂): 3270, 3210; ν(CH): 2962, 2877. Verim: 38 gr, 81.0%

3.3.3 D-Valinol[(2R)-2-amino-3-metilbütan-1-ol]



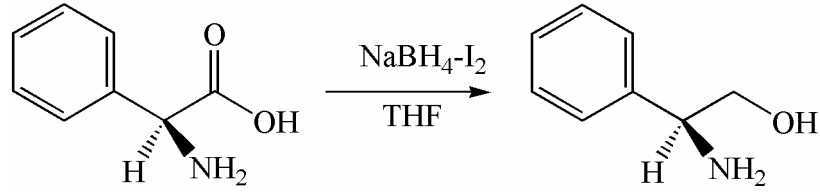
Element Analizi $C_5H_{13}NO$ için hesaplanan; C 58,21; H 12,70; N 13,58; bulunan; C 58,18; H 12,66; N 13,55. 1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 3.38 (m, 1H, - \underline{CH}_2OH (a)), 3.08 (m, 1H, - \underline{CH}_2OH (b)); 2,69 (b, 3H, \underline{NH}_2 ve \underline{OH}); 2,33 (m, 1H, $\underline{CH-N}$); 1.38 (m, 1H, - $\underline{CH}(CH_3)_2$ (a)), 0.69 (m, 1H, - $\underline{CH}(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 64.13 (- \underline{CH}_2OH); 58.22 (- $\underline{CH-N}$); 30.62 (- $\underline{CH}(CH_3)_2$); 19,17, 18.19 (- $\underline{CH}(CH_3)_2$). IR (KBr cm^{-1}) $\nu(OH)$: 3333; $\nu(NH_2)$: 3287, 3220; $\nu(CH)$: 2960, 2871, verim: 40gr , 77.0%

3.3.4 L-Fenilglisinol [(2S)-2-amino-2-feniletan-1-ol]



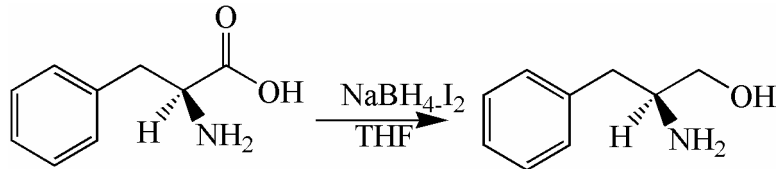
Element Analizi $C_8H_{11}NO$ için hesaplanan; C 61,49; H 12,90; N 11,95; bulunan; C 61,44; H 12,86; N 11,91. 1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 7.28-7.37 (m, 5 ArH); 4,05 (m, 1H, $\underline{CH-N}$); 3.74 (m, 1H, - \underline{CH}_2OH (a)), 3.56 (m, 1H, - \underline{CH}_2OH (b)); 2,69 (b, 3H, \underline{NH}_2 ve \underline{OH}). ^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 142.53, 128.61, 127.50, 126.60 (- \underline{CHC}_6H_5); 67,88 (- \underline{CH}_2OH); 57.43 (- $\underline{CH-N}$). IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(OH)$: 3480; $\nu(NH_2)$: 3323, 3271; $\nu(CH)$: 30.92, 3046, 2940, 2830. 35 gr, 79.0% verim, E.n. 76-80 °C

3.3.5.D- Fenilglisinol [(2R)-2-amino-2-feniletan-1-ol]



Element Analizi $C_8H_{11}NO$ için hesaplanan; C 70.04; H 8.08; N 10.21; bulunan; C 70.11; H 8.12; N 10.26. 1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 7,29-7.37 (m, 5 ArH); 3.76 (m, 1H, $-CH_2OH$ (a)), 3.61 (m, 1H, $-CH_2OH$ (b)); 4.07 (m, 1H, $CH-N$). 2.60 (b, 3H, NH_2 ve OH). ^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 142,44, 128.64, 127.54, 126.56 ($-CH_2C_6H_5$); 67.91 ($-CH_2OH$); 57.38 ($-CH-N$). IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(OH)$: 3480; $\nu(NH_2)$: 3323, 3271; $\nu(CH)$: 3092, 3046, 2940, 2830. verim: 35 gr, 80 %, E.n. 76-80 °C

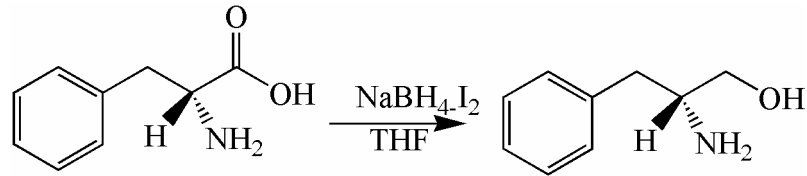
3.3.6. L-Fenilalaninol [(2S)-2-amino-3-fenilpropan-1-ol]



Element Analizi $C_9H_{13}NO$ için hesaplanan; C 71,49; H 8,67; N 9,26; bulunan; C 71,47; H 8,65; N 9,25. 1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 7,20-7.34 (m, 5 ArH); 3.67 (m, 1H, $-CH_2OH$ (a)), 2.87 (m, 1H, $-CH_2OH$ (b)); 3,14 (b, 1H, $CH-N$); 2.81 (m, 1H, $-CH_2Ph$ (a)), 2.55 (m, 1H, $-CH_2Ph$ (b)); 2,14 (b, 3H, NH_2 ve OH). ^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 138.68, 129.21, 128.59, 126.43 ($-CH_2C_6H_5$); 66.28 ($-CH_2OH$); 54.20 ($-CH-N$); 40.82 ($-CH_2Ph$). IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(OH)$: 3517;

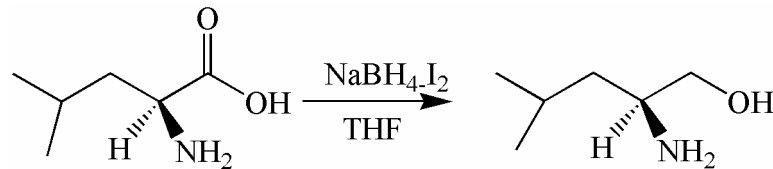
$\nu(\text{NH}_2)$: 3355, 3301; $\nu(\text{CH})$: 3023, 2915, 2885, 2831, 2714; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1581, 1497, 1458, verim: 34gr, 74,6% , E.n. 86-89 °C,

3.3.7.D- Fenilalaninol [(2R)-2-amino-3-fenilpropan-1-ol]



Element Analizi $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ için hesaplanan; C 71,49; H 8,67; N 9,26; bulunan; C 71,45; H 8,64; N 9,23. $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7,30-7.45 (m, 5 ArH); 3.66 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{OH}$ (a)), 3.42 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{OH}$ (b)); 3,16 (m, 1H, CH-N); 2.81 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$ (a)), 2.55 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$ (b)); 2,01 (b, 3H, NH_2 ve OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 138.67, 129.22, 128.60, 126.44 ($-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 66.31 ($-\text{CH}_2\text{OH}$); 54.20 ($-\text{CH-N}$); 40.91 ($-\text{CH}_2\text{Ph}$). IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$: 3520; $\nu(\text{NH}_2)$: 3355, 3301; $\nu(\text{CH})$: 3085, 3023, 2915, 2877, 2784, 2714; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1581, 1496, 1457, verim: 35gr, 76,6% E.n. 86-89 °C

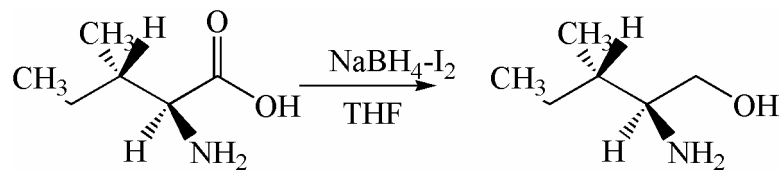
3.3.8.L-Leusinol [(2S)-2-amino-4-metilpentan-1-ol]



Element Analizi $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ için hesaplanan; C 61,49; H 12,90; N 11,95; bulunan; C 61,41; H 12,85; N 11,90. $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 3.36 (m, 1H, CH_2OH (a)); 3.05 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{OH}$ (b)); 2.73 (m, 1H, CH-N); 1.52 (m, 1H,

$\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$; 1.00 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$); 0.76 (m, 3H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ (a)); 0.72 (m, 3H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ (b)). ^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 66.57 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$); 50.54 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{-N}$); 42.95 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$); 24.51 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$); 23.17 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ (a)); 22.03 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_2$ (b)). IR (KBr cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$: 3456; $\nu(\text{NH}_2)$: 3255; $\nu(\text{CH})$: 3072, 2986, 2974, 2898, 2714; $\nu(\text{C-C})$: 1053, 1067, 1083, verim: 40gr, 80%

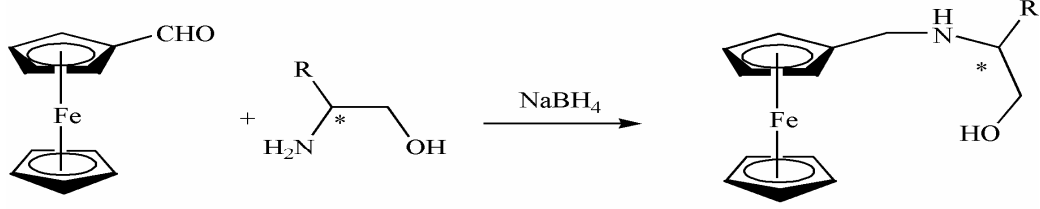
3.3.9.L-İsoleusinol [(2S,3S)-2-amino-3-metilpentan-1-ol]



Element Analizi $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}$ için hesaplanan; C 61,49; H 12,90; N 11,95; bulunan; C 61,44; H 12,86; N 11,91. ^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 3.49 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$ (a)), 3.18 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$ (b)); 2,64 (b, 3H, $\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}_2$ ve $\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$); 2,54 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{-N}$); 1.48 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ (a)); 1.04 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ (b)); 1.24 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 0.76 (m, 3H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 0.74 (m, 3H, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$). ^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 63.95 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$); 56.91 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{-N}$); 37.84 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 25.21 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 15.04 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$); 11.23 ($-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$). IR (KBr cm^{-1}) $\nu(\text{OH})$: 3669; $\nu(\text{NH}_2)$: 3338, 3290; $\nu(\text{CH})$: 2976, 2876, 2776, verim: 37gr, 82.0%

3.4. FERROSEN TEMELLİ KİRAL AMİNOALKOLLERİN SENTEZİ

3.4.1. Genel yöntem

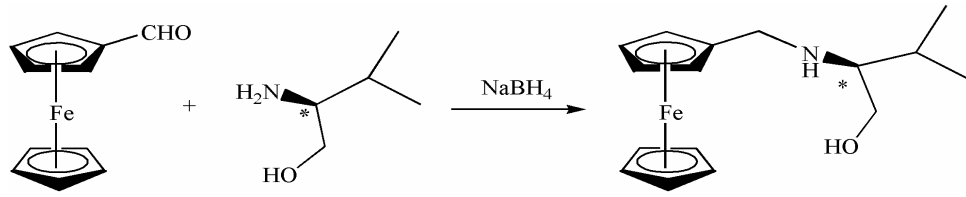


R: (D ve L)-Ph, (D ve L)-CH₂Ph, (D ve L)-CH(CH₃)₂, (L) -CH₂CH(CH₃)₂,
(L) -CH(CH₃)CH₂CH₃

Şekil 3 2: Ferrosenil aminoalkollerin sentezi

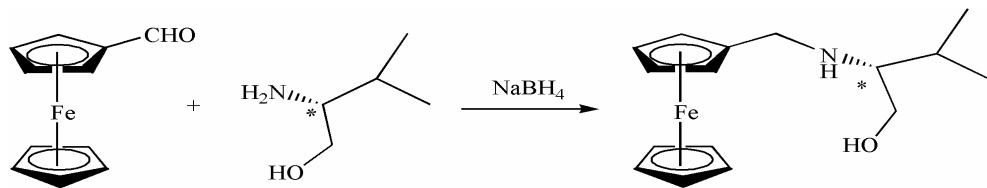
250 ml'lik iki boyunlu bir balonda 4 mmol ferrosen karbaldehit ile 4.2 mmol aminoalkol kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde 10 mmol NaBH₄ ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80ml tuzlu su ile yıkanarak süssüz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatoğrafisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂;CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak kiral ferrosenil amino alkoller elde edildi².

