

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**HETEROFONKSİYONLU POLİDENDAT P(III) LİGANDLARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Murat AYDEMİR

DOKTORA TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

Mayıs-2008

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Murat AYDEMİR tarafından yapılan bu çalışma, jürimiz tarafından **KİMYA**
Anabilim Dalında **DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr. Saim ÖZKAR.....

Üye : Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....

Üye : Doç. Dr. Fikret UYAR.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Akın BAYSAL (Danışman).....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK.....

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

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

Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Çalışma esnasındaki olumlu yönlendirmelerinden, vermiş oldukları her türlü destekten, bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından ötürü Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e şükran ve saygılarımı sunarım.

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

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e, Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ'e, Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK'e ve Dr. Feyyaz DURAP'a da teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca GC cihazının kullanımında, tecrübelerinden büyük ölçüde faydalandığım Prof. Dr. Mehmet BAŞHAN'a ve NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Uzman Cezmi KAYAN'a ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için gerekli olan NMR cihazını Üniversitemize kazandırdıkları için Dicle Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Fikri CANORUÇ' a, DÜAPK' ye, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı ve Gaz Kromatografi cihazının donanım ve yazılımının yenilenmesi ile kullanıma hazır hale getirilmesini sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN' e ve emeği geçen herkese teşekkür ederim. DÜAPK-05-FF-27 nolu projeye vermiş oldukları maddi destek nedeniyle de DÜAPK'ye ayrıca teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan anneme, babama ve eşime saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------|
| TEŞEKKÜR..... | i |
| İÇİNDEKİLER..... | ii |
| AMAÇ..... | vii |
| ÖZET..... | ix |
| SUMMARY..... | x |
| KISALTMALAR..... | xii |
| BÖLÜM I..... | 1 |
| 1. 1. Organofosfor Kimyasına Genel Bakış..... | 1 |
| 1. 1. 1. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılmaları (IUPAC)..... | 2 |
| 1. 1. 2. Fosfinler Hakkında Genel Bilgi..... | 4 |
| 1. 1. 3. Halofosfinler..... | 6 |
| 1. 1. 4. Halofosfinlerin Önemli Reaksiyonları..... | 7 |
| 1. 1. 4. 1. Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları..... | 7 |
| 1. 1. 4. 2. Dört Koordinasyonlu Türevlerin Elde Edilmesi..... | 9 |
| 1. 1. 4. 3. Halkalaşma Reaksiyonları..... | 10 |
| 1. 1. 4. 4. HX Ayrılma Reaksiyonları..... | 11 |
| 1. 1. 5. Fosfinlerin Alkoks ve Amino Türevleri..... | 11 |
| 1. 1. 5. 1. Fosfinöz Klorürler ve Fosfonöz Diklorürlerin Türevleri..... | 11 |
| BÖLÜM II..... | 13 |
| 2. 1. Fosfin Türü Ligand Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları..... | 13 |
| 2. 2. Aminofosfin Türü Ligand Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları..... | 19 |
| 2. 3. Bisfosfinoamin Türü Ligand Komplekslerin Sentezi ve Katalitik uygulamaları..... | 34 |
| 2. 4. Fosfinit Türü Ligand Komplekslerin Sentezi ve Katalitik Uygulamaları..... | 44 |
| BÖLÜM III..... | 52 |
| 3. 1. Kataliz Olgusuna İlişkin Temel Kavramlar..... | 52 |
| 3. 1. 1. Homojen Kataliz..... | 52 |
| 3. 1. 2. Heterojen Kataliz..... | 53 |
| 3. 2. Organometalik Kataliz..... | 54 |
| 3. 2. 1. Heck Reaksiyonu..... | 57 |
| 3. 2. 2. Suzuki Kapling Reaksiyonu..... | 62 |
| BÖLÜM IV..... | 65 |

| | |
|--|----|
| MATERYAL VE METOT..... | 65 |
| 4. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 65 |
| 4. 2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar..... | 67 |
| BÖLÜM V..... | 68 |
| DENEYSEL VERİLER..... | 68 |
| 5.1. Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II) [Pt(COD)Cl ₂] (1) | 68 |
| 5.2. Dikloro(1,5-siklooktadien)palladyum(II) [Pd(COD)Cl ₂], (2)..... | 68 |
| 5.3. Tetrakis(asetonitril)bakır(I)hekzaflorofosfat. [Cu(MeCN) ₄][PF ₆], (3)..... | 69 |
| 5.4.1.1. 3-3'-Dinitro-2,2'-bipiridin, (4a1)..... | 69 |
| 5.4.1.2. 3-3'-Diamino-2,2'-bipiridin, (4a2)..... | 69 |
| 5.4. 3-3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ PNH) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (4) | 70 |
| 5.4.1. 3,3'-Bis(difenilfosfinilamin)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ P(O)NH) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (4a)..... | 71 |
| 5.4.2. 3,3'-Bis(difeniltiyofosfinilamin)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ P(S)NH) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (4b)..... | 71 |
| 5.4.3. 3,3'-Bis(difenilselenoilamin)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ P(Se)NH) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (4c)..... | 71 |
| 5.5.1.1. 3-3'-Dihidroksi-2,2'-bipiridin, (5a1)..... | 72 |
| 5.5. 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ PO) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (5)..... | 73 |
| 5.5.1. 3,3'-Bis(difeniloksofosfinit)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ P(O)O) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (5a)..... | 73 |
| 5.5.2. 3,3'-Bis(difeniltiyofosfinit)-2,2'-bipiridin [(Ph ₂ P(S)O) ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (5b)..... | 74 |
| 5.5.3. 3,3'-Bis(difenilselenofosfinit)-2,2'-bipiridin [Ph ₂ P(Se)O ₂ -C ₁₀ H ₆ N ₂], (5c)..... | 74 |
| 5.6. 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin [(PPh ₂ NH) ₂ -C ₇ H ₆], (6)..... | 75 |
| 5.6.1. 2-(N-difeniloksofosfino)amin-(N-difeniloksofosfino)benzilamin [(PPh ₂ (O)NH) ₂ -C ₇ H ₆], (6a)..... | 76 |
| 5.6.2. 2-(N-difeniltiyofosfino)amin-(N-difeniltiyofosfino)benzilamin [(PPh ₂ (S)NH) ₂ -C ₇ H ₆], (6b)..... | 76 |
| 5.6.3. 2-(N-difenilselenofosfino)amin-(N-difenilselenofosfino)benzilamin [(PPh ₂ (Se)NH) ₂ -C ₇ H ₆], (6c)..... | 77 |
| 5.6.4. [PdCl ₂ {(PPh ₂ NH) ₂ -C ₇ H ₆ }] kompleksinin sentezi, (6d)..... | 77 |
| 5.6.5. [PtCl ₂ {(PPh ₂ NH) ₂ -C ₇ H ₆ }] kompleksinin sentezi, (6e). | 78 |
| 5.6.6. [Cu{(PPh ₂ NH) ₂ -C ₇ H ₆ } ₂]PF ₆ kompleksinin sentezi, (6f). | 78 |
| 5.7. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh ₂ NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (7)..... | 80 |
| 5.7.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (O)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (7a)..... | 81 |
| 5.7.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (S)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (7b)..... | 81 |

| | |
|--|----|
| 5.7.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (Se)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (7c)..... | 81 |
| 5.7.4. [PdCl ₂ {(PPh ₂ N) ₂ -C ₅ H ₅ S}] kompleksinin sentezi, (7d). | 82 |
| 5.7.5. [PtCl ₂ {(PPh ₂ N) ₂ -C ₅ H ₅ S}] kompleksinin sentezi, (7e)..... | 82 |
| 5.7.6. Cu{(PPh ₂ N) ₂ -C ₅ H ₅ S} ₂]PF ₆ kompleksinin sentezi, (7f)..... | 83 |
| 5.8. 2-(N-difenilfosfino)tiyofenmetilamin [(PPh ₂ NH)-C ₅ H ₅ S], (8)..... | 85 |
| 5.8.1. 2-(N-difeniloksofosfino)tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (O)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (8a)..... | 85 |
| 5.8.2. 2-(N-difeniltiyofosfino)tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (S)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (8b)..... | 86 |
| 5.8.3. 2-(N-Difenilselenofosfino)tiyofenmetilamin [(PPh ₂ (Se)NH) ₂ -C ₅ H ₅ S], (8c)..... | 86 |
| 5.8.4. [PdCl ₂ {(Ph ₂ PNH)-C ₅ H ₅ S} ₂] kompleksinin sentezi, (8d)..... | 86 |
| 5.8.5. [PtCl ₂ {(Ph ₂ PNH)-C ₅ H ₅ S} ₂] kompleksinin sentezi, (8e). | 87 |
| 5.8.6. [Cu{(PPh ₂ NH)-C ₅ H ₅ S} ₄]PF ₆ kompleksinin sentezi, (8f)..... | 88 |
| 5.9. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin [(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (9)..... | 89 |
| 5.9.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-2-izopropilanilin [(P(O)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (9a)..... | 90 |
| 5.9.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-2-izopropilanilin [(P(S)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (9b)..... | 90 |
| 5.9.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-2-izopropilanilin [(P(Se)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2- CH(CH ₃) ₂], (9c)..... | 91 |
| 5.9.4. [PdCl ₂ {(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ }] kompleksinin sentezi, (9d)..... | 91 |
| 5.9.5. [PtCl ₂ {(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ }] kompleksinin sentezi, (9e). | 92 |
| 5.9.6. [Cu{(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ } ₂]PF ₆ kompleksinin sentezi, (9f). | 92 |
| 5.10. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin [(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (10)..... | 94 |
| 5.10.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-4-izopropilanilin [(P(O)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4- CH(CH ₃) ₂], (10a)..... | 95 |
| 5.10.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-4-izopropilanilin [(P(S)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (10b)..... | 95 |
| 5.10.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-4-izopropilanilin [(P(Se)Ph ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4- CH(CH ₃) ₂], (10c)..... | 96 |
| 5.10.4. [PdCl ₂ {(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂ }] kompleksinin sentezi, (10d)..... | 96 |
| 5.10.5. [PtCl ₂ {(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂ }] kompleksinin sentezi, (10e)..... | 97 |
| 5.10.6. [Cu{(PPh ₂) ₂ N-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂ } ₂]PF ₆ kompleksinin sentezi, (10f)..... | 97 |
| 5.11. N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6-{CH(CH ₃) ₂ } ₂], | |

| | |
|--|-----|
| (11)..... | 99 |
| 5.11.1. N-(difeniloksofosfino)-2,6-diizopropilanilin [P(O)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6- {CH(CH ₃) ₂ } ₂], (11a)..... | 99 |
| 5.11.2. N-(difeniltiyofosfino)-2,6-diizopropilanilin [P(S)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6- {CH(CH ₃) ₂ } ₂], (11b)..... | 100 |
| 5.11.3. N-(difenilselenofosfino)-2,6-diizopropilanilin [P(Se)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6- {CH(CH ₃) ₂ } ₂], (11c)..... | 100 |
| 5.11.4. [PdCl ₂ {(PPh ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6-(CH(CH ₃) ₂) ₂)} ₂] kompleksinin sentezi, (11d)..... | 101 |
| 5.11.5. [PtCl ₂ {(PPh ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6-(CH(CH ₃) ₂) ₂)} ₂] kompleksinin sentezi, (11e)..... | 102 |
| 5.11.6. [Cu{PPh ₂ NH-(C ₆ H ₃)-2,6-(CH(CH ₃) ₂) ₂ } ₄]PF ₆ , kompleksinin sentezi, (11f)..... | 102 |
| 5.12. (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (12)..... | 104 |
| 5.12.1. (N-difeniloksofosfino)-2-izopropilanilin [P(O)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (12a)..... | 105 |
| 5.12.2. (N-difeniltiyofosfino)-2-izopropilanilin [P(S)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (12b)..... | 105 |
| 5.12.3. (N-difenilselenofosfino)-2-izopropilanilin [P(Se)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂], (12c)..... | 106 |
| 5.12.4. [PdCl ₂ {PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ } ₂] kompleksinin sentezi, (12d)..... | 106 |
| 5.12.5. [PtCl ₂ {PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂ } ₂] kompleksinin sentezi, (12e). | 107 |
| 5.12.6. [Cu{(PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-2-CH(CH ₃) ₂) ₄]PF ₆ kompleksinin sentezi, (12f)..... | 107 |
| 5.13. (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin [PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (13)..... | 109 |
| 5.13.1. (N-difeniloksofosfino)-4-izopropilanilin [P(O)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (13a)..... | 110 |
| 5.13.2. (N-difeniltiyofosfino)-4-izopropilanilin [P(S)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (13b)..... | 110 |
| 5.13.3. (N-difenilselenofosfino)-4-izopropilanilin [P(Se)Ph ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂], (13c)..... | 111 |
| 5.13.4. [PdCl ₂ {Ph ₂ PNH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂ } ₂] kompleksinin sentezi, (13d)..... | 111 |
| 5.13.5. [PtCl ₂ {PPh ₂ NH-(C ₆ H ₄)-4-CH(CH ₃) ₂ } ₂] kompleksinin sentezi, (13e)..... | 112 |
| 5.14. Tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin [(PPh ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₃ N], (14)..... | 114 |
| 5.14.1. Tris(2-(N,N-bis(difeniloksofosfino)aminoetil)amin [(P(O)Ph ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₃ N], (14a)..... | 114 |
| 5.14.2. Tris(2-(N,N-bis(difeniltiyofosfino)aminoetil)amin [(P(S)Ph ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂] ₃ N], (14b)..... | 115 |

| | |
|---|------------|
| 5.14.3. Tris(2-(N,N-bis(difenilselenofosfino)aminoetil)amin [(P(Se)Ph₂)₂NCH₂CH₂)₃N], (14c)..... | 115 |
| 5.14.4. [Pd₃Cl₆((PPh₂)₂NCH₂CH₂)₃N}] kompleksinin sentezi, (14d)..... | 116 |
| 5.14.5. [Pt₃Cl₆((PPh₂)₂NCH₂CH₂)₃N}] kompleksinin sentezi, (14e)..... | 117 |
| BÖLÜM VI..... | 119 |
| BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 119 |
| BÖLÜM VII..... | 137 |
| SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 137 |
| X-IŞINLARI KRİSTAL YAPILARI..... | 140 |
| ³¹P-{H}-NMR SPEKTRUMLARI..... | 146 |
| KAYNAKLAR..... | 156 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 170 |

AMAÇ

Geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar modern kimyada büyük öneme sahiptir. Özellikle yüksek seçicilik (kemo-, rijio-, enantioseçicilik)¹⁹³ gerektiren organik dönüşümlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Bunun sonuçlarından birisi 2001 Nobel Kimya ödülünün Sharpless, Noyori ve Knowles tarafından asimetric homojen kataliz reaksiyonları konusundaki çalışmaları sonucunda kazanılması ile görülmüştür. Bu keşifleri özellikle kiral seçici ilaç ve materyallerin üretimi ile ilgili çalışmalara ivme kazandırmıştır.¹⁹⁴

Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları, kimyanın önemli reaksiyonları arasındadır ve oldukça basit moleküllerden yola çıkarak karmaşık bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan farklı yöntemler içinde, seçici ve çok çeşitli uygulamalarından dolayı Pd(0) katalizli reaksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır.¹⁹³ 20. yüzyılın ortalarından itibaren palladyumun katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmalar ivme kazanmıştır. Palladyumun özellikle karbon karbon bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik etkileri bu yoğun çalışmaların sonucunda bulunmuştur.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Palladyum katalizli bu tür reaksiyonlar arasında Suzuki²⁶¹⁻²⁶⁵ ve Heck²²⁴⁻²²⁷ kapling reaksiyonları en popüler olanlarıdır.

