

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİS(DİFENİLFOSFİNO)AMİNLERİN
SENTEZİ, ALDEHİT VE KETONLARLA OLAN
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ VE
TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI

Cezmi KAYAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

EKİM-2008

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİS(DİFENİLFOSFİNO)AMİNLERİN
SENTEZİ, ALDEHİT VE KETONLARLA OLAN
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ VE
TÜREVLERİNİN HAZIRLANMASI

Cezmi KAYAN

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK

KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

EKİM-2008

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Cezmi KAYAN tarafından yapılan “**Yeni Bis(difenilfosfino)aminlerin Sentezi, Aldehit ve Ketonlarla Olan Reaksiyonlarının İncelenmesi ve Türevlerinin Hazırlanması**” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından **Kimya Anabilim Dalında DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA.....
Üye : Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....
Üye : Doç. Dr. Fikret UYAR.....
Üye : Doç. Dr. Akın BAYSAL.....
Üye : Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK (Danışman).....

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 31/10/2008

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2008

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasını planlayan, yöneten ve çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, yardım ve teşviklerini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e şükranlarımı sunarım.

Deneylerin yürütülmesi sırasında her türlü yardımlarını esirgemeyen Dr. Murat AYDEMİR'e, Arş. Gör. Nermin MERİÇ'e, diğer Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına ve laboratuvarımızı modernize etmesinden dolayı Dicle Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayrıca DÜBAP-06-FF-07 nolu projeye vermiş olduğu destek nedeniyle DÜBAP'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
AMAÇ.....	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
GİRİŞ	1
1. DİFOSFİNLER.....	1
1.1. Aminofosfinler.....	2
1.2. Bis(fosfino)aminler	3
1.3. Bis(fosfino)aminlerin sentezi.....	4
1.4. Bis(difenilfosfino)aminlerin genel özellikleri	5
1.5. Bis(difenilfosfino)aminlerin koordinasyon kimyası	5
1.6. P(III)-N Bağının Reaktivliği	6
1.7. Katılma Reaksiyonları	7
1.8. α -Aminofosfonatların Kullanım Alanları.....	14
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	15
3. MATERYAL VE METOT.....	28
3.1.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	28
3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR.....	29
3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.3.1.1. <i>N,N</i> -Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin	31
[(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)] (1).....	31
3.3.1.2. <i>N,N</i> -Bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin.....	31
[(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)] (2).....	31
3.3.1.3. <i>N,N</i> -Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin.....	32
[(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)] (3).....	32
3.3.1.4. <i>N,N</i> -Bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin.....	32
[(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)] (4).....	32
Oksit Türevleri.....	33
3.3.2.1 <i>N,N</i> -Bis(difeniloksofosfino)-3,5-dimetoksianilin	33
[(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)] (1a).....	33

3.3.2.2. <i>N,N</i> -Bis(difeniloksofosfino)-2,5-dimetoksianilin	34
[(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)] (2a).....	34
3.3.2.3. <i>N,N</i> -Bis(difeniloksofosfino)-2,4-dimetoksianilin	34
[(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)] (3a).....	34
3.3.2.4. <i>N,N</i> -Bis(difeniloksofosfino)-3,4-dimetoksianilin	34
[(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)] (4a).....	34
Kükürt Türevleri	35
3.3.2.5. <i>N,N</i> -Bis(difeniltiyofosfino)-3,5-dimetoksianilin	35
[(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)] (1b)	35
3.3.2.6. <i>N,N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)-2,5-dimetoksianilin.....	36
[(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)] (2b)	36
3.3.2.7. <i>N,N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)-2,4-dimetoksianilin.....	36
[(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)] (3b)	36
3.3.2.8. <i>N,N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)-3,4-dimetoksianilin.....	36
[(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)] (4b)	36
Selenyum Türevleri.....	37
3.3.2.9. <i>N,N</i> -Bis(difenilselenofosfino)-3,5-dimetoksianilin	37
[(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)] (1c).....	37
3.3.2.10. <i>N,N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)-2,5-dimetoksianilin.....	37
[(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)] (2c).....	37
3.3.2.11. <i>N,N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)-2,4-dimetoksianilin.....	37
[(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)] (3c).....	37
3.3.2.12. <i>N,N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)-3,4-dimetoksianilin, [(Ph ₂ P(Se)) ₂ N- C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)] 4c.....	38
Palladyum Kompleksleri	39
3.3.3.1. Dikloro{ <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin}palladyum(II),	39
[PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)}] (1d)	39
3.3.3.2. Dikloro{ <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin}palladyum(II)	39
[PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)}] (2d)	39
3.3.3.3. Dikloro{ <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin}palladyum(II)	40
[PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)}] (3d)	40
3.3.3.4. Dikloro{ <i>N,N</i> -bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin}palladyum(II)	40

PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)} (4d).....	40
Platin Kompleksleri.....	40
3.3.3.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin}platin(II)	40
PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)} (1e).....	40
3.3.3.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin}platin(II)	41
PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)} (2e).....	41
3.3.3.7. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin}platin(II)	41
PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)} (3e).....	41
3.3.3.8. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin}platin(II)	42
PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,4-OCH ₃)} (4e).....	42
Bakır komplekslerinin (1f-4f) Sentez Yöntemi	42
3.3.3.9. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)} ₂]PF ₆ (1f).....	42
3.3.3.10. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,5-OCH ₃)} ₂]PF ₆ (2f).....	43
3.3.3.11. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(2,4-OCH ₃)} ₂]PF ₆ (3f).....	43
3.3.3.12. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)} ₂]PF ₆ (4f).....	43
Nikel Kompleksleri	44
3.3.3.13. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin}nikel(II) [NiCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(3,5-OCH ₃)}NiCl ₂] (1g).....	44
3.3.4. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin Ligandı ve Türevlerinin Hazırlanması	45
3.3.4.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)benzidin, (Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ - N(P(O)Ph ₂) ₂ (5a).....	46
3.3.4.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)benzidin, (Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -N(P(S)Ph ₂) ₂ (5b)	47
3.3.4.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)benzidin	47
(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -N(P(Se)Ph ₂) ₂ (5c).....	47
3.3.4.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)benzidin}palladyum(II),	48
[PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -N(PPh ₂) ₂ PdCl ₂ }] (5d)	48
3.3.4.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)benzidin}platin(II),	49

[PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -N(PPh ₂) ₂ }PtCl ₂] (5e)	49
3.3.5. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin Ligandının ve Türevlerinin Hazırlanması	49
3.3.5.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin, (Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (6)	49
3.3.5.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-4-aminodifenilamin	50
(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (6a).....	50
3.3.5.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-4-aminodifenilamin.....	51
(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (6b).....	51
3.3.5.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-4-aminodifenilamin.....	51
(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₅ (6c).....	51
3.3.5.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin}palladyum(II), [PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₄ -NH-C ₆ H ₅ }] (6d).....	52
3.3.5.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin}platin(II)	53
[PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₄ -NH-C ₆ H ₅ }] (6e).....	53
3.3.6. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren Ligandının ve Türevlerinin Sentezi	53
3.3.6.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren, (Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ 7	53
3.3.6.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-2-aminofloren	54
(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ (7a).....	54
3.3.6.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-2-aminofloren	55
(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ (7b).....	55
3.3.6.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-2-aminofloren	55
(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ (7c).....	55
3.3.6.5. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren}palladyum(II) [PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ }] (7d).....	56
3.3.6.6. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren}platin(II)	57
[PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -CH ₂ -C ₆ H ₄ }] (7e).....	57
3.3.7. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandı ve Türevlerinin Hazırlanması	57
Genel Tepkime Denklemi.....	57
N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür) Türevlerinin Hazırlanması.....	58
3.3.7.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin	58

(Ph ₂ P(O)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(P(O)Ph ₂) ₂ (8a).....	58
3.3.7.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin.....	59
(Ph ₂ P(S)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(P(S)Ph ₂) ₂ (8b).....	59
3.3.7.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin.....	59
(Ph ₂ P(Se)) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(P(Se)Ph ₂) ₂ (8c).....	59
N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandının Pt ve Pd Komplekslerinin Hazırlanması	60
3.3.7.5. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}palladyum (II) [PdCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(PPh ₂) ₂ }PdCl ₂] (8d).....	60
3.3.7.6. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}platin(II) [PtCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(PPh ₂) ₂ }PtCl ₂] (8e).....	61
3.3.7.7. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}nikel(II) [NiCl ₂ {(Ph ₂ P) ₂ N-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-C ₆ H ₃ -(o-OCH ₃)-N(PPh ₂) ₂ }NiCl ₂] (8g).....	61
Tepkime Denklemi.....	61
3.3.8. Bis(Fosfino)Aminlere Aldehit ve Keton Katma Reaksiyonları.....	62
N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin katılma reaksiyonları.....	63
3.3.8.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile benzaldehidin reaksiyonu.....	63
3.3.8.2. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile 4-metoksibenzaldehidin reaksiyonu.....	63
N,N-Bis(Difenilfosfino)-2,5-Dimetoksianilin Katılma Reaksiyonları.....	65
3.3.8.4. N,N-Bis(Difenilfosfino)-2,5-Dimetoksianilin ile Paraformaldehidin reaksiyonu:.....	65
3.3.8.5. N,N-Bis(difenilfosfino)-2,5-metoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu.....	65
3.3.8.6. N,N-Bis(difenilfosfino)-2,5-metoksianilin ile asetaldehidin reaksiyonu .	66
N,N-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin katılma reaksiyonları.....	66
3.3.8.7. N,N-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin ile paraformaldehidin reaksiyonu.....	66
3.3.8.9. N,N-Bis(difenilfosfino)-2,4-metoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu.....	68
3.3.8.10. N,N-Bis(difenilfosfino)benzilamin ile benzaldehidin reaksiyonu.....	68

3.3.8.11. N-Bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ile benzaldehidin reaksiyonu.....	69
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	70
5. KAYNAKLAR.....	81
6. SPEKTRUMLAR ve X-IŞINLARI KRİSTAL YAPILARI.....	84
Spektrum 1. Ligand 1'in ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları.....	84
Spektrum 2. Ligand 1'in ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları.....	84
Spektrum 3. Ligand 2'nin ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	85
Spektrum 4. Ligand 2'nin ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları	85
Spektrum 5. Ligand 3'ün ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	86
Spektrum 6. Ligand 3'ün ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları	86
Spektrum 7. Ligand 4'ün ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	87
Spektrum 8. Ligand 4'ün Pt, Pd ve Cu komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları.....	87
Spektrum 9. Ligand 5'in ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	88
Spektrum 10. Ligand 5'in ve Pt, Pd ve Cu komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları	88
Spektrum 11. Ligand 6'nın ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	89
Spektrum 12. Ligand 6'nın ve Pt ve Pd komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları.....	89
Spektrum 13. Ligand 7'nin ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	90
Spektrum 14. Ligand 7'nin ve Pt ve Pd komplekslerinin ³¹ P NMR spektrumları.....	90
Spektrum 15. Ligand 8'in ve kalkojen türevlerinin ³¹ P NMR spektrumları	91
Spektrum 17. Ligand 1'in benzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu	92
Spektrum 18. Ligand 1'in 4-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu.....	92
Spektrum 19. Ligand 1'in 4-klorobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu.....	93
Spektrum 20. Ligand 2'nin paraformaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu	93
Spektrum 22. Ligand 2'nin asetaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu	94
Spektrum 23. Ligand 3'ün paraformaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu	95

Spektrum 24. Ligand 3'ün 4-metoksibenzaldehyt ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu.....	95
Spektrum 25. Ligand 3'ün 4-klorobenzaldehyt ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu.....	96
Spektrum 24. N,N'-Bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ile benzaldehydin reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ³¹ P NMR spektrumu.....	96
Şekil 6.1. 1c bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	97
Şekil 6.2. 1d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	97
Şekil 6.3. 1e bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	98
Şekil 6.4. 2b bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	98
Şekil 6.5. 3d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	99
Şekil 6.6. 3e bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	99
Şekil 6.7. 4d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	100
Şekil 6.8. 5 bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı	100
ÖZGEÇMİŞ.....	101

AMAÇ

Organometalik kimyada yaygın olarak kullanılan bis(difenilfosfino)metan bileşigine yapıca ve kimyasal olarak benzer olmaları nedeniyle son yıllarda koordinasyon kimyasında oldukça ilgi çeken bis(difenilfosfino)anilin bileşikleri üzerinden değişik yapılaraya ulaşılabilir. Örneğın P-N bağına karbonil grubu içeren bileşikler katıldığında biyolojik yönden önemli olan α -aminofosfonat denilen katılma ürünleri oluşmaktadır.

Çalışmanın birinci aşamasında önce ligand olarak kullanılmak üzere sekiz yeni bis(fosfino)amin bileşigi, sonra bu ligandların kalkojen türevleri ve bazı geçiş metal kompleksleri sentezlendi.

İkinci aşamada ise bis(fosfino)amin bileşikleri farklı aldehit ve ketonlarla etkileştirilerek katılma ürünleri sentezlenmeye çalışıldı. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle ve tek kristal yapısı elde edilenlerin yapıları X ışınları difraksiyonuyla aydınlatıldı.

ÖZET

P-N bağı içeren ligandların sentezi bu tür ligandlar üzerinden değişik yapılara ulaşmak mümkün olduğundan oldukça ilgi çekmektedir. Bis(fosfino)aminler de organometalik kimyada, katalizde ve anti kanser araştırmalarında kullanıldıkları için önem kazanmışlardır. Bis(fosfino)aminler arasında bis(difenilfosfino)anilin türevleri sentezlerinin kolay olması ve aminofosfinlere göre genellikle daha kararlı olduklarından araştırmalarda yaygın olarak kullanılan bileşiklerdendir. Bu nedenle ticari olarak bulunan anilin türevlerinden birçok bis(difenilfosfino)anilin bileşiği sentezlenmiş ve reaktiflikleri araştırılmıştır.

P-N bağına aldehit yada keton katılmasıyla α -aminofosfonat denilen katılma ürünleri meydana gelir. Bu α -aminofosfonatlar birçok antibakteriyel, antiviral ve antifungal aktif olan α -aminofosfonik asit türevinin sentezinde anahtar konumda olduklarından biyolojik yönden önemlidir.

Bu çalışmada yeni bis(fosfino)amin ligandları, bunların kalkojenleri ve birkaç geçiş metal (Pt, Pd ve bazen Cu, Ni) kompleksleri hazırlandı. Bis(fosfino)aminler ayrıca aldehit veya ketonlarla etkileştirilerek α -aminofosfonat katılma ürünleri elde edilmeye çalışıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR ve NMR spektroskopisi, element analizi ve tek kristal yapısı elde edilenlerin yapıları X ışınları difraksiyonuyla aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler

Fosfor (III) ligandı, metoksianilin, bis(fosfino)amin, katılma, aldehit, keton, α -aminofosfonat

SUMMARY

The synthesis and coordination chemistry of phosphorus(III) ligands containing P-N linkages have received widespread attention. Potentially this ligand family is quite attractive since preparative routes enable access to various structural modifications via simple P-N bond formation. In this context, bis(phosphino)amines have attracted considerable interest in recent years as they are used in organometallic chemistry and catalysis as well as in anticancer researches. Among the bis(phosphino)amines, the bis(diphenylphosphino)aniline derivatives are the most frequently used precursors in investigations because of their facile synthesis and relatively high stability. Starting from the commercially available aniline derivatives, a large number of bis(diphenylphosphino)anilines have been prepared and their reactivities have been investigated.

Insertion of aldehydes or ketones into the P-N bond leads to the formation of α -aminophosphonates. These inserted products are biologically important as they are the key precursors for synthesizing numerous antibacterial, antiviral and antifungal active α -aminophosphonic acid derivatives.

Present study describes the synthesis of new bis(phosphino)amines and their chalcogen derivatives as well as several transition metal (Pt, Pd in some cases Cu, Ni) complexes. Furthermore, the bis(phosphino)amines were reacted with some aldehydes or ketones to afford inserted products. All new compounds were characterized by microanalysis, IR, NMR spectroscopy and in several cases by X-ray crystallography.

Key Words

Phosphorous(III) ligand, methoxyaniline, bis(phosphino)amine, aldehyde, ketone, insertion, α -aminophosphonate

Kısaltmalar**CDCl₃**: Döterokloroform**DMSO-d₆**: Döterodimetilsülfoksit**ppm**: part per million (milyonda bir)**NMR**: Nükleer manyetik rezonans**IR**: Infrared**thf**: Tetrahidrofuran**nbd**: Norbornadien**cod**: Siklooktadien**tht**: Tetrahidrotiyofen**p-cym**: para-simen**Ph₂PCI**: Monoklorodifenilfosfin**R**: Alkil veya aril**Et₃N**: Trietilamin**J**: Etkileşme sabiti**δ**: Kimyasal kayma**Δ**: Isı**Et₂O**: Dietil eter

GİRİŞ

1. DİFOSFİNLER

Tersiyer mono- ve difosfinler anorganik ve organometalik kimyada en çok kullanılan ligandlar arasındadır. Üzerinde en çok çalışma yapılan iki dişli fosfor ligandları $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ [bis(difenilfosfino)etan, dppe] ve $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ [bis(difenilfosfino)metan, dppm]'dir. Bu ligandlar iki fosfor atomunun üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti yoluyla metal merkezine kolaylıkla koordine olurlar ve değişik koordinasyon şekillerine (tek dişli, şelat yada köprü) sahiptirler. Karbon zincirinin ikiden daha büyük olduğu ve ayrıca iki fosfor atomu arasında bir aromatik halkanın bulunduğu difosfinler de sentezlenmiştir [1].

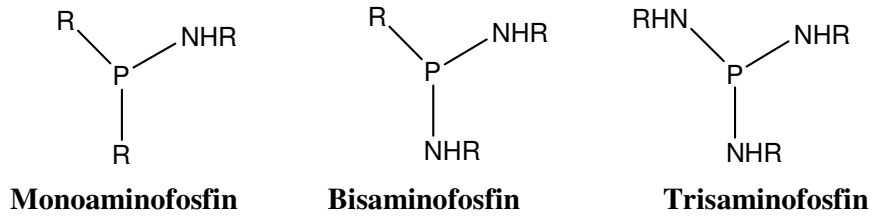
Fosfin ligandları içeren metal komplekslerinin temel uygulaması homojen kataliz alanındadır. Wilkinson'un $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ kompleksinin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesi üzerine yaptığı çalışmadan [2] sonra birçok fosfin kompleksi geliştirilip karbonilasyon, hidroformilasyon, izomerleşme ve diğer organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmıştır [3]. Fosfin komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerine olan ilgi şimdilerde optikçe aktif gruplar içeren kiral komplekslerin asimetrik sentez reaksiyonlarındaki uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır [4].

Karbonlu gruplar içeren difosfinler hakkında çok sayıda veri olsa da hetero atom yada grup içeren difosfin ligandlarla ilgili veriler azdır. Bis(difenilfosfino)aminler bis(difenilfosfino)metan ile, bis(fosfino)hidrazin ise bis(difenilfosfino)etan ile izoelektroniktir ve bu nedenle benzer koordinasyon davranışı gösterirler, ancak karbon ile azotun elektronik davranışının farklı olması reaktivlik farkına yol açar. Bu davranış farkı oksijen, kükürt, selenyum ve silisyum gibi diğer hetero atom içeren bileşikler için de geçerlidir [1].

1.1.Aminofosfinler

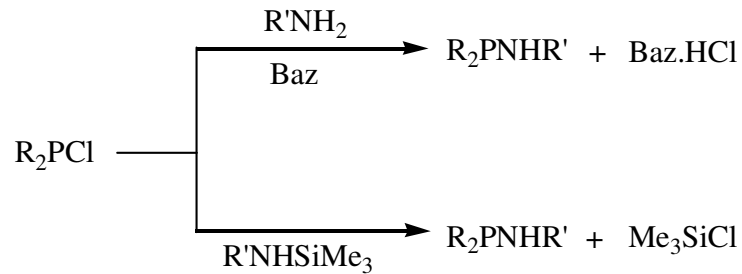
Fosfor-azot bağı kimyası daha çok P-N tek bağı üzerinden gelişmiştir. P=N ve P≡N bağları içeren bileşikler daha kararsız olduklarından daha az ilgi görmektedir. P-N tek bağı içeren bileşiklere aminofosfin yada fosfazan, P=N çift bağı içeren bileşiklere iminofosfinler yada fosfazener ve P≡N üçlü bağı içeren bileşiklere fosfor nitriller yada fosfazinler denir [5].

Aminofosfinler, fosfora bağlı amin gruplarının sayısına göre sınıflandırılabilir. Genel olarak fosfora bağlı amin grubunun sayısı arttıkça, aminofosfinin kararlılığı azalmaktadır.



Şekil 1.1. Aminofosfinler (R: alkil veya aril)

Monoaminofosfinler diğer aminofosfinlerden daha kararlıdır ve genellikle kolay hazırlanırlar. Bir klorofosfinin aminle reaksiyonundan oluşan aminoliz reaksiyonu aminofosfin bileşiklerinin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır. Açığa çıkan HCl'in tutulması için bu reaksiyonlar genellikle trietilamin gibi bir organik bazın varlığında yapılır. Amin yerine aminosilan kullanılırsa baz kullanılmasına gerek kalmaz [5]. Ancak silan bileşikleri pahalı ve verim düşük olduğundan bu yöntem pek kullanılmamaktadır.



Şekil 1.2. Aminofosfinlerin sentez yöntemleri

Aminofosfin bileşiklerinin başka sentez yöntemleri de vardır. Örneğin, organik bazın yerine bir organometalik baz kullanılabilir. Bu reaksiyonda metallenmiş amit ara ürünleri (M[RNH], R: alkil veya aril, M: Li, Na ve K) oluşur. Metal amitlerin güçlü baz olması hızlı bir şekilde P-N bağının oluşmasını sağlar. Bu yöntem özellikle hacimli sübstüent taşıyan aminler için uygundur [5].



Denklem 1.1. Aminofosfinlerin n-bütilliyum kullanılarak sentezi

1.2. Bis(fosfino)aminler

Bis(fosfino)aminler iki fosfor atomunun bir hetero atom yada grup üzerinden birbirine bağlandığı difosfin ligandlarının ilk örneğidir. İlk difosfinin 1960'ların başlarında sentezlenmesinden sonra diğer heteroatom yada hetero köprülere oranla bis(fosfino)aminlerle ilgili daha çok çalışma yapılmıştır. Çünkü bis(difenilfosfino)aminler koordinasyon kimyasında ligand olarak çok kullanılan bis(difenilfosfino)metan ile izoelektroniktir [1].

P-C-P iskeleti içeren difosfinlerle karşılaştırıldıklarında P-N-P iskeletine sahip olan bis(fosfino)aminlerin çeşitlilik yönünden daha zengin ligandlar oldukları görülmektedir. Basit P-N bağı oluşması yoluyla farklı yapısal modifikasyonlara ulaşmak mümkün olduğundan bu ligand ailesi organik sentezde önemli bir yer tutar. Fosfor yada azot atomu üzerindeki sübstüentlerin değişmesi P-N-P açısını ve fosfor atomu çevresindeki konformasyonu değiştirir. Bu sübstüentlerde yapılan küçük bir değişiklik ligandın koordinasyon davranışını ve oluşacak kompleksin yapısal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Fosfor atomuna bağlı hacimli grupların bulunması bis(fosfino)aminlerin daha kararlı bir yapıda olmalarına neden olur. Bis(difenilfosfino)anilin bileşikleri fosfor atomuna bağlı hacimli fenil gruplarını içerdiklerinden genellikle karardır ve bunun yanında sentezlerinin daha kolay olması gibi bir avantajları da olduğundan araştırmalarda çok kullanılmaktadır. Bu nedenle ticari olarak bulunan anilin türevlerinden birçok bis(difenilfosfino)anilin bileşiği sentezlenmiş ve reaktiflikleri araştırılmıştır [6]. Anilin üzerindeki sübstüentler, oluşacak ürünün ne tür bir bileşik

olacağını etkilemektedir. Anilin üzerinde alkil gibi elektron salıcı gruplar bulunduğu yalnızca [P(III)-N-P(III)] türü bis(fosfino)amin bileşikler oluşmaktayken nitril yada triflorometil gibi elektron çekici gruplar var olduğunda ise iminobifosfin [P(III)-P(V)=N] bileşikler meydana gelmektedir [7].

Bis(fosfino)aminlerin yükseltgenmiş halleri olan kalkojen türevleri $RN(P(E)R_2)_2$ (E = O, S yada Se) de özellikle küçük üyeli halka sistemlerinin sentezinde kullanılan önemli bileşiklerdir [6]. Bis(fosfino)aminler genellikle aminofosfinlerden daha kararlı olduklarından aminofosfinlerin elementel kükürt yada selenyum ile reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleşirken bis(fosfino)aminlerin reaksiyonu için yüksek sıcaklıklar gerekli olmaktadır [8].

Aminofosfinlerle karşılaştırıldıklarında genel olarak bis(fosfino)aminler üzerlerinde serbest hidrojen olmadığından daha kararlıdır. Aminofosfinlerin üzerlerinde serbest hidrojen olması, Z. Fei ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [7] gösterildiği gibi (ileride açıklanmaktadır) aminofosfinlerin prototropizme (azottan fosfora hidrojen göçü) uğrayarak iminofosfinlere dönüşmesini sağlamaktadır (Şekil 2.9). İminofosfinler de çok kararsız olduklarından hemen bozunma ürünlerine dönüşmektedir.

1.3. Bis(fosfino)aminlerin sentezi

P-N bağı içeren bileşiklerin sentezinde en çok kullanılan yöntem aminoliz, yani bir fosfin klorürün bir aminle reaksiyonudur. Bu reaksiyonun etkinliği fosfin klorürün reaktivliğine bağlıdır. Elektronik etkilerden dolayı bir nükleofile karşı klorodifenilfosfinler klorodialkilfosfinlerden daha reaktiftir. Birincil bir aminin monoklorodifenilfosfin ile reaksiyonu $Ph_2P-NR-PPh_2$ türü bileşikler oluşturur (Denklem 1.2).



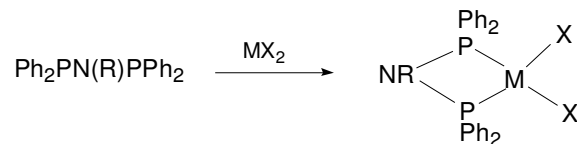
Denklem 1.2. Birincil bir aminden bis(fosfino)amin oluşması

1.4. Bis(difenilfosfino)aminlerin genel özellikleri

Bis(difenilfosfino)aminler reaksiyonlarının çoğunda difosfin olarak davranırlar. Ozon yada mangan dioksit ile reaksiyonları dioksit türevlerini oluştururken kükürt ile reaksiyonları disülfür türevlerini ve selenyum ile reaksiyonları diselenür türevlerini verir [1]. İki fosfor atomunun N-alkil (veya aril) grubuyla birbirinden ayrılması bu fosfor atomlarının birbirinden bağımsız olarak reaksiyona girmelerine neden olmaz. Gerçekten de bis(difenilfosfino) aminlerin alkil iyodür ile reaksiyonu sadece 1:1 katılma ürününü meydana getirir. 1:1 katılma ürününün oluşması üç değerlikli P-N sistemindeki $p\pi-d\pi$ bağı nedeniyle delokalizasyon meydana geldiği şeklindeki teorileri desteklemektedir [1].

1.5. Bis(difenilfosfino)aminlerin koordinasyon kimyası

P-N bağı içeren ligandlar yalnızca fosfor atomu üzerinden geçiş metallerine koordine olurlar. Fosfor atomunun d orbitalleri ile azot atomunun p orbitalleri arasında meydana gelen π etkileşimi nedeniyle azot atomunun bazlığı çok az kaldığından azot üzerinden metale bağlanma meydana gelmez [9]. Fosfor yada azot atomuna değişik sübstitüentler takılarak bis(fosfino)aminlerin donör akseptör özellikleri değiştirildiğinde farklı koordinasyon davranışları gösterirler. Bu ligandların yapısal bir özelliği iki fosfor atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin birbirlerine doğru yönelmiş olmaları nedeniyle bu ligandların köprülü koordinasyon geometrileri yerine iki dişli bir ligand olarak metale bağlanmalarıdır [6]. Bu özellik, Pd, Pt, Mo, Cu, Ni ve Ru gibi geçiş metallerini içeren birçok dörtlü halka sistemlerinin oluşmasını sağlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Bis(difenilfosfino)aminlerin iki dişli bir ligand olarak koordinasyon bileşikleri oluşturmaları

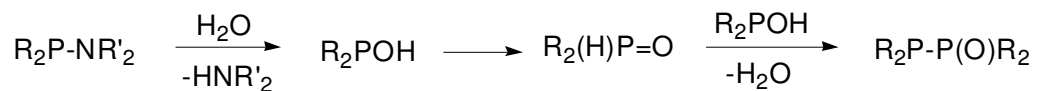
Reaksiyon koşulları sıkı bir kontrol altında tutularak bazı bis(fosfino)aminler geçiş metallerine tek dişli bir şekilde bağlanabilir. Bu şekilde oluşan tek çekirdekli komplekslerin yanında ligandın iki metal arasında köprü oluşturarak meydana getirdiği iki çekirdekli kompleksler de bulunmaktadır [1].

Diğer fosfin türevlerine oranla katalizde daha az kullanılıyor olsalar da bis(fosfino)aminlerin metal kompleksleri de bazı katalitik reaksiyonlarında kullanılmaktadır [10].

1.6. P(III)-N Bağının Reaktivliği

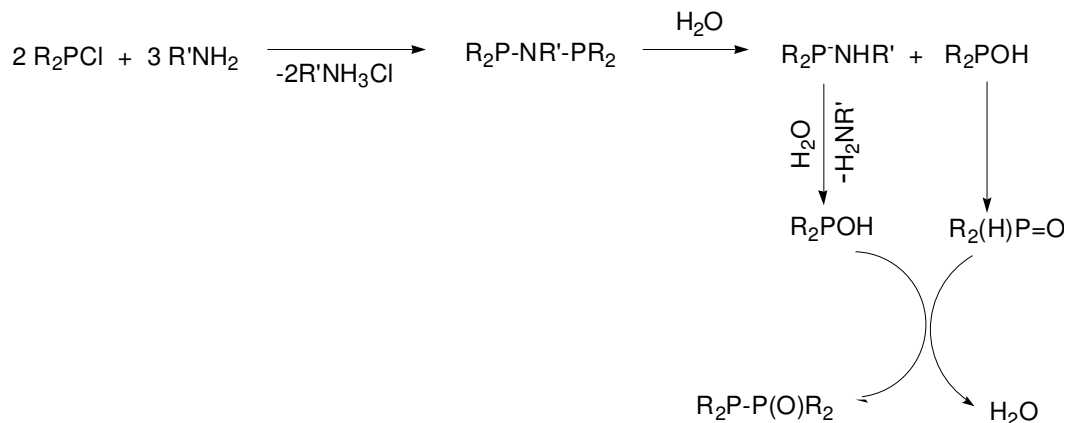
P(III)-N bağının kararlılığı fosfor ve azot üzerindeki süstitüentlere çok bağlıdır. P(III)-N bağı görünüşte tek bağ gibi görünüyorsa da $Np\pi-Pd\pi$ donör bağından dolayı kısmen çift bağ karakteri gösterdiğinden birçok nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuna karşı dayanıklıdır. Ancak bir yada daha fazla P-Cl bağı var olduğunda P(III)-N bağı asit yada baz katalizörlüğünde hidrolize uğrar. P-Cl bağı yoksa P(III)-N bağı lityum ve Grignard reaktiflerine karşı bile dayanıklılık gösterir [11].

Şekil 1.4'te gösterildiği gibi P-N bağı asit yada baz katalizörlüğünde hidrolize uğrar. Hidroliz reaksiyonunda ikincil amin ayrılır ve P-N bağı P(V) oksit oluşturmak üzere kırılır [9].



Şekil 1.4. P-N bağının asit yada baz katalizli hidrolizi

Benzer bir P-N bağı kırılması eser miktarda nem varlığında R_2PCl 'ün aminler ile reaksiyonlarında meydana gelebilir (Şekil 1.5). Ürün olarak yine difosfinmonoksit bileşiği oluşur. Bu kırılma reaksiyonu eser miktarda asit varlığında da meydana gelmektedir [11].

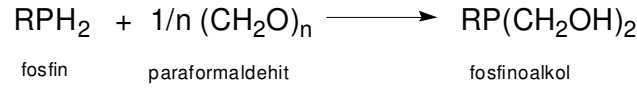
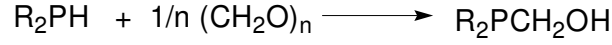


Şekil 1.5. R_2PCl 'ün aminler ile reaksiyonlarında eser miktarda nem varlığında P-N bağı kırılması

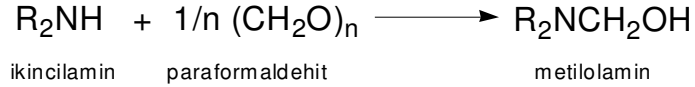
Serbest ligand, gaz halindeki HCl ile etkileştirildiğinde P-N bağı kırılarak amin hidroklorür ile klorodifenilfosfin oluşur. Seyreltik HCl, P-N bağına alkilamonyum iyonu ile difenilfosfonöz aside hidrolizler ve bu asit de daha sonra disproporsiyona uğrayıp difenilfosfinik aside yükseltgeniyorken derişik HCl, P-N bağına kırılmadan hidroklorür oluşturur [1].