3.4.2. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-bütanol]



Element analizi: $C_{16}H_{23}NOFe$ için hesaplanan; C: 63.80, N: 4.65, H: 7.70, bulunan; C: 63.75, N: 4.60, H: 7.65, 1H NMR $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 0.85 (d, 3H, $J=6.8$ Hz, (a)), 0.91 (d, 3H, $J=6.8$ Hz, (b) (\underline{CH}_3) $_2$ CH), 1.78 (m, 1H, \underline{CH} (CH_3) $_2$), 2.42 (m, 1H, \underline{CHNH}), 3.50 (d, 1H, $J=10.6$ Hz, (a)), 3.45 (d, 1H, $J=6.8$ Hz \underline{CH}_2 NH), 3.31 (d, 1H, $J=7.0$ Hz, (a)), 3.56 (d, 1H, $J=10.6$ Hz, (b) \underline{CH}_2 OH), 2.41 (br, 2H, (\underline{NH} ve \underline{OH})), 4.07 (s, 5H, $C_5\underline{H}_5$ + 2H $C_5\underline{H}_4$) 4.13 (m, 2H, $C_5\underline{H}_4$), ^{13}C NMR $CDCl_3$ (δ , ppm):(18.56,19.67) (\underline{CH}_3) $_2$ CH, 28.95 \underline{CH} (CH_3) $_2$ 46.39 \underline{CH}_2 NH , 64.02 \underline{CHNH} , 60.33 \underline{CH}_2 OH, (67.85, 67.97, 68.12, 68.29) (\underline{C}_5H_4), 68.43 (\underline{C}_5H_5), IR (KBr pellet in cm^{-1}): ν (N-H): 3275, ν (C-Cp): 3091, ν (C=C-Cp): 1465, Erime Noktası: 63-65 °C , verim: 0.86 gr(%78).

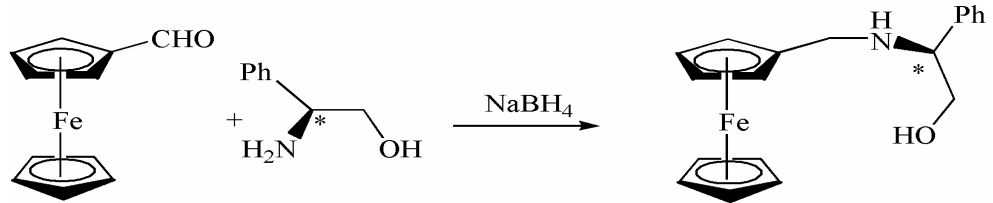
3.4.3. [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-bütanol]



Element analizi: $C_{16}H_{23}NOFe$ için hesaplanan; C: 63.80, N: 4.65, H: 7.70, bulunan; C: 67.76, N: 4.61, H: 7.66, 1H NMR $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 0.87 (d, 3H, $J=6.8$ Hz, (a)), 0.94 (d, 3H, $J=6.8$ Hz, (b) (\underline{CH}_3) $_2$ CH), 1.81 (m, 1H, \underline{CH} (CH_3) $_2$),

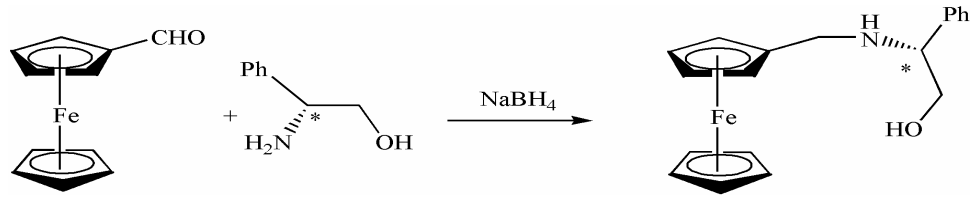
2.42 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$), 3.52 (d, 1H, $J=10.6$ Hz, (a)), 3.47 (d, 1H, $J= 6.8$ Hz $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$), 3.34 (d, 1H, $J= 7.0$ Hz, (a)), 3.58 (d, 1H, $J= 10.6$ Hz, (b) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$), 2.43 (2H, (NH ve OH)), 4.16 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5 + 2\text{H } \text{C}_5\underline{\text{H}}_4$) 4.27 (m, 2H, $\text{CHC}_5\underline{\text{H}}_4$), ^{13}C NMR CDCl_3 (δ ppm):(18.56,19.67) ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$) $_2$ CH, 28.95 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$, 46.39 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$, 64.02 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$, 60.33 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$, (67.85, 67.97, 68.12, 68.29) ($\underline{\text{C}}_5\underline{\text{H}}_4$), 68.43 ($\underline{\text{C}}_5\underline{\text{H}}_5$), IR (KBr pellet in cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3330, $\nu(\text{C-Cp})$: 3090, $\nu(\text{C=C-Cp})$: 1458, Erime Noktası: 63-65 °C , verim: 0.86 gr(%79).

3.4.4. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol]



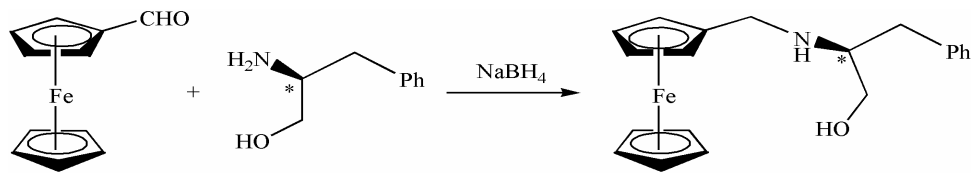
Element analizi: $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NOFe}$ için hesaplanan; C: 67.87, N: 4.16, H: 6.29, bulunan; C: 67.81; N: 4.10, H: 6.22, ^1H NMR CDCl_3 (δ , ppm, J , Hz), 3.87 (m, 1H, - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$), 3.53 (d, 1H, $J= 12.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$, (a)), 3.65 (d, 1H, $J= 10.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$,(b)), 3.67 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$) (a)), 3.50 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$) (b)), 2.34 (2H, ($\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$ ve $\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$)), 4.10 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5 + 2\text{H, } \text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 4.18 (m, 2H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 7.29 (m, 5H, $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5$) ^{13}C NMR CDCl_3 (δ ppm): 46.31 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$, 63.98 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\underline{\text{N}}\underline{\text{H}}$, 66.64 $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}}\underline{\text{H}}$, (67.80, 67.90, 68.11, 68.43) ($\underline{\text{C}}_5\underline{\text{H}}_4$), 68.51 ($\underline{\text{C}}_5\underline{\text{H}}_5$), 86.45 ipso $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$, (128.73, 127.72, 127.34) $\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5$, 140.37 ipso $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5$, IR (KBr pellet in cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3291, $\nu(\text{C-Cp})$: 3087, $\nu(\text{C=C-Cp})$: 1441, $\nu(\text{O-H})$: 3175 Erime Noktası: 78-79 °C , Verim: 0.86 gr(%78).

3.4.5. [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol]



Element analizi: $C_{19}H_{21}NOFe$ için hesaplanan; C: 67.87, N: 4.16, H: 6.29, bulunan; C: 67.82, N: 4.11, H: 6.24, 1H NMR $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 3.62 (m, 1H, $C\text{H}NH$) 3.51 (d, 1H, $J=12.8$ Hz, $C\text{H}_2NH$, (a)), 3.63 (d, 1H, $J=10.8$ Hz, $C\text{H}_2NH$, (b)), 3.64 (m, 1H, $C\text{H}_2OH$) (a)), 3.48 (m, 1H, $C\text{H}_2OH$) (b)), 2.10 (2H, (NH ve OH)), 4.01 (s, 5H, $C_5H_5 + 2H$, C_5H_4), 4.06 (m, 2H, C_5H_4), 7.27 (m, 5H, C_6H_5) ^{13}C NMR $CDCl_3$ (δ , ppm): 46.29 $C\text{H}_2NH$, 63.97 $C\text{H}NH$, 66.58 $C\text{H}_2OH$, (67.79, 67.90, 68.08, 68.42) (C_5H_4), 68.50 (C_5H_5) (128.74, 127.75, 127.32) C_6H_5 , IR (KBr pellet cm^{-1}): $\nu(N-H)$: 3281, $\nu(C-Cp)$: 3086, $\nu(C=C-Cp)$: 1455, Erime Noktası: 78-79°C, verim: 0.86 gr(%77).

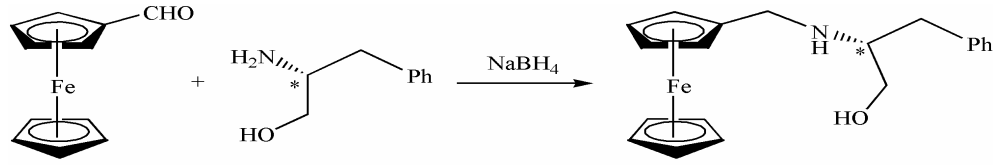
3.4.6. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol]



Element analizi: $C_{20}H_{24}NOFe$ için hesaplanan; C: 68.78, N: 4.01, H: 6.92, bulunan; C: 68.75, N: 3.98, H: 6.89, 1H NMR $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 2.83 (m, 2H, $C\text{H}_2Ph$) 3.03 (m, 1H, $C\text{H}NH$), 3.53 (m, 1H, $C\text{H}_2NH$ (a)), 3.43 (m, 1H, $C\text{H}_2NH$ (b)), 3.69 (m, 1H, $C\text{H}_2OH$ (a)), 3.40 (m, 1H, $C\text{H}_2OH$ (b)), 2.05 (2H, (NH ve OH)), 4.10 (s, 5H, $C_5H_5 + 2H$, C_5H_4), 4.16 (m, 2H, C_5H_4), 7.29 (m, 5H, C_6H_5) ^{13}C NMR $CDCl_3$

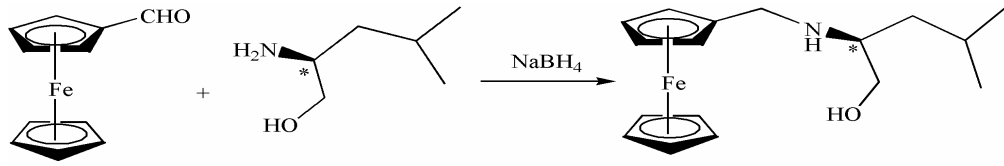
(δ , ppm): 38.28 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$ 46.05 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$, 59.68 $\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$, 62.37 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, (67.60, 67.64, 67.76, 67.85) ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 68.35 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 86.88 \underline{i} -(C_5H_4), (126.62, 128.72, 129.20) $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, 138.52 \underline{i} - C_6H_5 , IR (KBr pellet in cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3268, $\nu(\text{C-Cp})$: 3089, $\nu(\text{C=C-Cp})$: 1448, Erime Noktası: 50-51°C, verim: 0.86 gr(%80).

3.4.7.[(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenil-1-propanol]



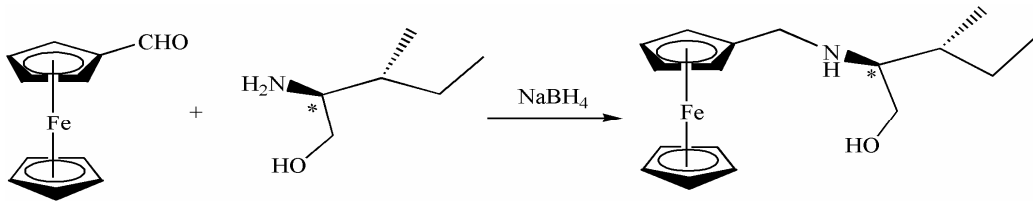
Element analizi: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NOFe}$ için hesaplanan; C: 68.78, N: 4.01, H: 6.92, bulunan; C: 68.76, N: 3.99, H: 6.90, ^1H NMR CDCl_3 (δ , ppm, J , Hz) 2.85 (m, 2H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$) 3.02 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$), 3.53 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ (a)), 3.43 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$ (b)), 3.69 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ (a)), 3.40 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ (b)), 2.11 (2H, ($\underline{\text{N}}\text{H}$ ve $\underline{\text{O}}\text{H}$)), 4.07 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$ + 2H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 4.16 (m, 2H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_4$), 7.27 (m, 5H, $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5$), ^{13}C NMR CDCl_3 (δ , ppm): 38.26 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Ph}$ 46.07 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$, 59.71 $\underline{\text{C}}\text{H}\text{NH}$, 62.38 $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$, (67.61, 67.64, 67.76, 67.86) ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_4$), 68.35 ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 86.85 \underline{i} -(C_5H_4) (126.62, 128.72, 129.20) $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$, 138.52 \underline{i} - C_6H_5 , IR (KBr pellet in cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$: 3268, $\nu(\text{C-Cp})$: 3084, $\nu(\text{C=C-Cp})$: 1448, Erime Noktası: 50-51°C, verim: 0.86 gr(%81).