Bidandat fosfor ligandları, her iki fosfor atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile metale kolayca koordine olabilme ve değişik bağlanma türlerine sahip olmaları (monodandat, bidandat ve köprülü) nedeniyle günümüze kadar bu tür ligandlar ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Difosfin ligandlarını içeren metal komplekslerinin başlıca kullanım alanı homojen katalizdir. Wilkinson' un alkenlerin hidrojenasyon reaksiyonları için keşfettiği "Rh(PPh₃)₃Cl"¹²⁹ katalizörünü takiben, çok sayıda yeni fosfin kompleksi sentezlenerek karbonilasyon, hidroformülasyon, izomerizasyon ve diğer bir çok organik sentez reaksiyonlarında kullanılmaya başlanmıştır.¹³⁰⁻¹³¹

Fosfin klorürlerin, amin ve alkollerle reaksiyonundan genellikle RNHPR'₂, RN(PR'₂)₂ veya ROPR'₂ gibi hedef ligandlar yüksek verimle oluşmaktadır. Aminofosfin, bis(fosfino)amin ve fosfinit türü bileşiklerin sentezi, reaksiyon koşulları, klorofosfin ve organik giriş maddelerinin doğasına bağlıdır. NHP ve PNP iskeletine sahip aminofosfin ve O-P iskeletine sahip fosfinit türü ligandların detaylarıyla çalışılması son zamanlarda hız kazanmıştır.

Bu çalışmada; piridin ve aril halkasına bağlı amin ve hidroksil grubu içeren amin ve alkollerden, tiyofen türevlerinden, sterik izopropil grubunu içeren anilin türevlerinden, tris(2-aminoetil)amin gibi bileşiklerden yola çıkılarak yeni NHP, PNP ve fosfinit türü ligandlar ile bu ligandların P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) sentezlenmeye çalışılacaktır. Ayrıca, bu ligandların

Pd(II), Pt(II) ile Cu(I) komplekslerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sonraki aşamada ise elde edilen NHP ve PNP türü ligandların palladyum komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenecektir. Elde edilen tüm bileşikler IR, NMR, element analizi ve kısmen de x-ışınları ile karakterize edilecektir.

ÖZET

Fosfor atomunun doğrudan azot atomuna bağlandığı bileşiklerin kimyası uzun zamandan beri bilinmesine rağmen, bu alana olan ilgi artan kullanım alanlarından dolayı giderek artmaktadır. Fosfor kimyasında P-C ve P-O (doğal bir çok fosfor bileşiği direkt olarak bu bağı içerdiğinden) bağlarını içeren bileşikler geçmişte çok daha fazla kullanımda iken, P-N bağı içeren bileşikler ise günümüz itibariyle daha yaygınca kullanılmaya başlanmıştır. Fosfor-azot bileşikleri önemli yapısal farklılıklar sergilerler ve bağ oluşumları ile ilgili varolan detaylı teorik bilgi bu alanın güçlenmesine katkıda bulunmuştur.^{60,61}

P-C-P iskeletine sahip difosfinlerle kıyaslandığında, P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino)aminler çok yönlü özelliklere sahip olmakla birlikte, P ve N atomları üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesi P-N-P açısının ve fosfor atomu çevresindeki konformasyonu değiştirebilmesi özelliği yönünden oldukça önemlidir.^{275,276} Bu tür ligandlarda yapılacak çok küçük değişiklikler oluşacak kompleksin koordinasyon davranışlarında ve yapısal özelliklerinde çok büyük değişikliklere neden olmaktadır.²⁷⁷ Geçiş metali komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılan bis(fosfin) türü şelat ligandlar organik dönüşümlerdeki potansiyel kullanımlarından dolayı oldukça ilgi çekmiştir.¹⁶⁴ Bugüne kadar çok sayıda bis(fosfin) türü ligand sentezlenmiş ve bunların geçiş metali komplekslerinin katalitik etkileri çalışılmıştır.¹⁶⁵ Buna karşı bis(fosfin) türü ligandların bir benzeri olan bis(fosfinit) ligandları ise, oldukça yüksek aktivite göstermelerine rağmen nispeten daha az çalışılmıştır.¹⁶⁶

P-N-P, P-NH ve P-O iskeletlerini içeren bileşikler son otuz yıldan beri bilinmektedir. Bu çalışmada 3-3'-diamino-2,2'-bipiridin, 2-aminobenzilamin, 2-tiyofenmetilamin, 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin, 2,6-diizopropilanilin tris(2-aminoetil)amin ve 3-3'-dihidroksi-2,2'-bipiridin türü bileşikler ile monoklorodifenilfosfin (Ph_2PCI) ile reaksiyonundan elde edilen P-N-P, P-NH ve P-O iskeletine sahip mono- ve bidendat yapıda **11** yeni P^{III} tipi P-donör ligandı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların P(V) tipi kalkojenleri (O, S, Se) ile Pd(II), Pt(II) ve Cu(I) kompleksleri hazırlanmıştır. Ayrıca sentezlenmiş olan ligandların palladyum komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Elde edilen tüm ligand ve komplekslerin karakterizasyonu NMR, IR, element analizi ve tek kristali elde edilen bileşikler için x-ışınları spektroskopisiyle yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organofosfor bileşikleri, Fosfinit, Aminofosfin (AMP), Bis(fosfino)amin, Kalkojen, Suzuki kapling, Heck reaksiyonu, Kataliz.

SUMMARY

The chemistry of compounds containing phosphorus and nitrogen, with direct bonds between the two elements, has been known for many years, but continues to attract considerable attention, with applications in increasingly diverse fields. Although traditional phosphorus chemistry is dominated by compounds containing P-C and P-O linkages (almost all naturally-occurring phosphorus compounds contain P-O bonds), P-N compounds now dominate in main group chemistry. Phosphorus, nitrogen compounds exhibit immense structural diversity and detailed structural information combined with theoretical rationalisation of their bonding, has helped to consolidate the field.^{60,61}

Compared to diphosphines with the P-C-P linkage, bis(phosphines) with P-N-P skeletons have proved to be much more versatile ligands, and varying the substituents on both the P- and N-centres gives rise to changes in the P-N-P angle and the conformation around the P-centres.^{275,276} Small variations in these ligands can cause significant changes in their coordination behaviour and the structural features of the resulting complexes.²⁷⁷ Synthesis of new chelating bis(phosphines) to stabilize transition metals in low valent states is considered to be a most challenging task in view of their potential utility in a variety of metal-mediated organic transformations.¹⁶⁴ To date, a number of such systems with a variety of backbone frameworks have been synthesized and their transition metal chemistry has been explored.¹⁶⁵ Similar studies on analogous bis(phosphinites) are less extensive, although some of them have proved to be efficient catalyst.¹⁶⁶

Compounds containing P-N-P, P-NH and P-O backbone frameworks have been known for a few decades. In the present work, P(III) type eleven mono- and bidentate P-donor ligands which have P-NH, P-N-P and P-O framework, were synthesized by the reaction of 3-3'-diamino-2,2'-bipyridine, 2-aminobenzylamine, 2-thiophenmethylamine, 2-isopropylaniline, 4-isopropylaniline, 2,6-diisopropylaniline, tris(2-aminoethyl)amine and 3-3'-dihydroxy-2,2'-bipyridine with monochlorodiphenylphosphine (Ph_2PCl). Then P(V) type chalcogen derivatives (O, S, Se) and Pd(II), Pt(II) ve Cu(I) complexes of these ligands were also prepared. Additionally catalytic effects of the palladium complexes of the ligands were explored in Suzuki and Heck coupling reactions.

All of the ligands and their complexes were characterised by NMR, IR, and elemental analysis and some of the compounds of which single crystals obtained were characterised by x-ray diffraction analysis.

Keywords. Organophosphorus compounds, Phosphinite, Aminophosphine (AMP), Bis(phosphine)amine, Chalcogen, Suzuki Coupling, Heck Reaction, Catalyst.

KISALTMALAR

| | |
|---------------------|------------------------------------|
| AMP | Aminofosfin |
| AMPCP | Aminofosfinkarboksifosfinit |
| AMPP | Aminofosfin-fosfinit |
| BAMP | Bisaminofosfin |
| BINAP | Bis-naftilfosfin |
| BINOL | Bis-naftol |
| COD | 1,5-siklooktadien |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene |
| dk | Dakika |
| DMSO-d ₆ | Dötero-dimetilsülfoksit |
| CDCl ₃ | Dötero-kloroform |
| Et ₃ N | Trietilamin |
| Et ₂ O | Dietileter |
| IR | Infrared |
| J | Ayrışma sabiti |
| Me | Metil |
| MeCN | Asetonitril |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| Nbd | Norbornadien |
| Ph ₂ PCl | Monoklorodifenilfosfin |
| PhPCl ₂ | Diklorofenilfosfin |
| ppm | Part Per Million (milyonda bir) |
| Py | Piridin |
| Ar | Aril |
| R | Alkil |
| s | Saat |
| THF | Tetrahidrofuran |
| δ | Kimyasal Kayma |
| δ(P) | Fosforun Kimyasal Kayması |
| ν | Frekans (cm ⁻¹) |
| Δ | Isı |
| σ | Sigma |
| π | Pi |

| | |
|----------|------------------------------|
| β | Beta |
| α | Alfa |
| η | Eta |
| δ | Delta |
| tbp | Trigonal bipramit geçiş hali |
| HX | Hidrojen Halojenür |
| TON | Dönüşüm sayısı |
| TOF | Dönüşüm frekansı |

BÖLÜM I.

1. 1. ORGANOFOSFOR KİMYASINA GENEL BAKIŞ

Fosfor atomu içeren ligandların sentezi, inorganik ve organik kimyada büyük ilgi görmektedir. Bu tür liganlarla ilgili çalışmalar, özellikle çok sayıda katalitik reaksiyonu içeren endüstriyel işlemlerdeki kullanımlarını içeren organometalik kimyadaki uygulamaları nedeniyle son otuz yıl boyunca artma eğilimi göstermiştir¹. Bu çalışmalar son yıllarda zirveye ulaşmış ve 2001 yılında Nobel kimya ödülünü fosfin ligandlarının kiral katalizli hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarındaki uygulamalarından kullanımlarından dolayı William S. Knowles ve Ryoji Noyori' ye kazandırmıştır.

Organofosfor kimyası, inorganik fosforlu asitlerin organik türevleri veya fosfor-karbon bağı içeren çok sayıda kararlı fonksiyonel grupların varlığına dayanır. Çok geniş ve şimdilik oldukça aktif olan bu alana, akademik ve endüstriyel kimyacılar yoğun ilgi duymaktadırlar. Organofosfor bileşiklerinin çok sayıdaki ticari uygulamaları ve bu bileşiklerin fosforsuz organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanılmaları, organofosfor kimyası üzerine olan ilgiyi canlı tutmaktadır.²

Organik kimyanın çoğunda olduğu gibi organofosfor kimyasındaki çalışmalar da on dokuzuncu yüzyılda başlamıştır. İlk birkaç sentez P. E. Thenard ve özellikle A. W. von Hofmann tarafından yapılmıştır. Fakat öncül olan çalışma 1874-1916 yılları arasında Almanya Rostock Üniversitesi'nden Karl Arnold August Michaelis laboratuvarında yapılmıştır. Ayrıca, Rusya'da Aleksandr Ermingel'dovich Arbuzov okulunda yapılan çalışmalar fosfor kimyasının gelişmesinde kritik öneme sahiptir. Michaelis ve Arbuzov ismi organofosfor kimyasında isimleriyle anılan reaksiyonlarla sonsuza kadar yaşayacaktır. Fosfor kimyası ile ilgili aktiviteler uluslararası düzeyde olmasına rağmen, Almanya ve Rusya halen bu alanda oldukça güçlüdür. II. Dünya savaşı sonrası dönemde bazı fosforik ve fosfonik asit esterlerinin güçlü insektisidal etkilerinin bulunması bu alana olan ilgiyi daha da artırmıştır. 1970' lere kadar yaklaşık 100.000 organofosfor bileşiği bulunmuş ancak, bu bileşiklerin çoğu sözü edilen II. Dünya savaşı sonrası dönemde bulunmuştur. Daha sonraki dönemde organofosfor bileşiklerinin aktiviteleri üzerine olan çalışmalar hız kesmemiş ve bunun sonucunda çok sayıda yeni kullanım alanı keşfedilmiştir. Bu kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir;²

- Bitki büyüme düzenleyicileri ve herbisit, insektisit içeren zirai kimyasallar,
- Kemik hastalıkları tedavisi için kullanılan reaktifler ve antikanser, antibakteriyel ve antiviral reaktifler içeren tıbbi bileşikler,

- Birçok endüstriyel işlemden (oksohidroformilasyon, olefin hidrojenasyonu, Reppe olefin polimerizasyonu, asimetrik sentez, vb) kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında ve de optikçe aktif fosfin ligandlarını içeren metal katalizörleri biçiminde asimetrik sentezde,
- Kumaş ve plastiklerde yanmayı geciktirici,
- Plastik endüstrisinde plastikleştirme ve kararlılaştırma reaktifi,
- Maden cevherlerinden metal tuzlarının özellikle uranyumun seçici ekstraktanı,
- Petrol ürünlerinde katkı maddesi,
- Korozyon önleyici.²

1. 1. 1. ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ADLANDIRILMALARI (IUPAC)

Fosfinler ve kalkojenitleri fosfora bağlı grupların alfabetik sırayla ifade edilmesiyle başka bir yorum gerektirmeden kolaylıkla adlandırılır. R_2P- için *dialkilfosfino*, $R_2P(O)-$ için *dialkilfosfinil*, $R_2P(S)-$ için *dialkiltiyofosfinil* öneki vb kullanılabilir.

Fosforyum tuzları da süstitüentlerin alfabetik sırayla söylenmesiyle basit bir şekilde adlandırılır. Trialkilfosfonio öneki kullanılabilir. Fosforyum tuzları, heteroatomları ile aynı şekilde adlandırılırlar.

Fosfor kimyasındaki ana asitlerin adlandırılması, bağlı olan karbon sayısına (bir C-P bağı *-on*, iki C-P bağı *-in* takısı ile belirtilir) ve oksidasyon basamağına (yüksek oksidasyon basamağında *-ik*, düşük oksidasyon basamağında *-öz* takısı) bağlı olarak ifade edilir.

| | |
|----------------|-----------------------|
| $MeP(O)(OH)_2$ | metil fosfonik asit |
| $Me_2P(O)(OH)$ | dimetil fosfinik asit |
| $MeP(OH)_2$ | metil fosfonöz asit |
| $Me_2P(OH)$ | dimetilfosfinöz asit |

Basit türevlerinde de asit isimleri korunmaktadır.

| | |
|-----------------|--|
| $MeP(O)Cl_2$ | metil fosfonik diklorür |
| $MeP(O)(OR)_2$ | dialkil metilfosfonat |
| $MeP(O)(NHR)_2$ | metilfosfonik di(alkil)amit |
| $MePCl_2$ | metilfosfonöz diklorür (diklorometilfosfin şeklinde de adlandırılabilir) |
| $MeP(OR)_2$ | dialkil metilfosfonit |
| $Me_2P(OR)$ | alkil dimetilfosfinit |
| $MeP(NHR)_2$ | metilfosfonöz bis(alkilamit) (metilbis(alkilamino) fosfin şeklinde de adlandırılabilir). |

Asitlerin birçok türevi sübstitüentlerin bir karışımı ile bilinmektedir. Bu nedenden ötürü gerekli olan yerlere alfabetik sırayla son ekler getirilir. Yaygın olarak bilinen son eklere amit veya amido-, hidrazid(o), flor(o), klor(o), brom(o), siyano, tiyo, seleno vb örnek verilebilir. Bunlar oksidasyon basamağı takısının tam öncesinde ismin içinde yer alır.² Aşağıdaki örnekler bunu açıklayabilir;

| | |
|------------------------------|---------------------------------------|
| MeP(O)Cl(OR) | alkil metilfosfonoklorat |
| MeP(O)(OR)(NR ₂) | O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonamidat |
| MeP(OR)(NHR) | O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonamidit |

(alkoksi(alkil)(dialkilamino)fosfin olarak da adlandırılabilir.

| | |
|------------|------------------------------|
| MePCl(SEt) | etil metilfosfonoklorotiyoit |
|------------|------------------------------|

Fosforik asit ve fosforöz asit türevleri benzer kurallar ile adlandırılırlar, her ikisi için *fosforo* öneki sırasıyla *-at* ve *-it* takılarıyla kullanılır.