1.7. Katılma Reaksiyonları

M-X bağına (M = metal yada yarı metal; X = P, C, N, S, O, halojenür) CO, alken, alkin, CO_2 , CS_2 vb. katılması reaksiyonları literatürde önemli bir yer tutmaktadır. C-H, N-H ve O-H bağlarına katalizör kullanmadan yada metal katalizörlüğünde küçük moleküllerin katılması organik sentezde çok kullanılan bir reaksiyon türüdür [12]. CO, alken vb. katılması reaksiyonları hidrojenleme, halojenleme gibi birçok katalitik reaksiyonda önemli bir basamaktır. Fosfinler (R_2PH , RPH_2 ; R: alkil veya aril) ve ikincil aminler, paraformaldehit ile etkileştirildiklerinde sırasıyla fosfinoalkoller (R_2PCH_2OH , $RP(CH_2OH)_2$; R: alkil veya aril) ve metilolaminler oluşturmak üzere nükleofilik katılma reaksiyonu verirler [12].



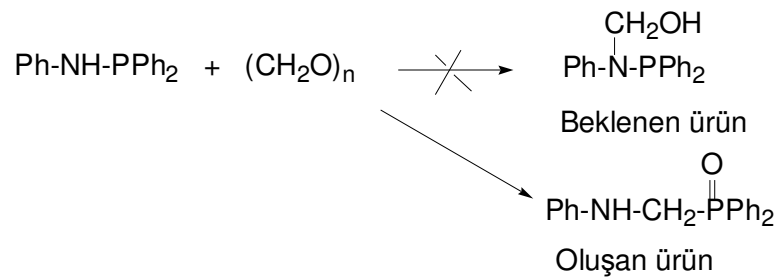
Denklem 1.3. Fosfinlerin paraformaldehit ile reaksiyonuyla fosfinoalkol oluşması (R: Alkil veya aril)



Denklem 1.4. İkincil aminlerin paraformaldehit ile reaksiyonuyla metilolamin oluşması (R: Alkil veya aril)

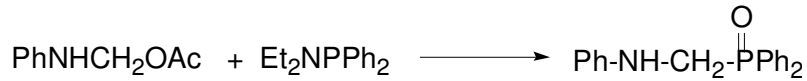
Metilolaminler daha sonra kondensasyona uğrayarak diaminleri oluştururlar.

M. S. Balakrishna ve grubu [10] aminofosfinlerin de bu reaksiyonlara benzer şekilde paraformaldehit ile etkileşip bir aminoalkol oluşturacağı düşünerek *N*-difenilfosfinoanilini paraformaldehit ile etkileştirdiklerinde beklenen amino alkol türevi yerine sürpriz bir şekilde P-N bağına metilen katılmasıyla oluşan bir α -aminofosfonat bileşiği elde ettiler (Şekil 1.6) ve bu katılma ürününün yapısını X ışınları difraksiyonuyla aydınlatıldılar. Bu reaksiyon, P(III)-N bağına aldehit-keton katılmasının ilk örneğidir.



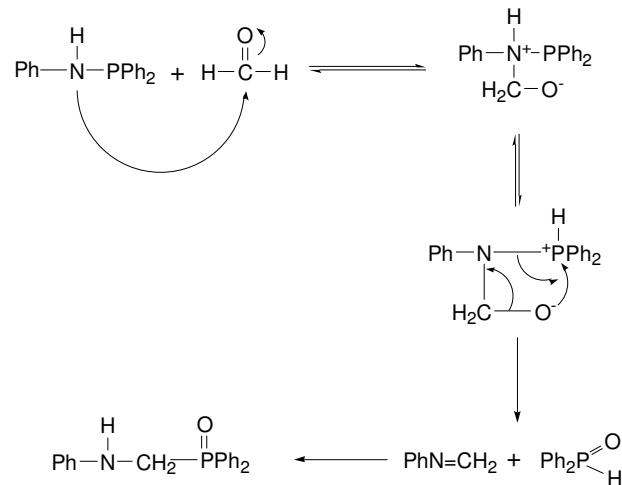
Şekil 1.6. *N*-difenilfosfinoanilin bileşiğinin paraformaldehit ile reaksiyonu ve oluşan katılma ürünü

Aslında daha önce Ivanov ve çalışma arkadaşları [13] aynı ürünü $\text{PhN(H)CH}_2\text{OAc}$ ile Et_2NPPH_2 'nin Arbuzov reaksiyonuyla elde etmişlerdi (Denklem 1.5)



Denklem 1.5. Katılma ürününün başka bir yol ile elde edilmesi

Azot üzerindeki hidrojen atomunun fosforun reaktifliğini artırdığı ve P=O, P=S yada P=Se bağı içeren difenilfosfinoaminlerin paraformaldehit ile etkileştirildiklerinde reaksiyon vermediğini göz önüne alarak bu katılma reaksiyonunun sadece azot üzerindeki aktif hidrojene değil aynı zamanda fosforun yükseltgenme haline de bağlı olduğu yani reaksiyonun fosfor sadece üç değerlikli olduğunda meydana geldiği sonucuna vardıklarından bu katılma reaksiyonu için aşağıdaki mekanizmayı önerdiler [12].

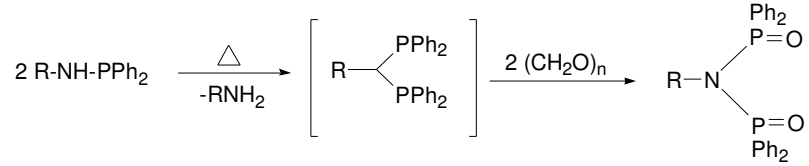


Şekil 1.7. Aminofosfinlere aldehit katılması reaksiyonu için önerilen ilk mekanizma

Ancak daha sonra anlatılacağı gibi sonraki bir çalışmalarında bu mekanizmanın yanlış olduğunu belirtip yeni bir mekanizma (Şekil 1.15) önerdiler.

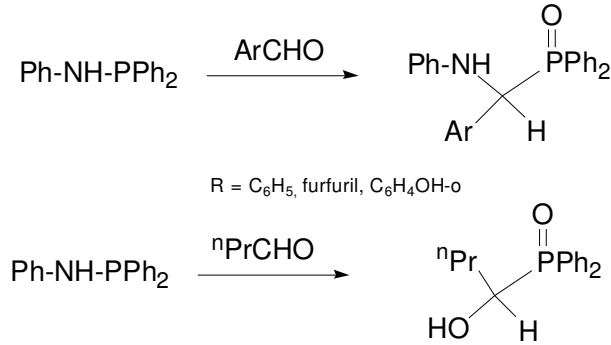
M. S. Balakrisna ve grubu daha sonraki bir çalışmalarında [11] *N*-aril ve *N*-alisiklik yapıdaki birçok aminofosfinleri paraformaldehit ile etkileştirerek P-N bağına metilen katılmasıyla meydana gelen katılma ürünlerini elde ettiler. *N*-alkil aminofosfinleri paraformaldehit ile etkileştirdiklerinde dimerleşmiş katılma ürünleri elde ettiler. Bu dimerleşme reaksiyonunda Şekil 1.8'de gösterildiği gibi önce iki alkilaminofosfinin kondensasyon reaksiyonuyla bir molekül alkilamin ayrılarak bis(fosfino)amin

oluşturduğunu, sonrada bu bis(fosfino)aminin iki eşdeğer paraformaldehitte reaksiyona girerek katılma ürününü oluşturduğu düşündüler. Çünkü n-alkilaminofosfinlerin yüksek sıcaklıkta bir alkilamin ayrılmasıyla bis(fosfino)amine kondense olduğu bilinmektedir [14].



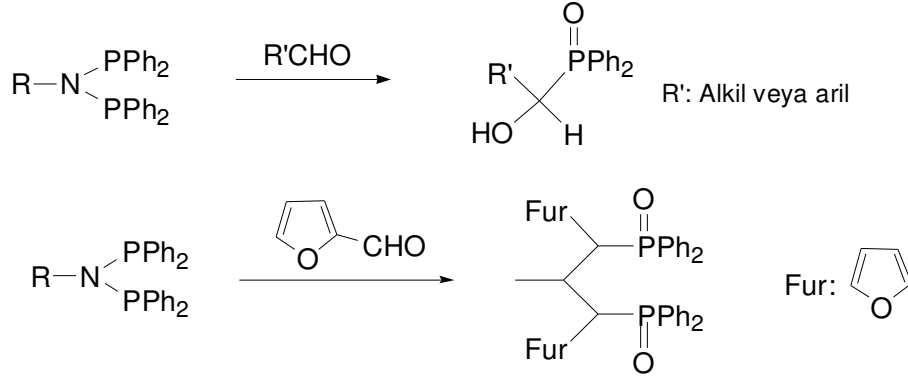
Şekil 1.8. N-Alkilaminofosfinlerin ısıtıldıklarında dimerleşmesi

Aminofosfinlerin aromatik aldehitlerle reaksiyonu P-N bağına “ArCH” katılmasını sağlayarak $\text{Ph}_2\text{P(O)CH(R)NHPH}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, furfural, $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OH}$) ürünlerini oluştururken, butanal gibi alifatik aldehitlerle reaksiyonunda P-N bağı kırılarak α -hidroksi fosfin oksit meydana geldiğini saptadılar.



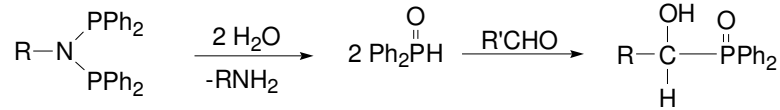
Şekil 1.9. N-Difenilfosfinoanilin'in aromatik veya alifatik aldehitlerle reaksiyonları ve oluşan ürünler

N-Alkil bis(fosfino)aminler paraformaldehit ile reaksiyona girerek bis(fosfin oksit) katılma ürünlerini $\text{Ph}_2\text{P(O)CH}_2\text{N(R)CH}_2\text{P(O)Ph}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ${}^n\text{Pr}$, ${}^i\text{Pr}$, ${}^n\text{Bu}$) yüksek verimle oluşturduğunu gördüler. Furfural hariç alifatik bis(fosfino)aminlerin hem aromatik hem de alifatik aldehitlerle reaksiyonunda P-N bağı kırılarak α -hidroksi fosfin oksitler oluşurken furfural ile reaksiyon P-N bağına katılma ürününü meydana getirdiğini belirttiler.



Şekil 1.10. Bis(fosfino)aminlerin aldehitlerle reaksiyonları

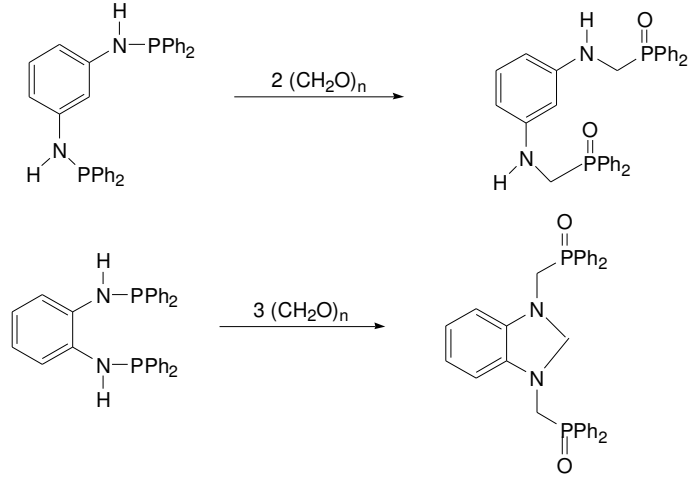
Bis(fosfino)aminlerden kırılma ürünlerinin oluşması reaksiyonlarında önce birincil aminin ayrılmasıyla $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ oluştuğunu, sonra bu bileşiğin aldehit ile reaksiyona girerek $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ oluştuğunu düşündüler.



Şekil 1.11. Bis(fosfino)aminlerin aldehitlerle reaksiyonundada kırılma ürününün oluşması

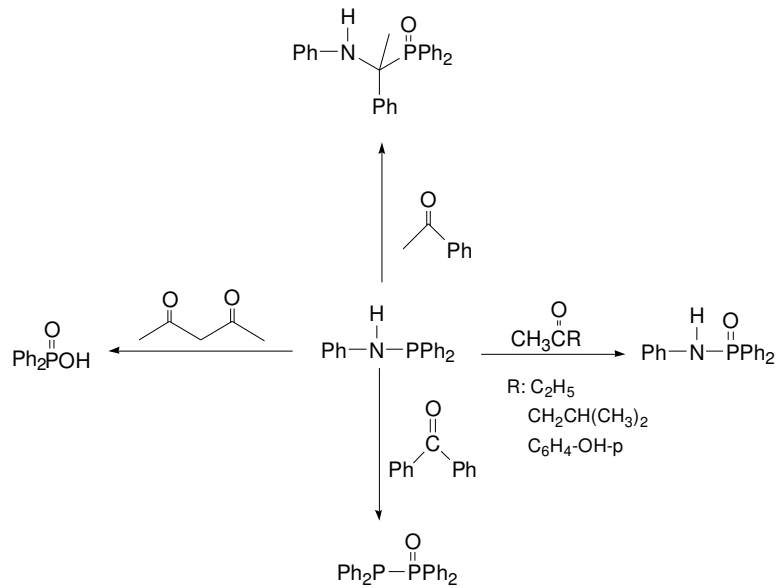
Bu katılma ürünlerinin bazılarının $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{Th}(\text{IV})$ ve $\text{U}(\text{VI})$ komplekslerini sentezleyip bunların yapılarını aydınlattılar.

M. S. Balakrisna ve grubu başka bir çalışmada [15] yine birçok aminofosfinleri ve bis(fosfino)aminleri aldehit ve ketonlarla etkileştirerek ya katılma ürünlerini ya da α -hidroksifosfin oksitleri elde ettiler. $1,3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NHPPH}_2)_2$ bileşiğinin paraformaldehit ile reaksiyonu $1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(NHCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ katılma ürününü oluştururken, $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(NHPPH}_2)_2$ bileşiğinin paraformaldehit ile reaksiyonu $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\mu\text{-CH}_2)\text{NCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2$ bisiklik ürününü meydana getirdiği bildirildi.



Şekil 1.12. 1,2- ve 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\}_2$ bileşiklerinin paraformaldehit ile etkileştirilmeleri ve oluşan ürünler

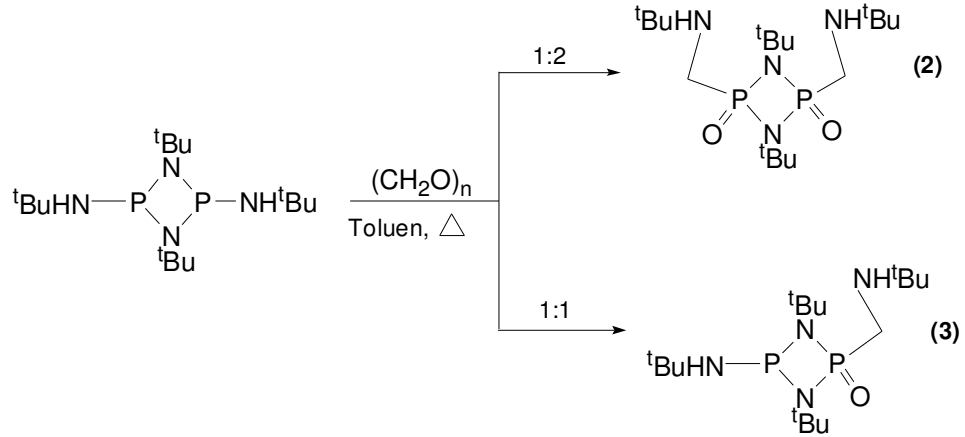
Diğer aminofosfinlerinin aldehitlerle reaksiyonunun ya katılma ürünlerini ya da P(III)-N bağının kırılmasıyla oluşan ürünleri verdiğini, aminofosfinlerin ketonlarla reaksiyonlarında ise genellikle kırılma ürünleri ele geçtiğini, sadece asetofenon ile reaksiyon sonucu bir katılma ürünü elde edildiğini belirlediler.



Şekil 1.13. N-difenilfosfinoanilinin bileşiğinin ketonlarla reaksiyonu ve oluşan ürünler

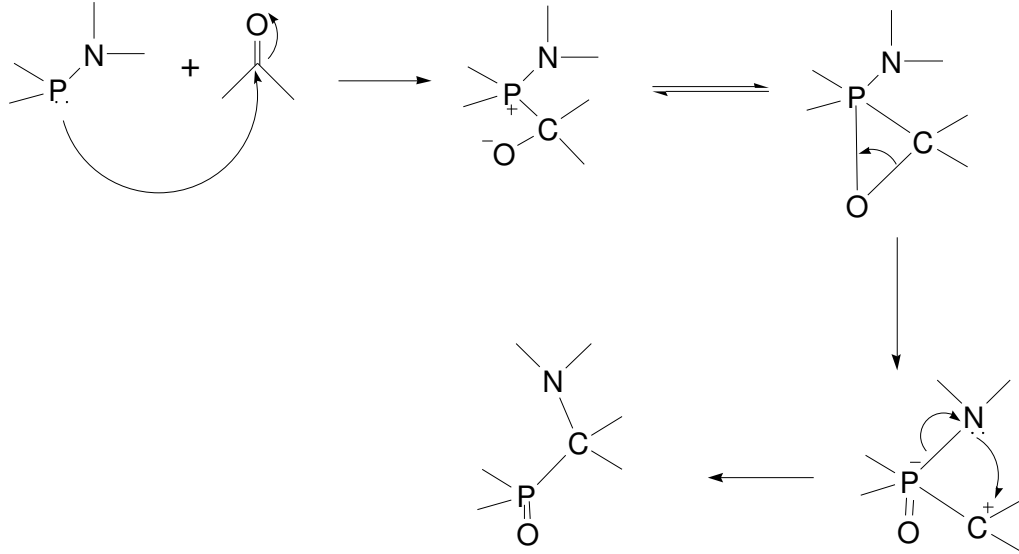
Ayrıca bazı katılma ürünlerinin U(VI), Th(IV) ve Gd(III) komplekslerini sentezleyip yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlattılar.

Aynı grup yakın bir zamanda yaptıkları bir çalışmada [16] cis-[^tBu(H)NP(μ-^tBuN)]₂ bileşiğini 1:2 ve 1:1 oranlarda paraformaldehit ile etkileştirerek sırasıyla cis-[^tBu(H)NCH₂(O)P(μ-^tBuN)]₂ (2) ve cis-[^tBu(H)NP(μ-^tBuN)₂P(O)CH₂N(H)^tBu] (3) katılma ürünlerini elde ettiler. 2 bileşiğinin X ışınları kristal yapısı, katılma reaksiyonunun endosiklik P-N bağı üzerinden değil ekzosiklik P-N bağı üzerinden seçici olarak meydana geldiğini gösterdiğini ve bu seçiciliğin halka dışındaki azotların bazlılığının halka içindeki azot atomlarından daha fazla olmasından ileri geldiği belirttiler.



Şekil 1.14. Bis(amino)siklodifosfazen(III), cis-[^tBu(H)NP(μ-^tBuN)]₂ bileşiğinin paraformaldehit ile 1:1 veya 1:2 reaksiyonu ve oluşan ürünler

Diğer benzer fosfor reaksiyonlarında olduğu gibi aldehit-keton katılma reaksiyonlarının itici gücünün de termodinamik olarak kararlı olan P=O bağının oluşması olduğunu ileri sürdüler. Ayrıca bu çalışmada aldehit-keton katılması için daha önce önerdikleri mekanizmanın doğru olmadığını çünkü bu mekanizmanın bis(fosfino)aminler ve Ph₂PN(C₂H₄)₂NPPh₂ gibi azota bağlı hidrojen içermeyen aminofosfinlere aldehit-keton katılmasını açıklayamadığını belirtip yeni bir mekanizma ortaya koydular.



Şekil 1.15. P-N bağına aldehit-keon katılması reaksiyonu için önerilen ikinci mekanizma

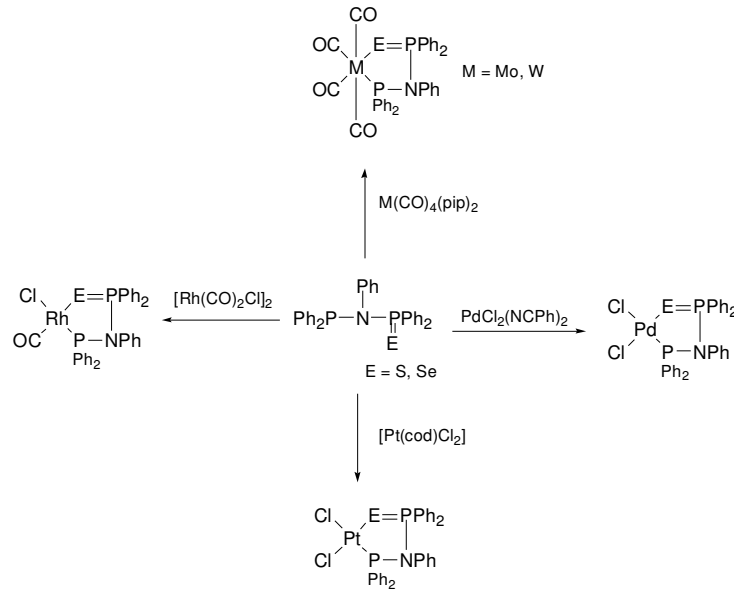
1.8. α -Aminofosfonatların Kullanım Alanları

P-N bağına aldehit veya keon katılması reaksiyonları organik sentezde molekül kaynağı olarak kullanılabilcek birçok substrat fosfin oksit türevlerinin izole edilmesini sağlayabildiğinden dolayı önemlidir. Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen fosfin oksit türevleri (α -aminofosfonatlar) birçok herbisit, antimikrobiyal ve nöroaktif α -aminofosfonik asit türevlerinin sentezinde anahtar bir rol oynayan prekürsör (öncü) bileşik olduğu için biyolojik yönden önemli bileşiklerdir. Yine bu maddeler α -süstitüe fosfonatların ve alkenlerin oluşturulması ve radyoaktif maddelerden nadir toprak metallerinin ekstraksiyonu gibi bazı organik dönüşümlerde de kullanılabilir [11]. Ayrıca bu bileşikler fosfor(III) reaktifleriyle etkileştirilerek yumuşak P(III) ve sert oksijen donör merkezi içerdiği için organik sentezde homojen katalizör olabilecek heterodifonksiyonel ligandlar elde edilebilir [12].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Giriş bölümünde anlatılan çalışmaların dışında konumuzla ilgili yapılan önemli çalışmalar bu bölümde özetlenmiştir.

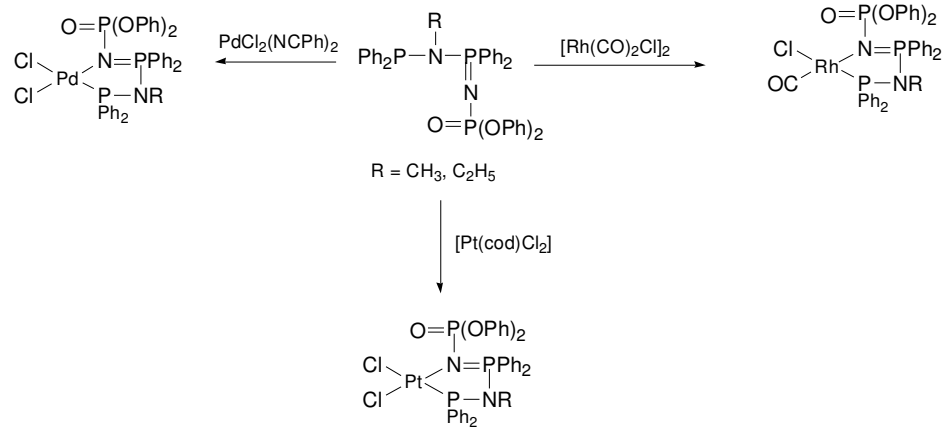
M. S. Balakrishna ve çalışma arkadaşları [17] bir bis(difenilfosfino)amini kükürt yada selenyum ile toluen veya hekzan içinde monoyükseltgenmiş tiyoil ve selenüril ürünlerine, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Ph})\text{PPh}_2(\text{E})$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) yükseltgediler. Bu bileşiklerin iki dişli ligand olarak davranarak komplekslerini oluşturduğunu gösterdiler (Şekil 2.1). Bu kompleksleri IR ve NMR spektroskopisiyle karakterize ettiler. Karbonil gruplarının infrared spektrumlarındaki esneme frekansları komplekslerdeki fosfin ligandlarının karbonil ligandlarıyla cis konumda olduğunu gösterdi. Ayrıca Pt(II) kompleksinin yapısı X ışınları kristalografisi yöntemiyle açıkladılar.



Şekil 2.1. Monoyükseltgenmiş tiyoil ve selenüril ürünlerinin sentezi (pip: piperidin)

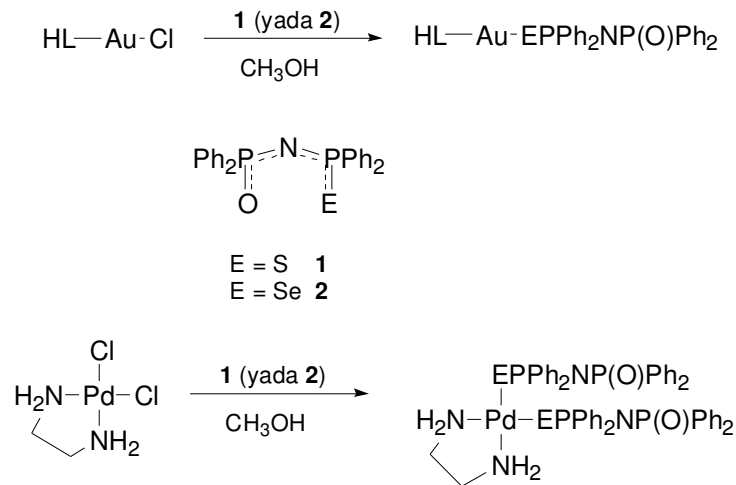
Aynı grup bir sonraki araştırmalarında [18] birkaç farklı bis(difenilfosfino)alkilamini fosfinik azit ile yükseltgeyerek $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{Ph}_2\text{P}=\text{NP}(\text{O})(\text{OPh})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) şeklindeki trifosfor ligandlarını sentezleyip karakterize ettiler (Şekil 2.2). Bu ligandların Rh(I), Pd(II) ve Pt(II)

komplekslerini kolaylıkla elde ederek bazı komplekslerin yapısını X ışınları kristalografisi yöntemiyle açıkladılar.



Şekil 2.2. Ph₂PN(R)Ph₂P=NP(O)(OPh)₂ (R = CH₃, C₂H₅) şeklindeki trifosfor ligandlarının komplekslerinin sentezi

A. M. Z. Slawin ve çalışma arkadaşları [19] [AuCl(HL)] [HL = Ph₂P(O)NHPPh₂] bileşiğini metanol içinde K[Ph₂P(O)NP(E)Ph₂] (E = S yada Se) ile etkileştirerek [Au{Ph₂P(O)NP(E)Ph₂-E}(HL)] kompleksini elde ettiler. Ayrıca [PdCl₂(en)] (en = etan-1,2-diamin) bileşiğini yine K[Ph₂P(O)NP(E)Ph₂] ile etkileştirerek [Pd{Ph₂P(O)NP(E)PPh₂-E}₂(en)] kompleksini sentezlediler.



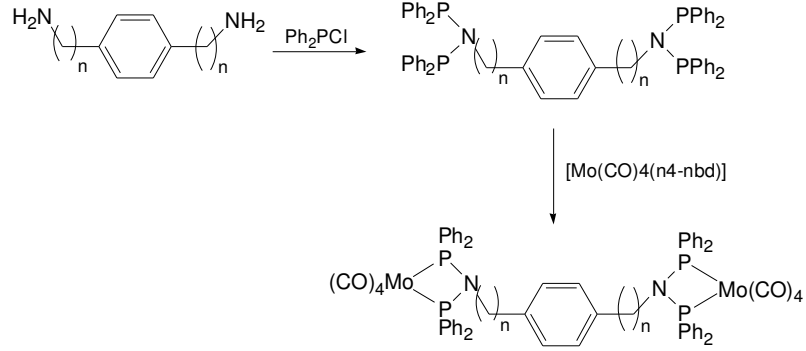
Şekil 2.3. [Au{Ph₂P(O)NP(E)Ph₂-E}(HL)] ve [Pd{Ph₂P(O)NP(E)PPh₂-E}₂(en)] komplekslerinin sentezi

Bu komplekslerde $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$ ligandının sert oksijen atomu üzerinden değil yumuşak kükürt (yada selenyum) atomu üzerinden metale bağlandığını, ayrıca molekül içi $\text{N}-\text{H}\cdots\text{OP}$ hidrojen bağından dolayı komplekslerin sekiz ve dokuz üyeli metalohalkalar şeklinde oluştuğunu belirlediler.

I. Bachert ve çalışma arkadaşları [20] aminofosfin ve bis(fosfino)amin ligandlarını ve bu ligandların heterometalik ve üçgen şeklindeki palladyum-kobalt kümelerini sentezleyip bu kümelerin kararlılığını ve redoks esnekliğini araştırdılar.

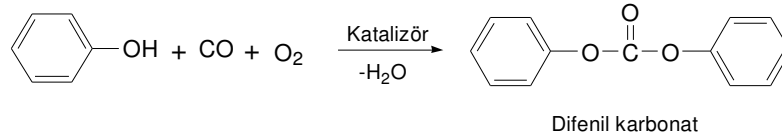
K. G. Gaw ve çalışma arkadaşları [21] 2-metoksianilin ile iki eşdeğer Ph_2PCl 'den yola çıkarak $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ bis(fosfino)aminini sentezlediler. Bu bileşiği H_2O_2 , elementel kükürt veya selenyum ile yükseltgeyerek kalkojenlerini elde ettiler. Yine bis(fosfino)amini $[\text{MX}_2(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X} = \text{Cl}$ yada CH_3 ; $\text{cod} =$ sikloookta-1,5-dien) ile etkileştirerek Pt ve Pd komplekslerini; $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ ($\text{nbd} =$ norbornadien) ile Mo kompleksini; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ile Cu kompleksini; $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\}_2]$ ($\text{p-cym} = \text{p-simen}$) ile Ru kompleksini ve $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ($\text{tht} =$ tetrahidrotiyofen) ile Au kompleksini sentezleyip elde ettikleri tüm bileşiklerin yapısını spektroskopik yöntemler ve element analiziyle altı tanesini de ayrıca X ışınları kristalografisiyle karakterize ettiler.

K. G. Gaw ve diğerleri sonraki bir çalışmalarında ise [22] $1,4-\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$, $1,4-\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve sekiz dişli $1,2,4,5-\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_2$ bileşiklerini Et_2O içinde uygun amin ile Ph_2PCl 'in reaksiyonuyla hazırladılar (Şekil 2.4). Bu ligandlar stokiometrik oranlarda $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ ($\text{nbd} =$ norbornadien) ile reaksiyonuyla ilgili şelat komplekslerini sentezleyip bir tanesinin X-ışınları yapısını verdiler.



Şekil 2.4. 1,4- $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve 1,4- $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ligandlarının ve Mo kompleksinin sentezi

M. Goyal ve çalışma arkadaşları [23] $[\text{Pd}\{(\text{SPPH}_2)_2\text{N}\}_2]\{\text{Pd}(\text{S},\text{S})\}$ ve $[\text{Pd}\{(\text{SePPh}_2)_2\text{N}\}_2]\{\text{Pd}(\text{Se},\text{Se})\}$ komplekslerini sentezleyip bu kompleksleri fenolün karbon monoksit ve oksijen ile yükseltgenmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullandılar (Şekil 2.5).



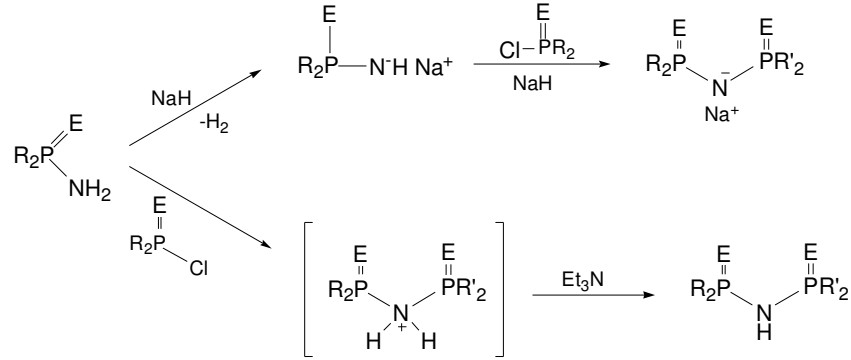
Şekil 2.5. Fenolün katalizörle difenil karbonata yükseltgenmesi

$\text{Pd}(\text{S},\text{S})$ kompleksinin çok iyi bir katalizörken $\text{Pd}(\text{Se},\text{Se})$ kompleksinin katalitik etkinliğinin çok az olduğunu belirlediler.

M. S. Balakrishna ve çalışma arkadaşları [24] $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) türü bis(fosfino)aminleri ve bunların monokalkojen türevlerini sentezleyip bu bileşiklerin $[\text{CpRuCl}(\text{cod})]$ ($\text{cod} = \text{siklooktadien}$) ile reaksiyonlarının entalpilerini $30\text{ }^\circ\text{C}$ de thf içinde havasız ortamda çözelti kalorimetrisi yöntemiyle ölçtüler. Bu iki organorutenyum sisteminin entalpi verilerini birbirleriyle ve diğer benzer organometalik sistemlerin verileriyle karşılaştırdılar.