3.4.8. [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-4-metil-1-pentanol]



Element analizi: $C_{17}H_{25}NOFe$ için hesaplanan; C: 64.77 N: 4.44, H: 8.00, bulunan; C: 64.73, N: 4.40, H: 7.96, 1H NMR, $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 0.84 (t, 6H, $J=6.4$ Hz, $(CH_3)_2CH$), 1.55 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 1.20 (m, 1H, CH_2CH (a)), 1.33 (m, 1H, CH_2CH (b)), 2.71 (m, 1H, CHN), 3.48 (d, 2H, $J=12.8$ Hz, CH_2NH), 3.22 (d, 1H, $J=10.8$ Hz, CH_2OH (a)), 3.59 (d, 1H, $J=4.0$ Hz, CH_2OH (b)), 2.35 (2H, (NH ve OH)), 4.06 (s, 5H, $C_5H_5 + 2H C_5H_4$), 4.14 (m, 2H, C_5H_4), ^{13}C NMR $CDCl_3$ (δ , ppm): 22.66, 23.02 $CH(CH_3)_2$ 24.95 $CH(CH_3)_2$, 40.93 $CHCH_2$, 45.94 CH_2NH , 56.34 $CHNH$, 62.90 CH_2OH , (67.92, 67.99, 68.23, 68.34) (C_5H_4), 68.46 (C_5H_5), 86.20 i - (C_5H_4), IR (KBr pellet in cm^{-1}): $\nu(N-H)$: 3305, $\nu(O-H)$: 3177 $\nu(C-Cp)$: 3091, $\nu(C=C-Cp)$: 1438, Erime Noktası: 72-73 °C, verim: 0.86 gr(%81)

3.4.9. [(2S,3S)-2-(Ferrosenilmetil-amino)-3-metil-1-pentanol]

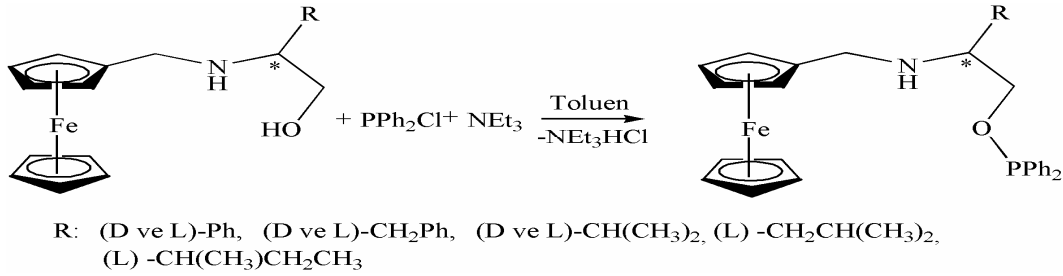


Element analizi: $C_{17}H_{25}NOFe$ için hesaplanan; C: 64.77, N: 4.44, H: 8.00, bulunan; C: 64.71, N: 4.38, H: 7.94, 1H NMR, $CDCl_3$ (δ , ppm, J , Hz), 0.94 (m, 3H, $(CH_3)CH_2$), 0.90 (m, 3H, $CH(CH_3)$), 1.65 (m, 1H, $CH_2CH(CH_3)$), 1.22 (m, 1H, CH_2CH_3 (a)) 1.48 (m, 1H, CH_2CH_3), 2.62 (m, 1H, CHN), 3.50 (m, 2H, CH_2NH), 3.37 (m, 1H, CH_2OH (a)), 3.63 (m, 1H, CH_2OH (b)), 2.20 (2H, (NH ve OH)), 4.15

(s, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.19 (m, 2H, C₅H₄), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 11.75 CH₂(CH₃), 14.54 CHCH₃, 26.39 (CH₂)CH₃, 35.34 CH₃CHCH₂, 46.39 CH₂NH, 62.21 CHNH, 60.12 CH₂OH, (67.81, 67.91, 68.04, 68.27) (C₅H₄), 68.42 (C₅H₅), IR (KBr pellet in cm⁻¹): ν(N-H): 3268, ν(O-H): 3152 ν(C-Cp): 3100, ν(C=C-Cp): 1461, Erime Noktası: 64-66 °C, verim: 0.86 gr(%83).

3.5.FERROSEN TEMELLİ KİRAL FOSFİNİT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

3.5.1. Genel yöntem



Şekil 3 3: Ferrosen temelli kiral fosfinit ligandlarının sentezi

0.32 mmol Ferrosenil aminoalkol ve 0.32 mmol Et₃N 250 ml'lik bir Schlenk tüpüne konularak 20 ml kurutulmuş toluen içinde argon gazı altında çözüldü. Çözelti üzerine oda sıcaklığında 0.32 mmol PPh₂Cl enjektör yardımıyla damla damla ilave edildi ve 30 dakika karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile tespit edilerek tepkime sonlandırıldı. Bu işlemler bütün (R) grupları için tekrarlandı.

Çözelti ortamında sentezlenen ferrosen temelli kiral fosfinit bileşiklerinin ³¹P {¹H}NMR değerleri aşağıda verilmiştir.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR, CDCl_3 , (162 MHz, δ)

[(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütüil difenilfosfinit]: 115.11 ppm

spektrum 1

[(2R)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütüil difenilfosfinit]: 115.24 ppm

spektrum 3

[(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletüil difenilfosfinit]: 116.27 ppm

spektrum 5

[(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletüil difenilfosfinit]: 116.30 ppm

spektrum 7

[(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]: 114.64 ppm

spektrum 9

[(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]: 115.62 ppm

spektrum 11

[(2S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-pentil difenilfosfinit]: 115.46 ppm

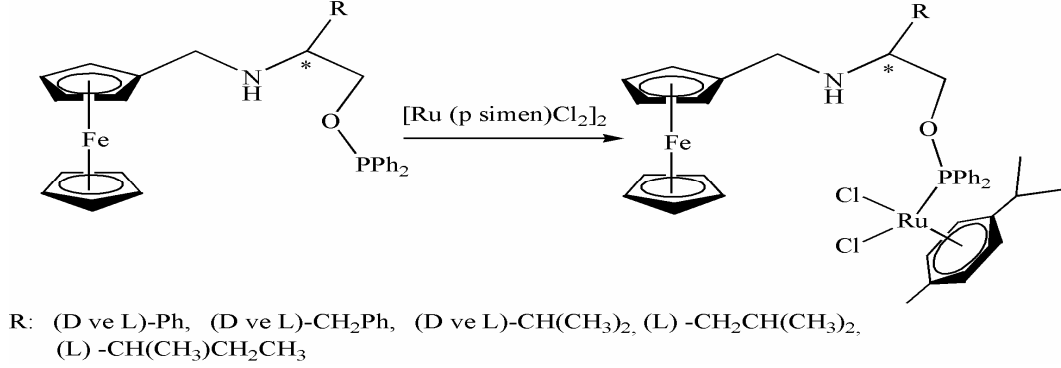
spektrum 13

[(2S-3S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-hekzil difenilfosfinit]: 114.36 ppm

spektrum 15

3.6. Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

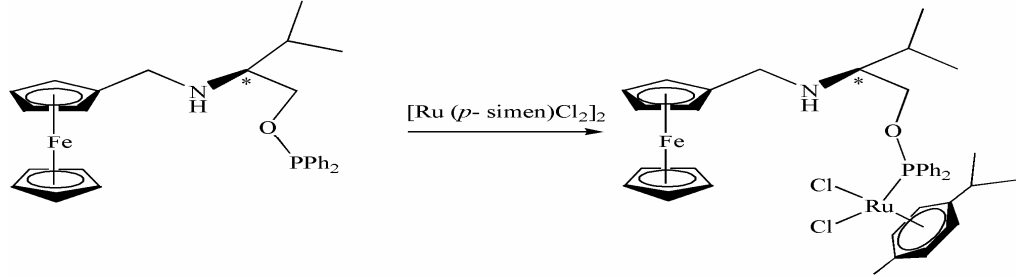
3.6.1. Genel yöntem



Şekil 3 4: Ferrosen temelli kiral Ru(II) komplekslerinin sentezi

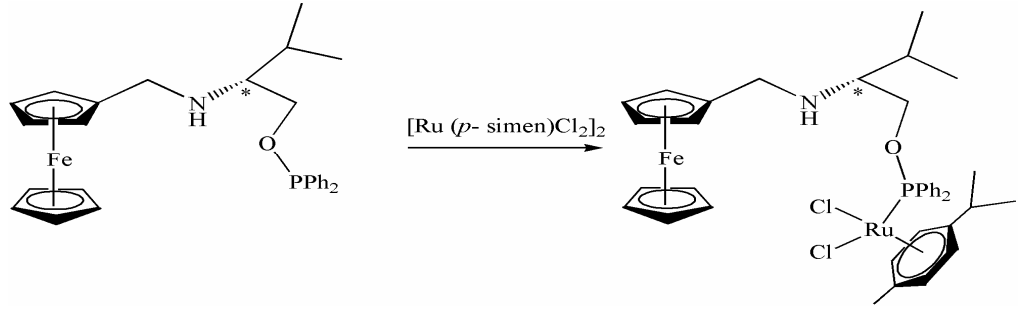
0.32 mmol Ferrosenil aminoalkol ve 0.32 mmol Et₃N 250 ml'lik bir Schlenk tüpüne konularak 20 ml kurutulmuş toluen içinde argon gazı altında çözüldü. Çözelti üzerine oda sıcaklığında 0.32 mmol PPh₂Cl enjektör yardımıyla damla damla ilave edildi ve 30 dakika karışması sağlandı. Bu süre sonunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile tespit edilerek tepkime sonlandırıldı. Daha sonra çözelti vakum altında süzülerek safsızlıklar uzaklaştırıldı. Çözeltiye 0.64 mmol [(η⁶-*p*-simen)RuCl₂]₂ ilave edilerek 30 dakika karışması sağlandı. Çözelti vakum altında süzülerek 30 ml petroleteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı renkli ham ürün dietileter/toluen çözeltilinde kristallendirildi ve desikatörde kurutuldu.

3.6.2. [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütil difenilfosfinit]



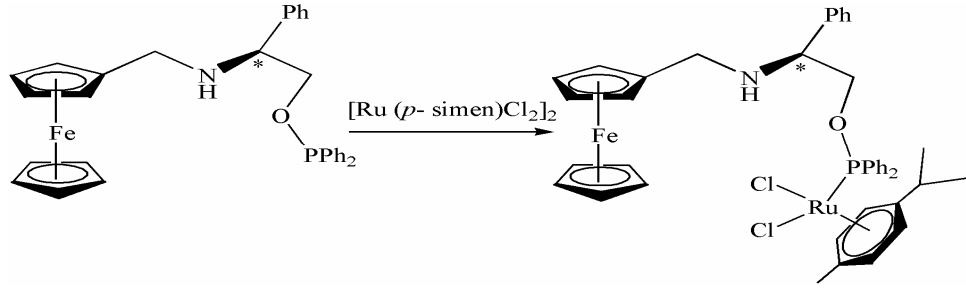
Element analizi: C₃₈H₄₆NO₂PF₂RuCl₂ için hesaplanan: C: 57.65, N: 1.76, H: 5.85, bulunan; C: 57.61, N: 1.72, H: 5.81, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.76 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 1.80 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 0.75 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.10 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.57 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.20 (d, 1H, *J*= 5.8 Hz, (a)), 5.25 (br, s, 3H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları (b)), 7.80 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.35 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 2.40 (m, 1H, CHNH), 3.50 (m, 2H, CH₂NH), 3.60 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.80 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.12 (m, 2H, C₅H₄), 4.07 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): (18.61, 18.71) CH(CH₃)₂, 17.57 CH₃(*p*-simen), (21.75, 22.03) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.10 CH(*p*-simen), 28.65 CH(CH₃)₂, 47.25 CH₂NH, 58.34 CH₂OP, 62.34 CHNH, (67.90, 68.50, 68.90) (C₅H₄), 69.15 (C₅H₅), (87.50, 87.65, 90.40, 90.82) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.46, 111.42) *i*-(*p*-simen) 127.92 (d, *J*= 10.0 Hz, *m*-(C₆H₅)P), 130.03 (d, *J*= 9.0 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 132.73 (d, *J*= 11.0 Hz, *o*-(C₆H₅)P), 136.15 (*J*= 48.2 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.0 ppm, (spektrum 2) IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3275, ν(C-Cp): 3091, ν(P-Ph): 1446, ν(O-P): 1029, ν(C=C-Cp): 1465: Erime noktası: 108-110°C verim: 39mg (%65).