P(O)(OMe)₂Cl dimetil fosforoklorat (dimetil klorofosfat olarak da adlandırılabilir.

| | |
|--------------------------|-----------------------|
| P(O)(OMe)Cl ₂ | metil fosforodiklorat |
|--------------------------|-----------------------|

P(OMe)Cl₂ metil fosforodikloridit (metoksidiklorofosfin olarak da adlandırılabilir)

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| P(O)(OMe)(RHN) ₂ | O-metil(N,N'-dialkil)fosforodiamidat |
|-----------------------------|--------------------------------------|

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| P(O)Cl(OMe)(RHN) | O-metil(alkilamino)fosforamidoklorat |
|------------------|--------------------------------------|

| | |
|---------------|----------------------------------|
| P(S)BrCl(OMe) | O-metil tiyofosforobromokloridat |
|---------------|----------------------------------|

Beş koordinasyonlu PH₅ ve türevleri olan yapılar fosforan diye adlandırılırlar ve sübstitüentleri alfabetik sırayla verilir.²

Organofosfor bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler aşağıda şematize edilmiştir.²

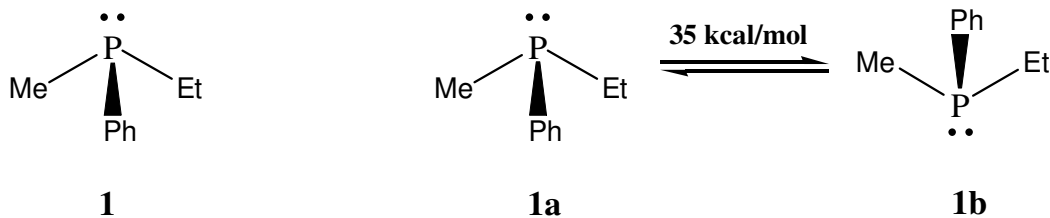
| | | | |
|---|--|--|---|
| P(OH)₂R <i>Fosfonöz asit</i> | OP(OH)₂R <i>Fosfonik asit</i> | P(OH)₃ <i>Fosforöz asit</i> | OP(OH)₃ <i>Fosforik asit</i> |
| P(OH)(OR')R <i>Monoalkil fosfonit</i> | OP(OH)(OR')R <i>Monoalkil fosfonat</i> | P(OH)₂OR' <i>Monoalkil fosfit</i> | OP(OH)₂OR' <i>Monoalkil fosfat</i> |
| P(OR')₂R <i>Dialkil fosfonit</i> | OP(OR')₂R <i>Dialkil fosfonat</i> | P(OH)(OR')₂ <i>Dialkil fosfit</i> | OP(OH)(OR')₂ <i>Dialkil fosfat</i> |
| | | P(OR') <i>Trialkil fosfit</i> | OP(OR')₃ <i>Trialkil fosfat</i> |
| PR₃ <i>Fosfin</i> | OPR₃ <i>Fosfin oksit</i> | P(OH)R₂ <i>Fosfinöz asit</i> | OP(OH)R₂ <i>Fosfinik asit</i> |
| | | P(OR')R₂ <i>Alkil fosfinit</i> | OP(OR')R₂ <i>Alkil fosfinat</i> |

1. 1. 2. FOSFİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

İlk basit fosfin türevleri çoğunlukla bu işin öncüleri olan A. W. von Hofmann ve K. A. A. Michaleis tarafından 1870'li yıllarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu bileşikler kullanmak zordur, çünkü bunlar atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirlidirler (özellikle küçük alkil grupları içeren türevleri). İlk çalışmacıların bu kadar çok bilgiyi ustalıklı ve kahramanca toplaması önemlidir ve günümüzde kullanılan sentez yöntemlerinin temelini oluşturmaktadır. Fosfin kimyası 1970'den sonra Maier tarafından Kosolapoff-Maier serilerinde tamamen özetlenmiştir. Binlerce bileşik ve özellikleri sentezlerde kullandıkları çok sayıda metotla birlikte bu serilerde listelenmiştir.² Majer'in sentez yöntemlerini belirlemesinden sonra çok sayıda yeni fosfin ligandları sentezlenmiştir. Bununla birlikte çeşitli metal komplekslerinin güçlü katalitik aktivitelerinin keşfine paralel olarak, tersiyer fosfinlerin de katalitik etkilerinin farkına varılmıştır. Bunun sonucunda günümüze kadar fosfin ligandlarının katalitik etkilerinin incelendiği çok sayıda ticari uygulaması keşfedilmiştir.

Fosfin kimyası geniş pratik öneme sahip olmasına rağmen, daha çok ortaklanmamış elektron çifti ve fosfor ile oluşabilecek yeni bağlarla ilgilidir. Fosfinler aminlerle karşılaştırıldığında oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Fosforun elektronegatifliği azota göre daha düşüktür (P: 2.2, N: 3.0) ve dolayısıyla fosfor karbon bağı (1.84 Å), fosfor azot bağına (1.70 Å) göre daha uzun olmaktadır. Bu durum ise atomların çevresinin sterik açıdan farklı olmasına yol açar. Fosfor atomu azot atomu ile karşılaştırıldığında, en derin farklılık oksijen atomu ile çift bağ oluşturabilme yeteneğidir ki, fosfor bileşiklerinin amin bileşiklerine göre kolay yükseltgenmesi ve oluşacak fosfinoksit bileşiğinin daha kararlı olması anlamına gelir.

Fosfinler kararlılık ve bazik özellik bakımından aminlere benzemekle birlikte primer sekonder ve tersiyer formları mevcuttur. Fosfinler aynı zamanda aminler gibi iyi nükleofildirler. Fosfin ve aminlerin her ikisi de piramidal yapıya sahip olmasına rağmen, aralarında temel bir farklılık vardır Üç farklı süstitüent içerdiği durumlarda ve siklik sistemlerde fosfordaki süstitüent altı üyeli halkada aksial ve ekvatoryal gibi pozisyonları içeren yapılarda uygun konumda sabit tutulduğunda fosfinler optikçe aktiflik gösterebilirler. Bilindiği gibi tersiyer fosfinlerdeki C-P-C bağı açıları bağlı olan grupların büyümesi ile artmaktadır. En küçük değer 98,6° ile trimetilfosfine aittir, en büyük açılı bileşik ise 109,7° ile trimesitilfosfin ve 109,9° tri-tert-butilfosfine aittir.² H-P-C açısı primer ve sekonder fosfinlerde 95° ile 97° arasındadır. Piramidal dönüşüm oda sıcaklığında aminlerde çok hızlı olmakla birlikte, fosfinlerde (35 kcal/mol) oldukça yavaştır. Bu durum stereokimya açısından oldukça önemlidir. Üç farklı süstitüent bağlı fosfin optikçe aktiftir.



Fosfinler ve aminler arasındaki bir diğer önemli farklılık da ortaklanmamış elektron çiftinin doymamış gruplarla olan etkileşimidir. Aminler çift bağlara, üçlü bağlara, aromatik halkalara, karbonil gruplarına konjuge olduğu zaman delokalizasyon özelliği oldukça önemli olmasına rağmen fosfinlerde bu elektron çiftinin delokalize olması o kadar da kolay değildir. Bu özellik çok sayıda farklı yapıda fosfin bileşiklerinde incelenmiş ve büyük fosfor atomundaki ortaklanmamış elektron çiftinin, bitişik konumda yer alan daha küçük karbon atomundaki "p" orbitali ile overlap yapmasının çok zor olduğu görülmüştür. Daha etkili bir overlap için piramidal yapıda olan fosfin bileşiğinin düzlemsel yapıya dönüşerek "p" karakterini artırması gerekmektedir.²

Fosfinler genellikle kendilerine karşılık gelen aminlere nazaran oldukça zayıf bazdırlar. Basit tersiyer fosfinler için pK_b : 4,5-6,0 arasında değerler alırlar. Trietilfosfin pK_b : 5,4 değerine sahip iken, trietilamin için bu değer pK_b : 3,2' dir. Sübstitüe aril grupları fosfinlerin bazlığını azaltır, ancak bu etki aminlerde olduğundan daha zayıftır. Buna sebep olarak aminlerdeki etkin rezonans etkileşimi gösterilebilir. Örneğin, PhMe_2P 'nin pK_b değeri 7,7 iken PhMe_2N 'nin pK_b değeri 8,9'dur. Ph_3P 'nin pK_b değeri 11,2 iken Ph_3N 'nin değeri 19'dur. Bu durum aminlerdeki azot atomu üzerindeki elektron çiftinin rezonansa girebilme özelliği ile ilgilidir. Fosfinlerde hidrojen alkil grubu ile yer değiştirdiğinde bazlık özelliği önemli derecede azalır. Sekonder alkil fosfinler pK_b : 9,5-10,5 değerine sahiptirler. Primer fosfinlerde de pK_b : 13,5-14,0 arasında değişmektedir.² P-H bağı ne fosfinlerde proton alıcısı olarak ne de protonlanmış formda bir proton vericisi olarak hidrojen bağı oluşturmaya karşı yatkın değildir.

Fosfinler, daha polar C-N bağına ve fosfinlerdeki H-bağının oluşma zorluğuna rağmen kaynama noktaları bakımından aminlere benzer özellik gösterirler. Örneğin MePH_2 ' nin kaynama noktası -14°C iken, MeNH_2 ' nin kaynama noktası ise -7°C dir. Ayrıca fosfinlerin hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğinin düşük olmasından dolayı suda çok az çözünürler.

Fosfinler Lewis bazı olarak sınıflandırılırlar ve çeşitli Lewis asitleri ile (BF_3 , bor türevleri ve AlCl_3 gibi) katılma ürünleri verirler. Fakat bilinen en önemli bileşikleriyonik ve sıfır

yükseltgenme basamağındaki metallere (Lewis asiti) oluşturduğu birleşiklerdir. Büyük yapısal farklılıklarda binlerce fosfin kompleksi bilinmekte ve bunların birçoğu katalizde büyük bir öneme sahiptirler. Primer ve sekonder fosfinler zayıf asit olmalarına rağmen aminlerden daha kuvvetli asittirler. Bu durum özellikle sodyum ve potasyum gibi metalik türevlerinin oluşmasını mümkün kılar.²

Tersiyer fosfinler bir çok reaksiyonda güçlü nükleofil olarak davranırlar. Nükleofillik trialkilfosfinlerde en fazla olmakla birlikte, elektron salıcı alkil grupların sayısı azaldıkça sekonder ve primer fosfin sırasında nükleofillik de azalır. Fenil grupları da nükleofillliği azaltır. Buna rağmen trifenilfosfin, trifenilamin gibi güçlü nükleofil özellik gösterir. Henderson ve Buckler fosfinlerin alkil halojenürlerle olan reaksiyonlarını kapsamlı biçimde çalışmışlardır.²

1. 1. 3. HALOFOSFİNLER

RPX_2 ve R_2PX gibi halofosfinler organofosfor ailesinin önemli üyelerindedir. Diğer üç koordinasyonlu halojenürler gibi özellikle nükleofillere karşı çok reaktiftirler ve sentezlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Gerçekte çok rastlanan birçok fosfor grubunu halofosfinlerden yola çıkarak sentezlemek mümkündür.²

Halofosfinler nükleofillere karşı dört koordinasyonlu fosforil halojenürlere göre daha reaktiftirler ve belirtmek gerekir ki bu sentezlerde önemli bir avantajdır. Çünkü yer değiştirme reaksiyonundan sonra oluşan üç koordinasyonlu ürün kolaylıkla oksitlenerek fosforil forma dönüştürülebilir. Bromofosfinlerin önemli uygulamaları olmasına rağmen klor türevleri diğer halojenlerden daha çok bilinir ve kullanılır. Klorofosfinlerin iki çeşidi vardır; alkildiklorofosfinler veya arildiklorofosfinler ($RPCL_2$, fosfonöz diklorür olarak bilinir çünkü alkil fosfonöz asitlerin asit klorürleri olarak düşünülürler) ve dialkilklorofosfinler veya diarilklorofosfinler olmak üzere. Fosfonözdiklorürler yüksek molekül ağırlığına sahip olmadıkça destillenebilir sıvılardır. Metil fosfonözdiklorür 81 °C'de ve fenil fosfonözdiklorür 222 °C'de kaynar. Me_2PCL ve Ph_2PCL gibi fosfinözklörürler sırasıyla 72-75 °C ve 320 °C kaynama noktasına sahiptirler. Tüm üç koordinasyonlu halojenler gibi halofosfinler de suya karşı çok duyarlıdırlar ve kolaylıkla oksitlenirler, bunların atmosfere karşı korunmaları gerekir. Bu nedenden ve kötü kokusundan dolayı, bunlar kullanılması güç maddelerdir.²

Fosfor triklorürdeki (PCL_3) klorların tümünün veya bir kısmının alkol veya amino grupları ile yer değiştirmesinden kaynaklanan çok sayıda yapısal olasılıklar vardır. Sübstitüentlerin çeşitli kombinasyonlarında fosfor triklorürün 3-koordinasyonlu yer değiştirme ürünleri etrafında çok zengin bir kimya gelişmektedir. Bu geniş alanı her detayıyla açıklamaya imkan yoktur.²

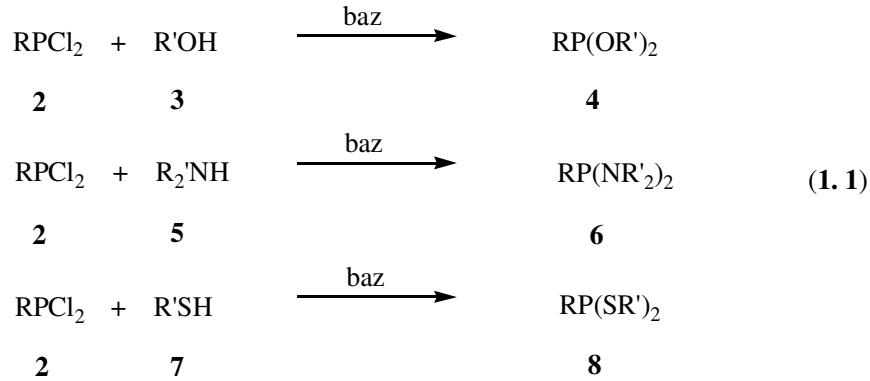
1. 1. 4. HALOFOSFİNLERİN ÖNEMLİ REAKSİYONLARI

Halofosfinler için dört değişik reaksiyon türü saptanmıştır.²

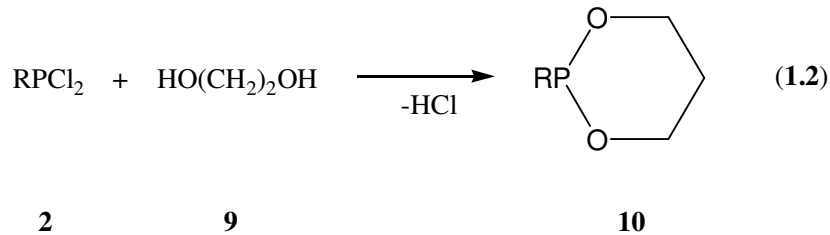
1. Birçok nükleofilik reaktife karşı çok güçlü elektrofil olarak davranabilirler.
2. Ortaklanmamış elektron çiftlerini 4-koordinasyonlu bileşikler oluşturmak üzere verebilirler.
3. Dienler ve diğer α , β doymamış sistemler ile halkalaşma reaksiyonlarında bir elektron çifti alabilir veya verebilirler.
4. Baz kullanarak P-Cl bağından bir HCl eliminasyonu ve P=C bağı (genellikle kararsız) üzerinden bir α -CH bağı oluşabilir.