M. Necas ve çalışma arkadaşları [25] $\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{-N}(\text{H})\text{-P}(\text{E}')\text{R}'_2$ ($\text{R} = \text{PhO}, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) aminofosfin bileşiği ile $\text{R}'_2\text{P}(\text{E}')\text{Cl}$ ($\text{R}' = \text{iPr}, \text{Ph}, \text{OPh}$; $\text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) fosfor

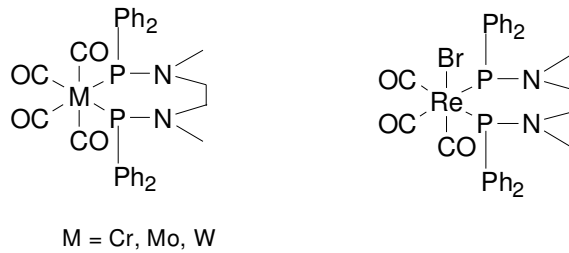
elektrofilinin kondensasyon reaksiyonuyla karışık yapılı $R_2P(E)-N(H)-P(E')R'_2$ ligandlarını sentezlediler.



Şekil 2.6. Karışık yapılı P-N-P ligandlarının sentezi

Ayrıca potansiyel bir donör atom olarak oksijen içeren ligandların palladyuma karşı koordinasyon davranışının sübstitüentlere bağlı olduğunu yani fenil grupları gibi elektron salıcı sübstitüentlerin oksijenin bir donör atom gibi davranmasını sağlayarak altı üyeli şelat halka oluşturduğunu, buna karşılık fenoksi gibi elektron çekici sübstitüentlerin oksijenin donör atom olmasına izin vermediğini belirlediler.

M. S. Balakrishna ve M. G. Walawalker [26] Ph_2PCl ile *N,N*-dimetil-etilendiaminin $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ' de dietil eter içindeki reaksiyonuyla ilgili bis(difenilfosfino)etilendiamini hazırlayıp bu bileşiğin Cr, Mo, W, Pd ve Pt komplekslerini sentezlediler.

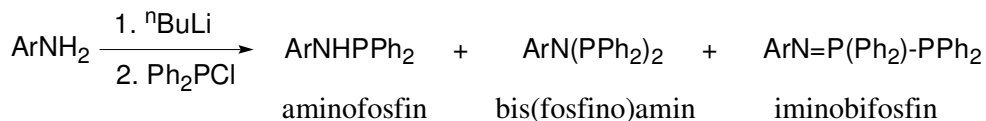


Şekil 2.7. *N,N*-Dimetil,*N,N*-bis(difenilfosfino)etilendiaminin kompleksleri

Z. Fei ve çalışma arkadaşları [7] çeşitli anilin türevlerini organometalik yada organik bir baz varlığında Ph_2PCl ile farklı reaksiyon koşullarında etkileştirdiler. Sübstitüent grupların elektronik özellikleri ve sterik etkileri, kullanılan baz, reaksiyonun

stokiyometrisi ve çözücünün cinsi gibi reaksiyon koşullarının hepsinin reaksiyon sonucu oluşan ürünü etkilediğini belirlediler.

Süstitüent etkisini belirlemek amacıyla ilk olarak $C_6H_4(o-CN)NH_2$ bileşiğini nBuLi kullanarak dietil eter içinde lityum amit haline dönüştürdükten sonra Ph_2PCl ile etkileştirdiler. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumunda üç sinyal gözlediler. Yaklaşık olarak % 85 oranında olan ve 29,0 ppm'de gözlenen sinyalin aminofosfine ($C_6H_4(o-CN)NHPPH_2$); yaklaşık % 15 oranında olan ve 7,5 ile -15,5 ppm'lerde $^1J_{P-P} = 262$ Hz'lik etkileşme sabitiyle gözlenen sinyalin iminobifosfine ($C_6H_4(o-CN)N=PPh_2$) ve oranı % 1'den az olan sinyalin ise bis(fosfino)amine ($C_6H_4(o-CN)N(PPh_2)_2$) ait olduğuna karar verdiler. Elektron çekici özelliği aynı ama sterik etkisi orto izomerden daha az olan $C_6H_4(p-CN)NH_2$ para izomeri kullandıklarında oluşan aminofosfinin oranı % 45'e düşerken iminobifosfin (% 50) ve bis(fosfino)amin (% 5) oranının artış gösterdiğini, meta izomer kullanıldığında ise oluşan aminofosfinin oranının daha da (% 30) düşerken iminobifosfin miktarının % 65'e kadar çıktığını, bis(fosfino)aminin ise yine % 5 oranında oluştuğunu bildirdiler.



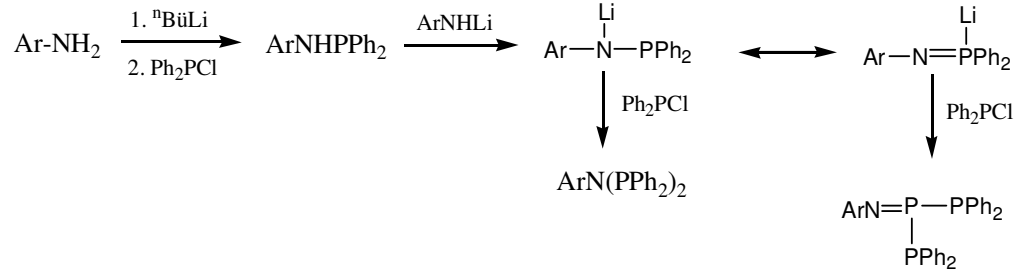
Denklem 2.1. Anilin türevlerinin nBuLi ve Ph_2PCl ile 1:1:1 oranında reaksiyonları sonucu oluşan ürünler

Tablo 1. Anilin türevlerinin ⁿBuLi ve Ph₂PCl ile 1:1:1 mol oranıyla reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin oranları

ArNH ₂	ArNHPPH ₂ (%)	ArN(PPh ₂) ₂ (%)	ArN=P(PPh ₂)-PPh ₂ (%)
C ₆ H ₄ (o-CN)NH ₂	85	<1	15
C ₆ H ₄ (p-CN)NH ₂	45	5	50
C ₆ H ₄ (m-CN)NH ₂	30	5	65
C ₆ H ₄ (o-Ph)NH ₂	95	0	5
C ₆ F ₅ NH ₂	0	0	100
C ₆ H ₄ (o-CF ₃)NH ₂	65	0	35

Amindeki orto-nitril süstitüenti fenil grubuyla değiştirdiklerinde (C₆H₄(o-C₆H₅)NH₂) neredeyse tamamen aminofosfin oluşurken sadece % 5 oranında iminobifosfin oluştuğunu, bis(fosfino)aminin ise hiç oluşmadığını belirlediler. C₆F₅NH₂ anilin türevinden yola çıktıklarında oluşan tek ürün iminofosfin olduğunu, aminofosfin yada bis(fosfino)aminin hiç oluşmadığını, ayrıca amin olarak C₆H₄(o-CF₃)NH₂ kullanıldığında % 65 verimle aminofosfin elde edilirken % 35 verimle iminofosfin oluştuğunu, bis(fosfino)aminin yine hiç oluşmadığını bildirdiler.

Bu sonuçlara göre elektron çekici grupların bulunmasının oluşan iminobifosfin oranını artırdığını, C₆F₅NH₂ bileşiği kullanıldığında ise tamamen iminobifosfin oluştuğunu belirlediler. Ayrıca lityumlanmış anilinın çözünürlüğünün de reaksiyonların sonucu üzerinde etkili olduğunu bildirdiler. Diğer aminlerin lityumlanmış halleri süspansiyon oluşturuyorken sadece C₆F₅NH₂ bileşiğinin lityumlanmış halinin dietil eterde tam çözünmesinin reaksiyon sonucunda oluşan iminobifosfin oranını arttığı belirtildi. Orto, meta ve para konumlarının karşılaştırılmasıyla sterik etkinin de önemli olduğunu belirlediler. Orto konumunda CN grubu bulunmasının sterik etki nedeniyle ilk aşamada oluşan aminofosfinin deprotonlanarak bis(fosfino)amine yada iminobifosfine dönüşmesine engel olduğunu belirttiler.



Şekil 2.8. Bis(fosfino)amin veya iminobifosfin oluşması reaksiyonunda ara ürünler

Benzer bir durumun $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CF}_3)\text{NH}_2$ ile yapılan reaksiyonda da gözlemlendiğini belirlediler. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ kullanıldığında ise oluşan iminobifosfin oranının çok az (% 5) olmasının fenil grubunun elektron çekici özelliğinden çok sterik etkisinin önemli olduğunu ve bu yüzden azotun deprotonlanmasının engellendiğini bildirdiler. $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ ile yapılan reaksiyonda sterik engel olmadığından C_6F_5 grubunun elektron çekici etkisinin baskın gelerek sadece $\text{N}=\text{P}-\text{P}$ oluşumu gözlemlendiğini, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CF}_3)\text{NH}_2$ de ise sterik etki nedeniyle aminofosfinin deprotonlanmasının engellenmesinin iminobifosfin oluşma oranını da azattığını belirlediler.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ ile Ph_2PCl trietilamin varlığında dietil eter içinde etkileştirdiklerinde reaksiyonun çok yavaş yürüdüğünü gördüler. Aynı reaksiyon diklorometan içinde 1:1:1 mol oranıyla tekrarlandığında reaksiyonun yeterince hızlı olduğunu, ayrıca oluşan tüm ürünlerin diklorometanda çözüldüğünü gördüklerinden diğer aminleri de aynı koşullarda diklorometan içinde Ph_2PCl ile etkileştirdiler. Elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verildi.

Tablo 2. Anilin türevlerinin Ph_2PCl ile trietilamin varlığında 1:1:1 mol oranıyla reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin oranları

ArNH_2	ArNHPPH_2 (%)	$\text{ArN(PPh}_2)_2$ (%)	$\text{ArN=P(PPh}_2)_2$ (%)
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CN})\text{NH}_2$	5	10	85
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{p-CN})\text{NH}_2$	65	35	0
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{m-CN})\text{NH}_2$	90	10	0
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-Ph})\text{NH}_2$	100	0	0
$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	0	25	75
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CF}_3)\text{NH}_2$	0	0	100

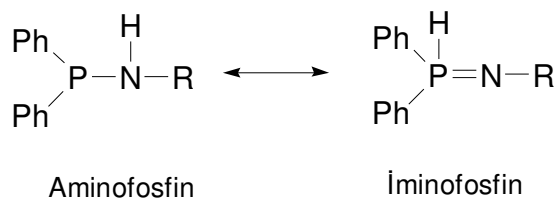
Bu reaksiyonlarda seçicilik yüksek olmadığından, reaksiyona girmeyen amin de ortamda bulunduğundan, ürünlerin izolasyonu zor olduğundan ve ayrıca 1:2:2 mol oranıyla daha yüksek verimler elde edildiğinden 1:1:1 mol oranıyla yapılan reaksiyonların sentetik yönden yararlı olmadığına karar verdiler.

Aminler trietilamin varlığında Ph_2PCl ile 1:2:2 mol oranıyla diklorometan içinde etkileştirdiklerinde ürünlerin daha az karışık olduğu gördüler. Reaksiyon sonuçlarına göre ilk aşamada oluşan aminofosfinin daha sonra bis(fosfino)amine veya iminobifosfine dönüştüğünü bildirdiler (Şekil 2.8). $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CN})\text{NH}_2$ bileşiği kullanıldığında ana ürün olarak iminobifosfin oluşuyorken $\text{C}_6\text{H}_4(\text{p-CN})\text{NH}_2$ ve $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-Ph})\text{NH}_2$ bileşikleri kullanıldığında ana ürün olarak bis(fosfino)amin oluştuğunu, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{m-CN})\text{NH}_2$ bileşiği kullanıldığında ise % 100 bis(fosfino)amin oluştuğunu belirlediler.

Tablo 3. Anilin türevlerinin Ph₂PCl ile trietilamin varlığında 1:2:2 mol oranıyla reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin oranları

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

Yaptıkları tüm bu deney sonuçlarına göre anilin türevlerinin Ph₂PCl ile reaksiyonunda baz olarak trietilamin kullanıldığında elde edilen sonuçların ⁿBuLi kullanıldığında elde edilen sonuçlardan çok farklı olduğunu bildirdiler. Trietilamin, lityumlanmış anilinden çok daha zayıf bir baz olduğundan aminofosfinin deprotonlanmasının daha zor olduğunu ve bu nedenle bis(fosfino)amin yada iminobifosfin oluşmadan önce oluşan aminofosfinler prototropizme (proton göçü) uğradıklarından çözücü içinde aminofosfin-iminofosfin dengesi halinde bulunduğunu bildirdiler (Şekil 2.9).



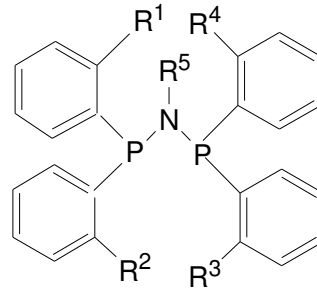
Şekil 2.9. Aminofosfinlerin prototropizmi (protonun azottan fosfora göçmesi)

Aminofosfinin Ph₂PCl ile reaksiyonunun bis(fosfino)amin oluşturuyorken iminofosfinin Ph₂PCl ile reaksiyonunun iminobifosfin oluşturduğunu belirttiler.

Genel olarak, fosfin klorürün aminolizinin uygun stokiyostride reaktifler kullanıldığında ve diklorometan içinde yapıldığında sentetik yönden yararlı olduğu sonucuna vardılar. Ayrıca orto konumunda bulunan sübstitüentin sterik etkisinin ve elektron çekici özelliğinin fazla olmasının iminobifosfin oluşmasını kolaylaştırdığını meta ve para izomerlerde ise ana ürün olarak bis(fosfino)amin oluştuğunu buldular.

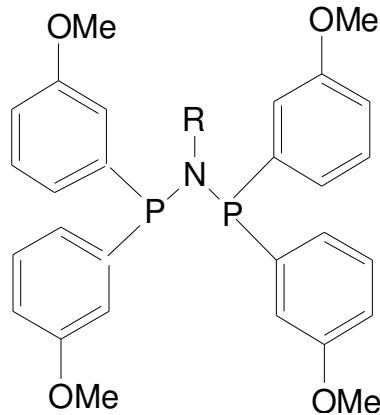
Fenilin elektron çekici özelliği az olduğundan orto konumunda fenil grubunun bulunmasının sterik etki nedeniyle daha çok bis(fosfino)amin oluşmasını sağladığını belirttiler. C_6F_5 gibi elektron çekici özelliği çok, sterik engeli az olan süstitüentler kullanıldığında ise hem bis(fosfino)amin hem de iminobifosfin oluştuğunu bildirdiler.

K. Blann ve çalışma arkadaşları [27] dokuz yeni ve yapıcı büyük bis(fosfino)aminleri (Şekil 2.10) ve krom komplekslerini hazırlayıp bu komplekslerin etilenin 1-hekzene trimerleşmesi reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiğini buldular.



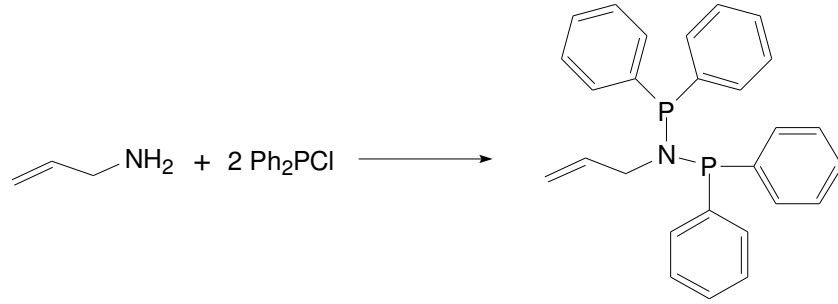
Şekil 2.10. Hacimli bis(fosfino)aminler

Aynı grup tarafından yapılan bir sonraki çalışmada [28] ise polar süstitüent taşıyan bis(fosfino)aminleri (Şekil 2.11) ve krom komplekslerini sentezlediler. Bu komplekslerin aril halkaları üzerindeki polar grupların konumlarına bağlı olarak etilenin trimerleşmesi yada tetramerleşmesi reaksiyonunu seçici olarak katalizlediğini belirlediler.



Şekil 2.11. Polar süstitüent taşıyan hacimli bis(fosfino)aminler

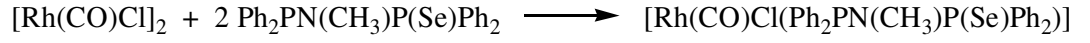
A. M. Z. Slawin ve çalışma arkadaşları [29] *N*-diallilaminodifenilfosfin ve *N*-allilaminobis(difenil)fosfin ligandlarını hazırlayıp bir dizi metal (Pd, Pt, Rh, Tr, Au, Ru ve Mo) ile bu ligandların koordinasyon davranışlarını incelediler. *N*-allilaminobis(difenil)fosfin ligandı yalnızca fosfor üzerinden metale koordine olurken *N*-diallilaminodifenilfosfin ligandı hem fosfor hem de C=C grubu yada azot üzerinden bağlanma olduğunu belirlediler.



Şekil 2.12. *N*-Allilaminobis(difenil)fosfin ligandının sentezlenmesi

F. Majourne ve çalışma arkadaşları [30] oligodentat P,N ligandı *N,N,N',N'*-tetrakis(difenilfosfanil)-1,3-diamino benzen ligandını iki eşdeğer [$\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})_2$], [$\text{NiBr}_2(\text{dme})$] yada [$\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$] (cod = 1,5-siklooktadien, dme = dimetoksietan) ile diklorometan içinde etkileştirerek sırasıyla dört çekirdekli [$1,3\text{-}\{\text{cis-Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$] (**1**), iki çekirdekli [$1,3\text{-}\{\text{cis-NiBr}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$] (**2**) ve [$1,3\text{-}\{\text{cis-PdCl}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$] (**3**) sentezlediler. **2** ve **3**'ün molekül yapılarının dörtlü halka şeklindeki bir bis-şelat kompleksinin oluştuğunu gösterdiğini bildirdiler. *N,N,N',N'*-tetrakis(difenilfosfanil)-1,3-diamino benzen / Pd(OAc) karışımı karbon monoksitin eten yada etilidennorbornen'e kopolimerleşmesi reaksiyonunda, bileşik **1** ise stirenin hidrojenlenmesinde katalizör olarak kullandılar.

D. K. Dutta ve çalışma arkadaşları [31] $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ve $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ligandlarıyla [$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$] $_2$ bileşiğinin reaksiyonuyla [$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)$] (**1**) ve [$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)$] (**2**) komplekslerini sentezleyip yapılarını IR ve NMR spektroskopisiyle ve **2**'nin yapısını ayrıca X-ışınları difraksiyonuyla aydınlatıldılar.



Denklem 2.2. Mono selenyum fonksiyonlu $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)]$ kompleksinin hazırlanması

1 ve **2** komplekslerin CH_3I ile oksidatif katılma reaksiyonu verdiğini ve bu reaksiyonda **2** kompleksinin **1** kompleksinden yaklaşık 4,5 kat daha hızlı reaksiyona girdiğini, ayrıca metanolün karbonillenmesi reaksiyonunda **2** kompleksinin **1** kompleksinden daha yüksek aktivite gösterdiğini belirlediler.

3. MATERYAL VE METOT

Reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı duyarlı olduklarından cam malzemeler ve çözücüler kurutularak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (thf, toluen, vb.) sodyum-benzofenon ile diklorometan ise P_2O_5 ile destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH_2 ile destillenerek ve metalik sodyum ile etkileştirilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır.

3.1.KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Diklorometan	3,4-dimetoksianilin	elementel selenyum
Tetrahidrofuran	3,3-diaminobenzidin	nikel klorür (susuz)
Dietil eter	3,3,5,5-tetrametilbenzidin	döterokloroform
Hekzan	4-aminodifenilamin	döterodimetilsülfoksit
Toluen	2-aminofloren	paraformaldehit
Trietilamin	homoveratrilamin	benzaldehit
Destile su	2-pikolilamin	4-metoksibenzaldehit
Metalik sodyum	3-pikolilamin	4-klorobenzaldehit
Benzofenon	4-pikolilamin	4-bromobenzaldehit
Difosfor pentoksit	3,4-dimetilanilin	4-hidroksibenzaldehit
Monoklorodifenilfosfin	3,5-dimetilanilin	4-nitrobenzaldehit
3,5-dimetoksianilin	benzilamin	asetilaseton
2,5-dimetoksianilin	sulu hidrojen peroksit (% 30, w/w)	asetaldehit
2,4-dimetoksianilin	elementel kükürt	benzidin

$Pt(cod)Cl_2$ [32], $Pd(cod)Cl_2$ [33], $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ [34] bileşikleri literatürde anlatılan prosedüre göre yapıldı. N,N-bis(difenilfosfino)benzilamin ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ligandları laboratuvarımızda daha önce yapılan bir çalışmada [35] sentezlenmiştir.

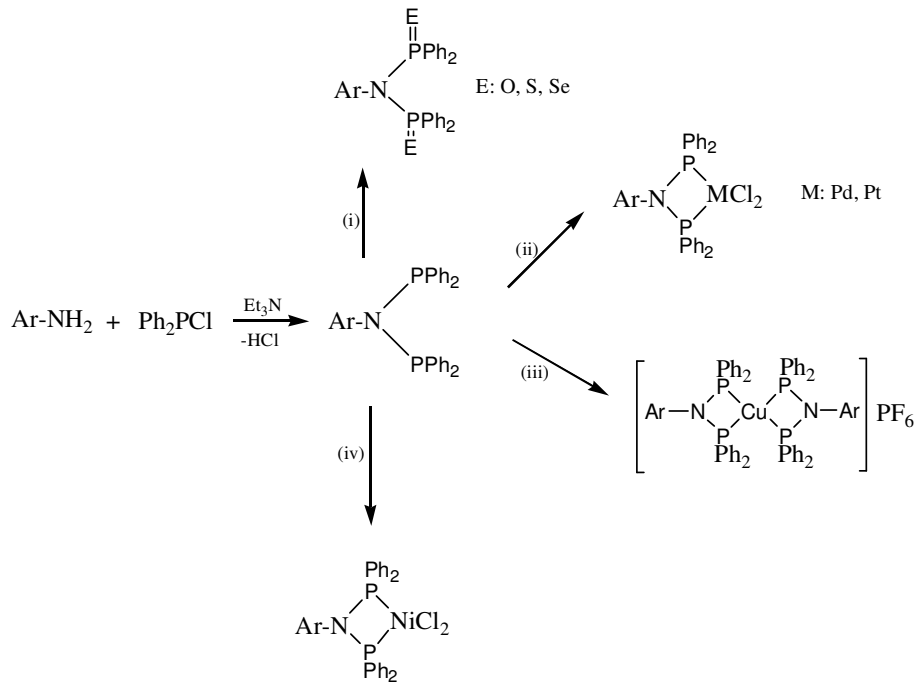
3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker Avance 400)
4. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)
5. X- Işınları Difraktometresi Oxford Diffraction KM4 Sapphire CCD (İsviçre Federal Bilim Enstitüsü)

3.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bis(fosfino)aminlerin ve türevlerinin sentezi

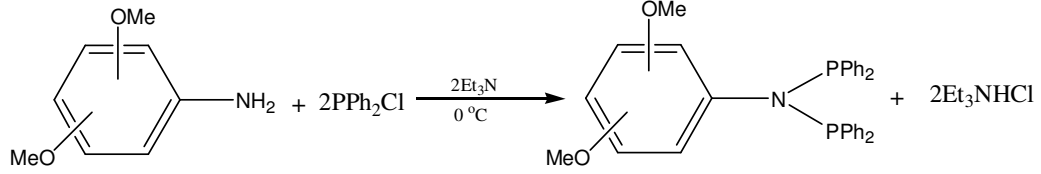
Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.1. Bis(fosfino)aminlerin ve türevlerinin sentezi (i: H₂O₂, S veya Se; ii: M(cod)Cl₂; iii: [Cu(CH₃CN)₄]PF₆); iv: susuz NiCl₂)

3.3.1. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin Bileşiklerinin sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.2. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin (3,5- 2,5-,2,4- ve 3,4-) ligandlarının sentezi

N,N-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin (3,5- 2,5- ve 2,4-) 1-3 Ligandlarının Genel Sentez Yöntemi

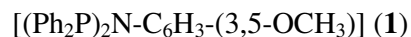
1,00 g dimetoksianilin (6,53 mmol) 25 ml diklorometanda çözüldükten sonra ortama 1,45 g trietilamin (2,00 ml; 14,4 mmol) ve 2,95 g monoklorodifenilfosfin (2,47 ml; 13,1 mmol) eklendi ve beyaz bir renk oluştu. Bu çözelti 0 °C de bir saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ^{31}P NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı, fakat ortamda az miktarda safsızlık olduğu saptandı. Reaksiyonun çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp geriye kalan katı madde önce saf suyla, sonra az miktarda eter ile yıkandıktan sonra ^{31}P NMR spektrumu tekrar alındı ve tek pik gözlemlendi, böylelikle safsızlıklar uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün vakum altında kurutuldu.

N,N-Bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(3,4-\text{OCH}_3)]$ (4) Bileşiğinin Sentezi

Bu ligand daha önce sentezlenen metoksi türevi bileşiklerin aksine oldukça kararsız bir yapıda olduğundan ve katılaşmayıp viskoz şekilde kaldığından bu ligandın ve türevlerinin sentezinde farklı bir yol izlendi. Suyla yıkanıp tuzu uzaklaştırmak mümkün olmadığından süzme yoluyla tuzdan kurtulmak için reaksiyon diklorometan yerine tuzun çökmesini sağlayan thf içinde yapıldı ve daha sonra hiç bekletmeden kalkojenleri

ve kompleksleri reaksiyon ortamında elde edildi. Bunun için her defasında ligand tekrar sentezlendi ve ilgili türevi aynı ortamda yapıldı.

3.3.1.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin



Verim: 2,63 g (% 77,4)

Renk: Beyaz

E. n. 130-132 °C

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 73,91 (73,70); H 5,65 (5,61); N 2,61 (2,69)

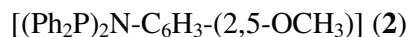
$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): δ 68,6 (s)

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): δ {5,80 (s, 2H); 6,13 (s, 1H); 7,30-7,41 (m, 20H)} (Ar); 3,36 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3): δ (C_{Arm} , 160,0; 149,0; 139,2; 133,3; 129,1; 128,0; 107,2; 98,5), C_{OCH_3} , 55,0

IR (cm^{-1}): ν 2831 (OMe), 1437 (P-Ph), 915 (P-N)

3.3.1.2. N,N-Bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin



Verim: 2,51 g (% 73,8)

Renk: Gri

E.n.: 147-149 °C

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 73,89 (73,70); H 5,63 (5,61); N 2,69 (2,66)

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): δ 64,7 (s)

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): δ {6,33 (s, 1H); 6,65 (s, 2H); 7,33 (yayvan singlet, 20 H)} (Ar); 3,38 (s, 3H, CH_3); 3,32 (s, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (ppm, CDCl_3): δ (C_{Arm} , 152,7; 150,4; 140,1; 137,6; 133,4; 128,7; 127,8; 115,8; 112,4; 112,1), (C_{OCH_3} , 55,4; 55,0)

IR (cm^{-1}): ν 2840 (OMe), 1437 (P-Ph), 896 (P-N)

3.3.1.3. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin

[(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,4-OCH₃)] (3)

Verim: 2,26 g (% 66,5)

Renk: Kül rengi

E.n.: 120-121 °C

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂ için bulunan (hesaplanan); C 73,95 (73,70); H 5,68 (5,61); N 2,59 (2,69)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 66,1 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {6,15 (q, 1H); 6,23 (d, 1H); 6,70 (d, 1H); 7,28-7,52 (m, 20H)} (Ar); 3,74 (s, 3H, CH₃); 3,27 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃): δ (C_{Arm}, 158,6; 156,8; 134,6; 132,3; 131,3; 130,5; 130,4; 127,8; 103,2; 99,0), (C_{OCH₃}, 55,4; 54,3)

IR (cm⁻¹): ν 2837 (OMe), 1439 (P-Ph), 892 (P-N)

3.3.1.4. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin

[(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(3,4-OCH₃)] (4)

Viskoz ve kararsız ürün

Renk: Gri

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂ için bulunan (hesaplanan); C 73,87 (73,70); H 5,64 (5,61); N 2,56 (2,69)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 71,1 (s)

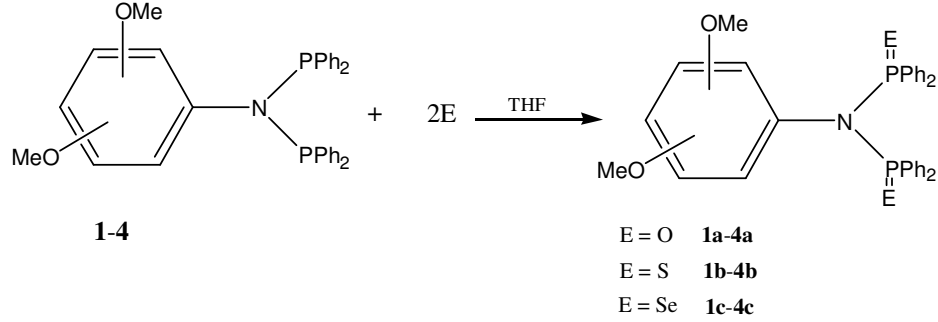
¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,84 (s, 1H); 6,20 (d, 1H); 6,45 (d, 1H); 7,29-7,35 (m, 20H)} (Ar); 3,74 (s, 3H, CH₃); 3,18 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃): δ (C_{Arm}, 147,7; 146,6; 139,7; 139,4; 133,4; 129,1; 128,0; 121,4; 113,4; 110,2), (C_{OCH₃}, 55,8; 55,1)

IR (cm⁻¹): ν 2839 (OMe), 1435 (P-Ph), 910 (P-N)

3.3.2. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin Ligandlarının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür) Türevlerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.3. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin ligandlarının kalkojen türevlerinin sentezi

Oksit Türevleri

N,N-Bis(difeniloksofosfino)dimetoksianilin Bileşiklerinin 1a-4a Genel Sentez

Yöntemi

0,100 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-$ (dimetoksi) bileşiği 10 ml thf'de çözüldü ve üzerine 0,112 g (0,988 mmol, 0,100 ml) H_2O_2 damla damla eklendi. Bu çözelti oda koşullarında iki saat karıştırıldı. Sonra çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda azaltıldı ve üzerine 15 ml n-hekzan eklendi. Çöken katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

3.3.2.1 *N,N*-Bis(difeniloksofosfino)-3,5-dimetoksianilin

$[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(3,5-\text{OCH}_3)]$ (**1a**)

Verim: 0,0816 g (% 76,9)

Renk: Beyaz

E. n. 212-213 °C

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{P}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 69,53 (69,44); H 5,23 (5,28); N 2,40 (2,53)

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): δ 22,0 (s)

¹H-NMR (ppm,CDCl₃): δ {5,95 (s, 1H); 6,68 (s, 2H); 7,21-7,89 (m, 20H)} (Ar); 3,58 (s, 6H, CH₃)

IR (cm⁻¹): υ 2845 (OMe), 1446 (P-Ph), 1202 (P-O), 920 (P-N)

3.3.2.2. *N,N*-Bis(difeniloksofosfino)-2,5-dimetoksianilin

[(Ph₂P(O))₂N-C₆H₃-(2,5-OCH₃)] (**2a**)

Verim: 0,0971 g (% 91,5) Renk: Beyaz E.n. 165-167 °C

Element Analizi **C₃₂H₂₉NO₄P₂** için bulunan (hesaplanan); C 69,38 (69,44); H 5,20 (5,28); N 2,38 (2,53)

³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 26,1 (s)

¹H-NMR (ppm,CDCl₃): δ {6,25 (d, 1H); 6,47 (d, 1H); 7,11 (s, 1H); 7,25-7,93 (m, 20H)} (Ar); 3,56 (s, 3H, CH₃); 3,51 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): υ 2839 (OMe), 1446 (P-Ph), 1221 (P-O), 958 (P-N)

3.3.2.3. *N,N*-Bis(difeniloksofosfino)-2,4-dimetoksianilin

[(Ph₂P(O))₂N-C₆H₃-(2,4-OCH₃)] (**3a**)

Verim: 0,0758 g (% 71,4) Renk: Kül rengi E.n. 205-207 °C

Element Analizi **C₃₂H₂₉NO₄P₂** için bulunan (hesaplanan); C 69,41 (69,44); H 5,18 (5,28); N 2,46 (2,53)

³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 25,1 (s)

¹H-NMR (ppm,CDCl₃): δ {5,85 (d, 1H); 6,20 (d,1H); 7,21-7,95} (m, 21H)} (Ar); 3,63 (s, 3H, CH₃); 3,48 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): υ 2841 (OMe), 1447 (P-Ph), 1228 (P-O), 958 (P-N)

3.3.2.4. *N,N*-Bis(difeniloksofosfino)-3,4-dimetoksianilin

[(Ph₂P(O))₂N-C₆H₃-(3,4-OCH₃)] (**4a**)

Verim: 0,0535 g (50,4 %) Renk: Gri E.n. 131-133 °C

Element Analizi **C₃₂H₂₉NO₄P₂** için bulunan (hesaplanan); C 69,35 (69,44); H 5,24 (5,28); N 2,37 (2,53)

³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 29,5 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {6,43 (d, 1H); 6,65 (d, 1H); 6,86 (s, 1H); 7,05-7,92} (m, 20H) (Ar); 3,75 (s, 3H, CH₃); 3,64 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2838 (OMe), 1446 (P-Ph), 1196 (P-O), 968 (P-N)

***N,N*-Bis(difeniltiyofosfino)dimetoksianilin (1b-4b) ve *N,N*-Bis(difenilselenofosfino)dimetoksianilin (1c-4c) Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi**

0,100 g (0,192 mmol) (Ph₂P)₂N-C₆H₃-(dimetoksi) bileşiği (**1-4**) ve 0,0123 g (0,384 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 ml thf'de çözüldü ve inert atmosferde 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 ml *n*-hekzan eklendi. Çöken katı madde (**1b-4b**) vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Benzer bir yöntemle selenür türevleri (**1c-4c**) (Ph₂P)₂N-C₆H₃-(dimetoksi) bileşikleri (**1-4**) (0,100 g, 0,192 mmol) ile elementel selenyumun (0,0303 g, 0,384 mmol) reaksiyonuyla elde edildi.