3.6.3. [RuCl₂(*p*-simen)(2R)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütil difenilfosfinit]



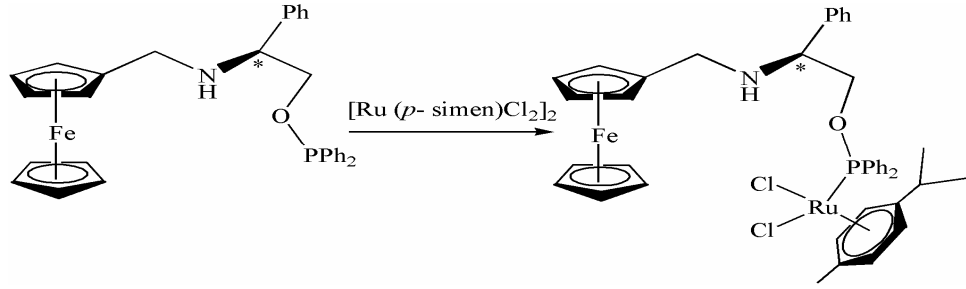
Element analizi: C₃₈H₄₆NO₂PF₂RuCl₂ için hesaplanan: C: 57.65, N: 1.76, H: 5.85, bulunan; C: 57.62, N: 1.73, H: 5.82, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.79 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 1.78 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 0.77 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.12 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.53 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.14 (d, 1H, *J*= 5.8 Hz, (a)), 5.20 (br, s, 3H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları (b)), 7.84 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.33 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 2.45 (m, 1H, CHNH), 3.48 (m, 2H, CH₂NH), 3.65 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.82 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.14 (m, 2H, C₅H₄), 4.05 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): (18.60, 18.70) CH(CH₃)₂, 17.55 CH₃(*p*-simen), (21.77,22.01) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.11 CH(*p*-simen), 28.69 CH(CH₃)₂, 47.21 CH₂NH, 58.38 CH₂OP, 62.36 CHNH, (67.91,68.48, 68.93) (C₅H₄), 69.12 (C₅H₅), (87.54, 87.68, 90.36, 90.86) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.48, 111.46) *i*-(*p*-simen) 127.92 (d, *J*= 10.0 Hz, *m*-(C₆H₅)P), 130.05 (d, *J*= 9.0 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 132.75 (d, *J*= 11.0 Hz, , *o*-(C₆H₅)P), 136.17 (*J*= 48.2 Hz, , *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 111.65 ppm,(**spektrum 4**) IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3330, ν(C-Cp): 3090, ν(C=C-Cp): 1458, ν(P-Ph):1441, ν(O-P):1030, ν(C=C-Cp): 1465: Erime noktası: 108-110°C verim: 40mg(%71).

3.6.4. [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletel difenilfosfinit]



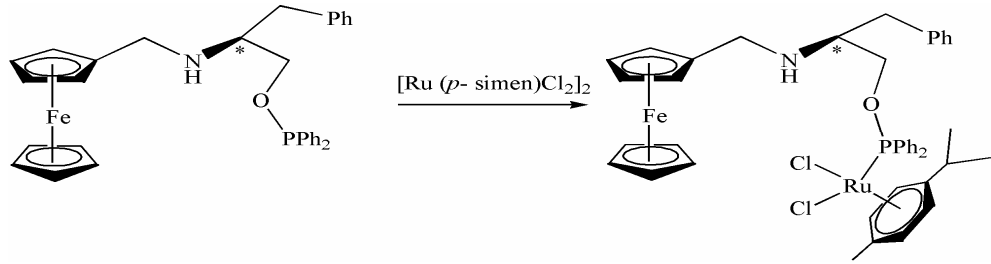
Element analizi: C₄₁H₄₄NOPFeRuCl₂ için hesaplanan: C: 59.57, N: 1.69, H: 5.36, bulunan; C: 59.53, N: 1.65, H: 5.32, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.76 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 2.35 (1H, NH), 1.10 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.64 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.12 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.85 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.33 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 7.27 (m, 5H, (C₆H₅)), 3.68 (m, 1H, CHNH), 3.30 (m, 1H, CH₂NH (a)), 3.41 (m, 1H, CH₂NH (b)), 3.82 (m, 2H, CH₂OP), 4.23 (m, 2H, C₅H₄), 4.14 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 17.51 CH₃(*p*-simen), (21.80,21.94) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.10 CH(*p*-simen), 46.35 CH₂NH, 70.01 CH₂OP, 62.22 CHNH, (67.65, 67.90, 68.18, 68.40) (C₅H₄), 68.56 (C₅H₅), (87.40, 87.74, 90.35, 90.68) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.45, 111.40) *i*-(*p*-simen), (127.78, 127.90, 128.06), (C₆H₅) 128.12 (s, *m*-(C₆H₅)P), 130.90 (d, *J*= 11.02 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 131.49 (d, *J*= 11.0 *o*-(C₆H₅)P), 136.33 (d, *J*=50.3 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.46 ppm, (spektrum 6) IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3291, ν(C-Cp): 3087, ν(C=C-Cp): 1441, ν(O-H): 3175, ν(P-Ph):1442, ν(O-P):1016, ν(C=C-Cp): 1465: Erime noktası: 113-115°C ,verim: 44mg (%74).

3.6.5. [RuCl₂(*p*-simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletil difenilfosfinit]



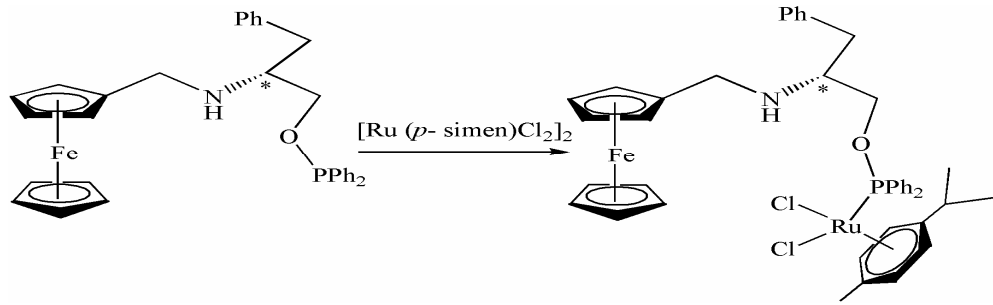
Element analizi: C₄₁H₄₄NOPFeRuCl₂ için hesaplanan: C: 59.57, N: 1.69, H: 5.36, bulunan; C: 59.53, N: 1.65, H: 5.32, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.76 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 2.35 (1H, NH), 1.10 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.64 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.12 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.85 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.33 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 7.27 (m, 5H, (C₆H₅)), 3.68 (m, 1H, CHNH), 3.30 (m, 1H, CH₂NH (a)), 3.41 (m, 1H, CH₂NH (b)), 3.82 (m, 2H, CH₂OP), 4.23 (m, 2H, C₅H₄), 4.14 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 17.51 CH₃(*p*-simen), (21.80,21.94) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.10 CH(*p*-simen), 46.35 CH₂NH, 70.01 CH₂OP, 62.22 CHNH, (67.65, 67.90, 68.18, 68.40) (C₅H₄), 68.56 (C₅H₅), (87.40, 87.74, 90.35, 90.68) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.45, 111.40) *i*-(*p*-simen), (127.78, 127.90, 128.06), (C₆H₅) 128.12 (s, *m*-(C₆H₅)P), 130.90 (d, *J*= 11.02 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 131.49 (d, *J*= 11.0 *o*-(C₆H₅)P), 136.33 (d, *J*=50.3 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.46 ppm, (spektrum 8) IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3281, ν(C-Cp): 3086, ν(C=C-Cp): 1455, ν(O-P):1020, ν(C=C-Cp): 1465; Erime noktası: 113-115°C ,verim: 43mg (%73).

3.6.6. [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



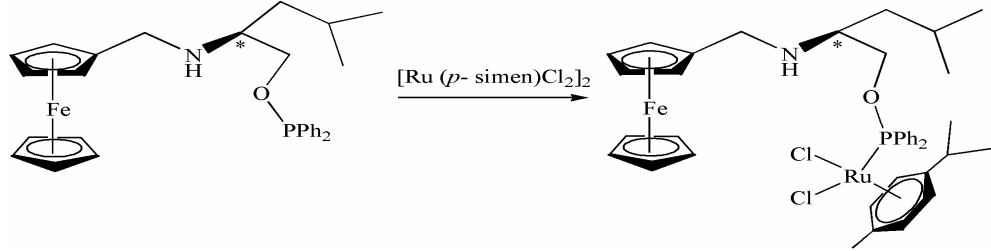
Element analizi: C₄₂H₄₆NOFeRuCl₂ için hesaplanan: C: 60.08, N: 1.66, H: 5.52, bulunan; C: 59.97, N: 1.61, H: 5.47, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.66 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 2.70 (m, 2H CH₂(C₆H₅)), 2.25 (1H, NH), 0.98 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.57 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.11 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.82 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.29 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 7.25 (m, 5H, CH₂(C₆H₅)), 2.97 (m, 1H, CHNH), 3.40 (m, 2H, CH₂NH), 3.61 (m, 1H, CH₂OP (a)), 3.71 (m, 1H, CH₂OP (b)) 4.07 (m, 2H, C₅H₄), 3.96 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 17.50 CH₃(*p*-simen), (21.80,21.96) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.11 CH(*p*-simen), 38.38 CH₂Ph, 46.70 CH₂NH, 64.42 CH₂OH, 58.75 CHNH, (67.74, 67.84, 68.12) (C₅H₄), 68.43 (C₅H₅), (87.46, 87.74, 90.28, 90.40) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.60, 111.65) *i*-(*p*-simen), (127.82, 127.95, 128.71), CH₂(C₆H₅) 130.92 (d, *J*= 10.03, *m*-(C₆H₅)P), 132.08 (d, *J*=10.07 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 133.12 (d, *J*= 11.0 *o*-(C₆H₅)P), 136.92 (d, *J*=50.3 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 111.56 ppm, (**spektrum 10**)IR (KBr pellet cm⁻¹) 3268, ν(C-Cp): 3089, ν(C=C-Cp): 1448, ν(P-Ph):1442, ν(O-P):1023, ν(C=C-Cp): 1465; Erime noktası: 104-106°C verim: 37mg (%62).

3.6.7. [RuCl₂(*p*-simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



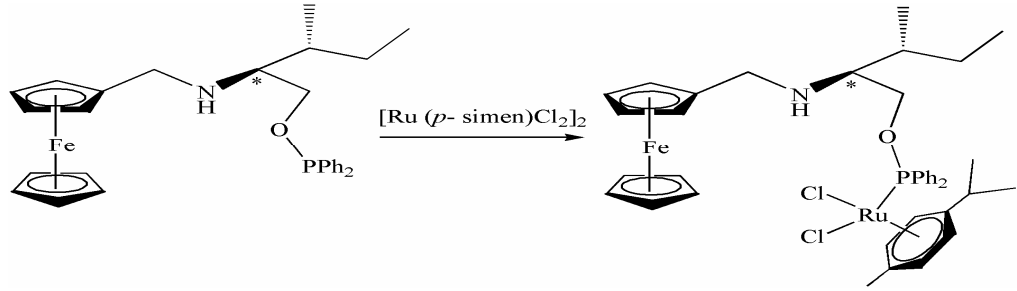
Element analizi: C₄₂H₄₆NOPFeRuCl₂ için hesaplanan: C: 60.08, N: 1.66, H: 5.52, bulunan; C: 59.98, N: 1.60, H: 5.45, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.68 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 2.72 (m, 2H CH₂(C₆H₅)), 2.27 (1H, NH), 0.96 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.51 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.09 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.80 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.31 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 7.18 (m, 5H, CH₂(C₆H₅)), 2.94 (m, 1H, CHNH), 3.36 (m, 2H, CH₂NH), 3.65 (m, 1H, CH₂OP (a)), 3.73 (m, 1H, CH₂OP (b)) 4.05 (m, 2H, C₅H₄), 3.95 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 17.49 CH₃(*p*-simen), (21.79,21.94) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.12 CH(*p*-simen), 38.35 CH₂Ph, 46.65 CH₂NH, 64.40 CH₂OP, 58.79 CHNH, (67.77, 67.83, 68.15) (C₅H₄), 68.40 (C₅H₅), (87.47, 87.75, 90.26, 90.38) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.59, 111.67) *i*-(*p*-simen), (127.87, 127.97, 128.74), CH₂(C₆H₅) 130.95 (d, *J*= 10.03, *m*-(C₆H₅)P), 132.10 (d, *J*=10.07 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 133.10 (d, *J*= 11.0 *o*-(C₆H₅)P), 136.93 (d, *J*=50.3 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.20 ppm, (**spektrum 12**) IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3268, ν(C-Cp): 3084, ν(C=C-Cp): 1448, ν(P-Ph):1442, ν(O-P):1022, ν(C=C-Cp): 1465: Erime noktası: 104-106^oC verim: 40mg (%66).