1. 1. 4. 1. NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARI

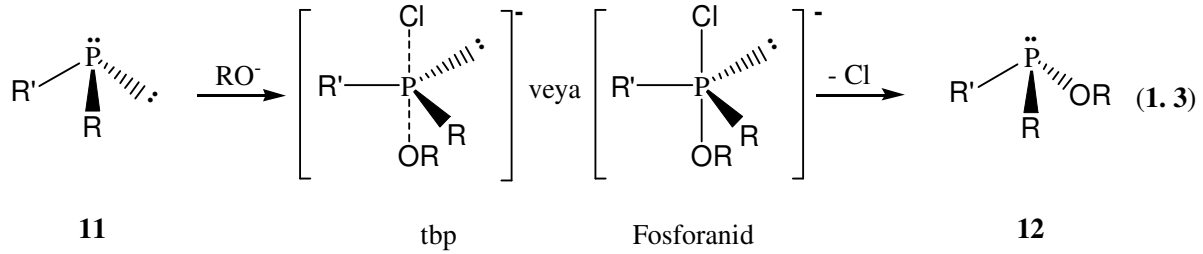
Üç koordinasyonlu fosfor bileşiklerinde, özellikle fosfinlerde nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının meydana gelebileceği nükleofilik bir merkez mevcuttur. Halofosfinler üzerinde sayısız nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir ve üç koordinasyonlu fosfor bileşiklerinin sentezi için temel bir yöntemdir (1.1).



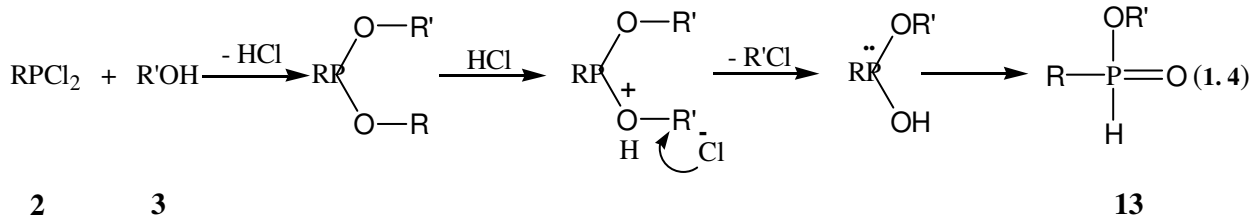
Fosfonöz diklorürler heterosiklik bileşiklerin sentezinde önemli rol oynarlar. Ortamda diol, diamin veya aminoalkol olursa aşağıdaki gibi bir reaksiyon gerçekleşebilir (1.2).



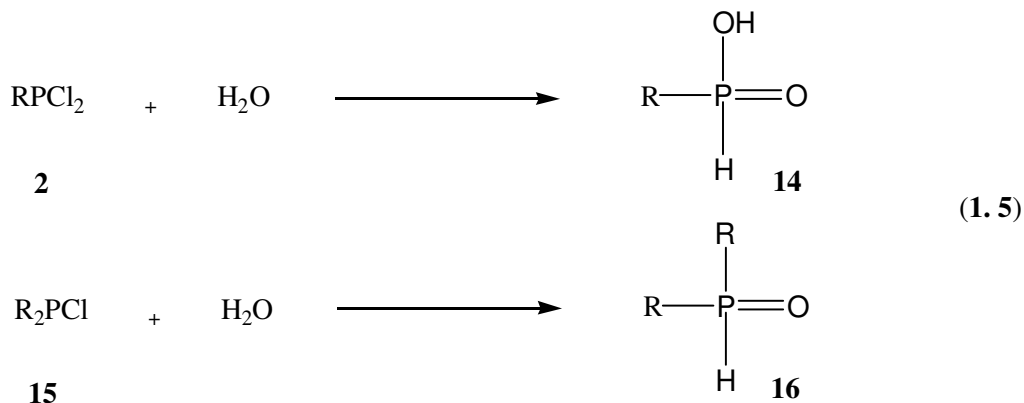
Dialkil fosfinözklorürler ve aril türevlerinin her iki halofosfinleri için benzer süstitüsyon reaksiyonları bilinmektedir. Bu süstitüsyon mekanizması iki türlü düşünülebilir. Olası durumlardan birinde nükleofil ortaklanmamış elektron çifti ürüne giden dört farklı grubu içeren trigonal bipramit geçiş halini (tbp) içerir. Bu reaksiyon S_N2 mekanizmasına göre meydana gelir ve fosfor bileşiğinde konfigrasyon devrilmesine yol açar. Geçiş halinde alternatif bir görüş ise fosfaranid denilen bir başka ara ürün oluştuğu şeklindedir (1.3).



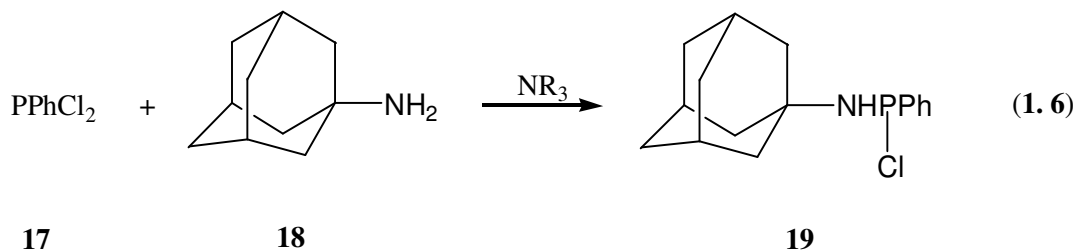
Halofosfinler büyük bir sterik etkiye sahip olmadıkça, süstitüsyon reaksiyonları oldukça hızlı ve ekzotermik olarak gerçekleşir. Bu nedenle bu reaksiyonlar kontrol altında yapılmalıdır. Trietilamin ve piridin gibi bazlar reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl' i tutmak için kullanılır. Özellikle alkol reaktif olarak kullanılmışsa HCl' in tutulması çok daha fazla önem kazanır. Çünkü, HCl başlangıçta bulunan estere etki eder ve P-O-C bağını kırar (1.4).



Su nükleofil olarak kullanıldığında ürün alkil fosfonöz asit veya dialkil fosfinöz asit olur. Dört koordinasyonlu hale dönüşürler. Hidroliz sonucu alkil H-fosfinatlara ve sekonder fosfin oksitlere dönüşürler (1.5).



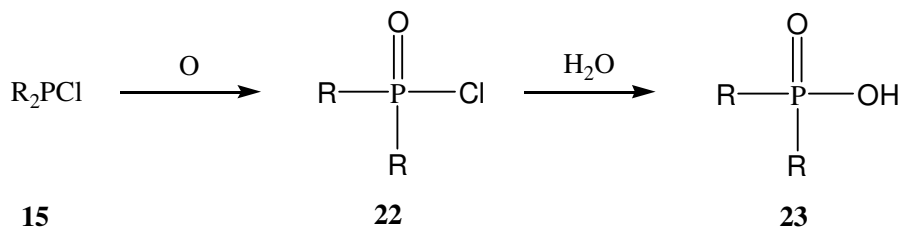
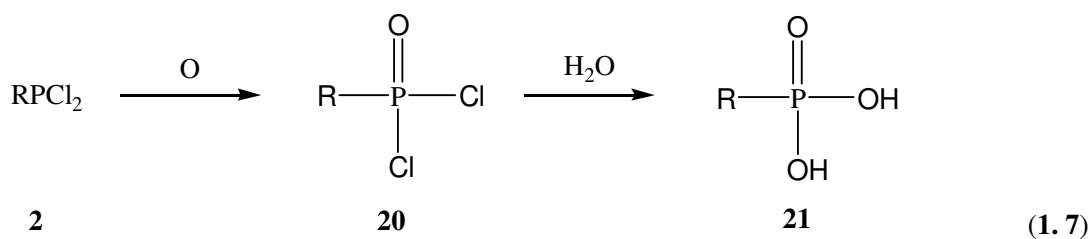
Fosfonöz diklorürde yalnız bir klor atomun yerinin değiştirilmesi reaksiyonunu kontrol etmek oldukça güçtür. Yapılan birçok sentez disüstitüe ürün vermeyi amaçlar. Eğer sterik engel varsa mono süstitüe ürün oluşabilir. Çünkü ikinci yer değiştirme reaksiyonunda sterik engelden dolayı yer değiştirme zor oluşur (1.6).



Birçok organometalik bileşik özellikle Grignard ve lityum reaktifleri halofosfinlerle nükleofilik reaksiyon verebilirler.² Bu yöntem tersiyer fosfinlerin ve özellikle farklı süstitüentlere sahip bileşiklerin sentezinde kullanılan başlıca yoldur.

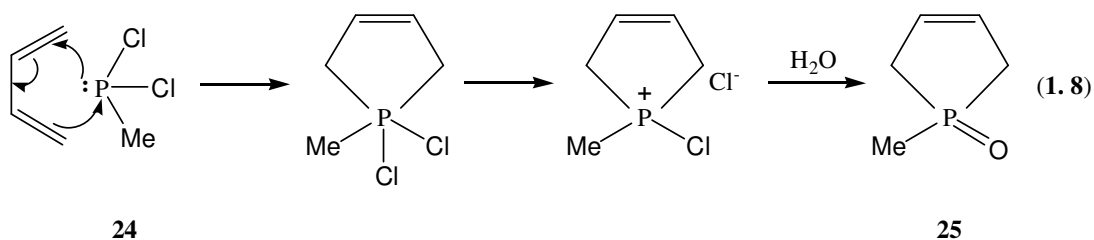
1. 1. 4. 2. DÖRT KOORDİNASYONLU TÜREVLERİN ELDE EDİLMESİ

Oksidasyon dört koordinasyonlu türevlerin oluşumunu içeren reaksiyonların en önemlisi olarak kabul edilir. Halofosfinleri fosforil türevlerine dönüştürmek için sınırlı sayıda oksitleme reaktifleri kullanılmaktadır. Reaktifler susuz olmalı ve oksijen içermelidir. Bunlara N₂O₄ (NO₂), kükürt trioksit vb bileşikler örnek verilebilir. Fosfonöz diklorürlerden elde edilen oksoklorürler büyük oranda fosfonik asitler, onların ester ve amit türevlerini oluşturur. Aynı şekilde fosfinöz klorürler de fosfinik asit ve türevlerini oluştururlar² (1.7). Tiyofosforil ve selenofosforil türevleri ise sırasıyla kükürt veya selenyumun halofosfine katılmasıyla oluşur. Bu işlem bazen ortama alüminyum triklorür ilavesiyle daha da hızlandırılır.

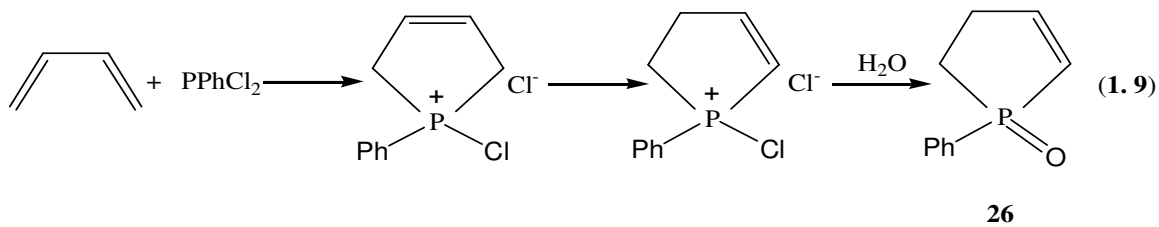


1. 1. 4. 3. HALKALAŞMA REAKSİYONLARI

Fosfonöz dihalojenürler dienlerle hem elektron çifti alabilecekleri hem de verebilecekleri elektrosiklik reaksiyonlara katılırlar ki, sonuç olarak fosforun beş koordinasyona sahip olabileceği beş üyeli bir halka oluşur (1.8).

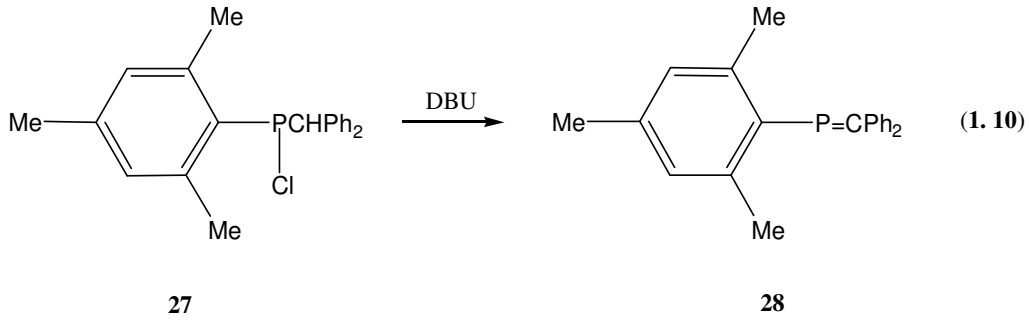


Siklokatalıma halofosfonyum iyonunun diğer tipik reaksiyonları içerisinde meydana gelmesine rağmen, pratikte siklo katılma genellikle fosfin okside hidrolizlenme biçiminde gerçekleşir. Bu yöntemin bir başka karakteristik özelliği de, çift bağın yeri ilk katılmada iki sübstitüentle kararlı hale gelmemişse bazı fosfonöz diklorürler katılma verirken çift bağın yeri değişebilir (1.9). Fosfonöz dibromür kullanıldığında ise katılma reaksiyonunda çift bağın yeri değişmez.²

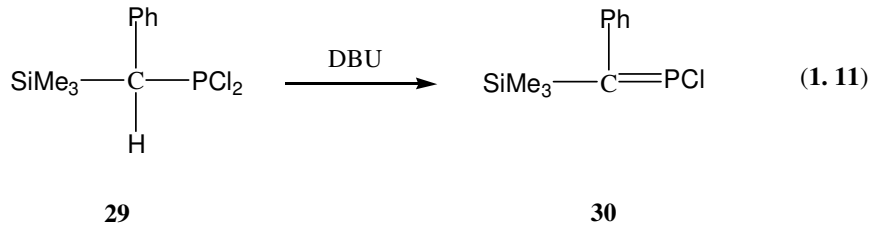


1. 1. 4. 4. HX AYRILMA REAKSİYONLARI

Prensip olarak bir mol HX' in, halofosfin üzerinden bir baz yardımıyla ayrılabilceği bilinmesine rağmen, bu işlem uzun bir süre yapılamamıştır. 1978 yılında karbon-fosfor çift bağının fosfonöz halojenürlerle bir bazın reaksiyonu sonucu oluşabileceği gösterilmiştir. Bu gerçekte C=P bağının ilk başarılı sentezi olmuştur³ (1.10).



Daha sonraki yıllarda bazı fosfonöz diklorürlerin de ayrılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir⁴ (1.11).