Kükürt Türevleri

3.3.2.5. *N,N*-Bis(difeniltiyofosfino)-3,5-dimetoksianilin

[(Ph₂P(S))₂N-C₆H₃-(3,5-OCH₃)] (**1b**)

Verim: 0,0634 g (% 56,5) Renk: Beyaz E.n: 237–238 °C

Element Analizi **C₃₂H₂₉NO₂P₂S₂** için bulunan (hesaplanan); C 65,56 (65,63); H 4,81 (4,99); N 2,35 (2,39); S 10,88 (10,94)

³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 68,4 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,94 (s, 1H); 7,04 (s, 2H); 7,23-8,14 (m, 20H)} (Ar); 3,56 (s, 6H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 920 (P-N), 654 (P-S)

3.3.2.6. *N,N*-Bis(difeniltiyofosfinil)-2,5-dimetoksianilin[(Ph₂P(S))₂N-C₆H₃-(2,5-OCH₃)] (**2b**)

Verim: 0,0397 (%70,7) Renk: Kirlı beyaz E.n.: 215-217 °C

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂S₂ için bulunan (hesaplanan) C 65,63 (65,68); H 4,99 (4,86); N 2,39 (2,32); S 10,94 (10,85)³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 67,5 (s)¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {6,07 (d, 1H); 6,49 (d, 1H); 6,93 (s, 1H) (m, Ar H); 7,14-7,95 (m, 20H)} (Ar); 3,44 (s, 3H, CH₃); 3,22 (s, 3H, CH₃)IR (cm⁻¹): υ 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 920 (P-N), 656 (P-S)**3.3.2.7. *N,N*-Bis(difeniltiyofosfinil)-2,4-dimetoksianilin**[(Ph₂P(S))₂N-C₆H₃-(2,4-OCH₃)] (**3b**)

Verim: 0,0706 g (% 62,9) Renk: Kül rengi E.n. 197-199 °C

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂S₂ için bulunan (hesaplanan); C 65,53 (65,63); H 4,83 (4,99); N 2,29 (2,39); S 10,79 (10,94)³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 67,9 (s)¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,69 (d, 1H); 6,08 (q, 1H); 7,14-8,18} (m, 21H)} (Ar); 3,59 (s, 3H, CH₃); 3,20 (s, 3H, CH₃)IR (cm⁻¹): υ 2837 (OMe), 1440 (P-Ph), 908 (P-N), 700 (P-S)**3.3.2.8. *N,N*-Bis(difeniltiyofosfinil)-3,4-dimetoksianilin**[(Ph₂P(S))₂N-C₆H₃-(3,4-OCH₃)] (**4b**)

Verim: 0,0551 g (49,1 %) Renk: Gri E.n. 201-203 °C'de bozundu.

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂S₂ için bulunan (hesaplanan); C 65,49 (65,63); H 4,87 (4,99); N 2,28 (2,39); S 10,86 (10,94)³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 73,6 (s)¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 6,36-8,13 (m, 23H, Ar); 3,65 (d, 6H, CH₃)IR (cm⁻¹): υ 2831 (OMe), 1442 (P-Ph), 949 (P-N), 725 (P-S)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,67 (d, 1H); 6,10 (q, 1H); 7,09-7,89 (m, 21H)} (Ar); 3,62 (s, 3H, CH₃); 3,19 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2838 (OMe), 1439 (P-Ph), 906 (P-N), 571 (P-Se)

3.3.2.12. *N,N*-Bis(difenilselenofosfinil)-3,4-dimetoksianilin, [(Ph₂P(Se))₂N-C₆H₃-(3,4-OCH₃)] 4c

Verim: 0,0919 g (% 76,5) Renk: Kül rengi E.n. 203-205 °C'de bozundu.

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂Se₂ için bulunan (hesaplanan); C 56,38 (56,57); H 4,17 (4,30); N 1,92 (2,06)

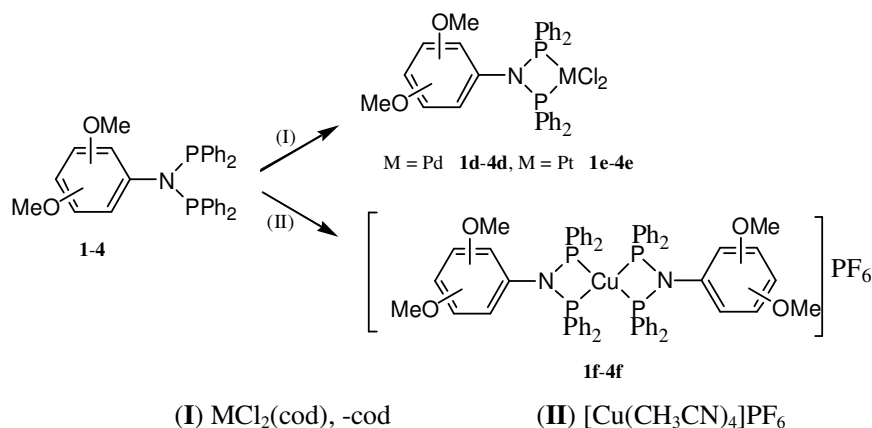
³¹P-¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 69,8 (s) **¹J_{PSe}:** 805,0 Hz

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 6,35-8,24 (m, 23H, Ar), 3,61 (d, 6H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2835 (OMe), 1440 (P-Ph), 911 (P-N), 554 (P-Se)

3.3.3. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin Ligandlarının Palladyum (1d-4d), Platin (1e-4e) ve Bakır (1f-4f) Komplekslerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.4. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin ligandlarının Pd, Pt ve Cu komplekslerinin sentezi

Palladyum (1d-4d) ve Platin (1e-4e) Komplekslerinin Sentez Yöntemi

0,0547 g (0,192 mmol) PdCl₂(cod) ve 0,100 g (0,192 mmol) (Ph₂P)₂N-C₆H₃-dimetoksi (1-4) bileşiği 10 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözelti inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 ml dietil eter eklendi. Çöken katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Benzer şekilde platin kompleksleri (1e-4e) ligandlar (1-4, 0,100 g, 0,192 mmol) ile [PdCl₂(cod)] (0,0717 g, 0,192 mmol) bileşiğinin reaksiyonuyla hazırlandı.

Palladyum Kompleksleri

3.3.3.1. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin}palladyum(II),

[PdCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(3,5-OCH₃)}] (1d)

Verim: 0,104 g (% 77,8)

Renk: Beyaz

E.n. 289–290 °C

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂PdCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 55,21 (55,00); H 4,25 (4,18); N 1,89 (2,00)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 34,1 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,66 (s, 2H); 6,23 (s, 1H); 7,52-7,96 (m, 20H) (Ar)}; 3,37 (s, 6H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2839 (OMe), 1437 (P-Ph), 909 (P-N)

3.3.3.2. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin}palladyum(II)

[PdCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,5-OCH₃)}] (2d)

Verim: 0,0967 g (% 72,2)

Renk: Açık sarı

E.n.: 285-287 °C

Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂PdCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 55,13 (55,00); H 4,19 (4,18); N 1,88 (2,00)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 38,2 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,77 (s, 1H); 6,59 (d, 1H); 6,76 (d, 1H); 7,46-7,98 (m, 20H)} (Ar); 3,25 (s, 3H, CH₃); 2,98 (s, 3H, CH₃)
IR (cm⁻¹): ν 2837 (OMe), 1447 (P-Ph), 908 (P-N)

3.3.3.3. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin}palladyum(II)

[PdCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,4-OCH₃)}] (3d)

Verim: 0,111 g (% 82,8) Renk: Açık sarı E. n. 281–283 °C
 Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂PdCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 55,07 (55,00); H 4,16 (4,18); N 1,93 (2,00)
³¹P-¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆): δ 37,9 (s)
¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {6,26 (t, 2H); 6,47 (d,1H); 7,62-7,83} (m, 20H)} (Ar); 3,66 (s, 3H, CH₃); 2,81 (s, 3H, CH₃)
IR (cm⁻¹): ν 2837 (OMe), 1439 (P-Ph), 893 (P-N)

3.3.3.4. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin}palladyum(II)

PdCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(3,4-OCH₃)} (4d)

Verim: 0,119 g (% 88,8) Renk: Açık sarı E. n. 242-244 °C’de bozundu.
 Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂PdCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 55,16 (55,00); H 4,22 (4,18); N 1,94 (2,00)
³¹P-¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆): δ 34,9 (s)
¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,45 (s, 1H); 6,40 (d,1H); 6,79 (d, 1H); 7,69-7,85} (m, 20H)} (Ar); 3,63 (d, 6H, CH₃)
IR (cm⁻¹): ν 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 926 (P-N)

Platin Kompleksleri

3.3.3.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin}platin(II)

PtCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(3,5-OCH₃)} (1e)

Verim: 0,118 g (% 78,1) Renk: Beyaz E.n. 315–316 °C’de bozundu.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NO_2P_2PtCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 48,72 (48,81); H 3,66 (3,71); N 1,71 (1,78)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ 20,0 (s); $^1J_{PtP}$: 3323,7 Hz

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ {5,60 (s, 2H); 6,24 (s, 1H); 7,51-7,91 (m, 20H)} (Ar); 3,35 (s, 6H, CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2841 (OMe), 1438 (P-Ph), 901 (P-N)

3.3.3.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin}platin(II)

$PtCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(2,5-OCH_3)\}$ (**2e**)

Verim: 0,132 (% 87,4) Renk: Kirli beyaz E.n.: 309-311 °C' de bozundu.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NO_2P_2PtCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 48,75 (48,81); H 3,67 (3,71); N 1,73 (1,78)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ 22,9 (s) $^1J_{PtP}$: 3344,6 Hz

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ {5,68 (s, 1H); 6,58 (d, 1H, $J_{HH} = 7,9$ Hz); 6,75 (d, 1H, $J_{HH} = 8,6$ Hz); 7,47-7,92 (m, 20H); 3,24 (s, 3H, CH_3); 2,94 (s, 3H, CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2837 (OMe), 1440 (P-Ph), 908 (P-N)

3.3.3.7. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin}platin(II)

$PtCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(2,4-OCH_3)\}$ (**3e**)

Verim: 0,111 g (% 73,6) Renk: Kül rengi E.n. 221-223 °C' de bozundu.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NO_2P_2PtCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 48,69 (48,81); H 3,64 (3,71); N 1,68 (1,78)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ 22,5 (s) $^1J_{PtP}$: 3229,0 Hz

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $DMSO-d_6$): δ {6,25 (t, 2H, $J_{HH} = 8,8$ Hz); 6,43 (d, 1H, $J_{HH} = 8,5$ Hz); 7,40-7,81 (m, 20H)} (Ar); 3,66 (s, 3H, CH_3); 2,80 (s, 3H, CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2839 (OMe), 1439 (P-Ph), 891 (P-N)

3.3.3.8. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin}platin(II)

$\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(3,4-\text{OCH}_3)\}$ (**4e**)

Verim: 0,134 g (% 88,7) Renk: Kül rengi E.n. 241-243 °C'de bozundu.

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PtCl}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 48,66 (48,81); H 3,61 (3,71); N 1,65 (1,78)

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): δ 25,3 (s). $^1\text{J}_{\text{P-Pt}}$: 3325,0 Hz

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): δ 6,33-7,78 (m, 23H, Ar); 3,61 (d, 6H, CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2835 (OMe), 1440 (P-Ph), 913 (P-N)

Bakır komplekslerinin (1f-4f) Sentez Yöntemi

0,0357 g (0,0960 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ve 0,100 g (0,192 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3$ -dimetoksi (**1-4**) bileşiği 10 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözelti inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 ml dietil eter eklendi. Çöken katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

3.3.3.9. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat,

$[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(3,5-\text{OCH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ (**1f**)

Verim: 0,097 g (% 80,8) Renk: Beyaz E.n. 191–193 °C

Element Analizi $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_5\text{F}_6\text{Cu}$ için bulunan (hesaplanan); C 61,53 (61,42); H 4,75 (4,67); N 2,13 (2,24)

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): δ 87,6 (s) $\delta_{(\text{PF}_6)}$: -144,5 (m) $^1\text{J}_{\text{PF}}$: 711,0 Hz

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): δ {5,45 (s, 2H); 6,18 (s, 1H); 7,30-7,52 (m, 20H) (Ar)}; 3,25 (s, 6H, CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2837 (OMe), 1445 (P-Ph), 894 (P-N)

3.3.3.10. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,5-OCH₃)₂}₂]PF₆ (2f)

Verim: 0,101 g (% 84,2) Renk: Gri E.n. 204–206 °C

Element Analizi **C₆₄H₅₈N₂O₄P₅F₆Cu** için bulunan (hesaplanan); C 61,37 (61,42); H 4,61 (4,67); N 2,07 (2,24)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 88,8 (s) δ_(PF₆): -144,3 (m) **¹J_{PF}**: 712,1 Hz

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,78 (s, 1H); 6,42 (d, 1H); 6,63 (d, 1H); 7,27-7,47 (m, 20H)} (Ar); 3,21 (s, 3H, CH₃); 2,75 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 900 (P-N)

3.3.3.11. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,4-OCH₃)₂}₂]PF₆ (3f)

Verim: 0,103 (% 85,8) Renk: Kül rengi E.n. 203-205 °C’de bozundu.

Element Analizi **C₆₄H₅₈N₂O₄P₅F₆Cu** için bulunan (hesaplanan); C 61,49 (61,42); H 4,69 (4,67); N 2,10 (2,24)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 89,0 (s) δ_(PF₆): -144,3 (m); **J_{PF}**: 712,1 Hz

¹H-NMR (ppm, DMSO-d₆): δ {6,10 (q, 2H); 6,24 (d, 1H); 7,26-7,54 (m, 20H)} (Ar); 3,61 (s, 3H, CH₃); 2,67 (s, 3H, CH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2837 (OMe), 1439 (P-Ph), 888 (P-N)

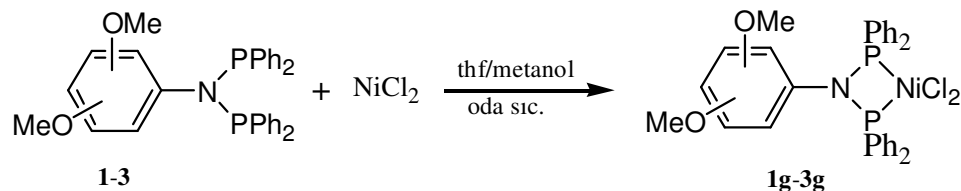
3.3.3.12. [Bis(N,N-bis(difenilfosfino)-3,4-dimetoksianilin)bakır(I)] hekzaflorofosfat, [Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(3,5-OCH₃)₂}₂]PF₆ (4f)

Bu kompleksin oluştuktan sonra hızla bozunmaya uğradığı görüldü. Bu kararsız yapıdan dolayı yapılan birçok tekrar deneye rağmen izole edilemedi ve bu yüzden karakterizasyon işlemleri yapılamadı.

Reaksiyon ortamı **³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃):** δ 87,6 (s); δ_(PF₆): -144,5 (m); **J_{PF}**: 712,0 Hz

Nikel Kompleksleri

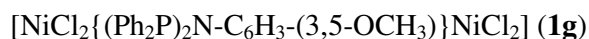
Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.5. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin ligandlarının Ni komplekslerinin sentezi

10 ml thf içinde çözülmüş ligand (0,100 g, 0,192 mmol) üzerine 5 ml metanolde çözülmüş NiCl₂ (0,0249 g, 0,192 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietileter eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

3.3.3.13. Dikloro{*N,N*-Bis(difenilfosfino)- 3,5-dimetoksianilin}nikel(II)



Verim: 0,0713 (% 57,1) Renk: Kül rengi E.n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.

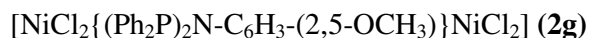
Element Analizi C₃₂H₂₉NO₂P₂NiCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 58,79 (59,03); H 4,37 (4,49); N 2,03 (2,15)

³¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): δ 44,8 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ {5,63 (s, 2H); 6,10 (s, 1H); 7,52-8,09 (m, 20H)} (Ar); 3,34 (s, 6H, OCH₃)

IR (cm⁻¹): ν 2837 (OMe), 1439 (P-Ph), 898 (P-N)

3.3.3.14. Dikloro{*N,N*-Bis(difenilfosfino)- 2,5-dimetoksianilin}nikel(II)



Verim: 0,0543 (% 43,5) Renk: Gri E.n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NO_2P_2NiCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 58,86 (59,03); H 4,31 (4,49); N 2,10 (2,15)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ 50,4 (s)

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ {5,75 (s, 2H); 6,23 (s, 1H); 7,47-8,08 (m, 20H)} (Ar); 3,27 (s, 3H, OCH_3); 2,96 (s, 3H, OCH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 901 (P-N)

3.3.3.15. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)- 2,4-dimetoksianilin}nikel(II)

$[NiCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(2,4-OCH_3)\}NiCl_2]$ (3g)

Verim: 0,0597 g (% 47,8) Renk: Gri E.n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NO_2P_2NiCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 58,81 (59,03); H 4,34 (4,49); N 2,01 (2,15)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ 50,7 (s)

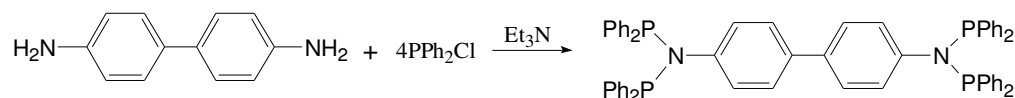
$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): δ {6,09 (s, 2H); 6,22 (s, 1H); 7,48-8,07 (m, 20H)} (Ar); 3,68 (s, 3H, OCH_3) 3,51 (s, 3H, OCH_3)

IR (cm^{-1}): ν 2838 (OMe), 1439 (P-Ph), 903 (P-N)

3.3.4. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin Ligandı ve Türevlerinin Hazırlanması

3.3.4.1. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin Ligandı, $(Ph_2P)_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(PPh_2)_2$ (5)

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.6. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin bileşiğinin sentezi

Benzidin (0,500 g, 2,71 mmol) ile monoklorodifenilfosfin (2,395 g, 10,86 mmol) diklorometan içinde trietilamin varlığında etkileştirildi. Bu çözelti 0 °C de bir saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ^{31}P NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı görüldüğünden çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp

geriye kalan katı madde önce saf suyla, sonra az miktarda eter ile yıkandı. Elde edilen katı ürün vakum altında kurutuldu.

Verim: 2,17 g (% 86,8)

Renk: Beyaz

E.n. 210–211 °C

Element Analizi $C_{60}H_{48}N_2P_4$ için bulunan (hesaplanan); C 77,87 (78,25); H 5,11 (5,25);

N 2,83 (3,04)

^{31}P - $\{^1H\}$ -NMR (ppm, $CDCl_3$): 68,4 (s)

1H -NMR (ppm, $CDCl_3$): {6,66 (d, 4H, $J_{HH} = 7,9$ Hz); 7,07 (d, 4H, $J_{HH} = 7,9$ Hz); 7,29-7,38} (m, 40H)} (Ar)

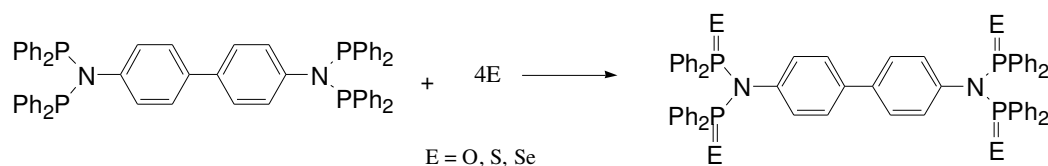
^{13}C -NMR (ppm, $CDCl_3$): (C_{Arom} , 135,3; 131,3; 131,1; 129,0; 128,6; 128,0; 127,3; 116,3)

IR (cm^{-1}): 1431 (P-Ph), 901 (P-N)

N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin Ligandının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür)

Türevlerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.7. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin bileşiğinin kalkojen türevlerinin sentezi

3.3.4.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)benzidin, $(Ph_2P(O))_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(P(O)Ph_2)_2$

(5a)

0,100 g (0,109 mmol) **5** bileşiği 10 ml thf'de çözüldü ve üzerine 0,0492 g (0,434 mmol) H_2O_2 damla damla eklendi. Bu çözelti oda koşullarında iki saat karıştırıldı. Sonra vakumda çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar azaltıldı, üzerine 15 ml n-hekzan eklenerek çöktürülen katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,214 g (% 88,1) Renk: Beyaz E.n. 275–277 °C
 Element Analizi $C_{60}H_{48}N_2O_4P_4$ için bulunan (hesaplanan); C 72,79 (73,17); H 4,73 (4,91); N 2,66 (2,84)
 $^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 24,5 (s)
 $^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,91 (d, 4H, $J_{HH} = 8,5$ Hz); 7,18-7,37 (m, 28H); 7,81-7,86 (m, 16H)} (Ar)
 IR (cm^{-1}): 1447 (P-Ph), 908 (P-N)

3.3.4.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)benzidin, $(Ph_2P(S))_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(P(S)Ph_2)_2$ (5b)

0,100 g (0,109 mmol) **5** bileşiği ve 0,0139 g (0,434 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 ml thf'de çözüldü ve inert atmosferde 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı, üzerine 15 ml *n*-hekzan eklenerek çöktürülen katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0788 g (% 69,2) Renk: Beyaz E.n. 331–333 °C
 Element Analizi $C_{60}H_{48}N_2S_4P_4$ için bulunan (hesaplanan); C 68,35 (68,69); H 4,46 (4,61); N 2,52 (2,67)
 $^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 69,1 (s)
 $^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,82 (d, 4H, $J_{HH} = 8,5$ Hz); 7,19-7,29 (m, 24H); 7,58 (d, 4H, $J_{HH} = 8,3$ Hz); 8,06-8,11 (q, 16H, $J_{HH} = 7,0$ Hz)} (Ar)
 IR (cm^{-1}): 1447 (P-Ph), 889 (P-N), (657)

3.3.4.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)benzidin

$(Ph_2P(Se))_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(P(Se)Ph_2)_2$ (**5c**)

Selenyum türevi kükürt türevine benzer bir yöntemle N,N-bis(difenilfosfino)benzidin bileşiği (0,100 g, 0,109 mmol) ile elementel selenyumun (0,0343 g, 0,434 mmol) reaksiyonuyla elde edildi.

Verim: 0,0831 g (% 61,9) Renk: Beyaz E.n. 271–273 °C

Element Analizi $C_{60}H_{48}N_2Se_4P_4$ için bulunan (hesaplanan); C 57,91 (58,27); H 3,68 (3,91); N 2,12 (2,27)

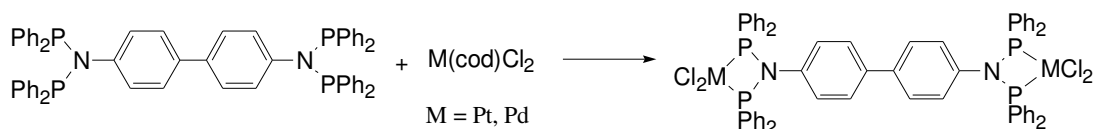
$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 69,7 (s) J_{P-Se} : 797,6 Hz

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,82 (d, 4H, J_{HH} = 8,3 Hz); 7,21-7,30 (m, 24H); 7,59 (d, 4H, J_{HH} = 7,6 Hz); 8,12-8,18 (q, 16H, J_{HH} = 7,4 Hz)} (Ar)

IR (cm^{-1}): 1439 (P-Ph), 889 (P-N), 565 (P-Se)

N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin Ligandının Pt ve Pd Komplekslerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.8. N,N-Bis(difenilfosfino)benzidin bileşiğinin Pt ve Pd komplekslerinin sentezi

3.3.4.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)benzidin}palladyum(II),

[$PdCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(PPh_2)_2PdCl_2\}$] (**5d**)

0,0619 g (0,217 mmol) $PtCl_2(cod)$ ve 0,100 g (0,109 mmol) **5** bileşiği 10 ml diklorometanda çözüldü. Bu çözelti inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sonra çözücüsü 1–2 ml kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 ml dietil eter eklendi. Çöken katı madde vakumda süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,107 g (% 77,3) Renk: Açık sarı E. n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.

Element Analizi $C_{60}H_{48}N_2P_4Pd_2Cl_4$ için bulunan (hesaplanan); C 56,13 (56,50); H 3,61 (3,79); N 2,04 (2,20)

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 34,9 (s)

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,53 (d, 4H, J_{HH} = 8,5 Hz); 7,27-7,38 (m, 14H); 7,64-7,87 (m, 30H)} (Ar)

IR (cm^{-1}): 1440 (P-Ph), 893 (P-N)

3.3.4.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)benzidin}platin(II),



Platin kompleksi palladyum kompleksine benzer bir şekilde ligand **5** (0,100 g, 0,109 mmol) ile $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ (0,0812 g, 0,217 mmol) bileşiğinin reaksiyonuyla hazırlandı.

Verim: 0,114 g (% 72,2) Renk: Beyaz E. n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.

Element Analizi $\text{C}_{60}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ için bulunan (hesaplanan); C 49,24 (49,60); H 3,17 (3,33); N 1,75 (1,93)

$^1\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 20,5 (s) $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$: 3421,0 Hz

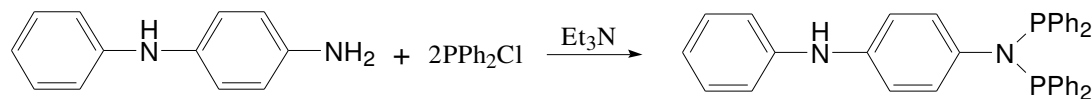
^1H -NMR (ppm, CDCl_3): {6,53 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 8,5$ Hz); 7,27-7,38 (m, 14H); 7,64-7,87 (m, 30H)} (Ar)

IR (cm^{-1}): 1439 (P-Ph), 906 (P-N)

3.3.5. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin Ligandının ve Türevlerinin Hazırlanması

3.3.5.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**)

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.9. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin bileşiğinin sentezi

4-Aminodifenilamin (0,500 g, 2,66 mmol) ve trietilamin (0,600 g, 5,93 mmol) 10 ml thf içinde çözüldü ve üzerine monoklorodifenilfosfin (1,15 g, 5,32 mmol) eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ^{31}P NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı görüldüğünden reaksiyon sonlandırıldı ve oluşan beyaz çökelek ($\text{Et}_3\text{N.HCl}$) argon

atmosferinde süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Geriye kalan viskozumsu katı madde vakum altında kurutuldu. Renk: Açık mavi

Element Analizi $C_{36}H_{30}N_2P_2$ için bulunan (hesaplanan); C 77,93 (78,25); H 5,32 (5,47); N 4,91 (5,07)

$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 69,3 (s)

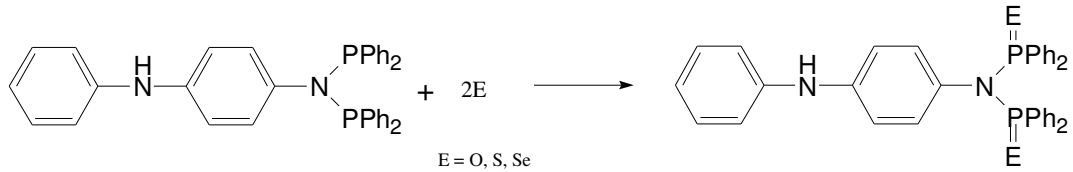
$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,58 (d, 2H, $J_{HH} = 8,6$ Hz); 6,70 (d, 2H, $J_{HH} = 8,7$ Hz); 6,91-7,04 (m, 7H); 7,23-7,88 (m, 18H)} (Ar); 5,70 (yayvan, 1H, NH)

$^{13}C\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): (C_{arm} , 145,6; 143,6; 140,2; 139,6; 133,4; 131,4; 130,2; 129,3; 129,1; 128,6; 128,1; 122,6; 120,6; 117,9; 117,2; 115,4)

IR (cm^{-1}): 3391 (N-H), 1439 (P-Ph), 893 (P-N)

N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin Ligandının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür) Türevlerinin Hazırlanması

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.10. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin bileşiğinin kalkojen türevlerinin sentezi

3.3.5.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-4-aminodifenilamin

$(Ph_2P(O))_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$ (**6a**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **6** (0,100 g, 0,181 mmol) üzerine sulu hidrojen peroksit (0,0410 g, 0,362 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında yaklaşık 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine 15 ml n-hekzan eklenerek çöktürülen katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0784 g (% 74,1) Renk: Gri E. n. 195-197 °C

Element Analizi $C_{36}H_{30}N_2O_2P_2$ için bulunan (hesaplanan); C 73,69 (73,96); H 4,99 (5,17); N 4,58 (4,79)

$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR (ppm, } CDCl_3\text{): 23,8 (s)}$

$^1H\text{-NMR (ppm, } CDCl_3\text{): \{6,63 (d, 2H, } J_{HH} = 8,6 \text{ Hz); 6,80 (d, 2H, } J_{HH} = 8,2 \text{ Hz); 6,90 (t, 1H, } J_{HH} = 7,2 \text{ Hz); 7,18-7,32 (m, 16H); 7,85-7,90 (m, 8H)\} (Ar); 4,07 (yayvan, 1H, NH)}$

$IR (cm^{-1}): 3295 (N-H), 1446 (P-Ph), 1209 (P=O), 895 (P-N)$

3.3.5.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-4-aminodifenilamin

$(Ph_2P(S))_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$ (**6b**)

Ligand **6** (0,100 g, 0,181 mmol) ve elementel kükürt (0,0116 g, 0,362 mmol) 10 ml thf içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0597 g (% 53,5) Renk: Gri E. n. 177-179 °C

Element Analizi $C_{36}H_{30}N_2P_2S_2$ için bulunan (hesaplanan); C 69,84 (70,11); H 4,72 (4,90); N 4,41 (4,54)

$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR (ppm, } CDCl_3\text{): 68,4 (s)}$

$^1H\text{-NMR (ppm, } CDCl_3\text{): \{6,46 (d, 2H, } J_{HH} = 8,4 \text{ Hz); 6,70 (d, 2H, } J_{HH} = 8,2 \text{ Hz); 6,78-7,43 (m, 17H); 7,89-8,05 (m, 6H)\} (Ar); 5,27 (yayvan, 1H, NH)}$

$IR (cm^{-1}): 3313 (N-H), 1440 (P-Ph), 875 (P-N), 650 (P-S)$

3.3.5.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-4-aminodifenilamin

$(Ph_2P(Se))_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$ (**6c**)

Ligand **6** (0,100 g, 0,181 mmol) ve elementel selenyum (0,0286 g, 0,362 mmol) 10 ml thf içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu, çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0739 g (% 57,5) Renk: Gri E. n. 191-194 °C

Element Analizi $C_{36}H_{30}N_2P_2Se_2$ için bulunan (hesaplanan); C 60,53 (60,86); H 4,12 (4,26); N 3,71 (3,94)

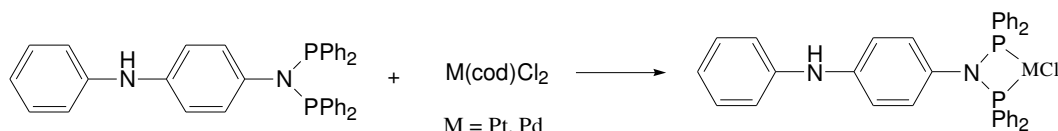
$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 69,3 (s) $^1J_{P-Se}$: 794,9 Hz

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,56 (d, 2H, J_{HH} = 8,7 Hz); 6,83 (d, 2H, J_{HH} = 8,5 Hz); 6,88-7,53 (m, 17H); 7,98-8,21 (m, 8H)} (Ar); 4,07 (yayvan, 1H, NH)

IR (cm^{-1}): 3314 (N-H), 1440 (P-Ph), 875 (P-N), 566 (P=Se)

N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin Ligandının Pd ve Pt Komplekslerinin Hazırlanması

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.11. N,N-Bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin bileşiğinin Pt ve Pd komplekslerinin sentezi

3.3.5.5. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin}palladyum(II),

[$PdCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_4-NH-C_6H_5\}$] (**6d**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **6** (0,100 g, 0,181 mmol) üzerine $Pd(cod)Cl_2$ (0,0516 g, 0,181 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietileter eklenerek elde edilen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,102 g (% 77,3) Renk: Kiremit rengi E. n. 279-281 °C'de bozundu.