3.6.8. [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-pentil difenilfosfinit]



Element analizi: C₃₉H₄₈NO₂PPeRuCl₂ için hesaplanan: C: 58.14, N: 1.73, H: 6.00, bulunan; C: 58.12, N: 1.71, H: 5.98, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.89 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 1.31 (m, 2H, CH₂CH), 1.47 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 0.86 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.12 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.65 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.26 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.90 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.43 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 2.79 (m, 1H, CHNH), 3.56 (m, 2H, CH₂NH), 4.06 (m, 2H, CH₂OP), 4.25 (m, 2H, C₅H₄), 4.18(br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): (22.46, 22.94) CH(CH₃)₂, 17.53 CH₃(*p*-simen), (21.75, 21.97) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.12 CH(*p*-simen), 24.68 CH(CH₃)₂, 40.94 CH₂CH, 46.25 CH₂NH, 64.20 CH₂OP, 55.78 CHNH, (67.91, 68.48, 68.93) (C₅H₄), 68.53 (C₅H₅), (87.46, 87.77, 90.36, 91.04) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.40, 111.42) *i*-(*p*-simen) 127.95 (s, *m*-(C₆H₅)P), 130.89 (s, *p*-(C₆H₅)P), 133.16 (s, *o*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.02 ppm, (spektrum 14)IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3305, ν(O-H): 3177 ν(C-Cp): 3091, ν(C=C-Cp): 1438, ν(P-Ph):1446, ν(O-P):1024, ν(C=C-Cp): 1465; Erime noktası: 115-117°C verim: 38mg (%69)

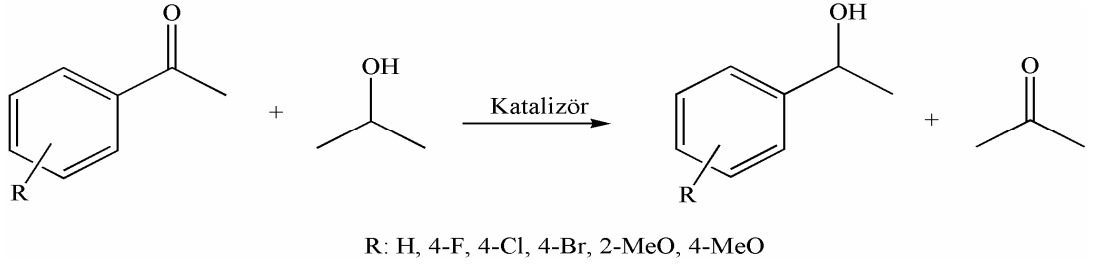
3.6.9. [RuCl₂(*p*-simen)(2*S*-3*S*)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-hekzil difenilfosfinit]



Element analizi: C₃₉H₄₈NOPFeRuCl₂ için hesaplanan: C: 58.14, N: 1.73, H: 6.00, bulunan; C: 58.11, N: 1.70, H: 5.97, ¹H NMR CDCl₃ (δ, ppm, *J*, Hz) 1.85 (s, 3H, CH₃(*p*-simen)), 0.92 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.33 (m, 1H, CHCH₂(CH₃)), 1.52 (m, 1H, CHCH₂(CH₃)), 0.88 (d, 3H, *J*=6.8 Hz, CH(CH₃)), 1.10 (m, 6H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 2.64 (m, 1H, CH(CH₃)₂(*p*-simen)), 5.25 (m, 4H, (*p*-simen)'nin aromatik protonları), 7.90 (m, 4H, (*o*-C₆H₅)P), 7.42 (m, 6H, (*m* ve *p*-C₆H₅)P), 2.48 (m, 1H, CHNH), 3.52 (m, 2H, CH₂NH), 3.69 (m, 1H, CH₂OP (a)), 3.93 (m, 1H, CH₂OP (b)) 4.21 (m, 2H, C₅H₄), 4.16 (br, m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), ¹³C NMR CDCl₃ (δ, ppm): 11.69 CH₂CH₃, 14.51 CH(CH₃), 17.49 CH₃(*p*-simen), (21.88,22.51) (CH₃)₂CH(*p*-simen), 30.10 CH(*p*-simen), 25.79 CHCH₂(CH₃), 35.28 CHCH₂(CH₃), 46.78 CH₂NH, 67.03 CH₂OP, 60.90 CHNH, (68.04, 68.55, 68.90) (C₅H₄), 69.12 (C₅H₅), (87.49, 87.76, 90.31, 91.21) (*p*-simen)'in aromatik karbonları, (97.30, 111.22) *i*-(*p*-simen) 127.98 (d, *J*= 10.03, *m*-(C₆H₅)P), 131.02 (d, *J*=13.07 Hz, *p*-(C₆H₅)P), 132.60 (d, *J*= 11.06 *o*-(C₆H₅)P), 136.35 (d, *J*= 50.3 Hz, *i*-(C₆H₅)P), ³¹P {¹H} NMR CDCl₃ (δ 160 MHz): 112.02 ppm, (spektrum 16)IR (KBr pellet cm⁻¹) ν(N-H): 3268, ν(O-H): 3152 ν(C-Cp): 3100, ν(C=C-Cp): 1461, ν(P-Ph):1446, ν(O-P):1027, ν(C=C-Cp): 1465: Erime noktası: 114-116°C verim: 42mg (%74)

3.7. Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN ASETOFENON’UN ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON (ATH) TEPKİMELERİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

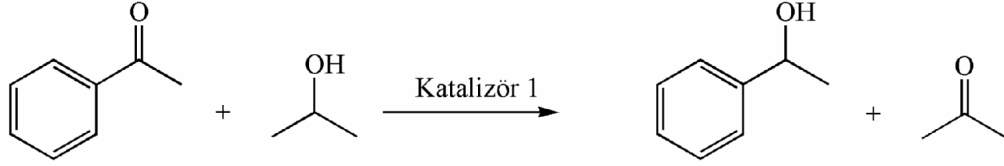
3.7.1. Genel yöntem



Şekil 3 5 : Asetofenon’un indirgenme tepkimesi

Schlenk tüpüne 2-propanol (10 ml), ferrosenil Ru(II) kompleksi (0.05 mmol), NaOH (0.025 mmol) ve asetofenon (0.5 mmol), argon atmosferi altında ilave edildi. Belli aralıklarla alınan örnekler asetonla silikadan geçirilerek gaz kromatografisinde izlendi. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu için optimum koşullar belirlendi. Optimum koşullar süstitüe asetofenon türevlerine de uygulandı. Sonuçlar **Tablo 3.1, Tablo 3.2, Tablo 3.3, Tablo 3.4**’de verilmiştir.

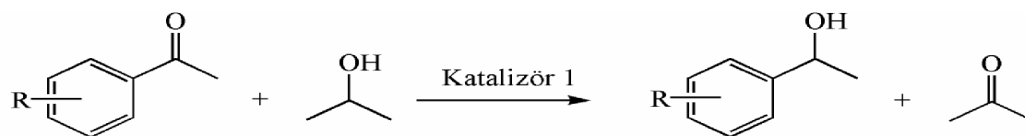
Tablo 3.1. [RuCl₂(*p*-simen)(2*S*)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletildifenilfosfinit] Katalizör 1 varlığında Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Zaman	Dönüşüm(%) ^[h]	ee % ^[i]	TOF(saat ⁻¹) ^[k]
1	1 [a]	100:1:5	24 saat	12	85 (<i>S</i>)	<1
2	1 [b]	100:1	3 saat	<4
3	1 [c]	100:1:5	8 saat	85	38 (<i>S</i>)	12
4	1 [d]	100:1:5	5 saat	87	41 (<i>S</i>)	20
5	1 [e]	500:1:5	3 saat	89	46 (<i>S</i>)	165
6	1 [f]	1000:1:5	5.5 saat	89	51 (<i>S</i>)	180
7	1 [g]	100:1:5	45 dak.	94	59 (<i>S</i>)	125

Tepkime koşulları: ^[a]Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5. ^[b]*iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın. ^[c] *iso*-PrOH içinde riflaks; 0.1 mL H₂O ilavesi. ^[d]*iso*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. ^[e] *iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5. ^[f] *iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5. ^[g]*iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5. ^[h]GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[i]Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[k] TOF= (mol ürün/mol Ru(II) Kat.)x saat⁻¹.

Tablo 3.2. [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletildifenilfosfinit]Katalizör(1) varlığında substitüe asetofenon'un transfer hidrojenasyonu.^[a]

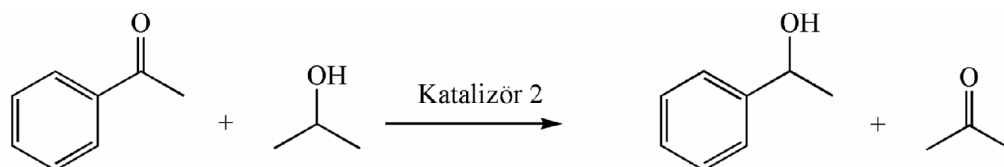


R: H, 4-F, 4-Cl, 4-Br, 2-MeO, 4-MeO

İşlem	R	Zaman	Dönüşüm(%) ^[b]	ee% ^[c]	TOF(saat ⁻¹) ^[d]
50 °C					
1	H	12 saat	92	62 (<i>S</i>)	<10
2	4-F	12 saat	99	64 (<i>S</i>)	<10
3	4-Cl	12 saat	97	67 (<i>S</i>)	<10
4	4-Br	12 saat	96	68 (<i>S</i>)	<10
5	2-MeO	12 saat	91	74 (<i>S</i>)	<10
6	4-MeO	12 saat	89	72 (<i>S</i>)	<10
82 °C					
1	H	45 dak.	94	59 (<i>S</i>)	125
2	4-F	45 dak.	99	60 (<i>S</i>)	132
3	4-Cl	45 dak.	98	61 (<i>S</i>)	130
4	4-Br	45 dak.	97	65 (<i>S</i>)	129
5	2-MeO	45 dak.	92	74 (<i>S</i>)	122
6	4-MeO	45 dak.	90	69 (<i>S</i>)	120

^[a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *iso*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol %), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. ^[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. % dönüşümlerde reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. ^[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. ^[d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat⁻¹.

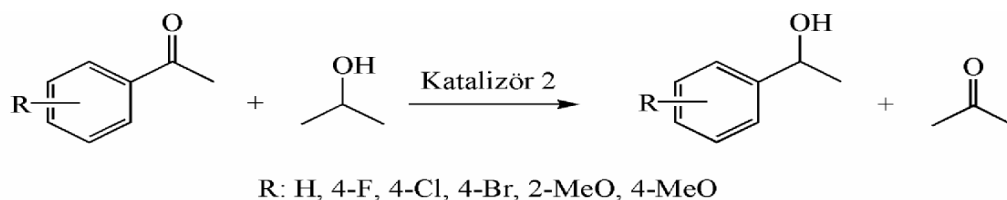
Tablo 3.3. [RuCl₂(*p*-simen)(2*S*)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütil difenilfosfinit] Katalizör(2) varlığında Asetofenon'un transfer hidrojenasyonu



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Zaman	Dönüşüm(%) ^[h]	ee % ^[i]	TOF(saat ⁻¹) ^[k]
1	1 [a]	100:1:5	24 saat	10	80 (<i>S</i>)	<1
2	1 [b]	100:1	1 saat	<5
3	1 [c]	100:1:5	7 saat	97	92 (<i>S</i>)	14
4	1 [d]	100:1:5	4 saat	96	91 (<i>S</i>)	24
5	1 [e]	500:1:5	3 saat	95	93 (<i>S</i>)	160
6	1 [f]	1000:1:5	5 saat	96	94 (<i>S</i>)	190
7	1 [g]	100:1:5	30 dak.	95	87 (<i>S</i>)	190

Tepkime koşulları: ^[a]Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5. ^[b]*iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru 100:1, baz kullanmaksızın. ^[c] *iso*-PrOH içinde riflaks; 0.1 mL H₂O ilavesi. ^[d]*iso*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. ^[e] *iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5. ^[f] *iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5. ^[g]*iso*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5. ^[h]GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. ^[i]Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. ^[k] TOF= (mol ürün/mol Ru(II) Kat.)x saat⁻¹.