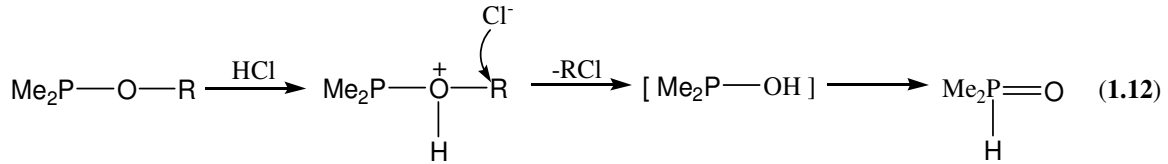
1. 1. 5. FOSFİNLERİN ALKOKSİ VE AMİNO TÜREVLERİ

Halofosfinler veya fosfor trihalojenürlerdeki halojenlerin, alkol veya aminlerle yer değiştirme reaksiyonu sonucu fosforun üç koordinasyonlu türevlerini oluşturmaktadır. Bugüne kadar bu tür binlerce uygulama yapılmıştır. Fosfor-halojen bağı bu bileşiklerin sentezinde birincil derecede önemlidir. Uygun olan üç önemli başlangıç materyali vardır. Bunlar R₂PX, RPX₂ ve PX₃' dür. Bunlardan kolay elde edilen basit alkoksî ve amino türevi bileşikler, karmaşık moleküllerin yapıların anlaşılmasında model olarak kullanılmaktadırlar.²

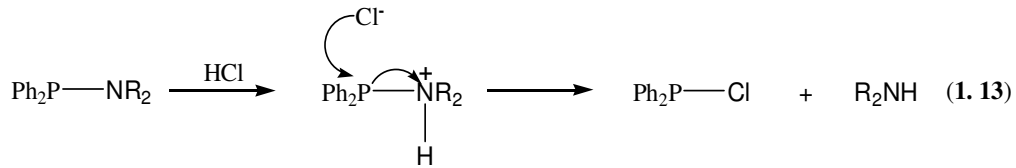
1. 1. 5. 1. FOSFİNÖZ KLORÜRLER VE FOSFONÖZ DİKLORÜRLERİN TÜREVLERİ

Bir alkoksî türevinin sentezi, halofosfinin bir alkol ile reaksiyonundan ve açığa çıkan HCl' i tutması için ortama bir eşdeğer baz (genellikle trietil amin) ilavesiyle gerçekleştirilir. Asitin

uzaklaştırılması son derece önemlidir. Çünkü HCl, R-O-R formunda C-O bağı kırarak alkil halojenür ayrılmasına neden olur. Sonraki basamakda da "-OH" grubunu taşıyan yapının tautomerleşme ile fosforil formunun oluşumuna yol açar (1.12). Reaktif olarak fenol kullanılmışsa HCl ile parçalanma ürünü oluşmaz. Çünkü aril-O bağı kopması daha zordur (Aril-O bağı kopması için derişik HBr veya HI ile geri soğutucu altında ısıtılması gerekir).²



Fosfinöz klorürün primer veya sekonder aminlerle reaksiyonu, klorürü amino türevine dönüştürür ve bu ürünler aminofosfinler olarak bilinirler. Hidrojen halojenür eter ve amidlerin her ikisine de birden kolayca katılır. Oluşan protonlanmış türler kararsızdır ve kolayca bozunmaya uğrarlar. P-protonlanmış aminofosfinlerde, halojenürler C-N bağı kıramazlar. Ancak pozitif yüklü fosfor atomuna saldırarak P-N bağı kırarlar. Oluşan ürün ise karşılık gelen fosfinöz klorürdür (1.13).



İki tane değişebilir klor atomuna sahip fosfonöz diklorürlerin çok sayıda yapısal türevleri vardır. Bu tür yapılarda azota bağlı yalnızca bir alkil veya bir hidrojen grubu olabilir. Bu yapılar genellikle kararsızdırlar, fakat sterik olarak kalabalık süstitüentler bozunma reaksiyonlarına (P=N bağı oluşumunu içeren ürünler gibi) engel olurlar .

BÖLÜM II.

2. 1. FOSFİN TÜRÜ LİGAND İLE KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Tersiyer ve sekonder fosfinlerin koordinasyon kimyası ayrıntılı olarak çalışılmasına rağmen primer fosfinlerin koordinasyon kimyası ayrıntılı olarak çalışılmamıştır. Çünkü, primer fosfinler gerek sterik gerekse de elektronik açıdan tersiyer fosfinlerden farklılık gösterir.⁵ PR_3 molekülündeki R grubunun H grubu ile yerdeğiştirmesi, her iki grubun indüktif etkileri arasındaki farkdan dolayı, hem "cone" açısını hem de fosforun bazlığını azaltır. Drago çeşitli fosfinlerin donör özellikleri üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda yalnız H süstitüentinin indüktif etkisinin bazlık üzerine olan etkisi dikkate alındığında ve tek faktör kabul edildiğinde, PH_3 ve PH_2R fosfinlerinin beklenenden daha zayıf verici (zayıf lewis bazı) olduklarını görmüştür. Beklenenin ötesinde azalan bazlık kuvvetine sebep olarak, primer fosfinlerdeki bağ açısının (90^0), tersiyer fosfinlerin bağ açısına (108^0) göre daha düşük olması ve fosforun ortaklanmamış elektron çiftinin "s" karakterinin artması gösterilebilir. Böylece bazlıktaki azalma, hibritleşme ile ortaklanmamış elektron çiftinin "s" karakterinin artmasına paralel olur.^{6,7}

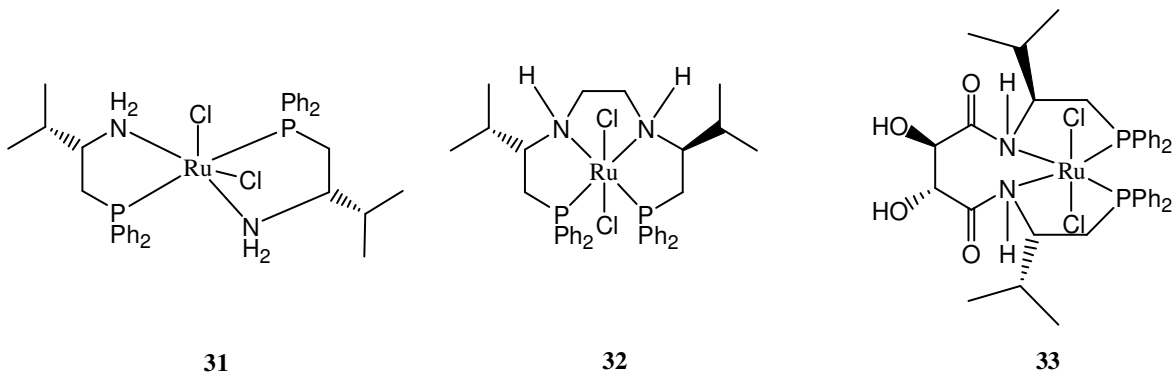
Primer ve sekonder fosfinler organofosfor bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturur.⁸⁻¹⁰ Bunlar doymamış türlere nükleofilik katılma reaksiyonları, asit holojenürlerle süstitüsyon reaksiyonları, alkali metallerle reaksiyonları gibi bir çok katılma reaksiyonu verirler.^{11,12} Özellikle primer fosfinler, P-H bağının aldehitlerle formülasyonu sonucu hidroksialkilfosfinlerin $[R_x(CH_2OH)_yP]$ geliştirilmesinde başlangıç maddesi olarak rol oynarlar.¹³⁻¹⁴ P-H bağının P-C bağına dönüştürülebilme kolaylığı sentetik açıdan çok önemli olmakla birlikte, hidroksimetillenmiş fosfor bileşikleri özellikle kimyasal, katalitik, biyolojik ve biyomedikal uygulamalarda yaygınca kullanılmaktadır.¹⁵⁻¹⁶ Ayrıca, hidroksialkil fosfinler tutuşmayı önleyici, çevreyi koruyucu gibi özellikler gösterir. Hidroksimetil fosfinler ve fosfonyum tuzları geçiş metali kompleksleri biçiminde susuz organik iki fazlı ortamlarda kullanılmak üzere, suda çözünen katalizörlerin yapımında kullanılırlar.¹⁷

Fonksiyonel fosfin ligandlarının sentezi, homojen katalizdeki önemli uygulamaları (özellikle yüksek derecede seçici katalitik reaksiyonların keşfinden sonra) dikkate alındığında moleküler kimyada önemi giderek artan bir çalışma konusudur. Örneğin, geçiş metali komplekslerinin fosfin ligandları ile oluşturduğu kompleksler özellikle enantiyosaf maddelerin sentezinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir.¹⁸

Ligandların geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerin yapısı ve aktivitesi üzerine olan etkisi, homojen katalizde, koordinasyon ve organometalik kimyada önemli bir araştırma konusudur. Özellikle Wilkinson katalizörünün $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (alkenlerin alkanlara hidrojenasyonunu sağlayan katalizör) keşfi fosfin ligandlarının katalitik reaksiyonlarda kullanımına öncülük etmiştir.¹⁹ Aromatik halkada meydana gelebilecek bir süstitüsyon geçiş metali kompleksinin elektronik yapısını ve aktivitesini değiştirerek dönüşüm miktarını önemli ölçüde arttırabileceği görülmüştür. Bunu takiben çok sayıda fosfin ligandı sentezlenmiş ve bir çok katalitik işlemde başarıyla kullanılmıştır.²⁰

Geçiş metali kompleksleri kullanılarak ketonların alkollere dönüşümünü sağlayan katalitik asimetric transfer hidrojenasyon reaksiyonları son yıllarda ilgi çeken bir çalışma konusu olmuştur.²¹ Özellikle hidrojen kaynağı olarak hem ucuz 2-propanol kullanılması hem de yüksek basınç gerektirmemesi, katalitik asimetric transfer hidrojenasyonunun oldukça ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olarak kabul edilmesini sağlamıştır. Transfer hidrojenasyon yöntemi, moleküler hidrojenasyon kullanılarak yapılan hidrojenlenmeden mekanizma yönünden farklılık gösterir. Bu bakımdan bu yaklaşım göz önüne alınarak daha yüksek seçicilik ve verime ulaşılabilir. Özellikle son yıllarda transfer hidrojenasyon işlemini gerçekleştirecek katalizörlerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.²²

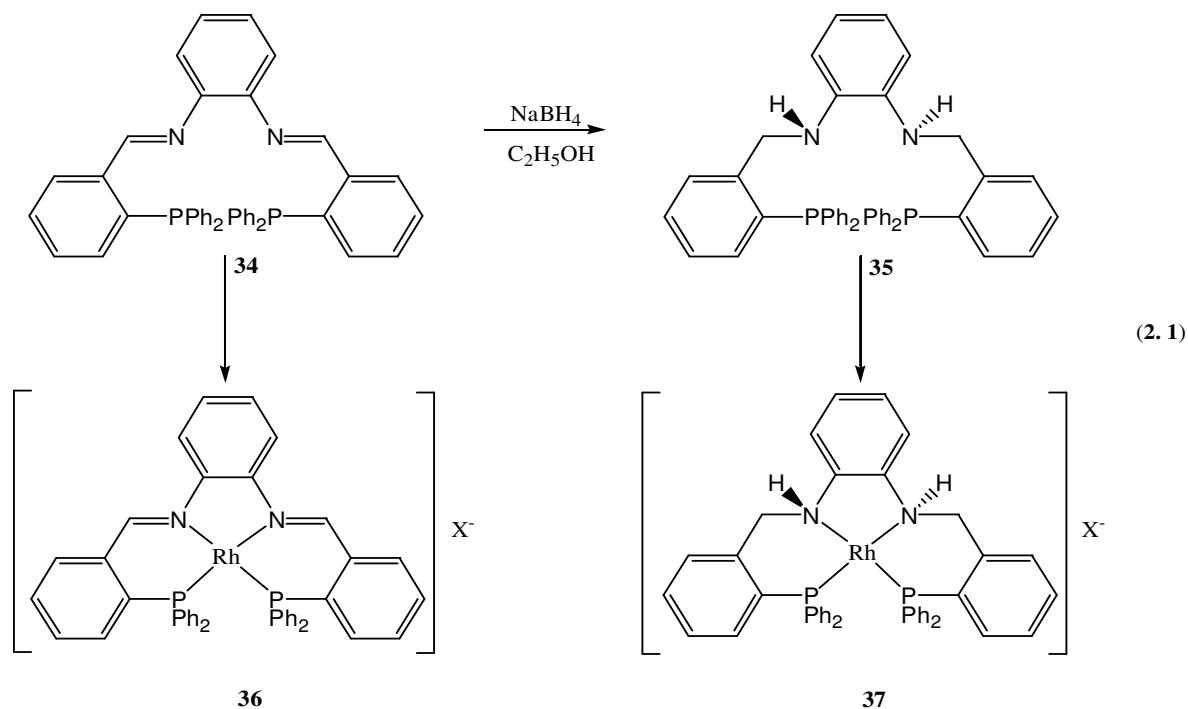
Armin Börner ve ekibi kiral bifonksiyonel OH grubu taşıyan fosfin ligandları sentezlemiş ve bunları rodyum komplekslerini yaparak transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır.²³ Daha sonra Armin Börner ve ekibi OH grubunu taşıyan polifonksiyonlu fosfin ligandlarının Ru(II) komplekslerini sentezleyerek **31-33** komplekslerini transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır. Rutenyum katalizörlerini sentezlemek için başlangıç kompleksi olarak *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ kullanılmıştır.



³¹P-{H}-NMR'ından **31** için [δ 22.2 ve δ 32.8 ppm] kayma değerleri, **32** kompleksi için [δ 51 ppm] ve **33** için ise kayma değeri [δ 47.6 ppm] olarak bulunmuştur. Bu üç kompleksde transfer hidrojenasyon reaksiyonunda iyi derecede dönüşüm sağlamıştır. **31** kompleksi (rasemik

ürün karışımı vermiştir) dışındaki kompleksler kabul edilebilir derece enantioseçicilik göstermişlerdir. **33** kompleksinin kullanıldığı reaksiyonların çok yavaş yürümesi de (OH fonksiyonel grubunun metale bağlanarak bir ara ürün oluşturması ve metali koordinasyonca doyurması nedeniyle) gözlenen diğer bir sonuçtur.²³

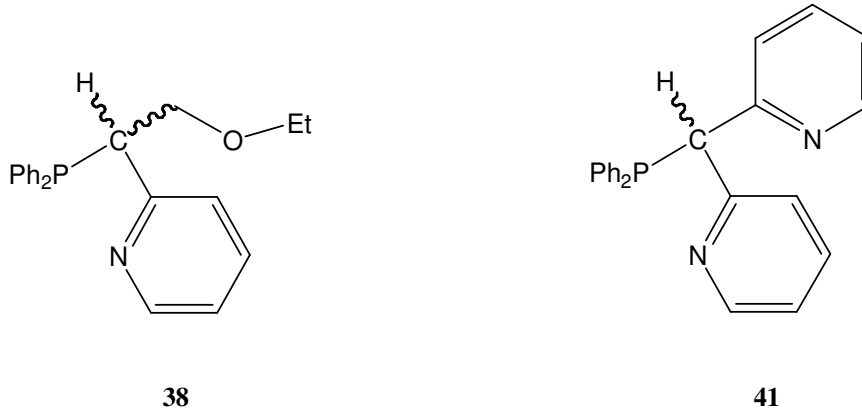
Donör azot atomu taşıyan optikçe aktif ligandların asimetrik katalizde oldukça aktif oldukları bilinmektedir.^{24,25} Bu tür ligandların Ir, Rh, Ru kompleksleri asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonuna başarıyla uygulanmaktadır.^{26,27} Kiral fosfin ligandını ve azot atomunu içeren yapılarda PN, NPN, PNP, PNNP tipi farklı özelliklere sahip ligandların sentezlenme şansı mevcuttur.²⁸⁻³⁰ Özellikle Jing-Xing Gao ve ekibi iki yumuşak fosfor atomu ve iki sert azot atomu içeren PNNP türü ligandlar üzerinde çalışmışlar ve bunların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki etkisini incelenmiştir.³¹⁻³² Aynı ekip Rodyumun sırasıyla dört koordinasyonlu kirale diimino **34** ve diamino **35** ligandları ile oluşturduğu katyonik komplekslerin **36** ve **37** asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki uygulamalarını gerçekleştirmiştir (2.1).