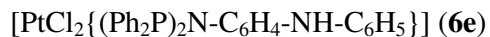
Element Analizi $C_{36}H_{30}N_2P_2PdCl_2$ için bulunan (hesaplanan); C 58,94 (59,24); H 3,97 (4,14); N 3,68 (3,84)

$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $DMSO-d_6$): 35,9 (s)

$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {6,30 (d, 2H, J_{HH} = 8,6 Hz); 6,72 (d, 2H, J_{HH} = 8,8 Hz); 6,87 (t, 1H, J_{HH} = 7,3 Hz); 6,99 (d, 2H, J_{HH} = 7,7 Hz); 7,21 (t, 2H, J_{HH} = 7,8 Hz); 7,66-7,86 (m, 20H)} (Ar)

IR (cm^{-1}): 3300 (N-H), 1439 (P-Ph), 906 (P-N)

3.3.5.6. Dikloro{N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin}platin(II)



10 ml thf içinde çözülmüş ligand **6** (0,100 g, 0,181 mmol) üzerine Pt(cod)Cl₂ (0,0677 g, 0,181 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietiler eklenerek katı ürün elde edildi. Bu ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,103 g (% 69,6) Renk: Açık mavi E. n. 300 °C'nin üzerinde bozundu.
Element Analizi C₃₆H₃₀N₂P₂PtCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 52,65 (52,82); H 3,51 (3,69); N 3,24 (3,42)

¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): 21,2 (s) ¹J_{Pt-P}: 3335,8 Hz

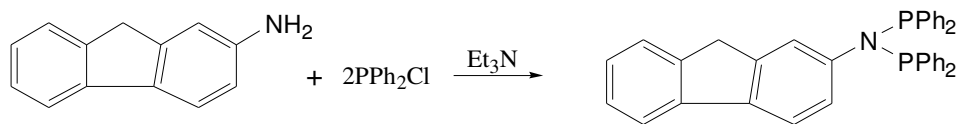
¹H-NMR (ppm, CDCl₃): {6,30 (s, 2H); 6,68 (s, 2H); 7,02 (s, 2H); 7,29 (s, 5H); 7,50 (s, 8H); 7,62 (s, 3H); 7,88 (s, 7H)} (Ar)

IR (cm⁻¹): 3326 (N-H), 1440 (P-Ph), 894 (P-N)

3.3.6. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren Ligandının ve Türevlerinin Sentezi

3.3.6.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren, (Ph₂P)₂N-C₆H₃-CH₂-C₆H₄ **7**

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.12. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren bileşiğinin sentezi

2-Aminofloren (0,500 g, 2,76 mmol) ve trietilamin (0,600 g, 5,93 mmol) 10 ml thf içinde çözüldü ve üzerine monoklorodifenilfosfin (1,22 g, 5,52 mmol) eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ³¹P NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı görüldüğünden reaksiyon sonlandırıldı. Beyaz çökelek (Et₃N.HCl) argon atmosferinde süzülerek

ayrıldı, süzütünün çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Geriye kalan viskozumsu katı madde vakum altında kurutuldu. Renk: Kirli beyaz

Element Analizi $C_{37}H_{29}NP_2$ için bulunan (hesaplanan); C 80,48 (80,86); H 5,14 (5,32); N 2,37 (2,55)

$^1P\{-^1H\}$ -NMR (ppm, $CDCl_3$): 68,4 (s)

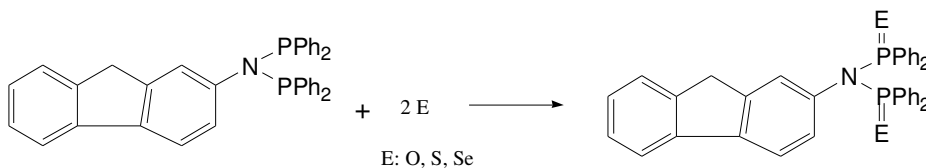
1H -NMR (ppm, $CDCl_3$): {6,70-6,74 (m, 2H); 7,27-7,68 (m, 25H)} (Ar); 3,59 (s, 2H, CH_2)

IR (cm^{-1}): 1433 (P-Ph), 901 (P-N)

^{13}C -NMR (ppm, $CDCl_3$): (C_{Amm} , 144,1; 141,4; 139,0; 134,3; 133,0; 130,9; 130,3; 128,1; 127,5; 125,6; 123,7; 119,5; 117,7; 114,0; 111,3); 35,9 (CH_2)

N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren Ligandının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür) Türevlerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.13. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren bileşiğinin kalkojen türevlerinin sentezi

3.3.6.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-2-aminofloren

$(Ph_2P(O))_2N-C_6H_3-CH_2-C_6H_4$ (**7a**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **7** (0,100 g, 0,182 mmol) üzerine sulu hidrojen peroksit (0,0412 g, 0,364 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında yaklaşık 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine 15 ml n-hekzan eklenerek elde edilen katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0726 g (% 68,6) Renk: Açık sarı E. n. 235-237 °C

Element Analizi $C_{37}H_{29}NO_2P_2$ için bulunan (hesaplanan); C 76,04 (76,41); H 4,79 (5,03); N 2,21 (2,41)

^1P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 24,5 (s)

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): {7,14-7,62 (m, 18H); 7,77-7,86 (m, 8H)} (Ar); 3,60 (s, 2H, CH_2)

IR (cm^{-1}): 1440 (P-Ph), 1215 (P=O), 939 (P-N)

3.3.6.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-2-aminofloren

$(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S}))_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (**7b**)

Ligand **7** (0,100 g, 0,182 mmol) ve elementel kükürt (0,0117 g, 0,364 mmol) 10 ml thf içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0653 g (% 58,5) Renk: Açık sarı E. n. 184-187 °C

Element Analizi $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 72,03 (72,41); H 4,52 (4,76); N 2,11 (2,28)

^1P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 68,8 (s)

^1H -NMR (ppm, CDCl_3): {7,15-7,53 (m, 17H); 7,69-8,15 (m, 9H)} (Ar); 3,55 (s, 2H, CH_2)

IR (cm^{-1}): 1440 (P-Ph), 920 (P-N), 651 (P-N)

3.3.6.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-2-aminofloren

$(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se}))_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (**7c**)

Ligand **7** (0,100 g, 0,182 mmol) ve elementel selenyum (0,0287 g, 0,364 mmol) 10 ml thf içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0978 g (% 76,0) Renk: Kül rengi E. n. 187-190 °C

Element Analizi $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 62,48 (62,81); H 3,87 (4,13); N 1,81 (1,98)

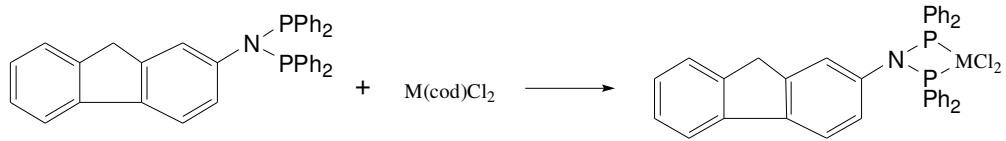
^1P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 69,7 (s) **$^1\text{J}_{\text{P-Se}}$:** 796,0

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): {7,17-7,26 (m, 12H); 7,36-7,52 (m, 7H); 7,69 (d, 2H); 7,78 (s, 1H); 8,14-8,22 (m, 6H)} (Ar); 3,54

IR (cm^{-1}): 1439 (P-Ph), 912 (P-N), 567 (P=Se)

N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren Ligandının Pt ve Pd Komplekslerinin Sentezi

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.14. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren bileşiğinin Pt ve Pd komplekslerinin sentezi

3.3.6.5. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren}palladyum(II)

[$\text{PdCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$] (**7d**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **7** (0,100 g, 0,182 mmol) üzerine $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (0,0519 g, 0,182 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietileter eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0928 g (% 70,1) Renk: Sarı E. n. 255-258 °C'de bozundu.

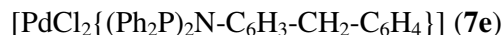
Element Analizi $\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{PdCl}_2$ için bulunan (hesaplanan); C 60,75 (61,13); H 3,81 (4,02); N 1,69 (1,93)

$^1\text{P-}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 35,4 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3): {6,30 (s, 1H); 6,55 (s, 2H); 7,28-7,38 (m, 2H); 7,47-7,54 (m, 9H); 7,67 (s, 5H); 7,94 (s, 8H)} (Ar); 3,62 (s, 2H, CH_2)

IR (cm^{-1}): 1434 (P-Ph), 910 (P-N)

3.3.6.6. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)-2-aminofloren}platin(II)



10 ml thf içinde çözülmüş ligand **7** (0,100 g, 0,182 mmol) üzerine Pt(cod)Cl₂ (0,0681 g, 0,182 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietiler eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0813 g (% 54,8)

Renk: Beyaz

E. n. 251-253 °C'de bozundu.

Element Analizi C₃₇H₂₉NP₂PtCl₂ için bulunan (hesaplanan); C 54,03 (54,49); H 3,41 (3,58); N 1,57 (1,72)

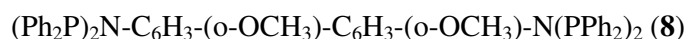
¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): 21,2 (s) ¹J_{Pt-P}: 3337,1 Hz

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): {7,29-7,37 (m, 3H); 7,50-7,68 (m, 17H); 7,89-8,04 (m, 7H)} (Ar); 3,62 (s, 2H, CH₂)

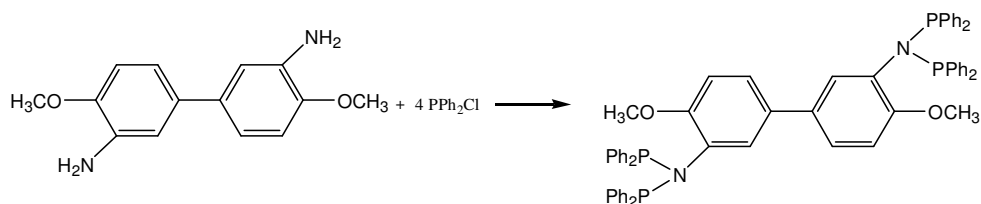
IR (cm⁻¹): 1435 (P-Ph), 903 (P-N)

3.3.7. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandı ve Türevlerinin Hazırlanması

3.3.7.1. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin



Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.15. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin bileşiğinin sentezi

3,3-Dimetoksibenzidin (0,500 g, 2,05 mmol) ve trietilamin (0,900 g, 8,89 mmol) 10 ml diklorometan içinde çözüldü ve üzerine monoklorodifenilfosfin (1,806 g, 8,19 mmol) eklendi. Bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamından alınan numunenin ³¹P NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun

tamamlandığı görüldüğünden reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve üzerine 10 ml thf eklendi, oluşan beyaz çökelek (Et₃N.HCl) argon atmosferinde süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum altında kuruluğa kadar uzaklaştırıldı. Geriye kalan viskozumsu katı madde vakum altında kurutuldu. Renk: Kahverengi

Element Analizi C₆₂H₅₂N₂O₂P₄ için bulunan (hesaplanan); C 75,63 (75,91); H 5,12 (5,34); N 2,71 (2,86)

¹P-{¹H}-NMR (ppm, CDCl₃): 68,8 (s)

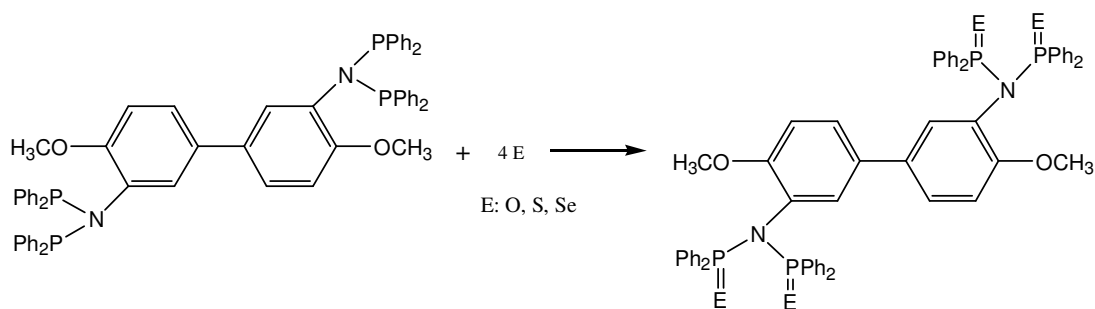
¹H-NMR (ppm, CDCl₃): {6,91-7,00 (m, 3H); 7,43-7,80 (m, 41H); 7,97-8,0 (m, 2H)} (Ar); 3,48 (s, 6H, OCH₃)

IR (cm⁻¹): 2853 (OMe), 1439 (P-Ph), 893 (P-N)

¹³C-NMR (ppm, CDCl₃): (C_{Arm}, 156,2; 139,1; 136,6; 135,6; 131,5; 130,6; 128,9; 128,0; 118,8; 110,2); 54,7 (OCH₃)

N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandının Kalkojen (Oksit, Sülfür ve Selenür) Türevlerinin Hazırlanması

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.16. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin bileşiğinin kalkojen türevlerinin sentezi

3.3.7.2. N,N-Bis(difeniloksofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin



10 ml thf içinde çözülmüş ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) üzerine sulu hidrojen peroksit (0,0462 g, 0,408 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında yaklaşık 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan

sonra üzerine 15 ml n-hekzan eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0833 g (% 78,2) Renk: Açık gri E. n. 233-235 °C
 Element Analizi $C_{62}H_{52}N_2O_6P_4$ için bulunan (hesaplanan); C 70,89 (71,26); H 4,84 (5,02); N 2,51 (2,68)
 $^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 29,6 (s)
 $^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {7,14-7,56 (m, 30H); 7,75-7,91 (m, 16H)} (Ar); 3,50 (s, 6H, OCH_3)
 IR (cm^{-1}): 2852 (OMe), 1439 (P-Ph), 1221 (P=O), 912 (P-N)

3.3.7.3. N,N-Bis(difeniltiyofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin



Ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) ve elementel kükürt (0,0131 g, 0,409 mmol) 10 ml thf içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0791 g (% 69,9) Renk: Beyaz E. n. 281-283 °C
 Element Analizi $C_{62}H_{52}N_2O_2P_4S_4$ için bulunan (hesaplanan); C 66,78 (67,13); H 4,52 (4,73); N 2,33 (2,53)
 $^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 69,1 (s)
 $^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {7,10-7,23 (m, 14H); 7,36-7,49 (16H); 7,87-8,29 (m, 16H)} (Ar); 3,37 (s, 6H, OCH_3)
 IR (cm^{-1}): 2838 (OMe), 1439 (P-Ph), 912 (P-N), 650 (P-S)

3.3.7.4. N,N-Bis(difenilselenofosfino)-3,3-dimetoksibenzidin



Ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) ve elementel selenyum (0,0322 g, 0,408 mmol) 10 ml tetrahidrofuran içinde 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım oda

sıcaklığına kadar soğutuldu. Çöken katı madde süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0977 g (% 73,9) Renk: Beyaz E. n. 343-345 °C

Element Analizi $C_{62}H_{52}N_2O_2P_4Se_4$ için bulunan (hesaplanan); C 57,09 (57,42); H 3,86 (4,04); N 2,01 (2,16)

$^1P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): 67,6 (s)

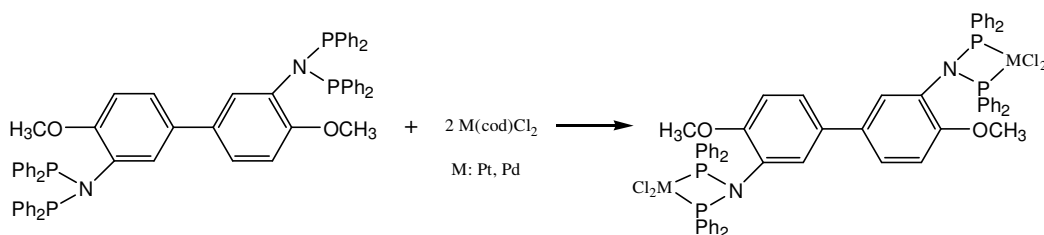
$^1H\text{-NMR}$ (ppm, $CDCl_3$): {7,11-7,50 (m, 16H); 7,92-8,37 (m, 30H)} (Ar); 3,36 (s, 6H, OCH_3)

IR (cm^{-1}): 2838 (OMe), 1439 (P-Ph), 901 (P-N), 554 (P=Se)

N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin Ligandının Pt ve Pd

Komplekslerinin Hazırlanması

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 3.17. N,N-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin bileşiğinin Pt ve Pd komplekslerinin sentezi

3.3.7.5. Dikloro{N,N-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}palladyum (II)

$[PdCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(o-OCH_3)-C_6H_3-(o-OCH_3)-N(PPh_2)_2\}PdCl_2]$ (**8d**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) üzerine $Pd(cod)Cl_2$ (0,0581 g, 0,204 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietiler eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,0893 g (% 65,6) Renk: Sarı E. n. 262-264 °C

Element Analizi $C_{62}H_{52}N_2O_2P_4Pd_2Cl_4$ için bulunan (hesaplanan); C 55,49 (55,76); H 3,75 (3,92); N 1,96 (2,10)

$^1\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 41,4 (s)

^1H -NMR (ppm, DMSO-d_6): 6,90-7,82 (m, 46H, Ar); 3,87 (s, 6H, OCH_3)

IR (cm^{-1}): 2857 (OMe), 1438 (P-Ph), 892 (P-N)

3.3.7.6. Dikloro{*N,N*-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}platin(II)

$[\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(o-OCH}_3\text{)-C}_6\text{H}_3\text{-(o-OCH}_3\text{)-N(PPh}_2\text{)}_2\}\text{PtCl}_2]$ (**8e**)

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) üzerine $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (0,0762 g, 0,204 mmol) eklendi ve bu karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyonun çözücüsü vakum altında 1-2 ml'ye kadar azaltıldıktan sonra üzerine dietiler eklenerek çöktürülen katı ürün süzülerek ayrıldı ve vakum altında kurutuldu.

Verim: 0,118 g (% 76,5) Renk: Beyaz E. n.195-198 °C

Element Analizi $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ için bulunan (hesaplanan); C 48,85 (49,22); H 3,31 (3,46); N 1,72 (1,85)

$^1\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (ppm, CDCl_3): 19,5 (s) $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$: 3110,2 Hz

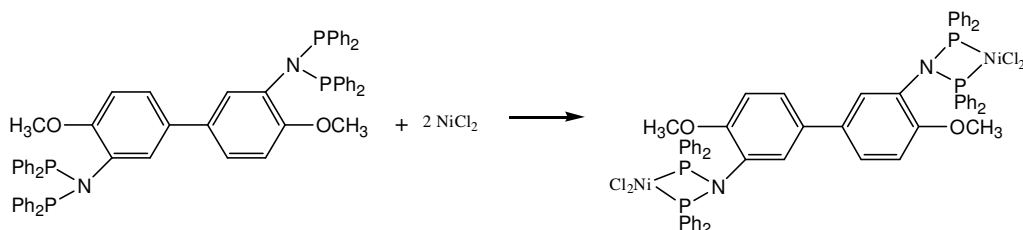
^1H -NMR (ppm, CDCl_3): 7,13-7,90 (m, 46H, Ar); 3,91 (s, 6H, OCH_3)

IR (cm^{-1}): 2852 (OMe), 1438 (P-Ph), 925 (P-N)

3.3.7.7. Dikloro{*N,N*-Bis(difenilfosfino)- 3,3-dimetoksibenzidin}nikel(II)

$[\text{NiCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(o-OCH}_3\text{)-C}_6\text{H}_3\text{-(o-OCH}_3\text{)-N(PPh}_2\text{)}_2\}\text{NiCl}_2]$ (**8g**)

Tepkime Denklemi

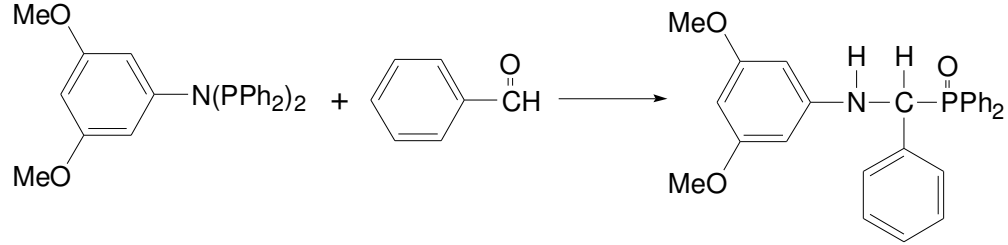


Şekil 3.18. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin bileşiğinin Ni kompleksinin sentezi

10 ml thf içinde çözülmüş ligand **8** (0,100 g, 0,102 mmol) üzerine 5 ml metanolde çözülmüş NiCl_2 (0,0264 g, 0,204 mmol) eklendi ve bu karışım oda

N,N-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin'in katılma reaksiyonları

3.3.8.1. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile benzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.20. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile benzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,219 g (% 51,5) Renk: Beyaz E. n.:167-169 °C

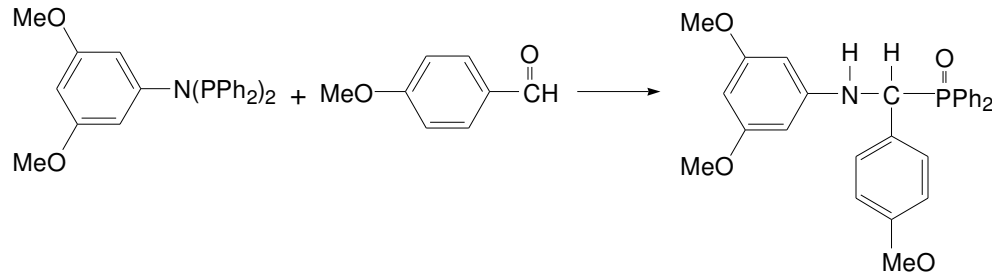
^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 37,7 (s)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ {5,82 (s, 2H); 5,86 (s, 1H); 7,14-7,91 (m, 15H)} (Ar);
5,29 (yayvan s, 1H, NH); 5,15 (s, 1H, CH, $^2J_{\text{PH}} = 11,1$ Hz); 3,68 (s, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Ar} , 161,6; 148,1; 135,1; 132,0; 131,6; 128,9; 128,3;
128,0; 127,7; 125,3; 92,8; 90,6), (CH, 56,9), (OCH_3 , 55,1)

IR (cm^{-1}): ν 3362 (NH), 2845 (OMe), 1439 (P-Ph), 1182 (P=O)

3.3.8.2. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile 4-metoksibenzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.21. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile 4-metoksibenzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,262 g (% 57,7) Renk: Beyaz E. n.:201-203 °C

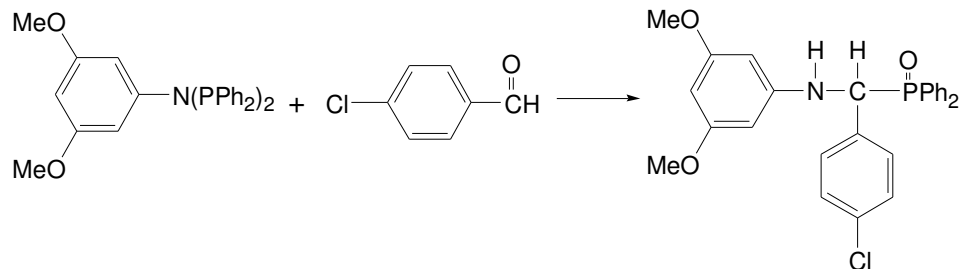
^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 37,5 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ {5,81 (s, 2H); 5,86 (s, 1H); 6,68-7,90 (m, 14H)} (Ar); 5,22 (yayvan s, 1H, NH); 5,12 (s, 1H, CH, $^2J_{\text{PH}} = 10,0$ Hz); 3,73 (s, 3H, CH_3); 3,68 (s, 6H CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Amm} , 161,5; 159,1; 148,1; 132,3; 131,6; 130,5; 128,8; 128,2; 128,1; 126,9; 92,8; 90,5), (CH, 56,2), (OCH_3 , 55,2; 55,1)

IR (cm^{-1}): ν 3362 (NH), 2839 (OMe), 1439 (P-Ph), 1182 (P=O)

3.3.8.3. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.22. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-3,5-dimetoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,342 g (% 74,7)

Renk: Beyaz

E. n.: 195-197 °C

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 37,3 (s)

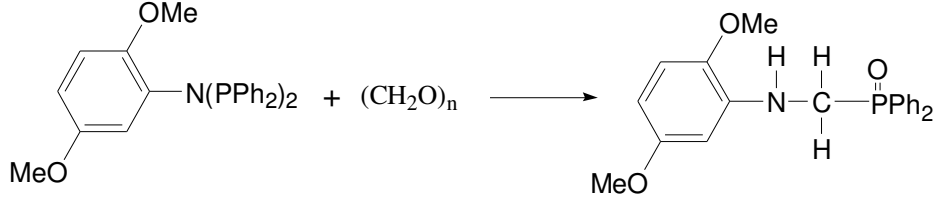
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ {5,77 (s, 2H); 5,87 (s, 1H); 7,07-7,89 (m, 14H)} (Ar); 5,21 (yayvan s, 1H, NH); 5,14 (s, 1H, CH, $^2J_{\text{PH}} = 10,3$ Hz); 3,69 (s, 6H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Amm} ; 161,6; 147,7; 133,6; 132,2; 131,5; 129,5; 129,0; 128,4; 128,3; 105,0; 92,8; 90,6), (CH, 56,3), (OCH_3 , 55,1)

IR (cm^{-1}): ν 3362 (NH), 2839 (OMe), 1439 (P-Ph), 1182 (P=O)

N,N-Bis(Difenilfosfino)-2,5-Dimetoksianilin Katılma Reaksiyonları

3.3.8.4. *N,N*-Bis(Difenilfosfino)-2,5-Dimetoksianilin ile Paraformaldehidin reaksiyonu:



Şekil 3.23. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin ile paraformaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,0717 g (% 33,9) Renk: Beyaz E. n.: 135-137 °C

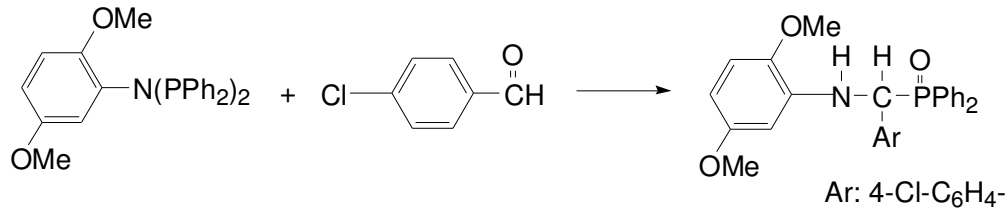
^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 29,2 (s)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ {6,23 (s, 2H); 6,66 (s, 1H); 7,28-7,82} (m, 10H) (Ar); 4,80 (yayvan, 1H, NH); 3,94 (s, 2H, CH_2); 3,74 (s, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Ar} , 154,6; 142,1; 138,6; 132,4; 132,3; 128,9; 128,8; 110,3; 100,4; 99,0), (OCH_3 , 56,1; 55,7), (CH_2 , 44,0)

IR (cm^{-1}): ν 3371 (NH), 2839 (OCH_3), 1438 (P-Ph), 1180 (P=O)

3.3.8.5. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,5-metoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.24. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,115 g (% 25,2) Renk: Beyaz E. n.: 177-179 °C'de bozundu.

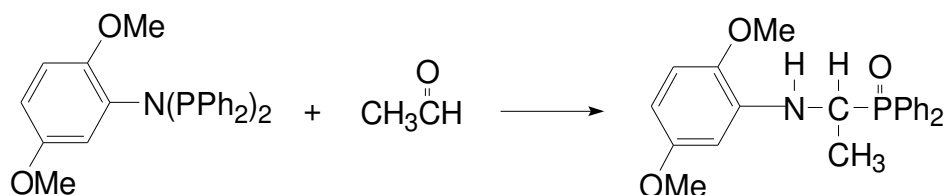
^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 36,2 (s)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ {6,08-6,17 (m, 2H); 6,64 (s, 1H); 7,10-7,84 (m, 14H)} (Ar); 5,57 (s, 1H, NH); 5,16 (s, 1H, CH, $^2J_{\text{PH}} = 11,7$ Hz); 3,74 (s, 3H, CH_3); 3,65 (s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Amm} , 154,3; 142,2; 136,7; 133,7; 133,5; 132,4; 131,7; 129,6; 128,7; 128,4; 110,3; 105,0; 99,9; 99,8), (CH, 57,1), (OCH_3 , 56,1; 55,4)

IR (cm^{-1}): ν 3416 (NH), 2832 (OMe), 1439 (P-Ph), 1182 (P=O)

3.3.8.6. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,5-metoksianilin ile asetaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.25. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,5-dimetoksianilin ile asetaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,113 g (% 31,0)

Renk: Beyaz

E. n.: 168-171 °C

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 32,3 (s)

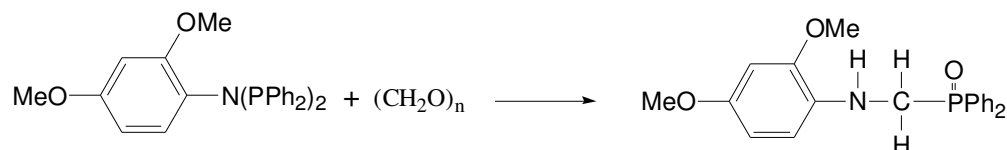
$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ {6,19 (s, 2H); 6,65 (s, 1H); 7,43-7,85 (m, 10H)} (Ar); 4,65 (yayvan s, 1H, NH); 3,74 (s, 3H, CH_3); 3,72 (s, 3H, CH_3); 3,11 (yayvan s, 1H, CH); 1,38 (d, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 5,2$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Amm} , 154,6; 142,3; 132,0; 131,6; 131,3; 128,7; 128,4; 110,5; 99,6; 98,7), (OCH_3 , 56,1; 55,6); 47,0 (CH); 14,4 (CH_3)

IR (cm^{-1}): ν 3416 (NH), 2832 (OMe), 1439 (P-Ph), 1182 (P=O)

N,N-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin katılma reaksiyonları

3.3.8.7. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin ile paraformaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.26. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin ile paraformaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,0515 g (% 26,7) Renk: Gri E. n.: 107-109 °C

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 29,4 (s)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ {6,38-6,43 (m, 2H); 6,57 (d, 1H); 7,50-7,86 (m, 10H)}

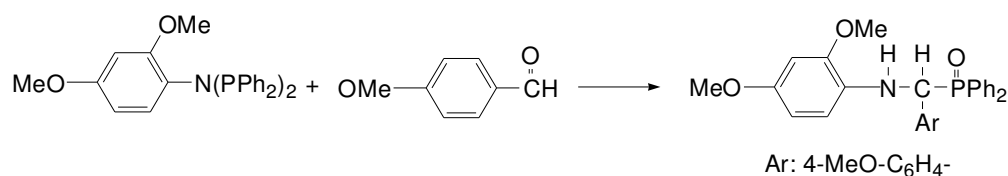
(Ar); 4,42 (yayvan s, 1H); 3,93 (d, 2H, CH_2 , $^2J_{\text{PH}} = 8,7$ Hz); 3,76 (s, 6H, CH_3)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): δ (C_{Amm} , 152,9; 148,5; 133,9; 132,1; 131,3; 131,0; 128,7;

115,5; 103,6; 99,2), (OCH_3 , 55,8; 55,4), (CH_2 , 44,5)

IR (cm^{-1}): ν 3353 (NH), 2826 (OCH_3), 1440 (P-Ph), 1182 (P=O)

3.3.8.8. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-metoksianilin ile 4-metoksibenzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.27. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin ile 4-metoksibenzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,168 g (% 36,9) Renk: Beyaz E.n. 218-220 °C

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 32,0 (s)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): {6,22 (s, 1H); 6,24 (s, 2H); 6,37-7,54 (m, 14H)} (Ar); 5,18

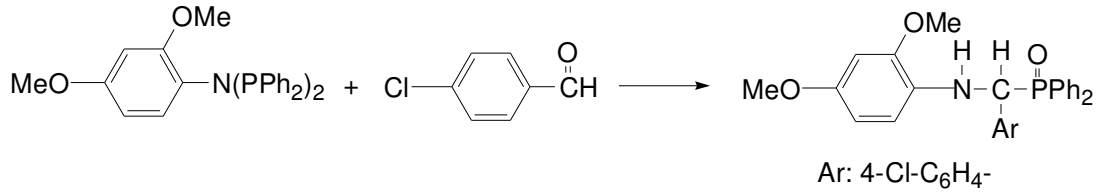
(yayvan s, 1H, NH); 5,13 (s, 1H, CH, $J_{\text{PH}} = 8,8$ Hz); 3,74 (s, 3H, CH_3), 3,71 (s, 3H, CH_3), 3,67 (s, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): (C_{Amm} , 159,0; 152,5; 148,6; 132,1; 131,9; 131,8; 131,7;

131,3; 129,4; 128,5; 128,2; 128,1; 113,6; 111,9; 103,5; 99,2) (CH, 57,5); (OCH_3 , 55,6; 55,5; 55,2)

IR (cm^{-1}): ν 3391 (NH), 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 1177 (P=O)

3.3.8.9. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-metoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.28. *N,N*-Bis(difenilfosfino)-2,4-dimetoksianilin ile 4-klorobenzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürünler

Verim: 0,253 g (% 55,3)

Renk: Beyaz

E.n. 210-213 °C

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 31,7 (s)

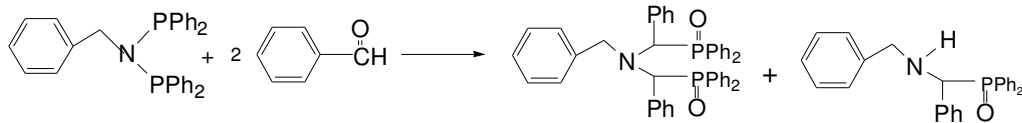
¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): δ {6,25 (s, 1H); 6,38 (s, 2H); 7,06-7,84 (m, 14H)} (Ar); 5,16 (yayvan s, 2H, CH ve NH); 3,76 (s, 3H, CH₃); 3,70 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): δ (C_{Amm}, 152,8; 148,6; 134,0; 133,4; 132,5; 132,3; 132,1; 131,9; 131,6; 129,6; 128,7; 128,4; 128,2; 111,9; 103,5; 99,3), (CH, 57,7), (OCH₃, 55,6; 55,5)

IR (cm⁻¹): ν 3384 (NH), 2839 (OMe), 1440 (P-Ph), 1177 (P=O)

3.3.8.10. *N,N*-Bis(difenilfosfino)benzilamin ile benzaldehidin reaksiyonu

Başlangıçta tek bir ürün bulunuyordu, ancak kısa bir süre sonra ikinci bir ürün daha oluştu.