Tablo 3.4. [RuCl₂(*p*-simen)(2*S*)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütil difenilfosfinit] Katalizör(2) varlığında substitüe asetofenon'un transfer hidrojenasyonu^[a]



İşlem	R	Zaman	Dönüşüm(%) ^[b]	ee% ^[c]	TOF(saat ⁻¹) ^[d]
50 °C					
1	H	10 saat	93	88 (<i>S</i>)	<10
2	4-F	10 saat	96	87 (<i>S</i>)	<10
3	4-Cl	10 saat	95	89 (<i>S</i>)	<10
4	4-Br	10 saat	94	91 (<i>S</i>)	<10
5	2-MeO	10 saat	92	93 (<i>S</i>)	<10
6	4-MeO	10 saat	89	92 (<i>S</i>)	<10
82 °C					
1	H	30 dak.	95	87 (<i>S</i>)	190
2	4-F	30 dak.	98	86 (<i>S</i>)	196
3	4-Cl	30 dak.	97	89 (<i>S</i>)	194
4	4-Br	30 dak.	96	92 (<i>S</i>)	192
5	2-MeO	30 dak.	94	93 (<i>S</i>)	188
6	4-MeO	30 dak.	91	90 (<i>S</i>)	182

^[a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *iso*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol %), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. ^[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. % dönüşümlerde reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. ^[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. ^[d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat⁻¹

KAYNAKLAR

1: Mc Kennan, M.J ve Meyers, A.I. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3568-3571.

2: Stepnicka, P.; Zabransky, M.; Lamac, M.; Cisarova, I.; Nemecek, P. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1779-1786

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan gereksinimi karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir. Asimetrik katalizde substrata kiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör yüksek saflıkta istenen bir enantiyomeri iyi bir verimle, hızlı bir şekilde üretir.

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır.

Yapılan bu çalışmada ilk önce ticari olarak satın alınan aminoasitler((D ve L) valin, fenil glisin, fenil alanin, (L) leusin, izoleusin) THF(Tetrahidrofuran) varlığında $\text{NaBH}_4\text{-I}_2$ ile uygun kiral aminoalkollere indirgenmiştir. Sentezlenen kiral aminoalkollerin ^1H NMR, ^{13}C NMR IR ile karakterizasyonu yapıldı. ^1H NMR'da $-\text{CH}_2\text{OH}$ 'a ait piklerin görülmesi, IR'de 3300 cm^{-1} dolaylarında $-\text{OH}$ bandının görülmesi yapının oluştuğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen kiral aminoalkoller ile ferrosenkarbaldehit kloroform varlığında NaBH_4 ile indirgenerek ferrosen temelli kiral aminoalkoller sentezlendi ve karakterizasyonu yapıldı. ^1H NMR'da 3.25-3.40 ppm aralığında siklopentadienil halkasına bağlı $-\text{CH}_2\text{NH}$ piki, 4.10-4.20 ppm aralığında ferrosen'e ait piklerin olması, IR'de 3200cm^{-1} dolaylarında $-\text{NH}$ bandı, 1450cm^{-1} dolaylarında ferrosen'e ait $\text{C}=\text{C}$ bandının görülmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Bir sonraki aşamada ferrosen temelli kiral amino alkoller trietilamin varlığında monoklorodifenil fosfin ile tepkimesinden ferrosen temelli kiral fosfinit bileşikler hazırlandı. Tepkime ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR'da 114-

116 ppm aralığında gözlenen pikler ferrosen temelli kiral fosfinit ligandlarının oluştuğunu göstermektedir. Ancak elde edilen ürünler kararsız olduklarından tam karakterizasyonları yapılamadı. Reaksiyon ortamında ligandın oluştuğu tespit edildikten sonra ortama $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ ilave edilerek Ru(II) kompleksleri hazırlandı. Sentezlenen Ru(II) kompleksleri ^{31}P { ^1H } NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR IR' le karakterizasyonu yapıldı. ^{31}P { ^1H } NMR 112 ppm dolaylarında pik gözlenmesi, ^1H NMR'da -OH pikinin gözlenmemesi ve parasimen'e ait piklerin varlığı, ^{13}C NMR'da parasimen'e ait piklerin görülmesi fosfor atomuna bağlı fenillerin karbonlarının dublet olarak yarılması ayrıca fenil gruplarının ipso karbonlarının fosfordan etkilenecek dublete yarılması, IR'de 1020cm^{-1} dolaylarında O-P bandına, 1440cm^{-1} P-Ph bandlarına ait sinyallerin görülmesi sentezlenen komplekslerin oluştuğunu doğrulamaktadır.

Hazırlanan Ru(II) komplekslerinin asetofenon'un asimetric transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Kataliz işleminde ilk olarak çalışma koşulları belirlendi. Bunun için KOH, t-BuOK, NaOH gibi bazlar denendi ve en iyi sonuçları NaOH'in verdiği görüldü. Daha sonra hidrojen kaynağı olarak kullanılmak üzere 2-propanol ve formik asit-trietilamin karışımı çözücüler kullanıldı ve 2-propanol'ün daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Ayrıca 2-propanol'ün çevre dostu, kolay elde edilmesi, çözeltilerin pH'sını değiştirmemesi gibi avantajlarının olması da 2-propanol'ü hidrojen kaynağı olarak kullanılmasında etkili oldu. Çalışma koşulları belirlendikten sonra optimum koşullar belirlemek için deneyler yapıldı. Daha sonra sübsitüe asetofenon türevlerinin katalitik etkinliklerini incelemek için deneyler yapıldı.

Sonuç olarak etkinlikleri incelenen katalizörlerde kiral merkeze sahip karbon

atomuna bağlı fenil ve alkil gruplarının etkisi incelendi. Kiral karbon atomuna alkil(**Tablo3.3**) grupları bağlandığında 82°C de 30 dakikada asetofenon %95 dönüşüm ve %87 ee değeri verirken fenil(**Tablo3.1**) grupları bağlandığında ise 82°C de 45 dakikada %94 dönüşüm ve %59 ee değerine karşılık gelen alkoller elde edildi. Bu sonuçlar alkil grupların fenil gruplarına göre daha iyi dönüşüm ve enantiyoseçicilik gösterdiği görüldü.

Ayrıca fenil halkasına para konumunda sübsitüe olmuş (F, Cl, Br) gibi elektron çekici gruplar ve (4-MeO, 2-MeO) gibi elektron salıcı gruplar bağlanarak enantiyoseçicilik ve dönüşüm değerleri üzerindeki etkisi incelendi. Elektron çekici gruplar bağlandığında dönüşümün, elektron salıcı gruplara göre daha iyi olduğu, enantiyoseçiciliğin ise birbirine yakın değerler verdiği görüldü. Elektron çekici grupların dönüşümü artırması karbonil bağı üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak hidrojenasyonun daha kolay gerçekteşmesiyle açılanabilir. Elektron salıcı gruplardan orto konumunda sübsitüe olmuş MeO grubunun para konumuna göre daha iyi dönüşüm ve enantiyoseçicilik verdiği görüldü.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada ilk önce ticari olarak satın alınan aminoasitler((D ve L) valin, fenil glisin, fenil alanin, (L) leusin, izoleusin) THF(Tetrahidrofuran) varlığında $\text{NaBH}_4\text{-I}_2$ ile uygun kiral aminoalkollere indirildi.Sentezlenen kiral aminoalkoller ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR ile karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen kiral aminoalkoller ile ferrosenkarbaldehit kloroform varlığında NaBH_4 ile indirgenerek ferrosen temelli kiral aminoalkoller sentezlendi ve karakterizasyonu yapıldı. Elde edilen ferrosen temelli kiral amino alkollerin trietilamin varlığında monoklorodifenilfosfin ile tepkimesinden ferrosen temelli kiral fosfinit bileşikler hazırlandı. Ancak elde edilen ürün kararsız olduğundan karakterizasyonu yapılamadı. Reaksiyon ortamında ligandın oluştuğu tespit edildikten sonra ortama $[\text{RuCl}_2(\text{p}$ simen)]₂ ilave edilerek Ru(II) kompleksleri hazırlandı ve karakterizasyonu yapıldı. Hazırlanan Ru(II) kompleksleri asetofenon'un asimetric transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmak üzere kataliz deneyleri yapıldı. En iyi ee değerleri **katalizör(2)** varlığında %94 dönüşüm ve %93 ee değerleriyle 2-MeO de görüldü.(**Tablo3.4**)

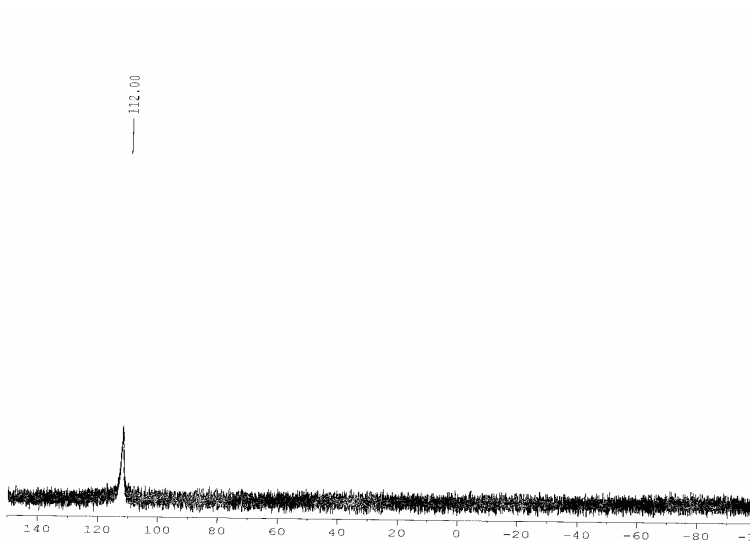
Bundan sonraki dönemde bu tez kapsamında sentezi yapılan ancak katalitik etkinlikleri incelenmeyen komplekslerin ATH tepkimelerindeki kullanılabilirlikleri araştırılacaktır. Ayrıca ferrosen temelli kiral C₂ simetri eksenine sahip bis fosfinit ligandları ve bunların Ru, Ir ve Rh komplekslerinin hazırlanması ve ATH tepkimelerindeki etkinliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

EKLER

Spektrum1: [(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütül difenilfosfinit]



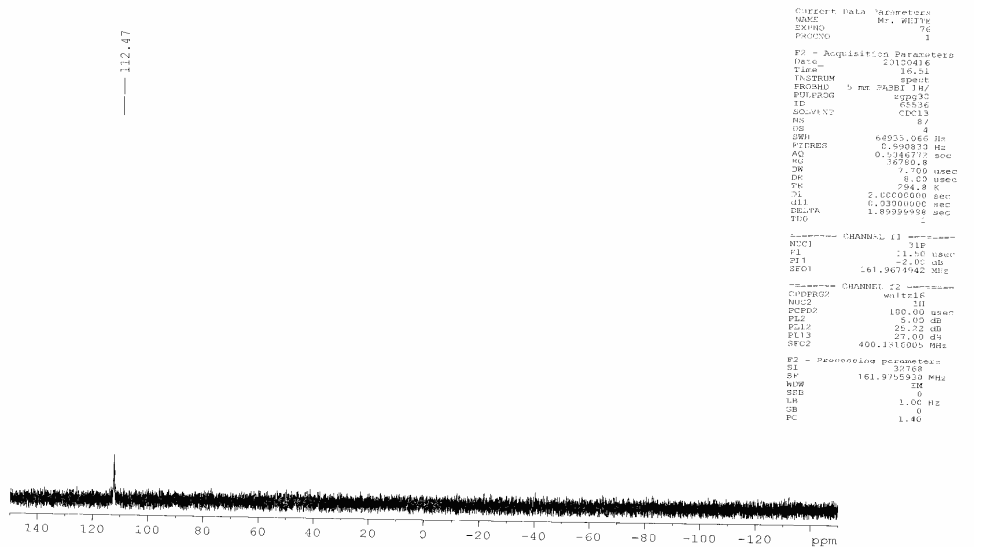
Spektrum2: [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütül difenilfosfinit]