Elde edilen sonuçlardan NH grubu içeren kompleksin **37** yüksek aktivite ve enantioseçicilik gösterdiği bulunmuştur.³³ Buna sebep olarak da Rodyumun diaminofosfin kompleksinde bulunan NH grubunun katalitik geçiş halini kararlı kılmasıyla açıklanmaktadır.³³

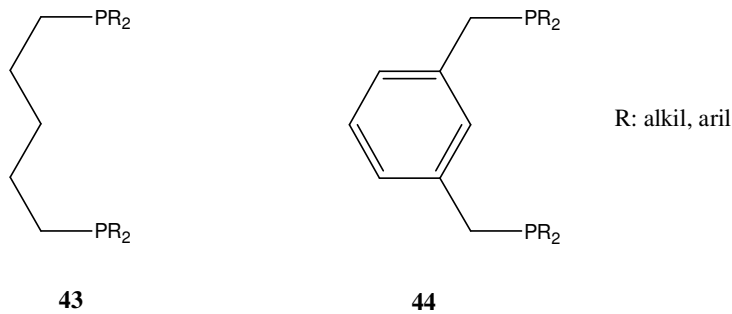
Rene MATHIEU ve ekibi metale göre farklı bağlanma özellikleri gösteren [(P,N) ve/veya (P,O,N)] 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2-piridil)etan **38** ligandının koordinasyon özelliklerini çalışmışlardır.³⁴ $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ başlangıç maddesi iki eşdeğer 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2-

piridil)etan ile etkileştirdiğinde $[\text{RuCl}_2(\mathbf{38})_2]$ **39** elde edilmiştir ve ligandın P ve N atomları üzerinden bağlandığı görülmüştür. Ancak $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ başlangıç maddesi bir eşdeğer 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2-piridil)etan ile etkileştirildiğinde ise $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mathbf{38})]$ **40** elde edilmiş [eter iskeletinin varlığı ile ligandın artan hemilabil karakteri] ve bu komplekste ise ligandın P,O,N atomları üzerinden metale bağlandığı gözlemlenmiştir.^{35,36}



$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mathbf{38})]$ **40** kompleksi ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanılmış ve oldukça çarpıcı sonuçlar alınmıştır.³⁷ Özellikle sikloheksanonun indirgenmesi işlemi 30 saniye içerisinde ve % 99' luk dönüşümle gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm daha önce katalizör olarak kullanılan $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ile kıyaslandığında oldukça iyi bir sonuçtur. Ancak **40** katalizörünün propiyofenonun indirgenmesinde etkin bir aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür. Bu ligandın sikloheksanonun indirgenmesinde yüksek aktivite göstermesinin sebebi hemilabil eter grubunun varlığı gösterilmektedir. Çünkü $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\mathbf{41})]$ **42** kompleksi ile asetofenonun indirgenme işlemi yapıldığında ligand P,N,N üzerinden bağlandığı için eter içeren türevine göre oldukça düşük katalitik etki göstermiştir.³⁷

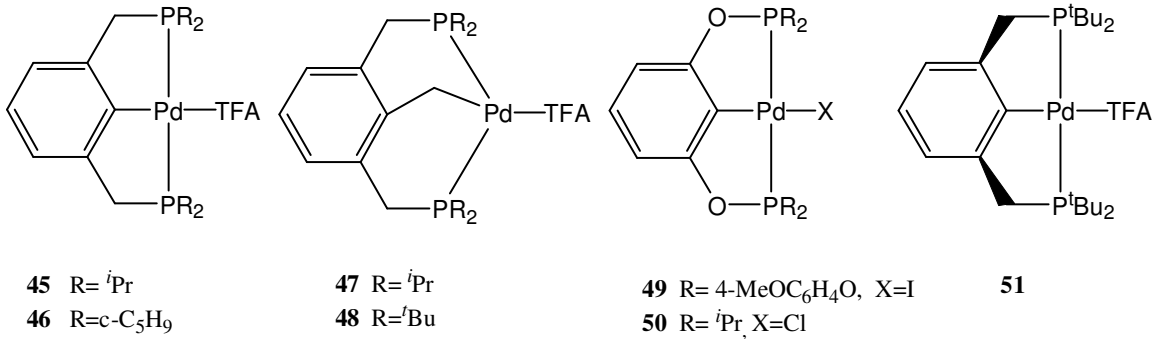
Bernard SHAW'S' in fosfin temelli pincer kompleksleri ile ilgili öncül çalışmaları bir çok çalışmaya ilham kaynağı olmuştur.³⁸⁻⁴¹ Pincer türü ligandların **43** ve **44** kompleksleri ile ilgili ilk çalışma yaklaşık 35 yıl önce yapılmasına rağmen bu konu halen ilk günkü güncelliğini korumaktadır.



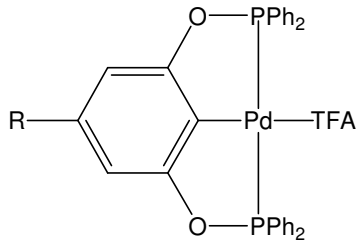
Son zamanlarda bu alanla ilgili çalışmalar artmış, ve fosfin temelli pincer tipi komplekslerin elektronik ve yapısal özelliklerinin bu tür bileşiklerin fonksiyonelliği açısından son derece değerli olduğu saptanmıştır. Örneğin, güçlü C-C ve C-O bağlarını aktive etme, ara ürünleri ve bazı olağandışı molekülleri hapsetme özeliğinden dolayı etkili dehidrojenasyon ve Heck katalizörü olarak kullanılmaktadırlar. Bundan dolayı bu tür komplekslerin katalitik, mekanistik, yapısal, sentetik ve koordinasyon özellikleri inceleme altındadır. Bu tür kompleksler oldukça kararlıdır. Ligand modifikasyonu veya metal değişimi sağlanarak, bu tür komplekslerin aktivite ve seçiciliklerinin önemli oranda artırılabilme imkanları mevcuttur.⁴²

PCP türü kompleksler metil izosiyanatoasetat⁴³ ve aldehytlerin⁴⁴ asimetrik aldol kondenzasyon reaksiyonlarında, hidrojen transferi ile ketonların indirgenmesinde,⁴⁵ Suzuki kapling reaksiyonlarında,⁴⁶ fenilasetilenin polimerizasyonunda⁴⁷ ve Heck-olefin arilasyonu⁴⁸ gibi çok sayıda homojen kataliz işleminde yaygınca kullanılmaktadır. **44** ligandının kullanıldığı tridentat PCP türü katalizörlerin rijid sağlam yapısı, yapısal modifikasyonları tolere eder ve reaksiyon seçiciliği ile katalizör kararlılığını sağlar.⁴² Üstelik PCP iskeletinin rijid yapısı metal ile koordine olduğunda düzlemsellik sağlar ve aktivite ile kararlılık üzerine önemli derecede etki eder. Ayrıca bilgisayar destekli olarak yapılan mekanistik çalışmalar sonucunda alkanların C-H aktivasyonu ve C-C kapling reaksiyonları (arilbromür-klorür) gibi düşük reaktivite gösteren substratlarla yapılan katalitik işlemlerde olumlu sonuçlar alınmıştır.⁴²

Siklohalkalı "d⁸" PCP palladyum kompleksleri **45-51** sentezlenmiş ve Heck kapling reaksiyonlarında oldukça başarılı sonuçlar vermiştir.⁴⁹⁻⁵⁰

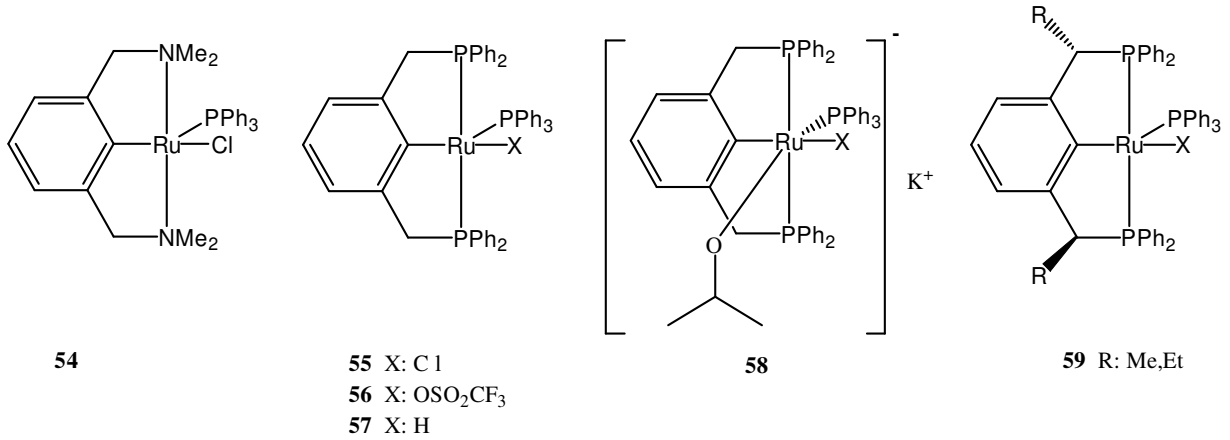


Arilhalojenürlerin fenilboronik asit ile reaksiyonunda (Suzuki kapling reaksiyonu), mekanistik çalışmalar açısından Heck reaksiyonlarıyla benzer özellik gösterdiğinden PCP palladyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır. Özellikle **52** ve **53** kompleksleri Suzuki kapling reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir.^{51,52}



52 R=H
53 R=Me

PCP-Ru(II) komplekslerinin ayrıca ketonların, hidrojen kaynağı olarak izopropil alkol ve aktive edici KOH kullanılarak kendilerine karşılık gelen alkole indirgenmesinde katalizör olarak kullanımınlarına ilişkin uygulamalarda yapılmıştır.⁵³ PCP türü katalizörler **55-57**, NCN türü bir katalizör olan **54** ile kıyaslandığında, oldukça iyi sayılabilecek aktivite ve TOF değerlerine sahip olduğu görülmüştür.⁵⁴ Ayrıca **58** ve **59** kiral rutenyum PCP kompleksleri de asimetric transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kiral olmayan PCP-Rutenyum komplekslerine benzer yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir.⁵⁵

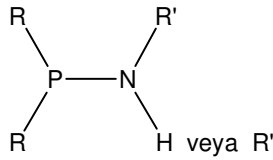


Asimetric hidroformülasyon üzerindeki çalışmalar sadece kemoseçicilik (hidroformülasyon ve hidrojenasyon) ve rijioseçicilik (dallanmış veya basit aldehit) ile ilgili değil aynı zamanda stereoseçicilik ile de doğrudan ilgilidir. Aromatik viniller genellikle dallanmış aldehitler verirler.⁵⁶⁻⁵⁷ Kiral difosfin ligandları içeren rodyum kompleksleri, platin kompleksleri ile kıyaslandığında çok daha fazla aktivite ve rijioseçicilik göstermesine rağmen, ılımlı derecede "% ee" değerleri verirler. Ancak difosfit ve fosfin-fosfinit ligandları kullanıldığında çok daha yüksek "% ee" değerleri elde edilir.^{58,59}

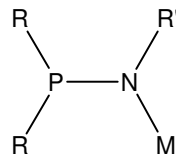
2. 2. AMİNOFOSFİN TÜRÜ LİGAND KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Bu bölümde öncelikle "P-NH" grubu içeren aminofosfinlerin ve komplekslerinin sentezi, ayrıca komplekslerinin katalitik uygulamaları hakkında bilgi verilecektir. Fosfor atomunun direkt olarak azot atomuna bağlandığı bileşiklerin kimyası uzun zamanda beri bilinmektedir. Bu alana olan ilgi son zamanlarda genişleyen kullanım alanlarından dolayı giderek artmıştır. P-C ve P-O (doğal bir çok fosfor bileşiği direkt olarak bu bağı içerdiğinden) bağlarını içeren bileşiklerin kimyası geçmişte çok daha fazla gelişmiş iken, günümüzde P-N bağı içeren bileşiklerin kimyası daha yaygındır. Özellikle P-N bağının yapısal özelliği ve moleküle kazandırdığı yapısal farklılıklar bu tür fosfor bileşiklerine olan ilgiyi artırmıştır.^{60,61}

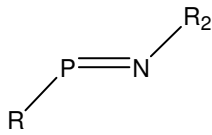
Tarihi perspektiften bakıldığında P-N bağı içeren fosfor kimyası eski olmasına rağmen, ancak son zamanlarda oldukça ilerleme göstermiştir. P-N tekli bağı içeren bileşiklere aminofosfin veya fosfozan, P=N ikili bağı içeren bileşiklere iminofosfin veya fosfazen ve P≡N bağı içeren bileşiklere fosfornitrür veya fosfazin adı verilir.



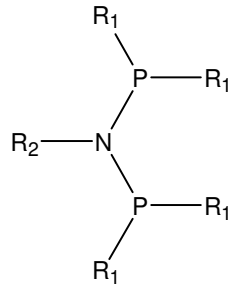
Aminofosfin

60

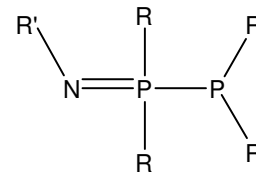
Fosfinoamid

61**M:** Li, Na, K, Rb, Cs

Iminofosfin

62

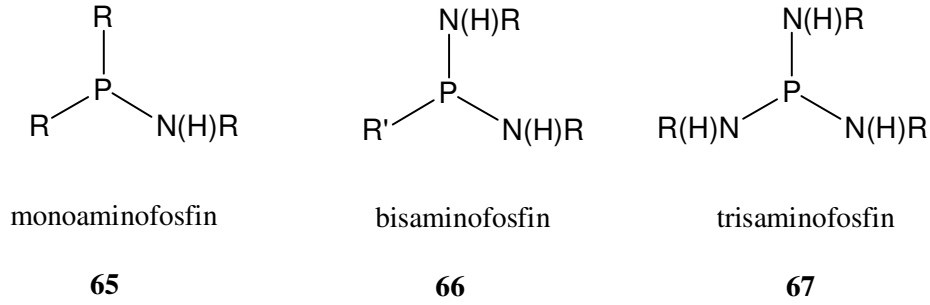
Difosfinoamin

63

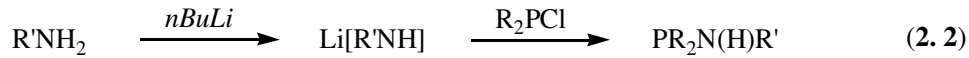
Iminodifosfin

64

Aminofosfindeki **60** azot protonu asitiktir ve kolayca koparılabilir. Oluşan ürün ise bir fosfinoamiddir **61**. Aminofosfinler fosfora bağlanan amin grubu sayısına göre sınıflandırılır. Fosfor atomuna bağlı amin gruplarının sayısı arttıkça fosfinlerin kararlılığı azalır.⁶²

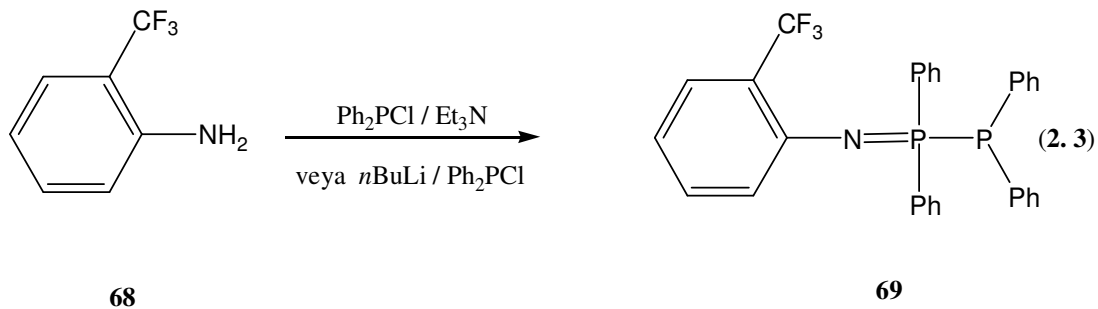


Monoaminofosfinler aminoliz reaksiyonu ile kolayca hazırlanırlar ve daha kararlıdırlar.⁶² Aminoliz reaksiyonuna alternatif bir yöntem de amin yerine aminosilan kullanılmasıdır.⁶³ Açığa çıkan triklorometilsilan destilleme ile kolayca uzaklaştırılır. Ayrıca sınırlı kullanıma sahip olmasına rağmen bir diğer aminofosfin elde etme yolu da organik baz yerine inorganik baz kullanmaktır. Elde edilen metalamidler, $M[RNH]$ (R =alkil veya aril, M : Li, Na, K) ürüne giden yolda yönetici olarak davranırlar. Oluşan metal amidler düşük sıcaklıkta bile kararsız olduklarından, reaksiyon ortamında meydana gelerek ve arzu edilen dönüşümü sağlarlar⁶⁴(2.2). Oluşan bu tür metal amidlerin bazlığı çok yüksek olduğundan, P-N bağı çok hızlı şekilde meydana gelir. Bundan dolayı bu tür yöntemler daha çok hacimli gruplar içeren sterik aminler için uygundur.