Şekil 3.29. *N,N*-Bis(difenilfosfino)benzilamin ile benzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürünler

Verim: 0,0595 g (% 13,7)

Renk: Beyaz

E. n.:229-232 °C

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,4 (s) [ilk hali]

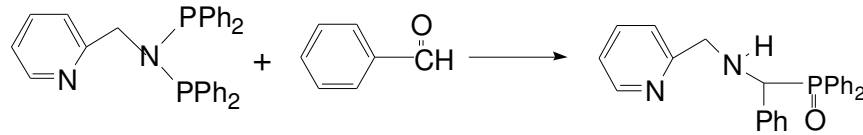
³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 35,3; 23,8 (s) [bozunduktan sonra]

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): δ 7,07-7,77 (m, 35H, Ar); 5,47 (yayvan s, 2H, CH ve NH); 3,48 (s, 2H, CH₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): δ (C_{Arm}, 136,3; 132,3; 132,0; 131,2; 131,1; 129,9; 128,5; 128,3; 128,2; 128,0; 127,8; 127,5), 74,1 (CH), 42,8 (CH₂)

IR (cm⁻¹): υ 1441 (P-Ph), 1171 (P=O)

3.3.8.11. N-Bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ile benzaldehidin reaksiyonu



Şekil 3.30. N,N-Bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ile benzaldehidin reaksiyonu ve oluştuğu düşünülen ürün

Verim: 0,0534 g (% 11,4)

Renk: Sarı

E.n.: 65-67 °C

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 31,2 (s)

¹H-NMR (ppm, CDCl₃): δ 7,12-7,82 (m, 19H, Ar); 5,5 (d, 1H, CH, ²J_{PH} = 6,0 Hz); 4,38 (yayvan s, 1H, NH); 4,26 (s, 2H, CH₂)

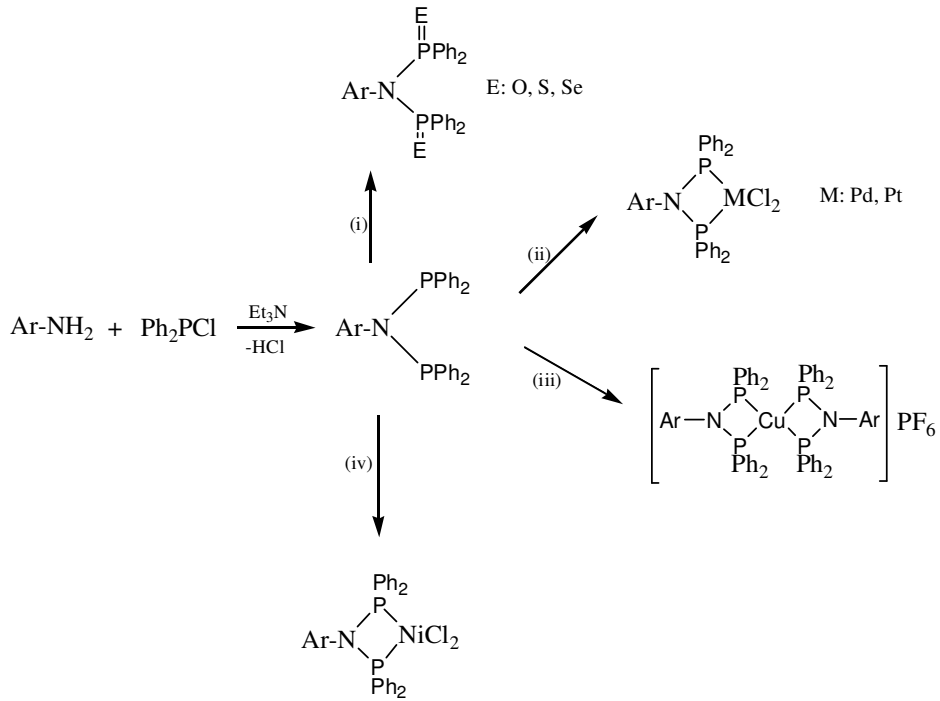
¹³C-NMR (ppm, CDCl₃): δ (C_{Arm}, 148,6; 139,1; 136,4; 132,4; 132,3; 132,1; 132,0; 131,4; 128,3; 128,2; 128,1; 127,9; 127,6); 73,9 (CH); 55,8 (CH₂)

IR (cm⁻¹): υ 1440 (P-Ph), 1171 (P=O)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

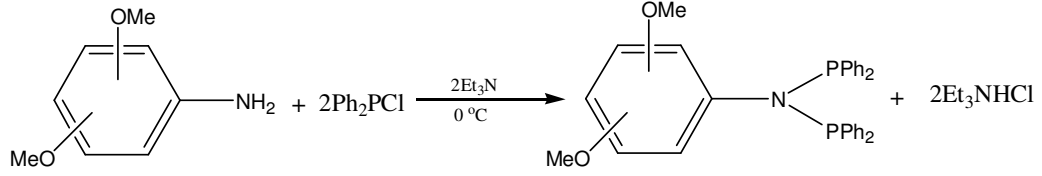
Monoklorofosfinlerin aminlenmesi aminofosfinlerin ve bis(fosfino)aminlerin hazırlanmasında kullanılan en etkili yoldur [21]. Çalışmanın ilk aşamasında sekiz yeni bis(fosfino)amin, bunların kalkojenleri ve bazı geçiş metal kompleksleri sentezlendi (Şekil 4.1).

Genel Tepkime Denklemi



Şekil 4.1. Bis(fosfino)aminlerin ve türevlerinin sentezi (i: H₂O₂, S veya Se; ii: M(cod)Cl₂; iii: [Cu(CH₃CN)₄]PF₆); iv: susuz NiCl₂)

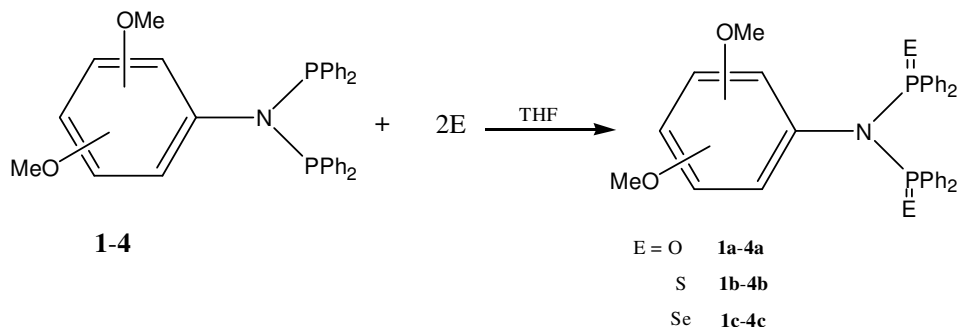
1-4 ligandları (Ph₂P)₂N-C₆H₃-R (R = 3,5-(OMe) **1**, 2,5-(OMe) **2**, 2,4-(OMe) **3** ve 3,4-(OMe) **4**) dimetoksianilinlerin eşdeğer miktardaki Ph₂PCl ile reaksiyonuyla sentezlendi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin ligandlarının sentezi

Deneyler ^{31}P NMR spektroskopisiyle izlendi ve 1 saat sonra reaksiyonların bitmiş olduğu görüldü. **1-3** ligandları açık havada kararlı katılar iken **4** ligandı oldukça kararsız ve viskoz bir madde olup hava yada suyla temas eder etmez hemen bozunmaya uğradığından **1-3** ligandlarının sentezi diklorometan içinde yapılarak oluşan Et_3NHCl tuzunu uzaklaştırmak için bol miktarda suyla yıkama yapılması yeterliyken **4** ligandının sentezinde su ile yıkama yapmak mümkün olmadığından tuzun çökerek ayrılmasını sağlamak için reaksiyon tetrahidrofuran içinde yapıldı. Diklorometanda ürünlerin tümü, tetrahidrofuranda tuz hariç diğer ürünler çözüldüğünden reaksiyonların bitip bitmediğinin kontrolü reaksiyon ortamından alınan numunelerin ^{31}P NMR spektrumlarına bakılarak yapıldı. **1-4** ligandlarının reaksiyon ortamından alınan numunelerin ^{31}P NMR spektrumlarının her birinde ikişer singlet görülmekteydi. **1-4** ligandları için sırasıyla δ 68,6; 64,7; 66,1 ve 71,1 ppm'lerde görülen ana piklerin beklenen bis(fosfino)aminlere (P-N-P); δ 26-27 ppm civarındaki küçük piklerin ise aminofosfinlere (H-N-P) ait olduğu düşünüldü ve az miktarda dietil eterle yıkama yapıldığında bu küçük pikler kayboldu.aminofosfinlerin dietil eter içindeki çözünürlüğü bis(fosfino)aminlerin çözünürlüğünden daha fazla olduğundan dietil eterle yıkama işlemi sırasında az miktardaki aminofosfinin tamamı, bis(fosfino)aminlerin ise az bir kısmı dietil eterde çözünerek katıdan ayrıldı. Ligandların ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri yapıcı benzer bileşikler için gözlenen δ 60-70 ppm civarında olup süstitüentlerin kimyasal kayma üzerindeki etkilerinin çok olmadığı görülmektedir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları beklenen yapılarla uygundur. Ayrıca ^1H NMR spektrumlarında NH pikinin olmaması P-N-P türü ligandların oluştuğunu doğruluyor. Yine, IR spektrumlarında 800-900 cm^{-1} civarında gözlenen pikler P-N bağının oluştuğunu gösteriyor.

1-4 ligandlarının H_2O_2 , elementel kükürt veya selenyum ile reaksiyonu oksit (**1a-4a**), sülfür (**1b-4b**) ve selenür (**1c-4c**) türevlerini meydana getirdi (Şekil 4.3).

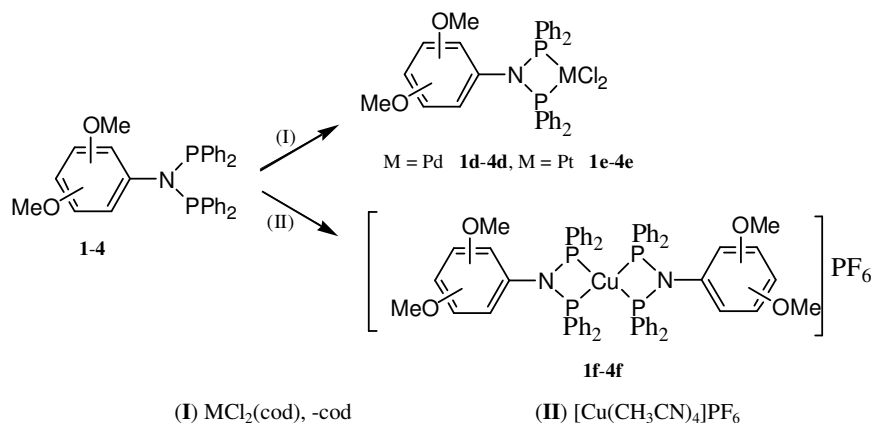


Şekil 4.3. *N,N*-Bis(difenilfosfino)dimetoksianilin ligandlarının kalkojen türevlerinin sentezi

Oksit türevleri oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmayla kolayca elde edilebilirken sülfür ve selenür türevleri thf içinde birkaç saat reflaks edilerek sentezlenebildi. Reaksiyonlar ^{31}P NMR spektroskopisiyle izlendi ve reaksiyon ortamlarından alınan numunelerin spektrumlarında **1a-4a** oksit bileşikleri için sırasıyla δ 22,0; 26,1; 25,1 ve 29,5 ppm'lerde singlet pikler gözlemlendi. **3a** ve **4a** bileşiklerinin spektrumlarında sırasıyla δ 17,8 ve 21,7 ppm'lerde görülen pikler n-hekzan ile yıkama yapıldıktan sonra kayboldu. Bu piklerin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ bileşiğine ait olabileceği düşünüldü. **1b-4b** sülfür türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında üçer singlet pik bulunmaktaydı. δ 51-52 ppm civarındaki pikler reflaks işlemini 1-2 saat daha sürdürünce kaybolduğundan bir ara ürüne ait oldukları düşünüldü. δ 26-27 ppm civarındaki pikler n-hekzan ile yıkama yapıldıktan sonra kayboldu. Geriye kalan δ 68,4; 67,5; 67,9 ve 73,6 ppm'lerdeki piklerin **1b-4b** sülfür türevlerine ait olduğu kabul edildi. Selenür türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında yine üçer singlet pik bulunmaktaydı. δ 46-47 ppm civarındaki pikler reflaks işlemini 1-2 saat daha sürdürünce kaybolduğundan bir ara ürüne ait oldukları düşünüldü. δ 25-26 ppm civarındaki pikler n-hekzan ile yıkama yapıldıktan sonra kayboldu. Geriye kalan δ 69,1; 65,2; 65,9 ve 69,8 ppm'lerdeki piklerin **1c-4c** selenür türevlerine ait olduğu kabul edildi. Kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında gözlenen pikler benzer bileşiklerin değerleriyle uyumludur [9, 21-22]. Selenür türevlerinin spektrumlarında ayrıca $^1J_{\text{P-Se}}$ değeri yaklaşık 800 Hz olan selenyum uydu sinyalleri gözlemlendi. Oksit türevlerinin IR spektrumlarında 1200 cm^{-1} civarındaki pikler P=O bağına, sülfür

türevlerinin spektrumlarındaki $654\text{-}725\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler P=S bağına ve selenür türevlerinin spektrumlarındaki $554\text{-}571\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise P=Se bağına karşılık gelmektedir. Oksit ve sülfür türevleri kararlıyken selenür türevleri açık havada uzun süre kalınca bozunmaya uğramaktadır.

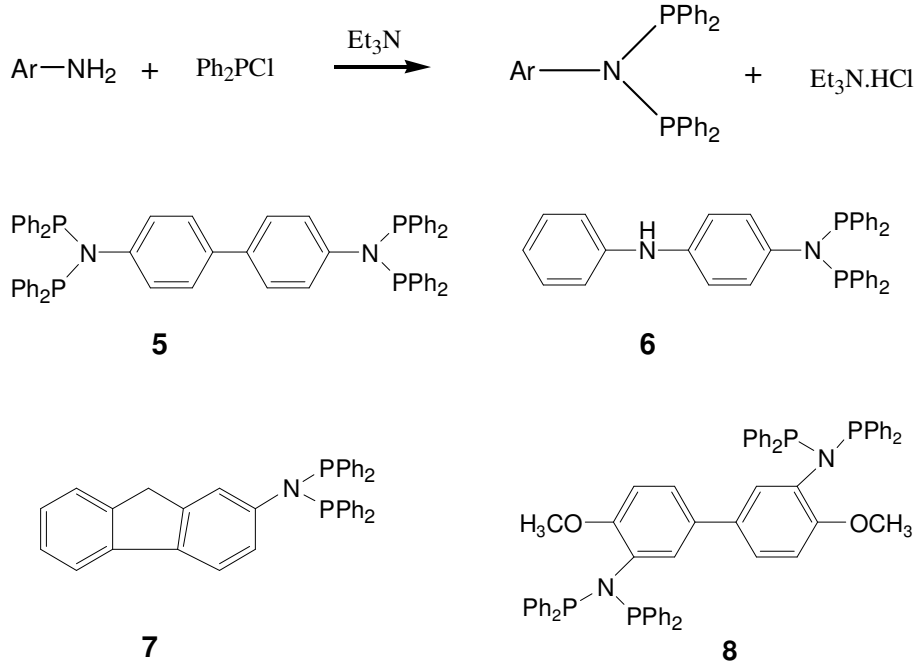
1-4 ligandlarının koordinasyon davranışlarını araştırmak amacıyla bu ligandlar bazı geçiş metalleriyle diklorometan içinde oda sıcaklığında etkileştirildi (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. **1-4** ligandlarının Pt, Pd ve Cu komplekslerinin sentezi

Bu ligandların 1:1 mol oranıyla $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; cod: siklookta-1,5-dien) ile reaksiyonu **1d-4d** palladyum(II) ve **1e-4e** platin(II) komplekslerini yüksek verimlerle oluşturdu. Palladyum ve platin komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumlarında sırasıyla δ 34,1-38,2 ve δ 20,0-25,3 ppm'lerde pikler gözlemlendi. Platin komplekslerinin spektrumlarında görülen ve $^1J_{\text{P-Pt}}$ değeri 3200-3400 Hz civarında olan yarımalar cis geometriye karşılık gelmektedir. Ligandların $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ile reaksiyonu sonucu $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-R}\}_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = 3,5\text{-OMe}$ **1f**; $\text{R} = 2,5\text{-OMe}$ **2f**; $\text{R} = 2,4\text{-OMe}$ **3f** ve $\text{R} = 3,4\text{-OMe}$ **4f**) kompleksleri elde edildi. Bu komplekslerin ^{31}P NMR spektrumlarında δ 87,6-89,0 ppm'lerde singlet pikler ve δ 144,3-144,5 ppm'lerde PF_6 grubuna karşılık gelen sinyaller gözlemlendi. **4f** bakır kompleksi çok kararsız olduğu için yapılan birçok tekrar deneylere rağmen saf olarak izole edilemedi ve hızla bozunarak δ 59,8 ppm'de bir singlet pik verdi. **1-3** ligandlarının susuz NiCl_2 ile reaksiyonu nikel komplekslerini meydana getirdi. Bu komplekslerin ^{31}P NMR spektrumlarında δ 40-50 ppm'lerde gözlenen singlet pikler yapıcı benzer bileşiklerin verileriyle uyum içindedir [36 Ni]. Bu komplekslerin diğer spektroskopik verileri beklenen yapıyla uyumludur.

5, **6**, **7** ve **8** liganları sırasıyla benzidin, 4-aminodifenilamin, 2-floren ve 3,3-dimetoksibenzidin aminlerinin Ph_2PCl ile reaksiyonuyla hazırlandı (Şekil 4.5). Reaksiyonlar ^{31}P NMR spektroskopisiyle izlendi ve 1 saat sonra reaksiyonların bitmiş olduğu görüldü. **5** ligandı açık havada ve suya karşı kararlı bir katı olduğundan reaksiyon diklorometan içinde yapıldı ve oluşan Et_3NHCl tuzunu uzaklaştırmak için ürün bol miktarda suyla yıkandı. Ancak **6-8** ligandları havaya ve suya karşı oldukça kararsız ve viskozumsu katı olduklarından bunların sentezi için farklı bir yol izlendi. **6-7** ligandlarının sentezi thf içinde yapılırken **8** ligandı thf içinde oluşmadığından diklorometan içinde sentezlendi. Reaksiyon bittiğinde diklorometan uzaklaştırılıp geriye kalan madde thf içinde çözüldü. Böylece **6-8** ligandlarının sentezinde oluşan tuz thf’de çöktürülerek ayrıldı. **5** ligandı kararlı bir katı olduğundan kalkojenlerinin ve metal komplekslerinin sentezi sonradan yapıldı. **6-8** ligandları ise kararsız ve viskozumsu katı olduklarından kalkojenleri ve metal kompleksleri reaksiyon ortamında hazırlandı. Bu amaçla ligandlar her bir reaksiyon için tekrar sentezlendi.

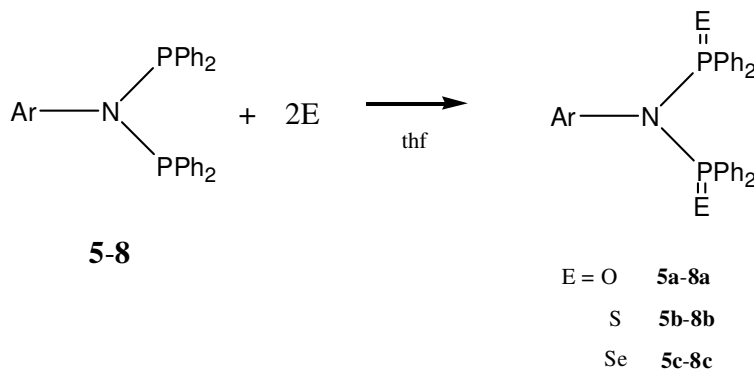


Şekil 4.5. **5-8** ligandlarının sentezi

Reaksiyonlar bittiğinde **5-8** ligandlarının ^{31}P NMR spektrumlarının her birinde ikişer ayrı singlet görülmekteydi. **5-8** ligandları için sırasıyla δ 68,4; 69,3; 68,4 ve 68,8

ppm'lerde görülen ana piklerin beklenen bis(fosfino)aminlere (P-N-P); δ 26-28 ppm civarındaki küçük piklerin ise aminofosfinlere (H-N-P) ait olduğu düşünüldü ve az miktarda dietil eterle yıkama yapıldığında bu küçük pikler kayboldu. Ligandların ^{31}P , ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları oluşması beklenen yapılarla uyumludur. IR spektrumlarında $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler P-N bağına karşılık gelmektedir.

5-8 ligandlarının H_2O_2 , elementel kükürt yada selenyum ile reaksiyonu oksit (**5a-8a**), sülfür (**5b-8b**) ve selenür (**5c-8c**) türevlerini meydana getirdi (Şekil 4.6).

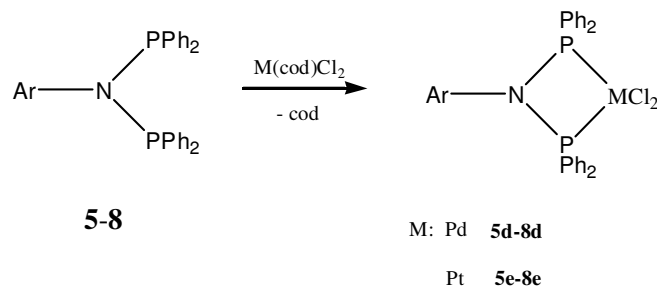


Şekil 4.6. **5-8** ligandlarının kalkojen türevlerinin sentezi

Oksit türevleri oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmayla kolayca elde edilebilirken sülfür ve selenür türevleri thf içinde birkaç saat reflaks edilerek sentezlenebildi. Reaksiyonlar ^{31}P NMR spektroskopisiyle izlendi ve reaksiyon ortamlarından alınan numunelerin spektrumlarında **5a-8a** oksit bileşikleri için sırasıyla δ 24,5; 23,8; 24,5 ve 29,6 ppm'lerde singlet pikler gözlemlendi. **5b-8b** sülfür türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında ikişer singlet pik bulunmaktaydı. δ 50-51 ppm civarındaki pikler reflaks işlemini 1-2 saat daha sürdürünce kaybolduğundan bir ara ürüne ait oldukları düşünüldü. Geriye kalan δ 69,1; 68,4; 68,8 ve 69,1 ppm'lerdeki piklerin **5b-8b** sülfür türevlerine ait olduğu kabul edildi. Selenür türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında yine ikişer singlet pik bulunmaktaydı. δ 47-48 ppm civarındaki pikler reflaks işlemini 1-2 saat daha sürdürünce kaybolduğundan bir ara ürüne ait oldukları düşünüldü. Geriye kalan δ 69,7; 65,2; 65,9 ve 69,8 ppm'lerdeki piklerin **5c-8c** selenür türevlerine ait olduğu kabul edildi. Kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında gözlenen pikler benzer

bileşiklerin değerleriyle uyumludur [9, 21-22]. Selenür türevlerinin spektrumlarında ayrıca $^1J_{P-Se}$ değeri yaklaşık 800 Hz olan selenyum uydu sinyalleri gözlemlendi. Oksit türevlerinin IR spektrumlarında 1200 cm^{-1} civarındaki pikler P=O bağına, sülfür türevlerinin spektrumlarındaki $650-655\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler P=S bağına ve selenür türevlerinin spektrumlarındaki $565-570\text{ cm}^{-1}$ civarındaki pikler ise P=Se bağına karşılık gelmektedir. **6** ligandının ve türevlerinin IR spektrumlarında 3300 cm^{-1} civarında görülen pikler N-H bağını göstermektedir.

5-8 ligandlarının koordinasyon davranışlarını araştırmak amacıyla bu ligandlar bazı geçiş metalleriyle diklorometan içinde oda sıcaklığında etkileştirildi (Şekil 4.7). Bu ligandların 1:1 mol oranıyla $[MCl_2(cod)]$ (M = Pd, Pt; cod: siklookta-1,5-dien) ile reaksiyonu **5d-8d** palladyum(II) ve **5e-8e** platin(II) komplekslerini yüksek verimlerle oluşturdu. Platin ve palladyum komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumlarında sırasıyla δ 19,5-21,2 ve δ 34,9-41,4 ppm'lerde pikler gözlemlendi. Platin komplekslerinin spektrumlarında görülen ve $^1J_{P-Pt}$ değeri 3200-3400 Hz civarında olan yarımlar cis geometriye karşılık gelmektedir. **5-8** ligandlarının bakır kompleksleri çok kararsız olduklarından izole edilemedi. Reaksiyon ortamından alınan numunelerin ^{31}P NMR spektrumlarında δ 85-90 ppm civarında gözlenen pikler kısa bir süre sonra kayboldu ve bu piklerin yerine bozunma ürününe karşılık gelen δ 59-60 ppm civarında pikler ortaya çıktı. **5-7** ligandlarının susuz $NiCl_2$ ile oda sıcaklığındaki reaksiyonları sonucu alınan numunelerin ^{31}P NMR spektrumlarında bir çok pik olduğundan karışık ürünler elde edildiği sonucuna varıldı. Nikel komplekslerinin Pd ve Pt komplekslerine göre daha kararsız olmaları nedeniyle bu ligandların nikel komplekslerinin oluşmadan bozdukları düşünüldü. **8** ligandının $NiCl_2$ ile reaksiyonu sonucu alınan numunenin ^{31}P NMR spektrumunda görülen δ 51,3 ppm'de singlet pikin nikel kompleksine ait olduğu düşünüldü. Bu kompleksin diğer spektroskopik verileri beklenen yapıyla uyumludur.

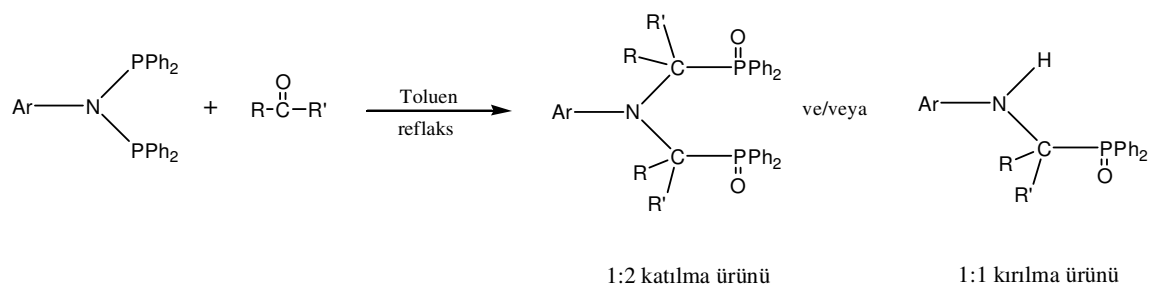


Şekil 4.7. 5-8 ligandlarının Pd ve Pt komplekslerinin sentezi

3-Pikolilamin, 4-pikolilamin, 3,4-dimetilanilin, 3,5-dimetilanilin ve homoveratrilamin bileşiklerinin monoklorodifenilfosfinin ile olan tepkimeleri ayrı ayrı incelendi. Ancak oluşan ürünler viskoz ve kararsız olduğundan bu ligandlarla ilgili daha ileri deneyler yapılmadı. 3,3-Diaminobenzidin ve 3,3,5,5-tetrametilbenzidin bileşiklerinin monoklorodifenilfosfin ile olan reaksiyonlarında ise ürünler karışımı olduğu görüldü.

1-3, 5 ligandları ve ayrıca araştırma laboratuvarımızda daha önce [35] sentezlenmiş olan *N,N*-bis(difenilfosfino)benzilamin ve *N,N*-bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ligandları farklı aldehit ve ketonlarla etkileştirildi. Oda sıcaklığında yada thf içinde reflaks edilerek yapılan deneylerde reaksiyon meydana gelmediğinden deneyler toluen içinde 10-20 saat reflaks yapılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon ortamından alınan numunelerin ^{31}P NMR spektrumlarında δ 20-40 ppm arasında çok sayıda pik gözlemlendi. Bu karışık ürünlerin birbirinden ayrılmasında büyük zorluklar yaşandı ve yapılan deneylerin çoğunda saflaştırma işlemleri sonrasında bile tek ürün elde edilemedi. Spektroskopik sonuçlar çoğu zaman beklenen 1:2 katılma ürünü yerine bir P-N bağının kırılmasıyla oluşan 1:1 kırılma ürününün oluştuğunu yada bu ikisinin bir arada olduğu bir ürünler karışımının meydana geldiğini göstermektedir. **1** ligandı 1:2 mol oranıyla benzaldehit, 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorobenzaldehit ile etkileştirildiğinde 1:1 kırılma ürünü oluştu. Ayrıca bu aldehitlerle 1:1 ve 1:3 mol oranıyla yapılan katılma deneyleri sonucunda yine aynı ürünlerin oluştuğu ve verimin de pek değişmediği görüldüğünden diğer katılma reaksiyonlarında farklı mol oranlarıyla deneyler yapılmadı. **1** ligandının paraformaldehit, 4-hidroksobenzaldehit ve asetaldehit ile reaksiyonları sonucu oluşan karışık ürünler saflaştırılmadı. **2** ligandı 1:2 mol oranıyla paraformaldehit, 4-klorobenzaldehit ve asetaldehit ile etkileştirildiğinde 1:1 kırılma

ürünü; benzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-bromobenzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ve 4-nitrobenzaldehit ile etkileştirildiğinde ise ağırlıklı olarak 1:2, yan ürün olarak da 1:1 kırılma ürününün olduğu iki ürün karışımı ele geçti. **3** ligandının 1:2 mol oranıyla paraformaldehit, 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu 1:1 kırılma ürünü; benzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ve 4-nitrobenzaldehit ile reaksiyonları sonucu ağırlıklı olarak 1:2 katılma ürünü, yan ürün olarak da 1:1 kırılma ürününün olduğu iki madde karışımının ele geçtiği görüldü. N,N-bis(difenilfosfino)benzilamin ligandı 1:2 mol oranıyla benzaldehit ile etkileştirildiğinde önce sadece 1:2 katılma ürünü bulunuyorken kısa bir süre sonra 1:1 kırılma ürünü de oluştu. Bu ligandın 1:2 mol oranıyla 4-metoksialdehit ile reaksiyonu sonucu ana ürün olarak 1:2 katılma ürünü, bunun yanında ^{31}P NMR spektrumunda δ 24,5 ppm'de pik veren bir ürün oluştu. Bu ürünün bağ kırılması sonucu oluşan bir oksit olduğu düşünüldü. Yine aynı ligand 1:2 mol oranıyla asetofenon ile etkileştirildiğinde ana ürün olarak 1:2 katılma ürünü yan ürün olarak da ^{31}P NMR spektrumunda δ 24,6 ppm'de pik veren bir ürün meydana geldi. N,N-bis(difenilfosfino)benzilamin ligandı 1:2 mol oranıyla asetilaseton ile etkileştirildiğinde ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında sadece aromatik bölgede pik veren, yani alifatik kısmı olmayan bir oksit (δ_{P} 25,9 ppm) ele geçti. Bu ligandın paraformaldehit ve asetaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan karışık ürünleri saflaştırmak mümkün olmadı. N,N-bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ligandı 1:2 mol oranıyla benzaldehit ile etkileştirilince 1:1 kırılma ürünü meydana geldi. Bu ligandın paraformaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-klorobenzaldehit, 4-bromobenzaldehit ve asetaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan karışık ürünler saflaştırılmadı.



Şekil 4.8. Bis(fosfino)aminlerin aldehit yada ketonlarla reaksiyonu sonucuoluştugu düşünülen katılma ve kırılma ürünleri

α -Aminofosfonatların IR spektrumlarında 3300 cm^{-1} civarında görülen pikler N-H bağına, 1170 cm^{-1} civarında görülen pikler P=O bağına karşılık gelmektedir. Ayrıca ligandların IR spektrumlarında 900 cm^{-1} civarında gözlenen ve P-N bağına karşılık gelen piklerin α -aminofosfonatlarda kaybolması P-N bağına aldehit yada keton katılmasını desteklemektedir. Bu ürünlerin ^1H NMR spektrumlarında 4-5 ppm civarında gözlenen ve ^{13}C - ^1H HETCOR spektrumuyla karbona bağlı olmadığı gösterilen yayvan piklerin N-H hidrojenine ait olduğu düşünüldü. Yine α -aminofosfonatların ^1H NMR spektrumlarında aldehit katılması sonucu oluşan C-H hidrojenine karşılık gelen pikte gözlenen ve $^2J_{\text{PH}}$ değeri yaklaşık 5-10 Hz olan yarılmanın P-H etkileşmesinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bu bileşiklerin diğer spektroskopik verileri olduğu düşünülen yapıyla uyumludur.