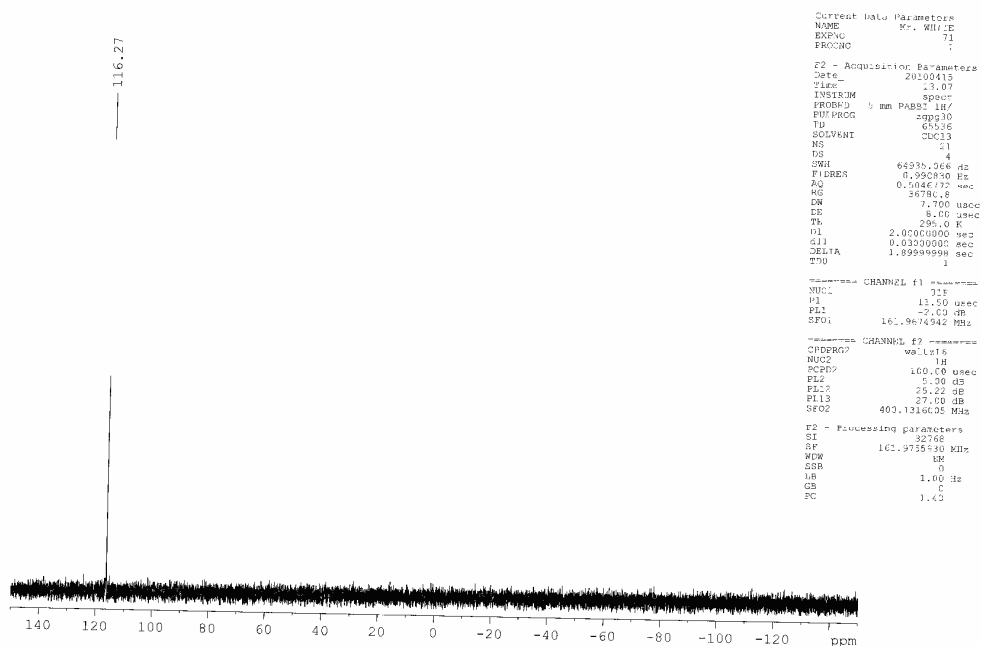
Spektrum3: [(2R)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütıl difenilfosfinit]



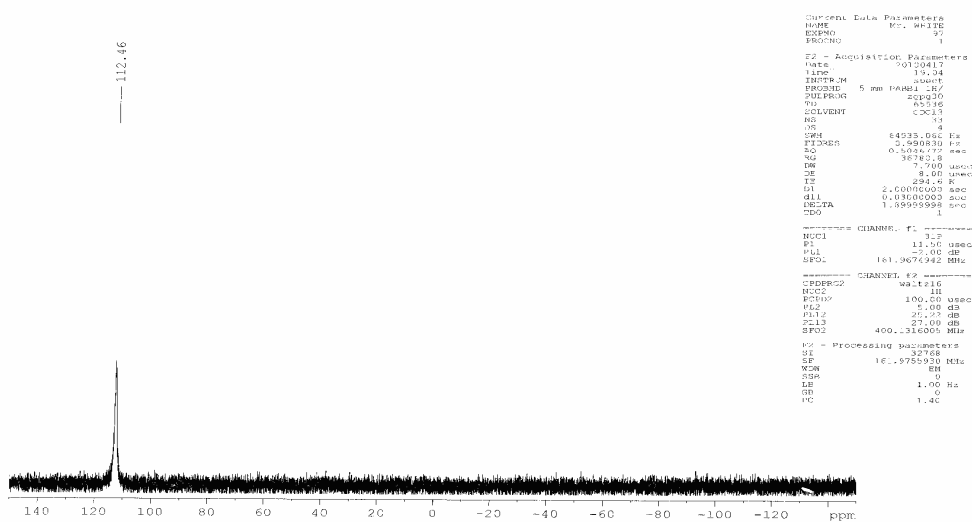
Spektrum4: [RuCl₂(*p*-simen)(2R)-3-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-bütıl difenilfosfinit]



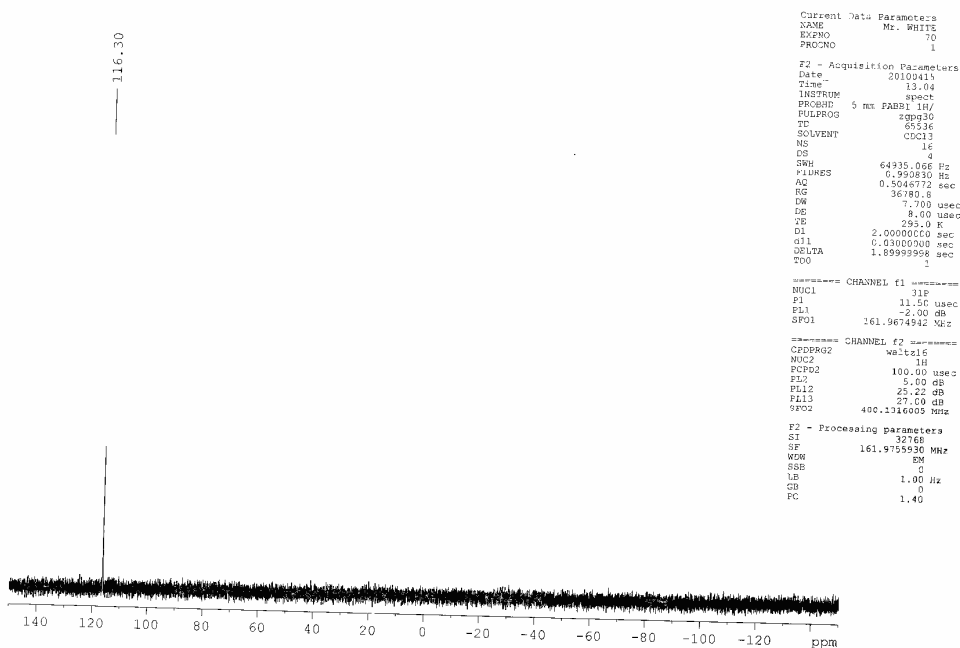
Spektrum 5: [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletil difenilfosfinit]



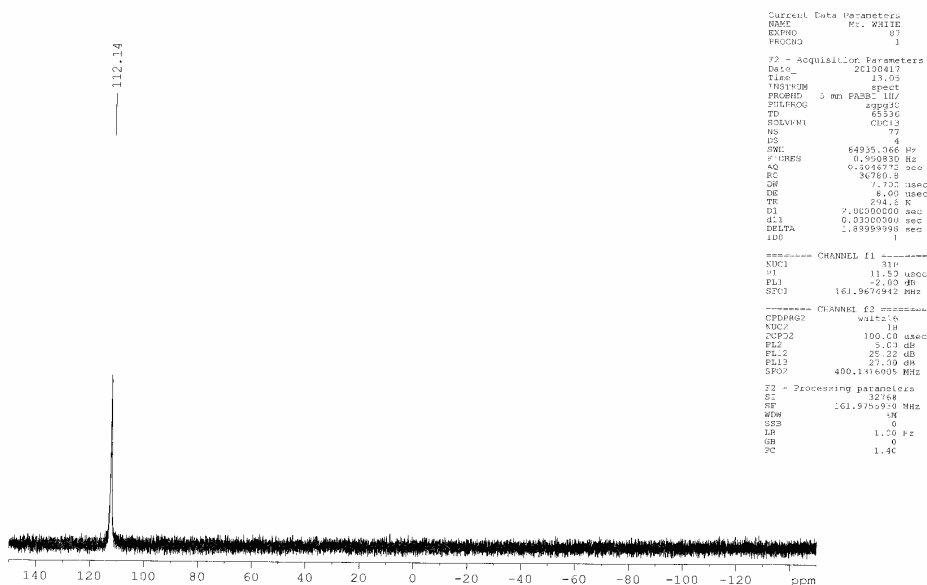
Spektrum 6: [RuCl₂(p-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletil difenilfosfinit]



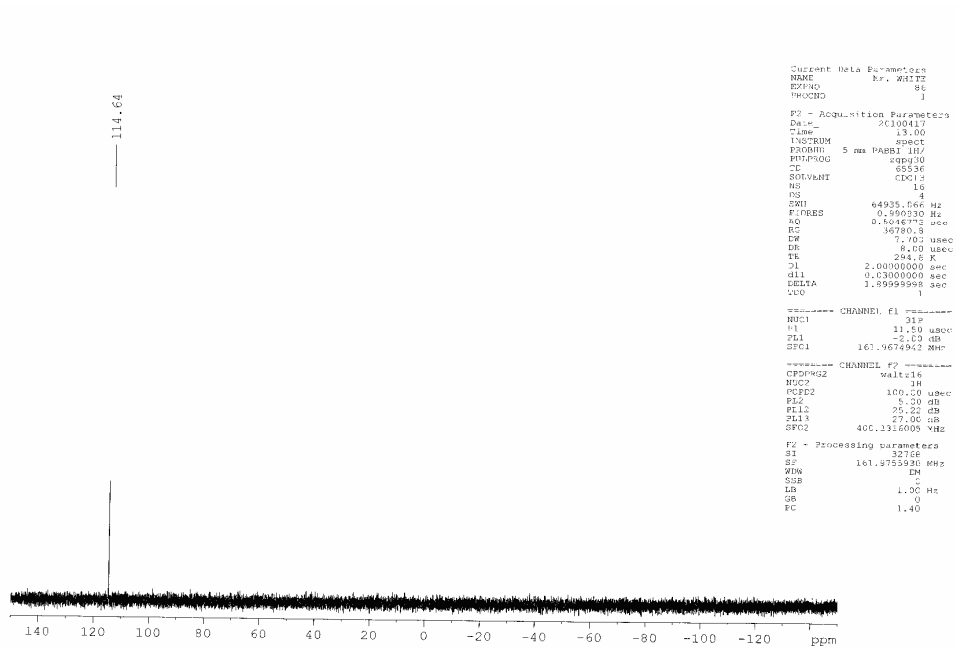
Spektrum 7: [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletil difenilfosfinit]



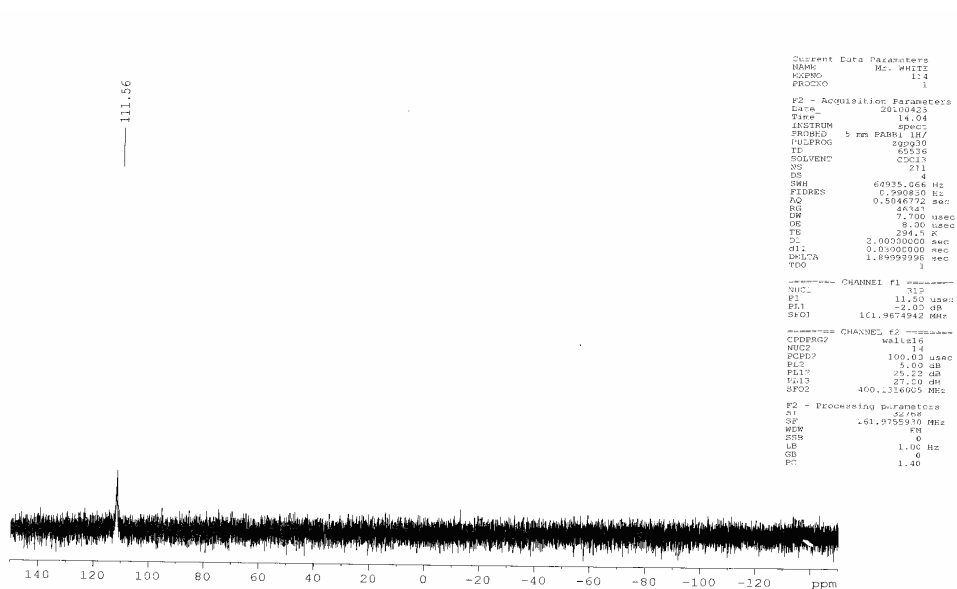
Spektrum 8: [RuCl₂(p-simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-2-feniletil difenilfosfinit]