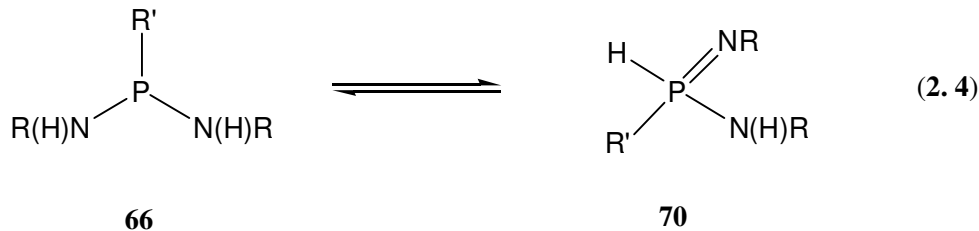


Özellikle koordinasyon kimyasındaki uygulamalarından dolayı çeşitli fonksiyonel grup içeren çok sayıda aminofosfin ligandı sentezlenmiştir. Son zamanlarda asimetrik katalizde kullanılmak üzere kiral aminofosfin ligandlarının sentezi hızlanmıştır. Genellikle halkalı aminofosfinler düz zincirli aminofosfinlere göre daha kararlıdırlar.⁶⁵

Elektron çekici grupların varlığında, reaksiyon ister aminoliz isterse de amid ara ürünü üzerinden olsun amaçlanan aminofosfininin hazırlanması çok zordur. Oluşan ürün ise diiminofosfindir (iminodifosfin veya bisfosfinoimin)⁶⁶ (2.3).

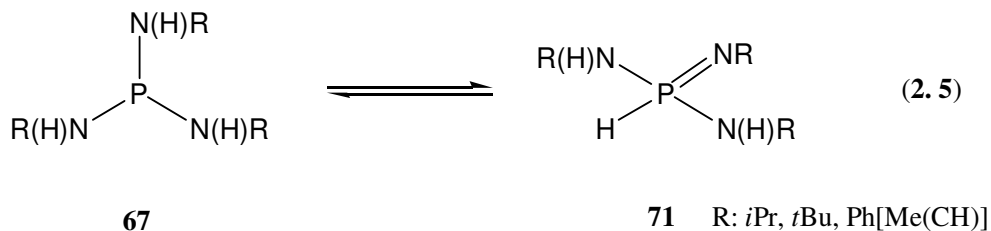


Özellikle alkil süstitüentleri içeren diaminofosfinler ise genellikle monoaminofosfinlerden çok daha kararsızdırlar ve bu ürünler kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonu vererek N=P(IV)-N tipi **70** ürününü verirler (2.4).



P ve N merkezine bağlı süstitüentlerin hacminin artması " **66**↔**70** " dönüşüm sürecini yavaşlatmasına rağmen bu iki tautomerin çözelti ortamında dönüşümünü tamamen engileyemez.⁶⁷ Bu dengenin yönünü NH ve PH formlarının asitliği açıkça etkileyen en önemli faktörler; P ve N atomlarına bağlı süstitüentler ve çözücüdür. Aril süstitüentleri içeren diaminofosfinler, fosfor atomu üzerindeki elektron çiftlerinin kısmi delokalizasyona uğraması nedeniyle kazandıkları kararlılıktan dolayı, kondenzasyona uğrama eğilimleri daha düşüktür.⁶⁸ Azot atomuna bağlı aril gruplarının varlığı da elektron yoğunluğunun dağılmasına yol açar ve fosforun NH grubuna karşı olan nükleofilliğini kısmen azaltır.

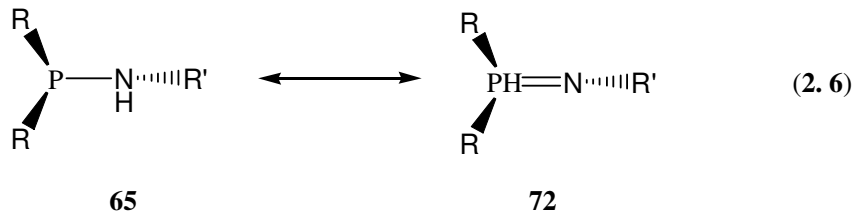
Trisaminofosfinler P{N(H)R}₃ (R:alkil veya aril) uzun zamandan beri bilinmektedir. Yaklaşık 100 yıl önce Michaelis tris(n-propilamin)fosfin ligandını sentezleme çabasına girişmiştir. Bu çabalar sonucunda tris(alkilamino)fosfinlerin kararsız olduğuna sonucuna varmıştır. Bu çalışmadan elde edilen önemli sonuç oluşan ürünün durdurulması oldukça zor olan kondenzasyon ürününe **71** dönüşümüdür.⁶⁹⁻⁷¹ (2.5).



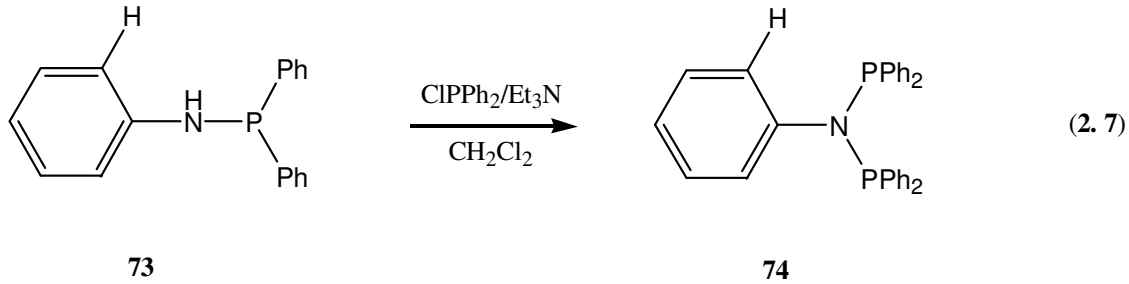
Bu konuda yapılan son çalışmalar, hacimli alkil gruplarını içeren aminlerin kullanılmasının kondenzasyon ürünlerinin oluşumunu engelleyemediğini göstermiştir. Ancak aril süstitüentleri içeren trisaminofosfinlerin sentezlenmesinin daha kolay olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, tekrarlanabilirliği zor olan anilin türevi trisaminofosfinler sentezlenmiştir. Ancak kararsız olan ve

tautomeriyle denge halinde olan trisaminofosfinler (özellikle hacimli amin grubu içerenler) zor da olsa izole edilebilmiştir.^{72,73}

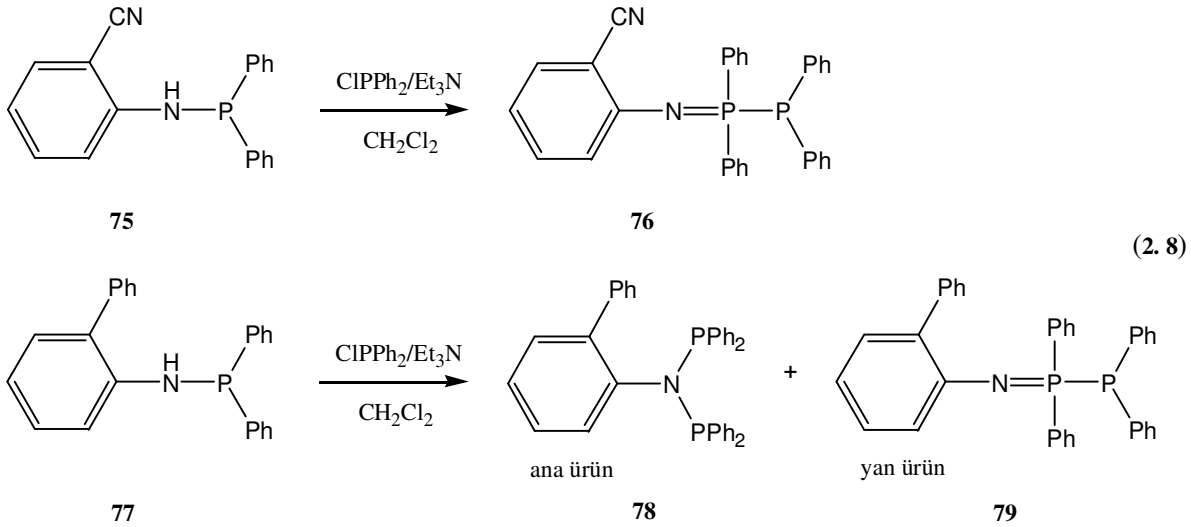
Aminofosfin temelde $R'_2PN(H)R$ **65** ve $R'_2P(H)=NR$ **72** olmak üzere iki temel formda bulunabilir⁷⁴ (2.6). $R'_2PN(H)R$ **65** molekülü monoklorodifenilfosfin ile reaksiyona sokulduğunda bir P-N-P ürünü, $R'_2P(H)=NR$ **72** molekülü monoklorodifenilfosfin ile reaksiyona sokulduğunda ise bir N=P-P ürünü meydana gelmektedir. Ayrıca bu durum aminofosfin ligandlarının metal kompleksleri üzerinde de çalışılmıştır.



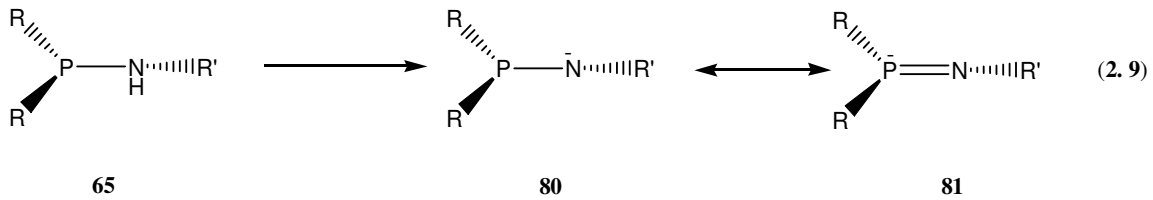
Dengenin hangi izomerik form lehinde olacağı, süstitüentlerin doğası, çözücü ve sıcaklık olmak üzere başlıca 3 faktöre bağlıdır. Aminofosfinin hangi formda reaksiyona gireceği özellikle bu üç faktörden en önemlisi olan süstitüentün doğasına bağlıdır. Örneğin difenilfosfinoanilin (Ph_2PNHPh) **73** başlangıç maddesi, monoklorodifenilfosfin ile reaksiyona sokulduğunda tek bir ürün oluşur (2.7). Ele geçen bu üründe bis(difenilfosfino)anilindir^{75,76} **74**.



Ancak aromatik halkadaki hidrojenlerden birinin yerine siyanür gibi elektron çekici bir grup bağlandığında [$Ph_2PN(H)C_6H_4(o-CN)$] **75** oluşan ürün tamamen farklı bir N=P-P türü bir bileşiktir **76**. Ancak siyanür grubu fenil grubu ile yer değiştirildiğinde elde edilen aminofosfin ligandı **77** başlangıç maddesi olarak kullanıldığında oluşan ana ürün P-N-P türü diamino fosfin **78** iken yan ürün olarak ise (% 2) N=P-P türü bir iminodifosfin **79** ele geçmektedir^{66,77} (2.8)



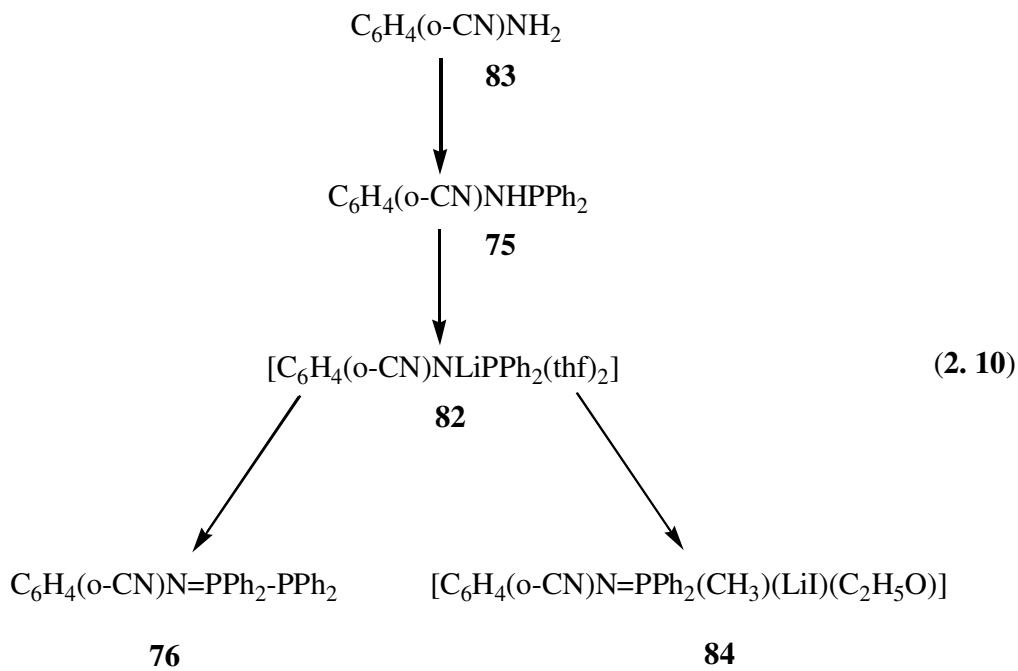
Aminofosfinler lityum gibi çeşitli reaktiflerde deprotonlandığında kendilerine karşılık gelen anyonlarına dönüştürülürler (2.9).



Anyon formundaki **80** hemen hemen **65** molekülü gibi uzun zamandan beri bilinmesine rağmen detaylı olarak çalışılmamıştır.⁷⁸ Aminofosfin anyonlarının ilk X-ışınları ile ilgili yapı aydınlatması 1992 yılında verilmiştir. Bu anyonun $[\text{Ph}_2\text{PNPh}]^-$ katı haldeki P-Li ve N-Li etkileşimlerinden dolayı, fosfinoamit-iminofosfit rezonans ($\mathbf{80} \leftrightarrow \mathbf{81}$) halleri arasında olduğu gözlenmiştir.⁷⁹ Bunu takiben lityumun azota özel olarak bağlanmadığı anyon ve dianyonların yapılarının aydınlatılması ile ilgili olarak bazı makaleler yayımlanmıştır. Bütün örneklerde genellikle katı haldeki P-Li etkileşimleri incelenmiş, çözelti halindeki P-Li etkileşimleri ^{31}P ve ^7Li NMR kullanılarak incelenememiştir.^{80,81} Bu tür anyonların kompleksleşmesi P ve N merkezlerinin her ikisinde metale koordine olduğu ilginç heterometalik kompleksler oluşturur.^{82,83}

$[\text{Ph}_2\text{PNPh}]^-$ anyonunun üzerindeki negatif yükün P-N arasındaki dağılımını ve bağın doğasını incelemek için deneysel çalışmalara ilaveten *ab initio* teorik hesaplamalar da yapılmıştır. Çalışmalar basit yapıdaki alkil veya aril türevlerinin daha çok fosfinaamit **80** formunu tercih edeceğini ve dolayısıyla negatif yükün azot üzerinde olduğunu göstermiştir. Ancak bu tür teorik çalışmalar X-ışınları ile desteklenememiştir.⁸⁴

Paul J. Dyson ve ekibi yeni aminofosfin ligandı **75** ve lityumlanmış anyonunun **82** yapısını hem katı hem de çözücü ortamında incelemişlerdir. $C_6H_4(o-CN)NHPPH_2$ **75** ligandı, 2-aminobenzonitrilin **83** bir eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonu sonucu dietileter içinde elde edilmiştir. ^{31}P NMR'ında [δ 28.5 ppm] tek pik gözlenmiştir. Siyanür grubunun varlığı kayma değerini fazla değiştirmedığı benzer bir aminofosfin olan $C_6H_4NHPPH_2$ molekülünün kayma değerine bakılarak görülmüştür.⁸⁵ Elde edilen aminofosfin ligandı **75** $nBuLi$ ile karşılık gelen anyonuna $[Ph_2PN(Li)C_6H_4(o-CN)(thf)]$ **82** dönüştürülmüştür. $[Ph_2PN(Li)C_6H_4(o-CN)(thf)]$ **82** anyonunun varlığı ^{31}P -{H}-NMR'ında [δ 39 ppm]'de gözlenen singlet ile ispatlanmıştır (2.10). Ayrıca **82**'nin yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır.⁸⁶