5 ligandının aldehitlerle reaksiyonu sonucu meydana gelen karışık ürünler saflaştırılmadı. Katılma reaksiyonları uzun reaksiyon süresi gerektirdiğinden **4**, **6**, **7** ve **8** ligandlarının kararsız olmaları nedeniyle bu bileşiklerin katılma reaksiyonları yapılamadı.

Sentezlenen katılma ürünleri, koordinasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla Co ve Th gibi metal tuzlarıyla etkileştirildiyse de değişik reaksiyon koşullarında bile (ısıtma, reflaks vb.) herhangi bir reaksiyonun meydana gelmediği görüldü. Bu durum, P=O grubunun oksijeni yada NH grubunun azotu üzerinden metale koordinasyonunun zor olduğunu gösteriyor.

Sonuç olarak, bu çalışmada sekiz yeni bis(fosfino)amin sentezlendi. Bu ligandların kalkojen türevleri ve bazı geçiş metal (Pt, Pd ve birkaçı için Cu ve Ni) kompleksleri hazırlanıp yapıları aydınlatıldı. Dimetoksianilin türevi ligandlarda metoksi gruplarının konumları farklı olmasına rağmen benzer yükseltgenme ve koordinasyon özellikleri gösterdikleri gözlemlendi. Ancak 3,5- 2,5- ve 2,4-dimetoksianilin türevi bis(fosfino)aminler havaya ve suya karşı kararlıken 3,4-dimetoksianilin türevi bis(fosfino)aminin çok kararsız olması metoksi sübstitüentlerinin konumunun kararlılık üzerinde önemli bir etkisi olduğunu gösteriyor. Ayrıca bu çalışmada sentezlenen ligandlar arasında bir karşılaştırma yapılırsa genel olarak (**4** ligandı hariç) tek halkalı

ligandların, iki ve üç halkalı ligandlardan daha kararlı olduğu görüldü. İki ve üç halkalı ligandların ve türevlerinin çözünürlüklerinin artan molekül ağırlığına bağlı olarak giderek azaldığından bu bileşiklerde çözünürlük sorunu yaşandı. Çözünürlük sorunundan dolayı bu bileşiklerin bir çoğunun NMR ölçümleri döterokloroform yerine döterodimetilsülfoksit içinde alındı. ^{13}C NMR ölçümleri için katının çözünürlüğünün yüksek olması gerektiğinden çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin ^{13}C NMR ölçümleri yapılamadı. 3,3-dimetoksibenzidin türevi ligandın (**8**), benzidin türevi liganda (**5**) göre daha az çözünmesi metoksi gruplarının süstitüe olmasının çözünürlüğü azalttığını gösteriyor. Bis(fosfino)aminler genel olarak aminofosfinlere göre daha kararlı olduğundan bunların saflaştırılmaları daha kolay ve daha avantajlıdır. Örneğin kararlı bir katı olarak elde ettiğimiz bis(fosfino)amin bileşiğini saflaştırmak için çok miktarda dietil eterle yıkamak yerine önce bol miktarda suyla yıkayıp sonra az miktarda dietil eter ile yıkama yapılarak gereksiz çözücü tüketimi önlendi. Ayrıca kararlı ligandların her türevinin sentezi için tekrar sentezlemek gerekmediğinden hem kimyasal madde hem de çözücü tasarrufu sağlandı.

Bis(fosfino)aminlerden kararlı olanlarının katılma ürünleri sentezlenmeye çalışıldı. Ancak beklenen 1:2 katılma ürünü yerine 1:1 kırılma ürünü elde edildi. Bu ürünlerin koordinasyon bileşikleri sentezlenemedi.

Bundan sonraki çalışmalarda farklı α -aminofosfonatlar elde edilmeye çalışılacak bu ve önceki α -aminofosfonatların antibakteriyel yada antiviral biyolojik özellikleri olup olmadığı, herbisit yada antifungal zirai ilaç olarak kullanılabilirliği araştırılacaktır. Ayrıca sentezlenen bis(fosfino)aminlerin palladyum komplekslerinin bazı reaksiyonlardaki katalitik özellikleri incelenecektir.

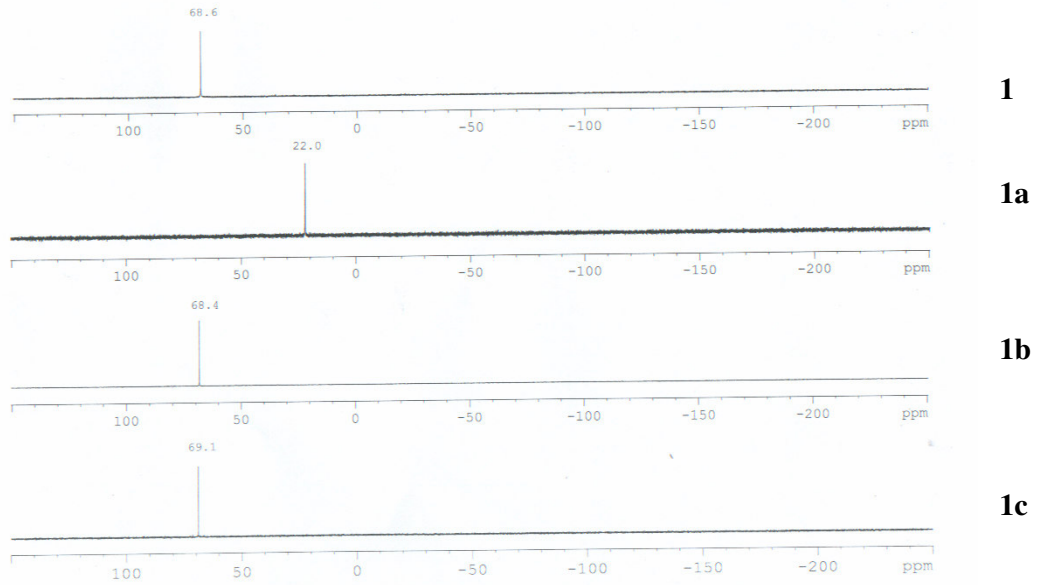
5. KAYNAKLAR

1. T. Appleby, J. D. Woollins, *Coord. Chem. Rev.* 235 (2002) 121-140
2. F. H. Jardine, J. A. Osborn, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Sect. A* (1966) 1711
3. M. M. T. Kahn, A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York, 1974
4. (a) N. Andrusko, V. Andrusko, T. Thyran, G. König, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* 49 (2008) 5980-5982; (b) H. Fernandez-Perez, M. A. Pericas, A. Vidal-Ferran, *Adv. Synt. & Cat.* 350 (2008) 1984-1990
5. Z. Fei, P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 2056-2074
6. N. Biricik, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Helv. Chim. Acta*, 86 (2003) 3281-3287
7. Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Dalton Trans.* 13 (2003) 2772-2279
8. (a) Z. Fei, Y. Lu, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626 (2000) 969; (b) Z. Fei, N. Kocher, C. J. Mohrschladt, H. Ihmels, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42 (2003) 783; *Angew. Chem.*, 115 (2003) 807
9. N. Biricik, F. Durap, B. Gümğüm, Z. Fei, R. Scopelliti, *Trans. Met. Chem.* 32 (2007) 877-883
10. (a) M. R. Zubiri, M. L. Clarke, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 696-971; (b) B. Gümğüm, N. Biricik, F. Durap, İ. Özdemir, N. Gürbüz, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Appl. Organometal. Chem.* 21 (2007) 711-715; (c) M. C. B. Dolinky, W. O. Lin, M. L. Dias, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 258 (2006) 267-274; (d) B. Lin, Z. Liu, M. Liu, C. Pan, J. Ding, H. Wu, J. Cheng, *Catal. Comm.* 8 (2007) 2150
11. S. Priya, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, S. M. Mobin, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1272-1281
12. S. Priya, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, *Inorg Chem. Comm.* 4 (2001) 437-440
13. B. E. Ivanov, S. S. Krokhina, T. V. Chichkanova, A. B. Ageeva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* (1986) 2765
14. G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* 1964, 1543
15. S. Priya, M. S. Balakrishna, S. M. Mobin, *Polyhedron* 24 (2005) 1641-1650

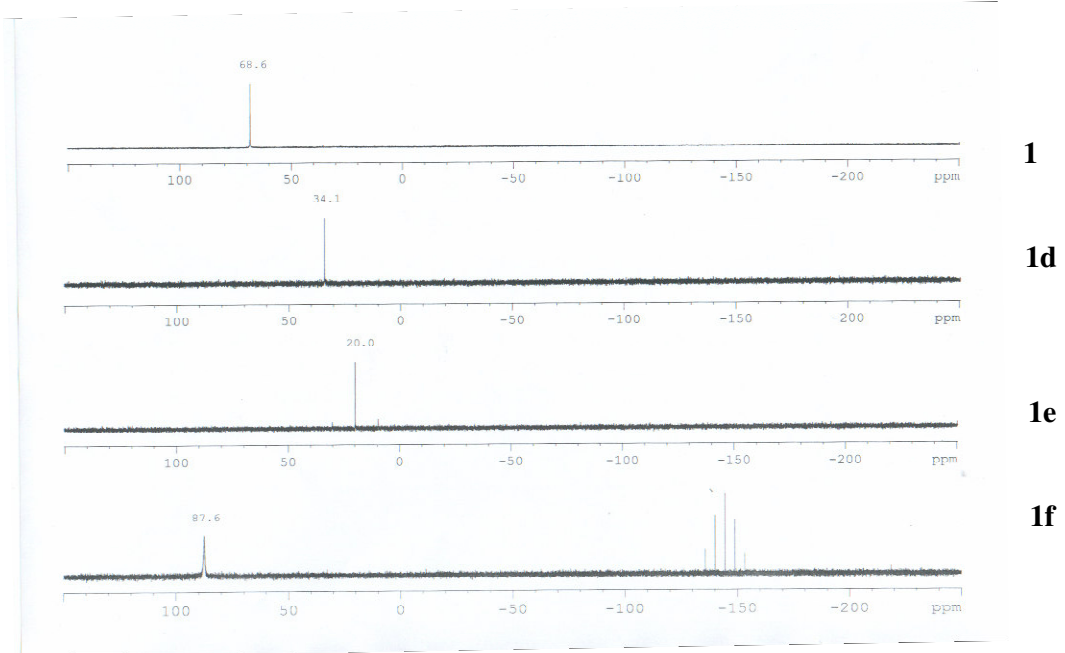
16. P. Chandrasekaran, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 5227-5229
17. M. S. Balakrishna, R. Klein, S. Uhlenbrock, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 5676-5681
18. M. S. Balakrishna, B. D. Santarsiero, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3079-3084
19. A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 1537-1539
20. I. Bachert, P. Braunstein, M. K. McCart, F. F. de Biani, F. Laschi, P. Zanello, G. Kickelbick, U. Schubert, *J. Organometal. Chem.* 573 (1999) 47-59
21. K. G. Gaw, M. B. Smith, A. M. Z. Slawin, *New J. Chem.*, 24 (2000) 429-435
22. K. G. Gaw, M. B. Smith, J. W. Steed, *J. Organometal. Chem.* 664 (2002) 294-297
23. M. Goyal, J. Novosad, M. Necas, H. Ishii, R. Nagahata, J. Sugiyama, M. Asai, M. Ueda, K. Takeuchi, *Appl. Organometal. Chem.* 14 (2000) 629-633
24. M. S. Balakrishna, R. Panda, D. C. Smith Jr., A. Klaman, S. P. Nolan, *J. Organometal. Chem.* 599 (2000) 159-165
25. M. Necas, M. R. St. J. Foreman, J. Marek, J. D. Woollins, J. Novosad, *New J. Chem.*, 25 (2001) 1256-1263
26. M. S. Balakrishna, M. G. Walawalker, *J. Organometal. Chem.*, 628 (2001) 76-80
27. K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Comm.*, 2005, 620-621
28. M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Comm.*, 2005, 622-624
29. A. M. Z. Slawin, H. L. Milton, J. Wheatley, J. D. Woollins, *Polyhedron* 23 (2004) 3125-3132
30. F. Majourne-Mbe, P. Lönnecke, E. V. Novikova, G. P. Belov, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, (2005) 3323-3330
31. D. P. Dutta, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, D. Konwar, M. Sharma, P. Bhattacharyya, S. M. Aucott, *J. Organometal. Chem.*, 691 (2006) 1229-1234
32. J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Ame. Chem. Soc.* 98 (1976) 6521

33. D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* 13 (1972) 47
34. G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 90
35. N. Biricik, F. Durap, C. Kayan, B. Gümgüm, N. Gürbüz, İ. Özdemir, W. H. Ang, Z. Fei, R. Scopelliti, *J. Organometal. Chem.* 693 (2008) 2693-2699
36. Z. Sun, F. Zhu, Q. Wu, S. Lin, *Appl. Organometal. Chem.* 20 (2006) 175-180

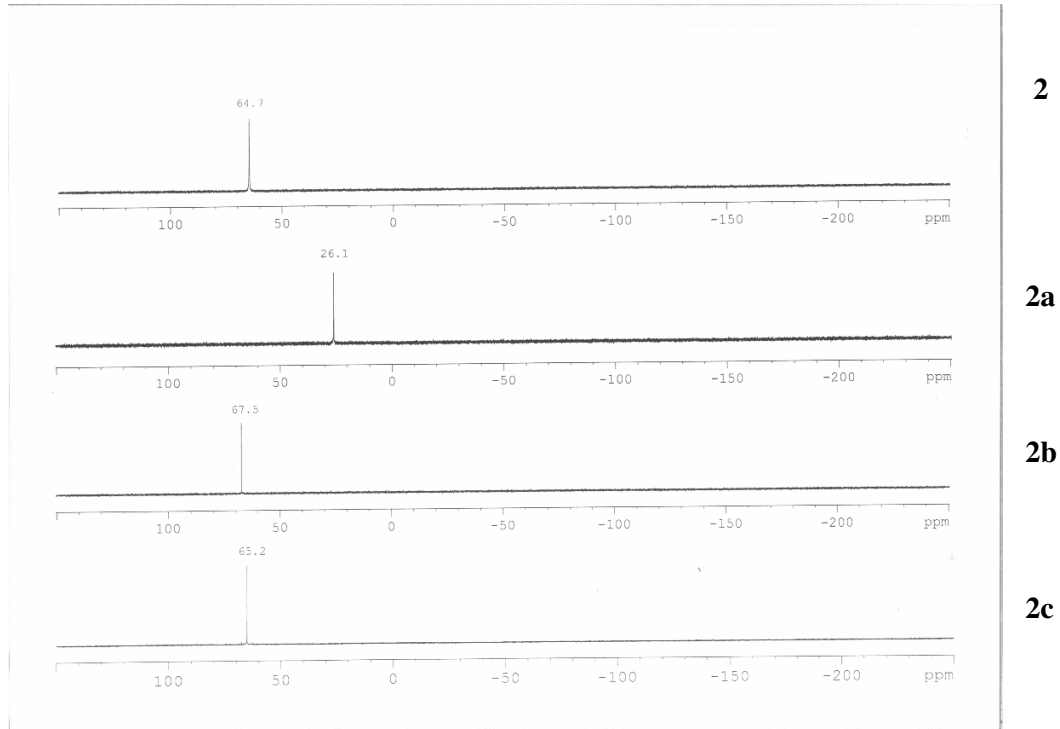
6. SPEKTRUMLAR ve X-IŞINLARI KRİSTAL YAPILARI



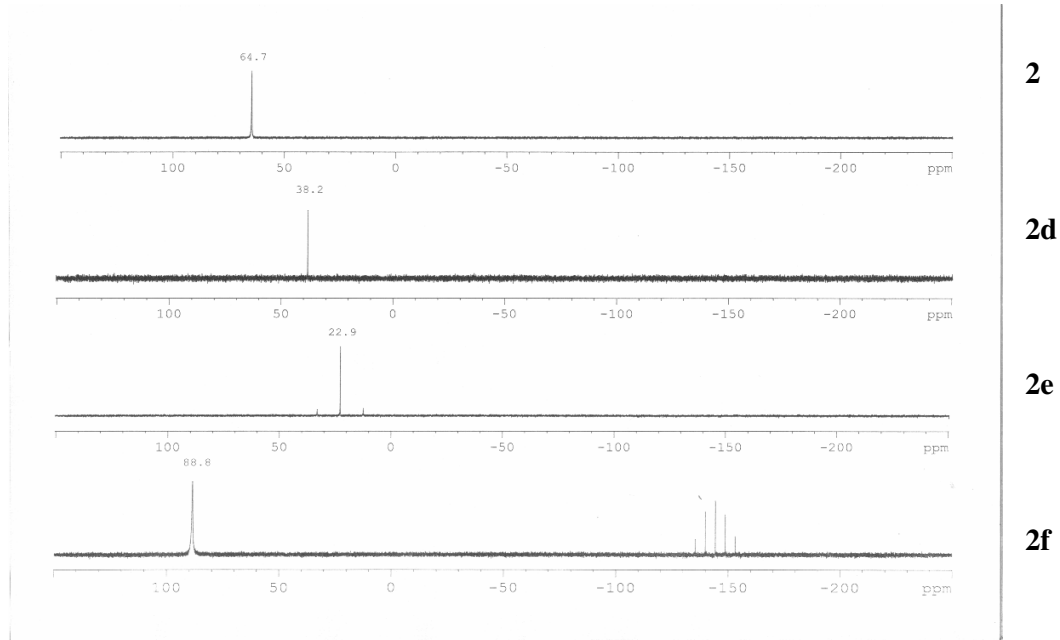
Spektrum 1. Ligand **1**'in ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



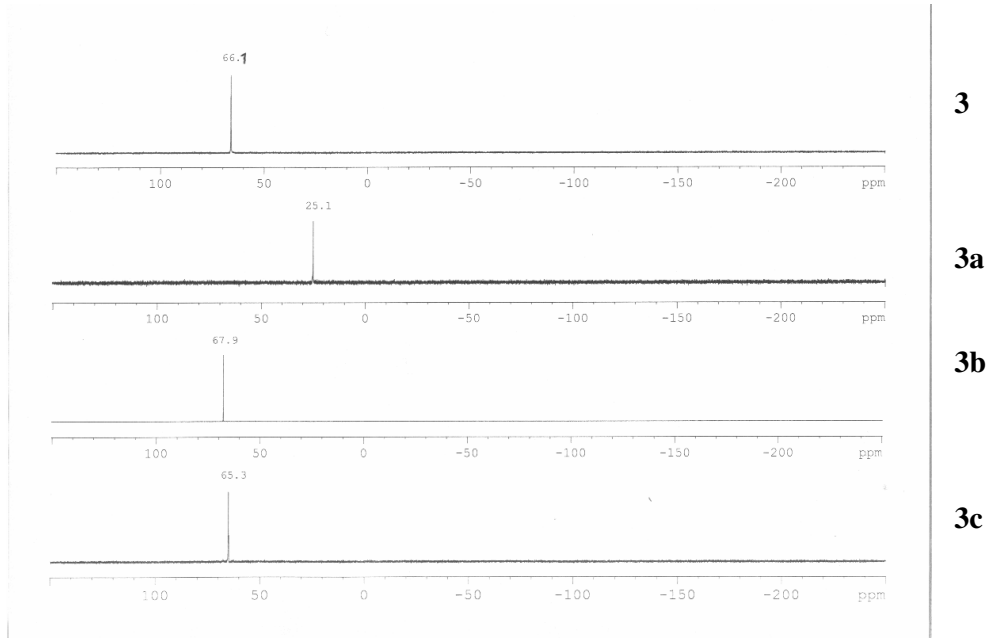
Spektrum 2. Ligand **1**'in ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



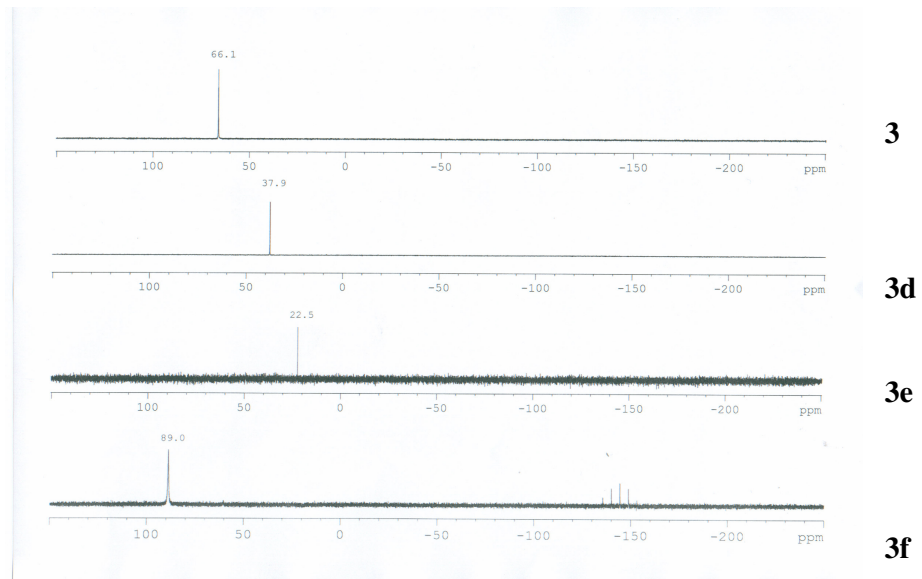
Spektrum 3. Ligand **2**'nin ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



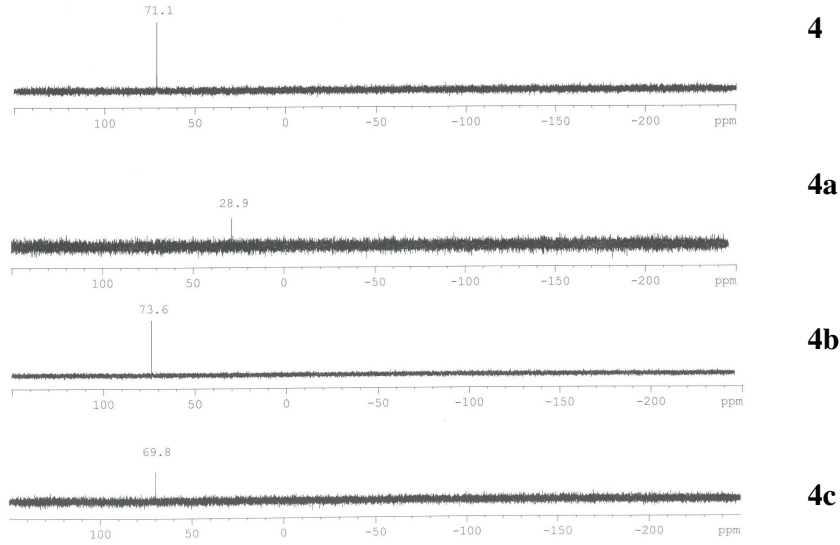
Spektrum 4. Ligand **2**'nin ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



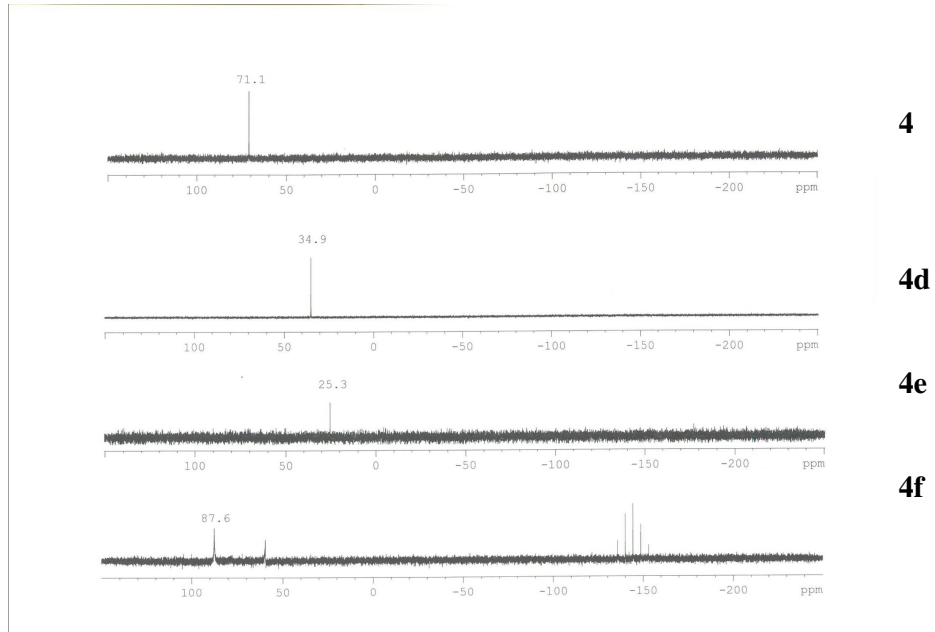
Spektrum 5. Ligand **3**'ün ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



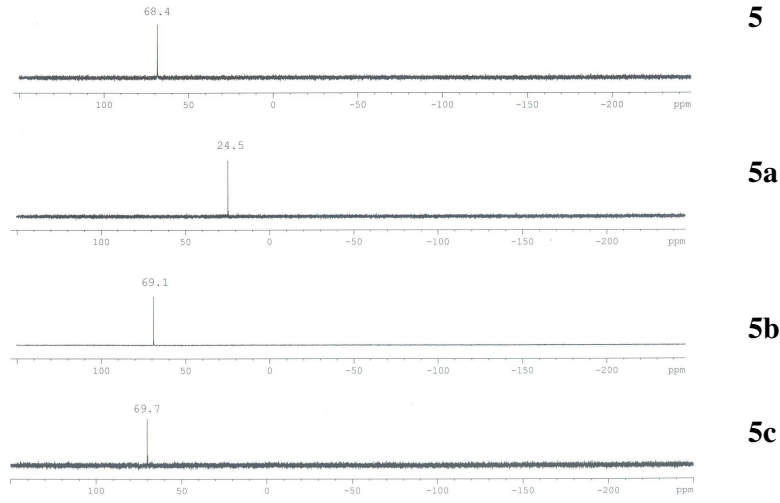
Spektrum 6. Ligand **3**'ün ve Pd, Pt ve Cu komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



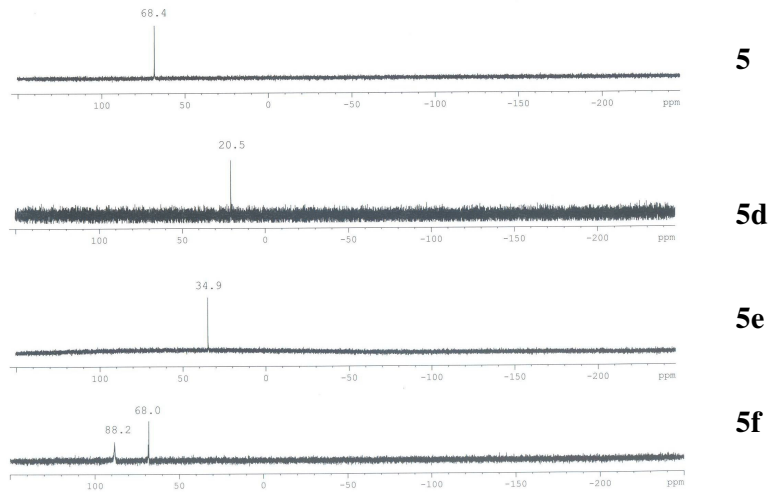
Spektrum 7. Ligand **4**'ün ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



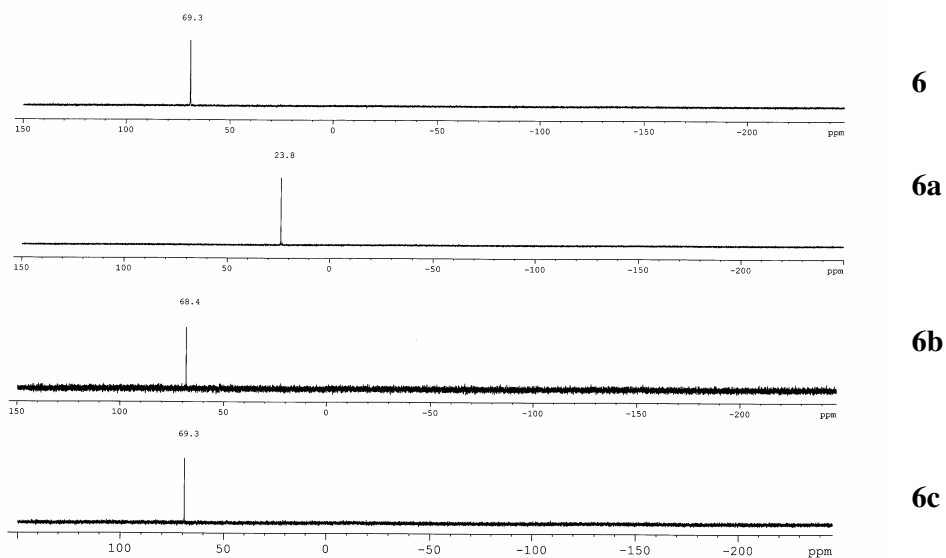
Spektrum 8. Ligand **4**'ün Pt, Pd ve Cu komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



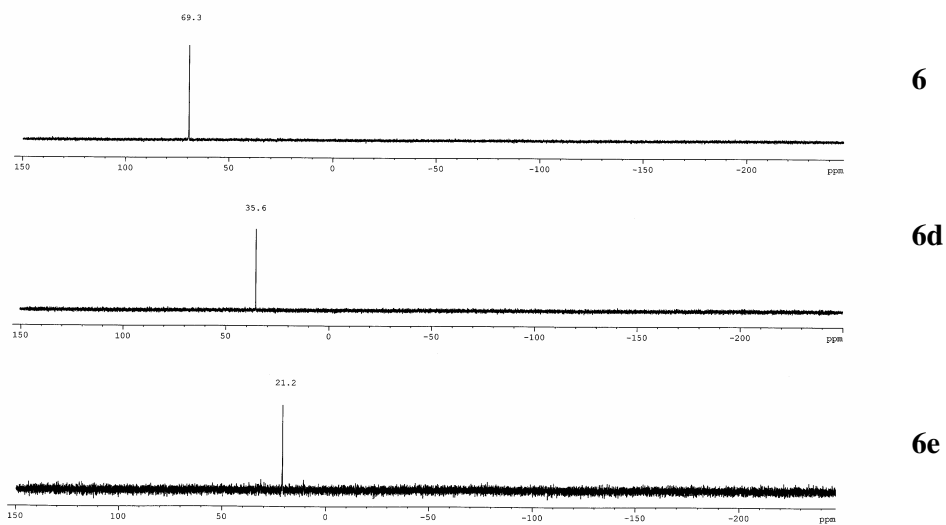
Spektrum 9. Ligand **5**'in ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



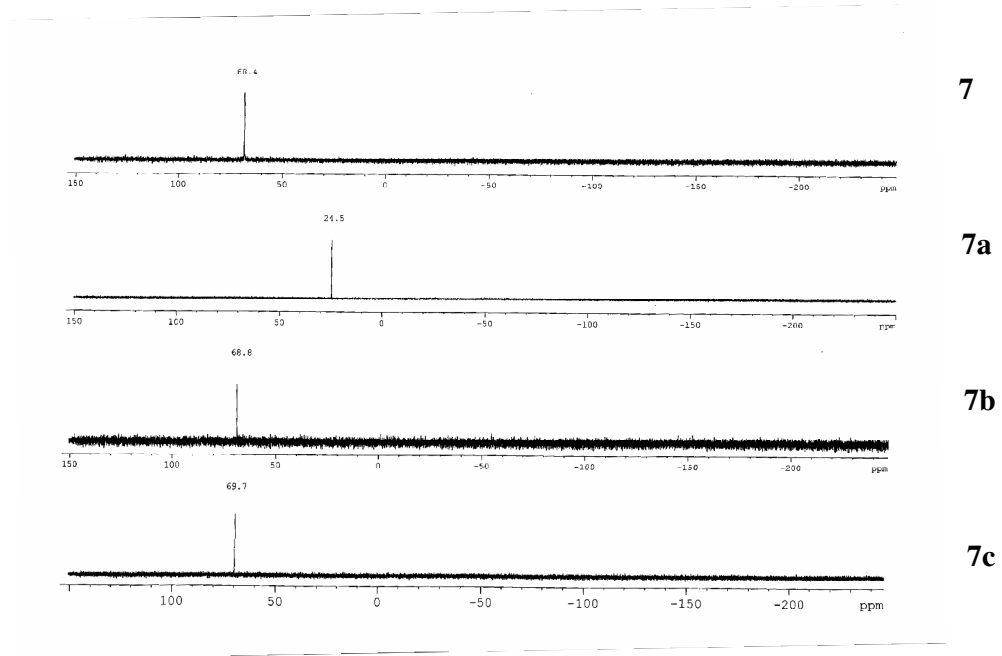
Spektrum 10. Ligand **5**'in ve Pt, Pd ve Cu komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



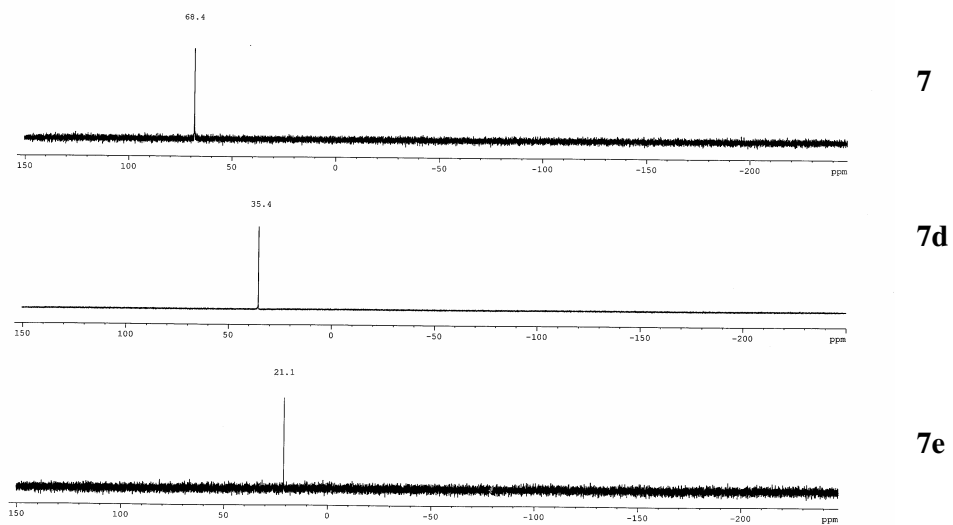
Spektrum 11. Ligand **6**'nin ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