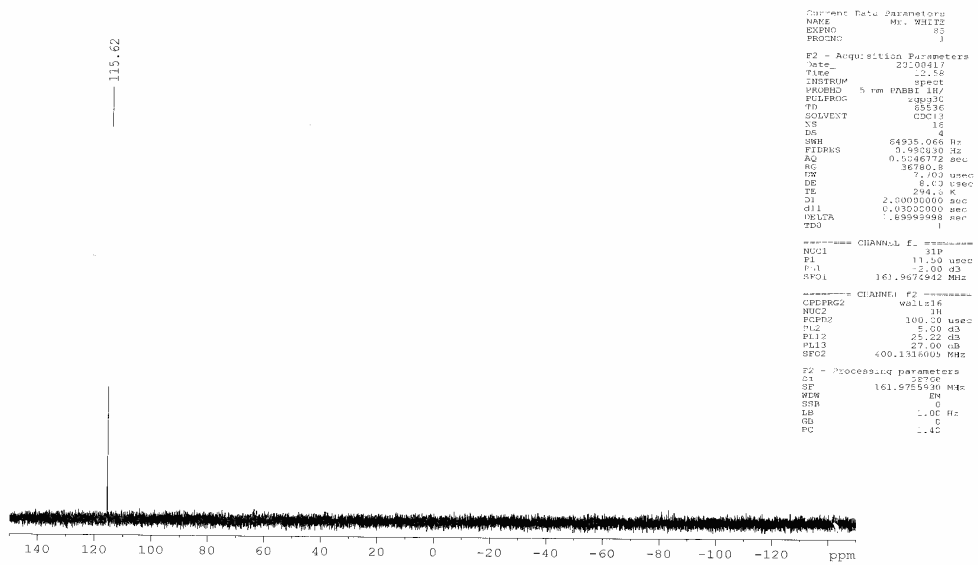
Spektrum 9: [(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



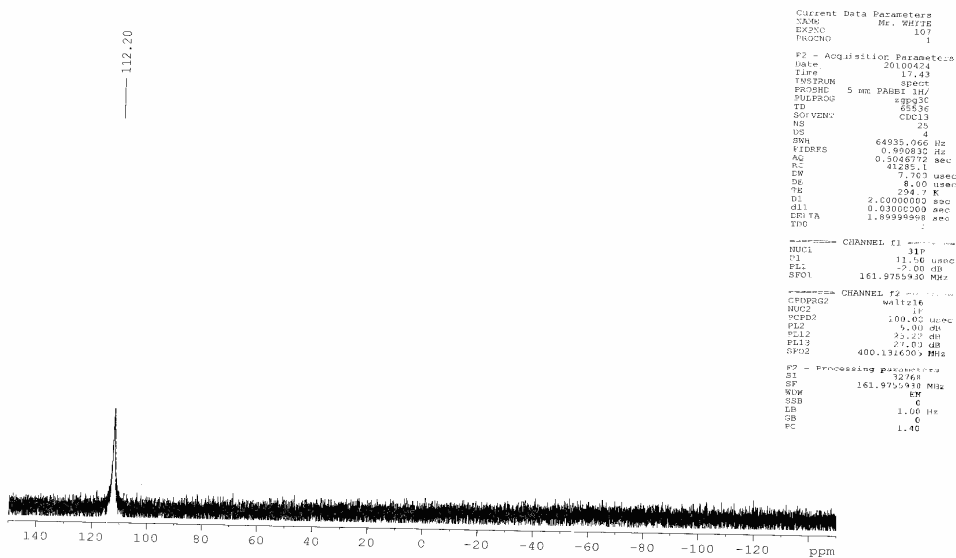
Spektrum 10: [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



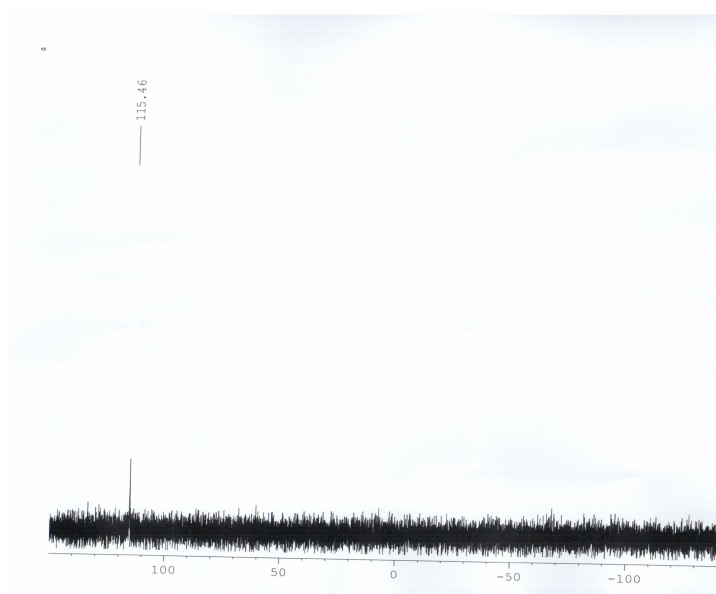
Spektrum 11: [(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



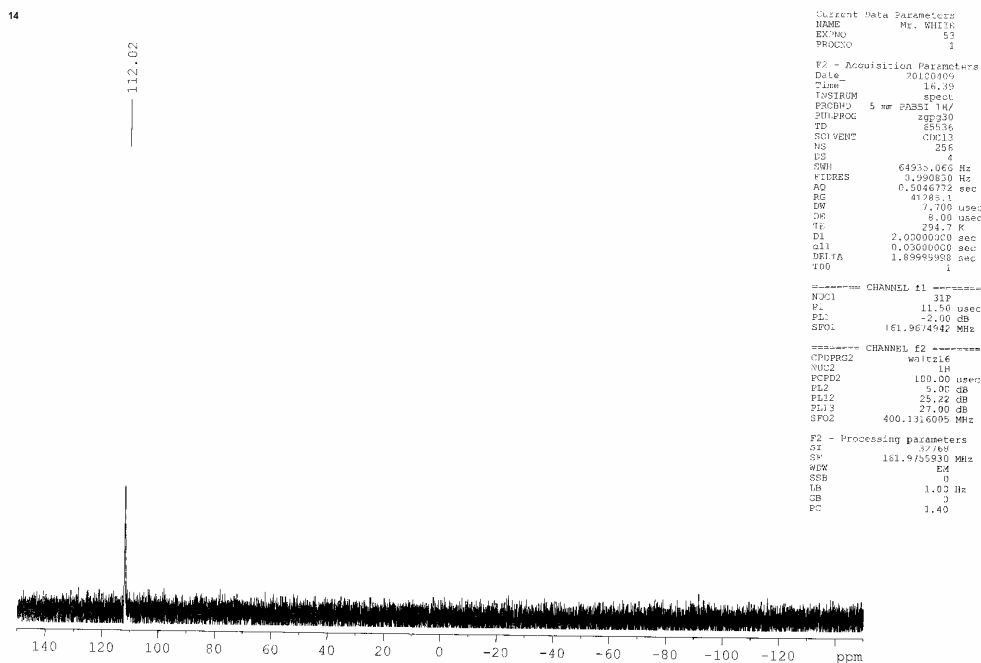
Spektrum 12: [RuCl₂(p-simen)(2R)-2-(ferrosenilmetil-amino)-3-fenilpropil difenilfosfinit]



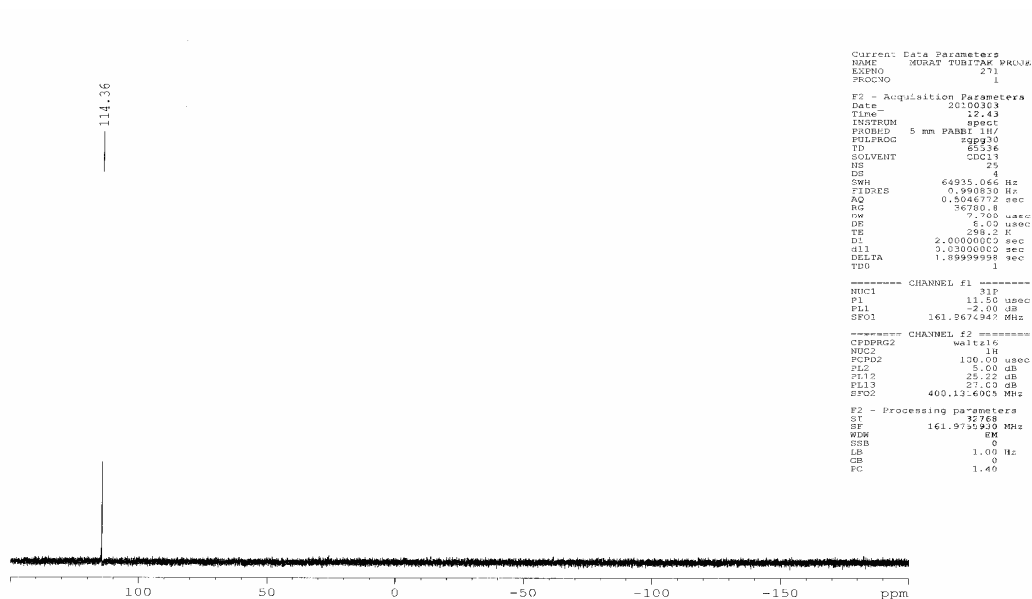
Spektrum 13: [(2S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-pentil difenilfosfinit]



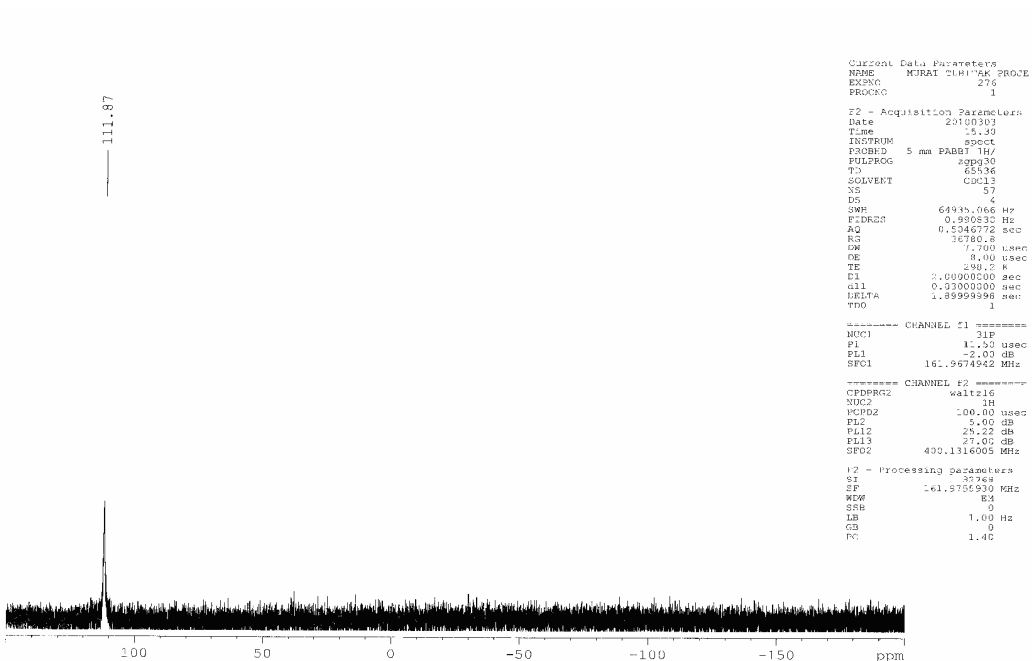
Spektrum 14: [RuCl₂(*p*-simen)(2S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-pentil difenilfosfinit]



Spektrum 15: [(2S-3S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-hekzil difenilfosfinit]



Spektrum 16: [RuCl₂(*p*-simen)(2S-3S)-4-metil-2-(ferrosenilmetil-amino)-hekzil difenilfosfinit]



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bünyamin AK

Doğum Yeri: Ergani

Doğum Tarihi: 20.03.1981

Medeni Hali: Bekar

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : 1995-1998

Lisans : 2003-2007

Yüksek Lisans : 2007-2010