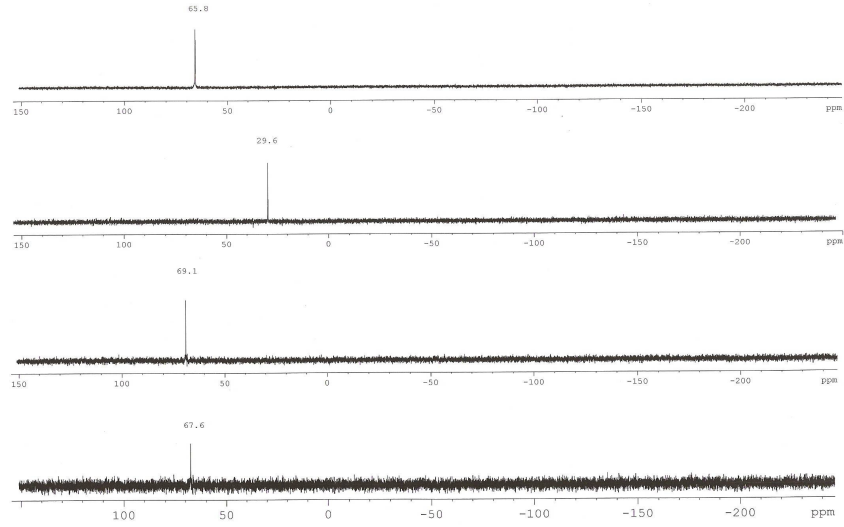
Spektrum 12. Ligand **6**'nin ve Pt ve Pd komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



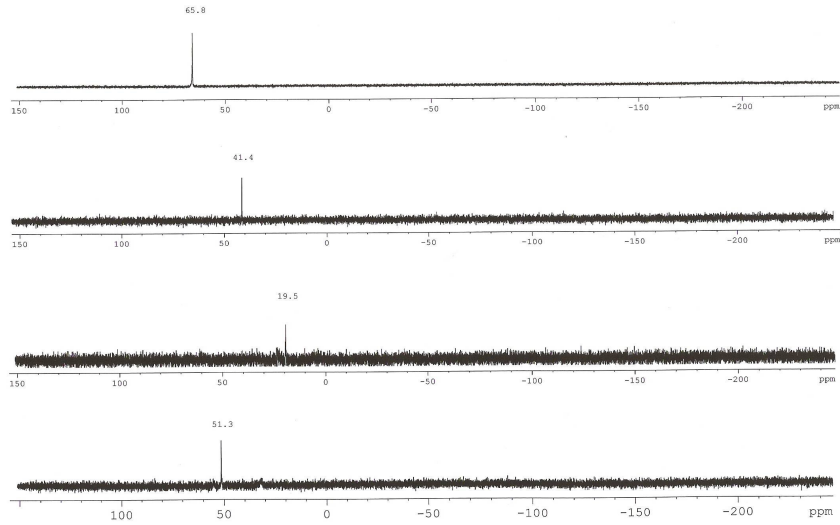
Spektrum 13. Ligand 7'nin ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları



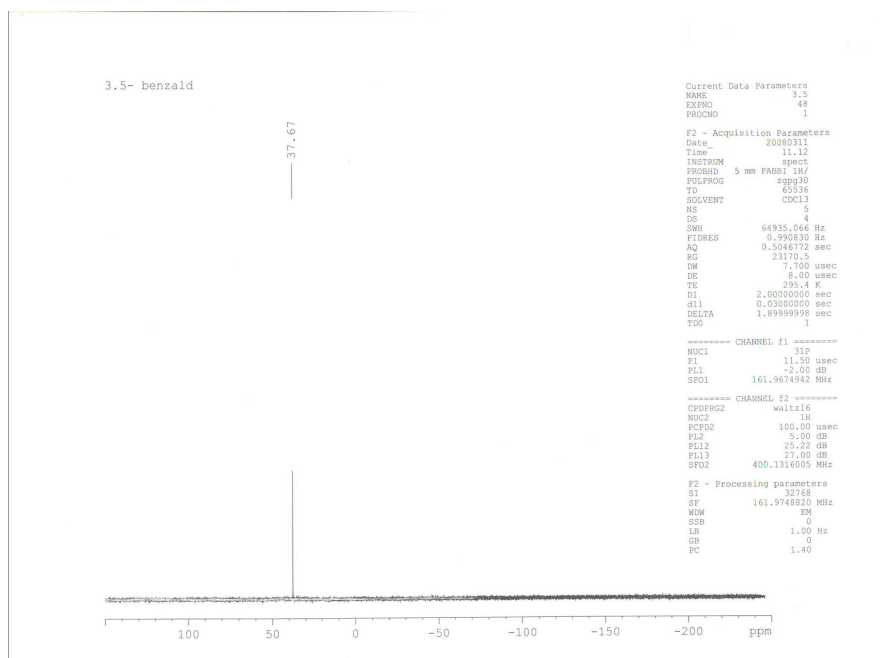
Spektrum 14. Ligand 7'nin ve Pt ve Pd komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları

**8****8a****8b****8c**

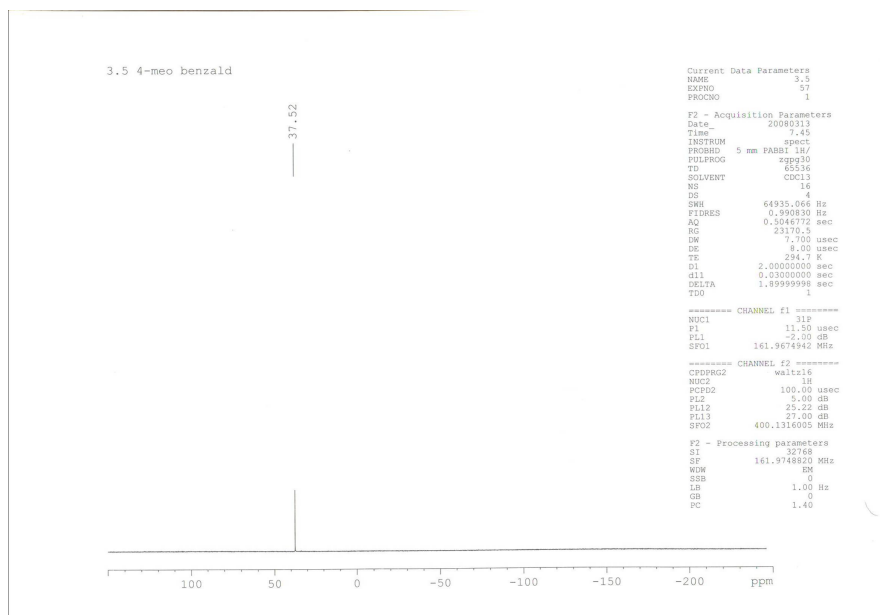
Spektrum 15. Ligand **8**'in ve kalkojen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumları

**8****8d****8e****8g**

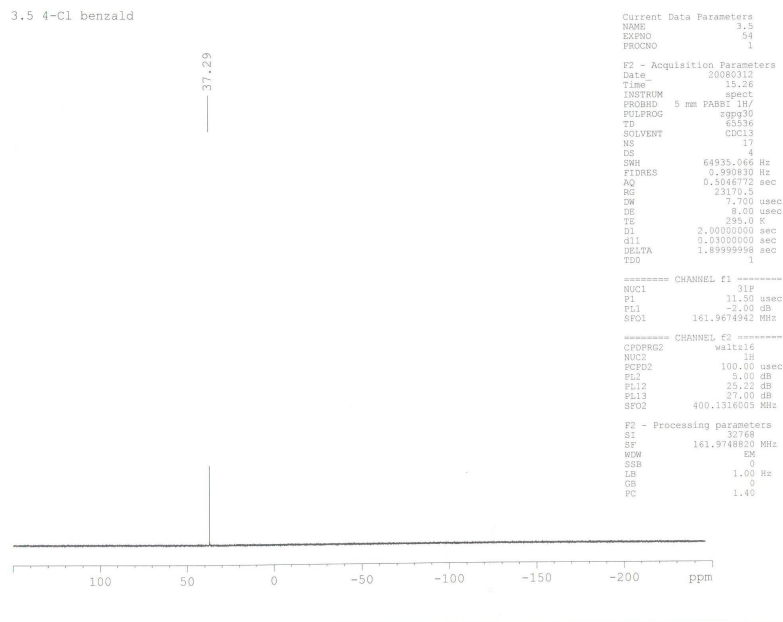
Spektrum 16. Ligand **8**'in ve Pt, Pd ve Ni komplekslerinin ^{31}P NMR spektrumları



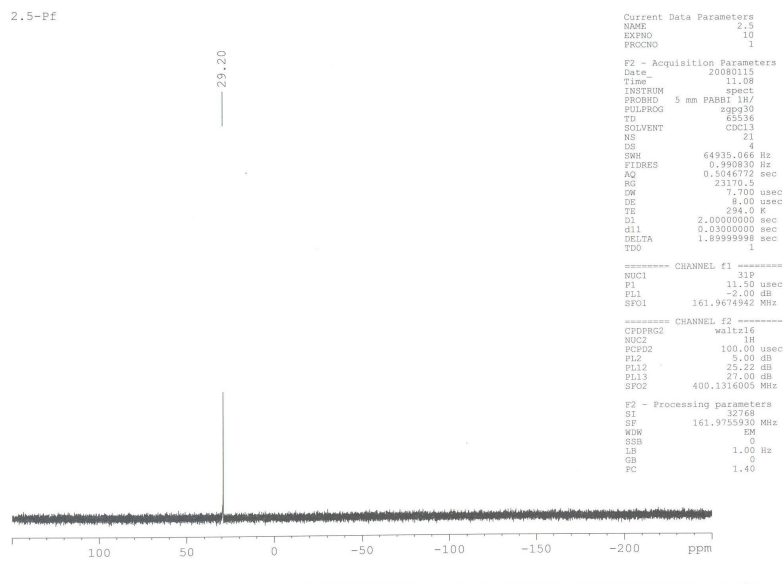
Spektrum 17. Ligand **1**'in benzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



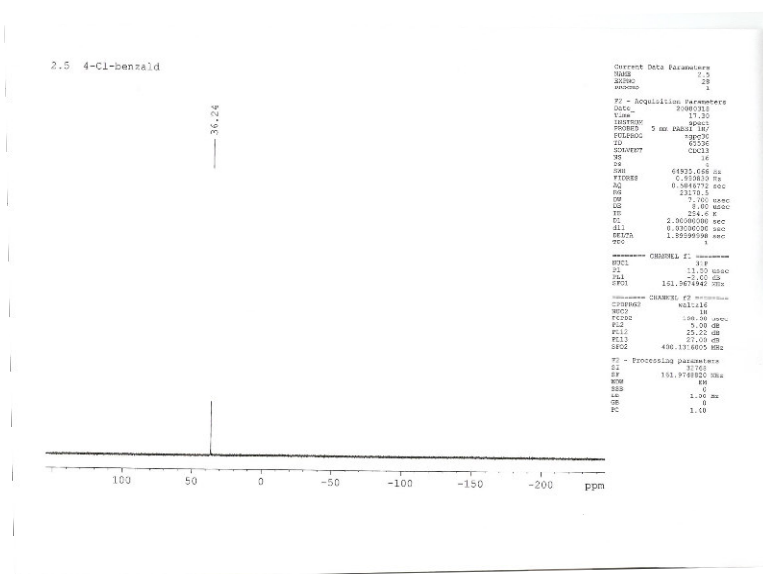
Spektrum 18. Ligand **1**'in 4-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



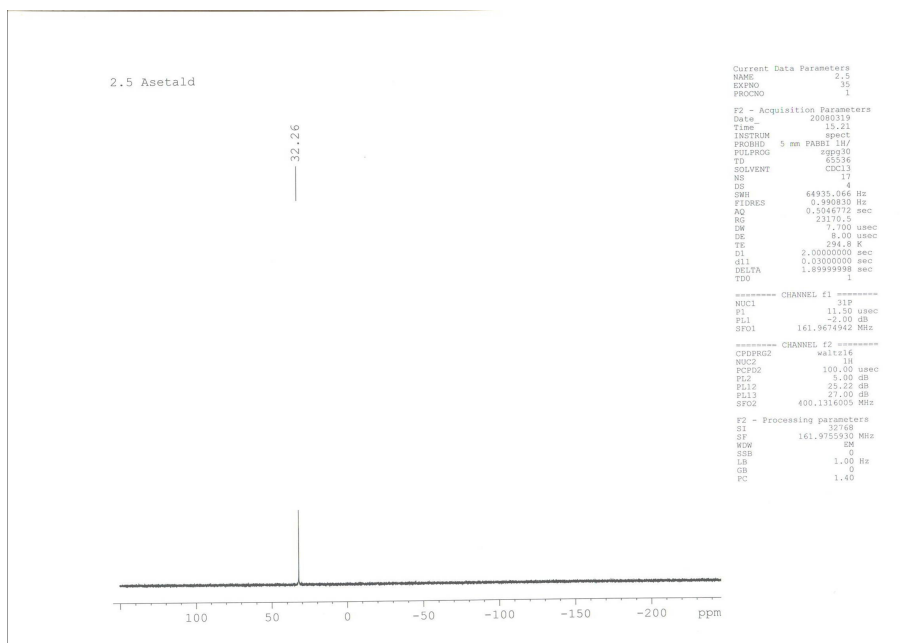
Spektrum 19. Ligand 1'in 4-klorobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



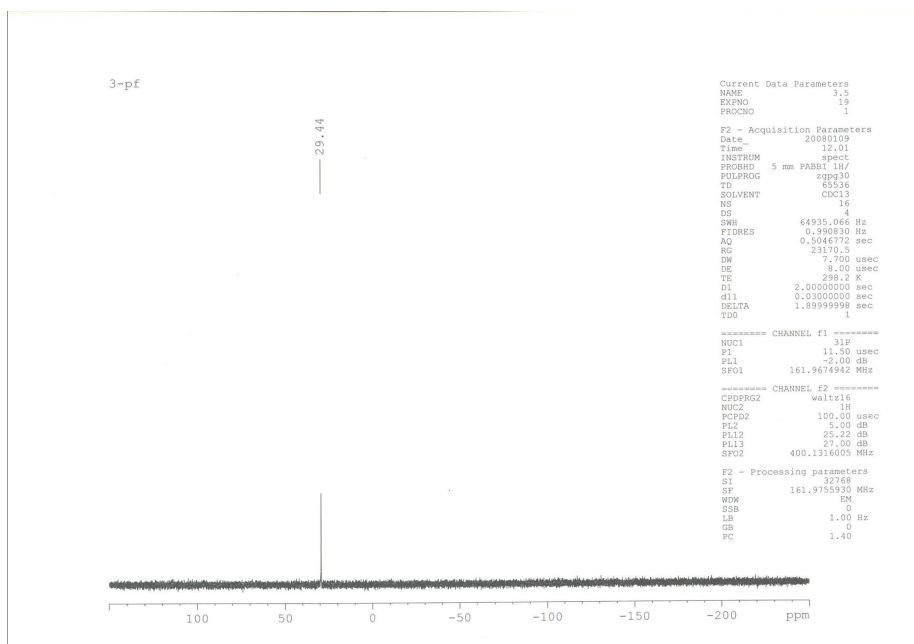
Spektrum 20. Ligand 2'nin paraformaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



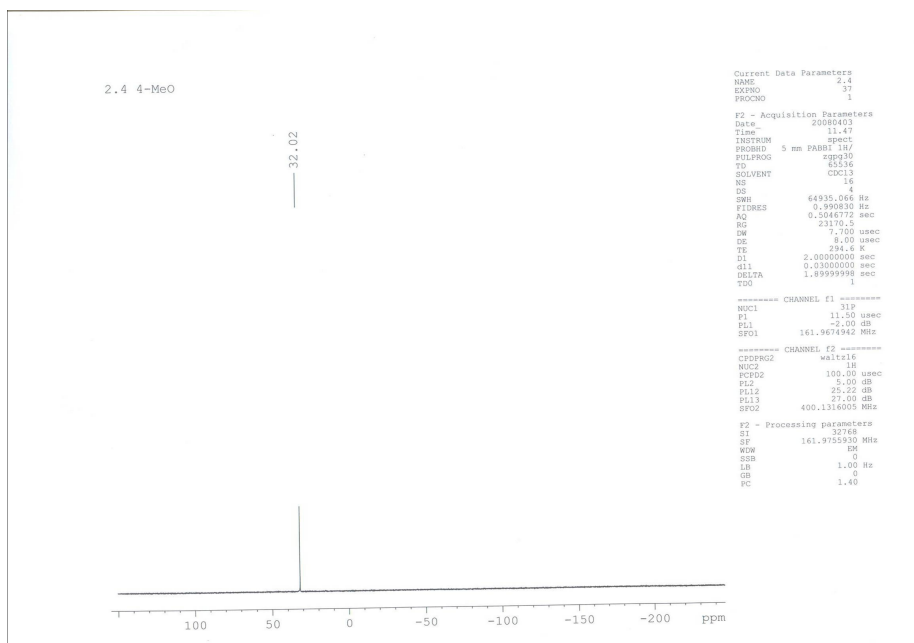
Spektrum 21. Ligand 2'nin 4-klorobenzaldehitte reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



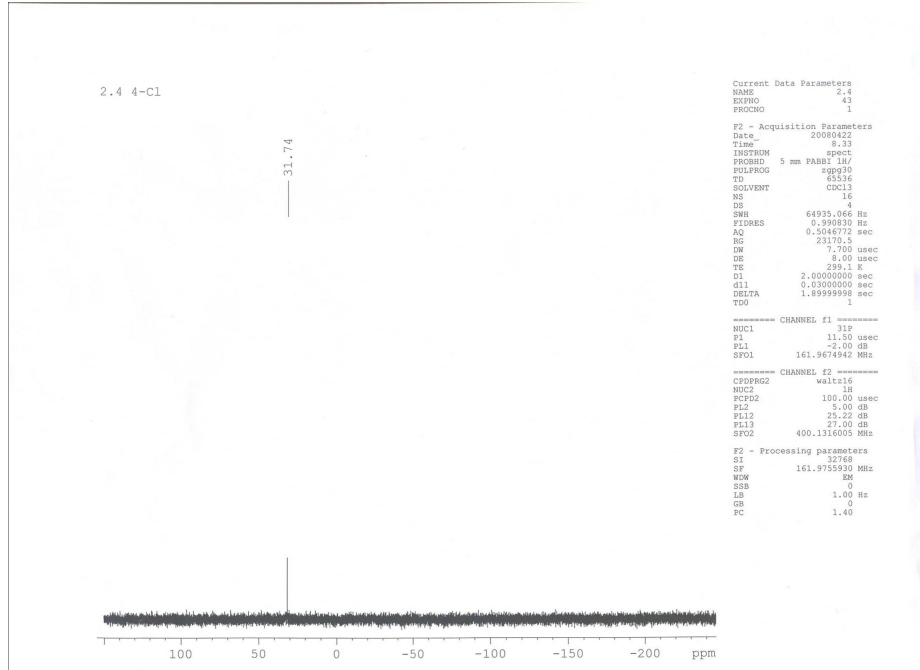
Spektrum 22. Ligand 2'nin asetaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



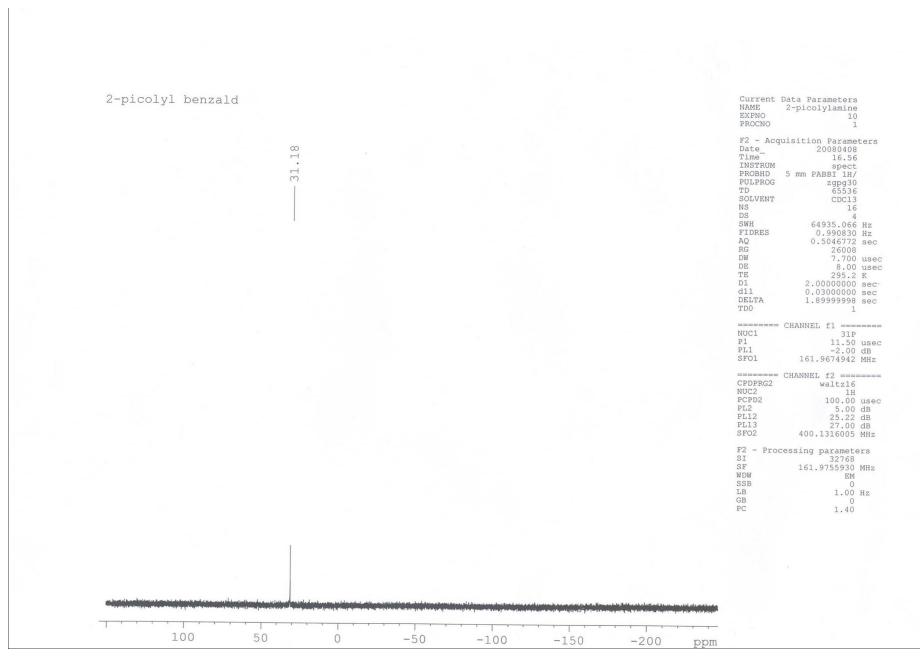
Spektrum 23. Ligand **3**'ün paraformaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



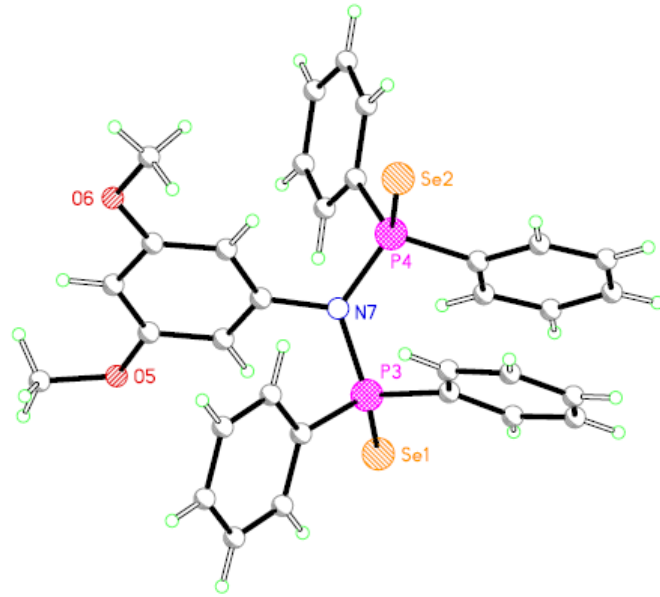
Spektrum 24. Ligand **3**'ün 4-metoksibenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



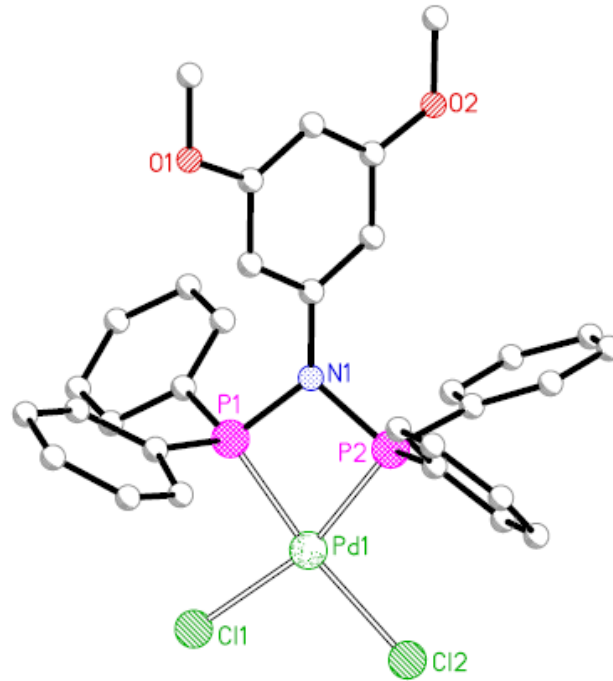
Spektrum 25. Ligand **3'**ün 4-klorobenzaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



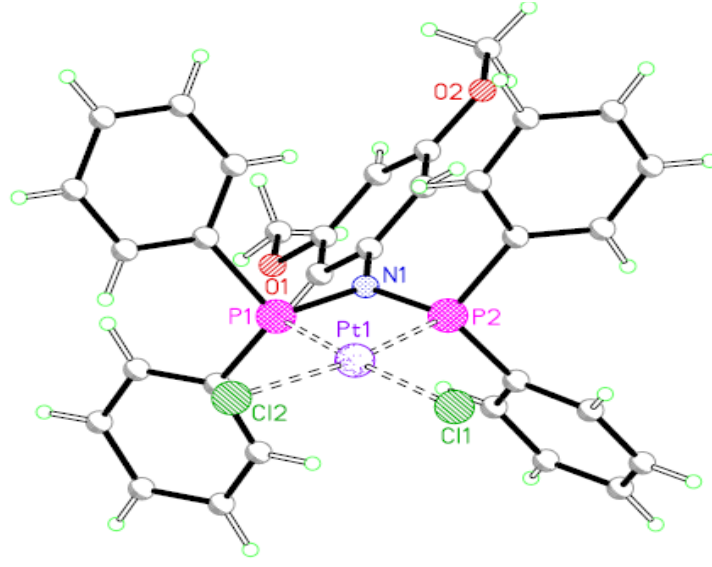
Spektrum 24. N,N'-Bis(difenilfosfino)-2-pikolilamin ile benzaldehidin reaksiyonu sonucu oluşan ürünün ^{31}P NMR spektrumu



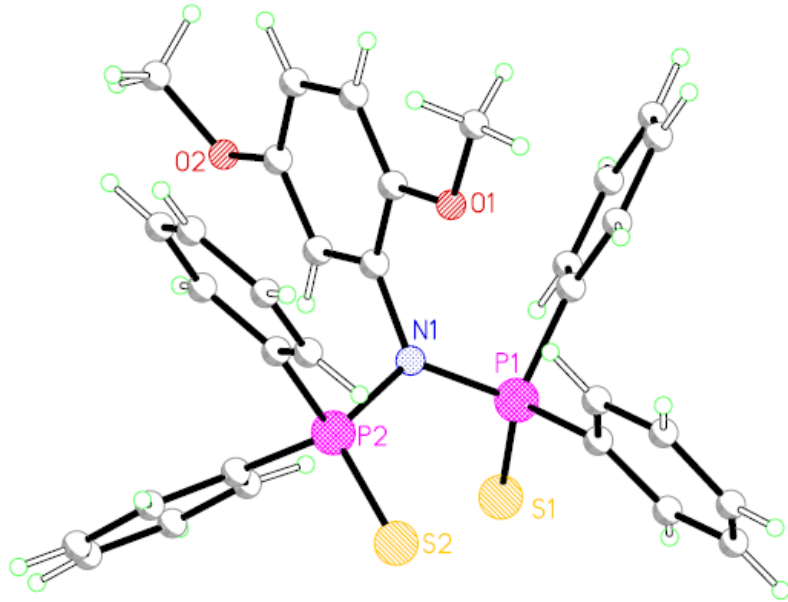
Şekil 6.1. 1c bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



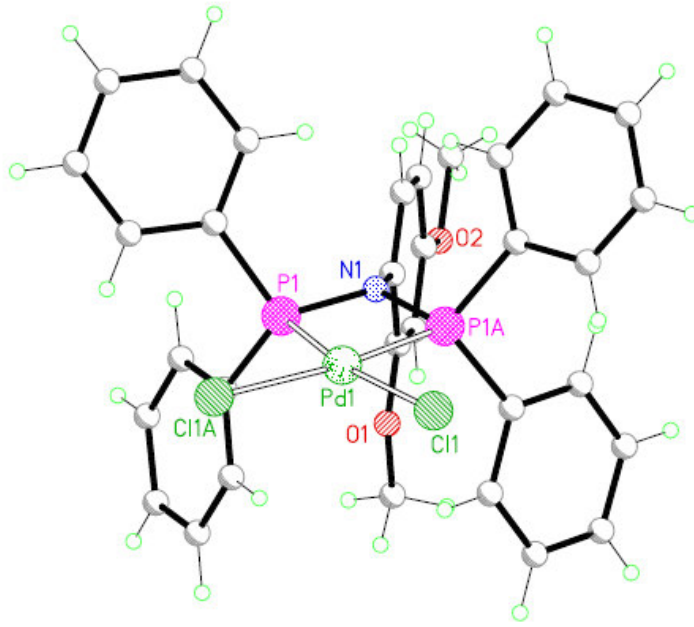
Şekil 6.2. 1d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



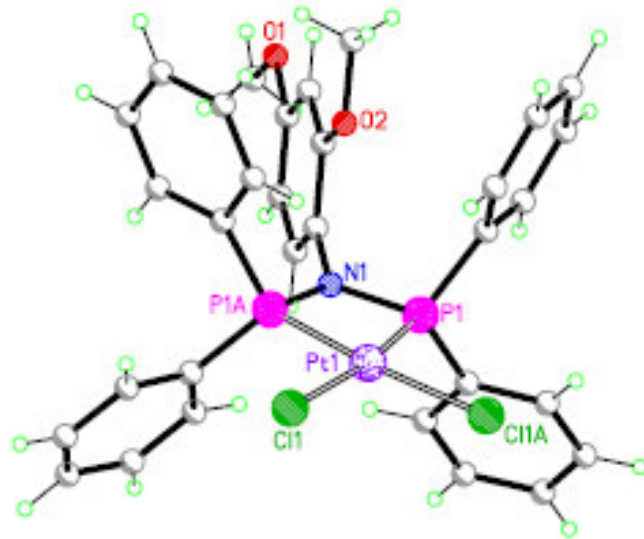
Şekil 6.3. 1e bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



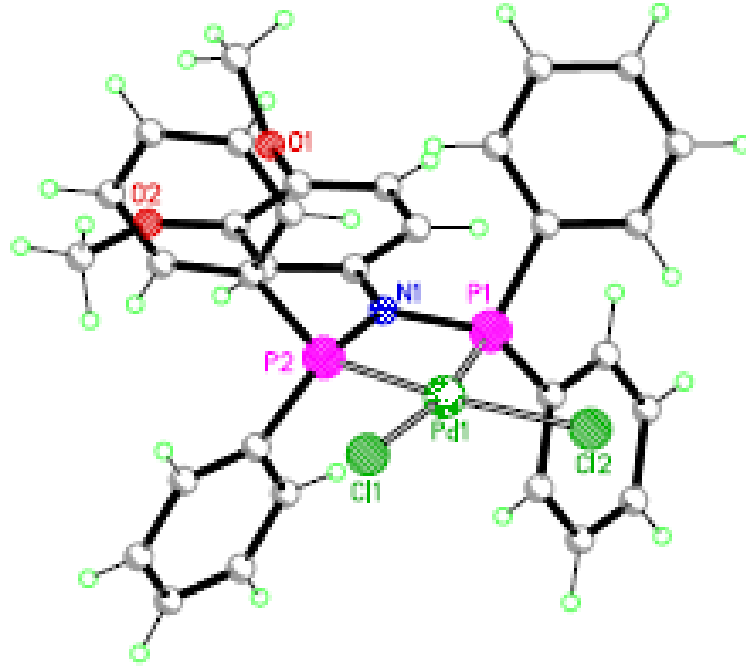
Şekil 6.4. 2b bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



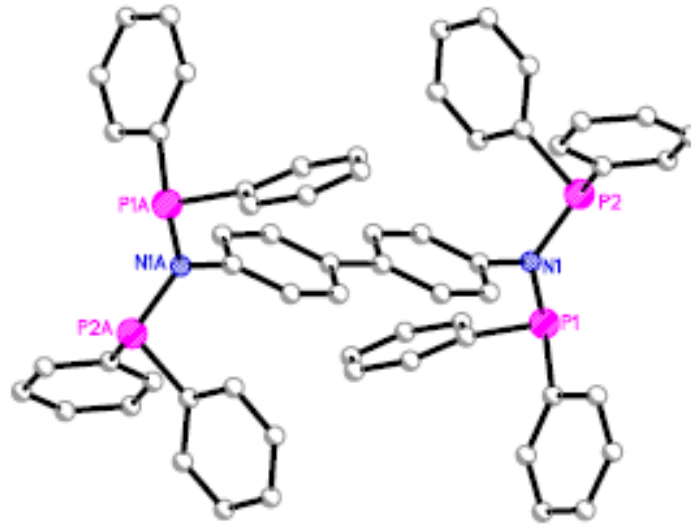
Şekil 6.5. 3d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 6.6. 3e bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 6.7. 4d bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı



Şekil 6.8. 5 bileşiğinin X-ışınları kristal yapısı

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimini Diyarbakır'da yaptım. Lisans öğrenimimi ODTÜ Kimya bölümünde, yüksek lisans programını Dicle Üniversitesinde bitirdikten sonra 2004 yılında yine Dicle Üniversitesinde doktora programına başladım. 2001-2005 yılları arasında MEB'de İngilizce öğretmeni olarak çalıştım. Halen Dicle Üniversitesi'nde NMR Uzmanı olarak çalışmaktayım.

Cezmi KAYAN

Diyarbakır, 2008