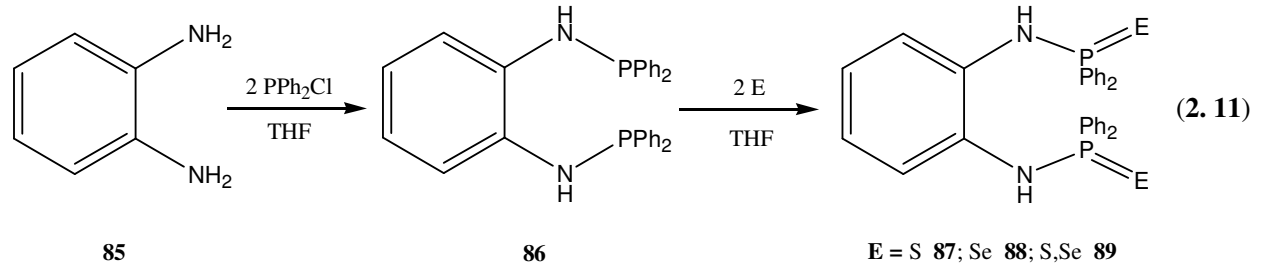


X-ışınları çalışmaları anyondaki negatif yükün azot atomu üzerinde yoğunlaştığını göstermiştir. Dolayısıyla bunun bir eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonunun P-N-P türü difosfinoamin ürününü vermesi gerekir. Ancak elektrofilik saldırı fosfor atomu tarafından yapılmış ve oluşan ürün de sadece $C_6H_4(o-CN)N=PPh_2PPh_2$ türü bir bis(fosfino)imidir **76**. **76**'nın yapısı hem X ışınları hem de ^{31}P -{H}-NMR' ile [δ 7.5 ve -16 ppm]'lerde [$^1J(PP)=262$ Hz] AB sistemi olarak görülmüştür.⁸⁶ Ancak siyanür grubu içermeyen fosfin amidin PPh_2Cl ile eter içindeki reaksiyonu sadece P-N-P ürünü vermiştir. ^{31}P -{H}-NMR'ında [δ 67.7 ppm]'de gözlenen pik yapıyı doğrulamaktadır. Sonuç olarak elektron çekici grupların varlığı ve hacimli sübstitüent içeren fosfinoamidlerin, N=P-P türü ürünlerin kararlılığını etkileyen önemli faktörlerin başında olduğu görülmüştür. Fosfor merkezindeki nükleofilik saldırının sterik açıdan kontrol edilip

edilemeyeceği ile ilgili olarak yapılan çalışmada, PPh_2Cl yerine CH_3I kullanılmış ve $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CN})\text{N}=\text{PPh}_2(\text{CH}_3)(\text{LiI})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2]$ **84** ligandı elde edilmiştir. **84** ligandının $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$ 'ı $[\delta 12.9 \text{ ppm}]$ ' de tek pik vermiştir.

Amid anyonu hazırlamaksızın da, difosfinoimin hazırlanmaya çalışılmıştır. Bunun için $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CN})\text{NHPPH}_2$ **75** iki eşdeğer miktarda PPh_2Cl ile trietilamin varlığında, eter içinde etkileştirilmiş ve reaksiyonun oldukça yavaş yürüdüğü gözlemlenmiştir. Yaklaşık 4 gün oda sıcaklığında süren reaksiyon sonlandırılmış ve $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$ 'ı ile yapılan kontrolde sadece difosfinoimin $\text{N}=\text{P}-\text{P}$ sinyallerine rastlanmıştır. Difosfinoamin $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ sinyaline hiç rastlanmamıştır. Aynı reaksiyon CN grubu içermeyen anilin türevi (Ph_2PNHPh) **73** için, anyon oluşumuna gitmeden yapıldığında ise, $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$ 'ından yalnızca $[\delta 67.7 \text{ ppm}]$ ' de $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NPh}]$ **74** ürününe ait sinyal gözlenmiştir.⁸⁶

Karbon iskeleti ve bitişik fosfin grupları arasında karbon içermeyen yapılarla ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır.⁸⁷ Woolins ve arkadaşları fosfor atomu ve aromatik halka arasında amin grubu içeren bidendat aminfosfin ligandları sentezlemişlerdir. Bu amaçla 1,2-bis(difenilfosfinoamino)benzen **86** ve karşılık gelen gelen kükürt **87**, selenyum **88** ve kükürt-selenyum **89** kalkojen türevleri sentezlemiştir (2.11).



Benzer biçimde bir naftalin türevi olan 1,8-bis(difenilfosfinoamino)naftalin **90** ligandının kükürt **91**, selenyum **92** ve kükürt-selenyum **93** türevleri de hazırlanmıştır. Bu bileşikler ile ilgili $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$ ve IR değerleri Tablo 2.1' de verilmiştir. Ayrıca, 3,4-bis(difenilfosfinoamin)toluen **94** ve 1,2-bis(difenilfosfinoamino)etan **95** ligandlarını da oldukça yüksek bir verimle sentezlemişlerdir.⁸⁷

Tablo 2.1 1,2-Bis(difenilfosfinoamino)benzen ve 1,8-bis(difenilfosfinoamino)naftalin ligandları ile karşılık gelen kükürt ve selenyum türevlerine ait ^{31}P -{H}-NMR ve IR değerleri.

| Bileşik | ^{31}P -{H}- NMR(δ , J) | $\nu(\text{NH}, \text{cm}^{-1})$ | $\nu(\text{PN}, \text{cm}^{-1})$ | $\nu(\text{P=E}, \text{cm}^{-1})$ |
|--|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 86 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHPPh}_2)_2$ | 32.5 | 3328 | 904 | |
| 94 $\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_2$ | 33.3, 30.4 [$^2J(\text{PP})$ 0] | 3329, 3320 | 887 | |
| 87 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHPPh}_2\text{S})_2$ | 56.7 | 3312 | 930 | 639 |
| 88 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHPPh}_2\text{Se})_2$ | 53.9 [$^2J(\text{PSe})$ 764] | 3308 | 923 | 551 |
| 89 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHPPh}_2)\text{-S,Se}$ | 56.8 [$^5J(\text{PP})$ 13], 53.4 [$^5J(\text{PP})$ 13, $^1J(\text{PSe})$ 764] | 3310 | 929 | 638, 556, 524 |
| 91 $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NHPPh}_2\text{S})_2$ | 57.9 | 3147 | 893 | 629 |
| 92 $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NHPPh}_2\text{Se})_2$ | 53.3 [$^1J(\text{PSe})$ 792] | 3127 | 892 | 551 |
| 93 $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NHPPh}_2)\text{S,Se}$ | 56.1 [$^5J(\text{PP})$ 22], 53.0 [$^5J(\text{PP})$ 22, $^1J(\text{PSe})$ 792] | 3143 | 892 | 645, 555 |
| 95 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHPPh}_2\text{S})_2$ | 60.4 | 3368 | 1083 | 633, 627 |

3,4-Bis(difenilfosfinoamino)toluen **94** stokiyometrik oranda $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ ile etkileştirildiğinde karşılık gelen $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4})]$ **96** kompleksi elde edilmiştir. **96** kompleksinin X-ışınları ile yapılan çalışmalar sonucunda bozunmuş oktahedral yapıda olduğu görülmüştür. Benzer biçimde 3,4-bis(difenilfosfinoamino)toluenin **94** stokiyometrik oranda $\{[\text{MCl}_2(\text{COD})], \text{M: Pd, Pt}\}$ başlangıç kompleksleri ile reaksiyonu da, sırasıyla $[\text{PdCl}_2\{\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4}\}]$ **97** $[\text{PtCl}_2\{\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4}\}]$ **98** komplekslerini vermiştir.⁸⁷

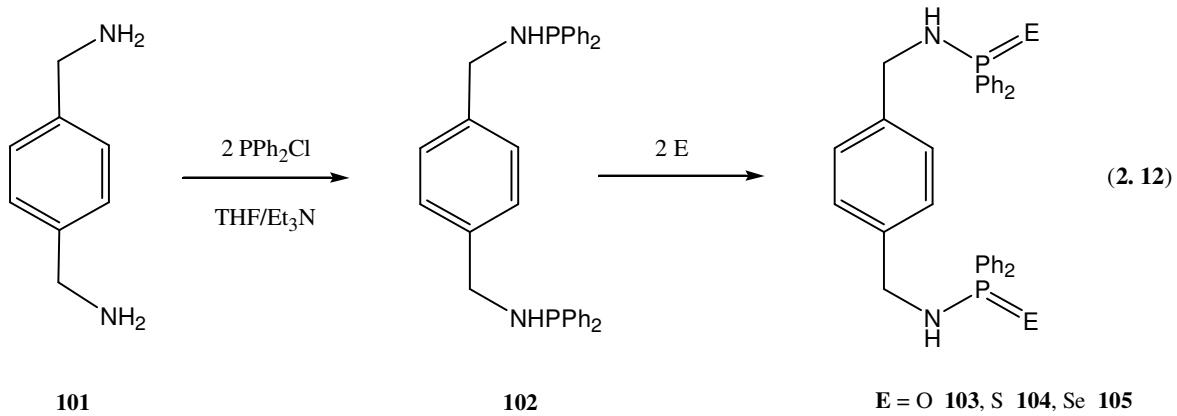
$[\text{PdCl}_2\{\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4}\}]$ **97** kompleksi için ^{31}P -{H}-NMR spektrumundan $[\delta$ 62.4 ve δ 60.1; $^2J(\text{PP})$ 31 Hz; AX sistemi] sonuçları elde edilirken, ve $[\text{PtCl}_2\{\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4}\}]$ **98** kompleksi için ise $[\delta$ 39.0 ; $^2J(\text{PP})= 13$; $^1J(\text{PPt})= 3943$ ve δ 36.3; $^2J(\text{PP})= 13$, $^1J(\text{PPt})= 3887$ Hz; AX sistemi] değerleri elde edilmiştir.

Aminofosfinlerin altın komplekslerinin tümör tedavisinde kullanılabileceği ile ilgili olarak uzun zamandan beri çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin, $[(\text{AuCl}(\text{dppe}))]$, $(\text{dppe}:\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ **99** kompleksinin antikanser etkiye sahip olduğu bulunmuştur.⁸⁸ 3,4-Bis(difenilfosfinoamin)toluen **94** ligandının $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ile reaksiyonu $[(\text{AuCl})_2(\text{MeC}_6\text{H}_3(\text{NHPPh}_2)_{2-3,4})]$ **100** kompleksini oldukça iyi bir verimle oluşturmuştur. Altın kompleksi için ^{31}P -{H}-NMR spektrumundan $[\delta$ 60.9 ve δ 59.6 ppm] lerde iki sinyal gözlenmiştir. ^1H NMR' ında ise NH gruplarına ait $[\delta$ 5.45 ve δ 5.33 ppm] ler de iki singlet

gözlenmiştir. IR spektrumunda ise, $\nu(\text{NH})$ için 3357 cm^{-1} ve $\nu(\text{PN})$ için ise 886 cm^{-1} titreşimlerine ait iki band gözlenmiştir.⁸⁷

Köprülü ligandlar, iki, üç ve dört metal içeren çok sayıda komplekslerin sentezinde kullanılması yönüyle oldukça ilgi çekmektedir. Genellikle benzen veya piridin türevlerinin o-, m- ve p- pozisyonlarında çeşitli fonksiyonel grupları içerdiği bu tür özelliklere sahip çok sayıda ligand türevi mevcuttur.⁸⁸⁻⁹²

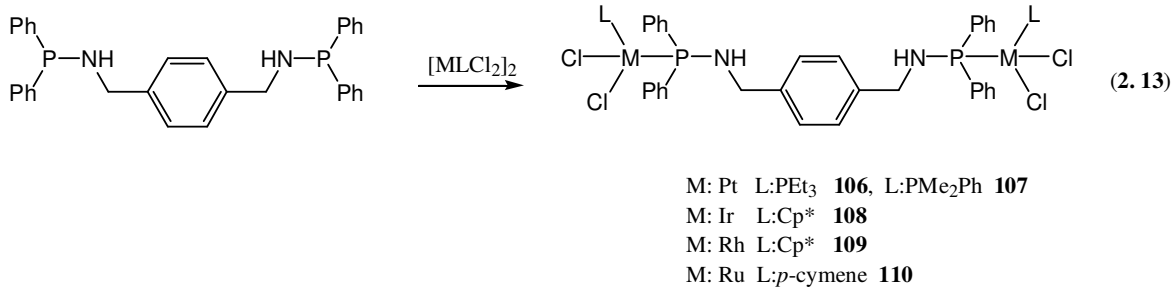
J. Derek Woollins ve ekibi potansiyel olarak bidendat köprülü ligand olarak davranabilen orijinal *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** ligandını sentezlemişlerdir. *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** ligandı, *p*-ksilendiaminin **101** iki eşdeğer PPh_2Cl ile THF içinde ve Et_3N varlığında ki reaksiyonu sonucu yüksek sayılabilecek bir verimle elde edilmiştir⁹³ (2.12).



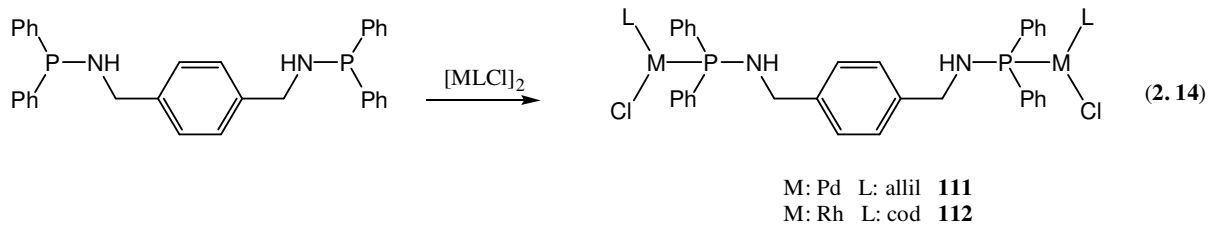
p-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** için, $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ında [δ 43.3 ppm]'deki sinyal ve IR spektrumunda [ν_{NH} : 3303 cm^{-1} , ν_{PPh} : 1432 cm^{-1} , ν_{PN} : 997 cm^{-1}] gözlenen titreşim bandları ligandının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, kütle spektrumundan elde edilen sonuçlar da yapıyı doğrulamaktadır. **102** ligandının kalkojenleri toluen içinde kolayca sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından sırasıyla oksitli türevi için **103** δ 24.5 ppm, kükürtlü türevi için **104** δ 60.5 ppm ve selenyumlu türevi için **105** δ 58.6 ppm de [$^1J_{(31\text{P}-77\text{Se})}$ 756 Hz] sinyaller gözlenmiştir.

Ayrıca, *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** ligandının çeşitli geçiş metalleri (Pt, Ir, Rh) ile dinükleer kompleksleri sentezlenmiştir. $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PEt}_3)_2]$ başlangıç maddesinin *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** ile reaksiyonu sonucu [$\{(\text{PEt}_3)\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}$] **106** elde edilmiş ve $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ında ilgili yapı için [δ_{PA} 34 ppm, $^1J\{^{31}\text{P}_\text{A}-^{195}\text{Pt}\}=1984 \text{ Hz}$, δ_{PX} 7.5 ppm, $^1J\{^{31}\text{P}_\text{X}-^{195}\text{Pt}\}=1715 \text{ Hz}$, $^2J\{^{31}\text{P}_\text{A}-^{31}\text{P}_\text{B}\}=18 \text{ Hz}$] sonuçları gözlenmiştir. IR spektrumunda da ν_{NH} : 3289 , ν_{PPh} : 1435 , ν_{PN} : 997 cm^{-1} titreşim frekans değerleri gözlenmiştir. Ayrıca Pt-Cl bağı için sırasıyla simetrik ve antisimetrik gerilme frekanslarına karşılık gelen; ν : 340 cm^{-1} ve ν : 310

cm^{-1} deki değerleri de kompleksin geometrisinin *cis* konformasyonda olduğunu göstermiştir. **107-110** kompleksleri de benzer yöntemlerle elde edilmiştir ⁹³(2. 13).

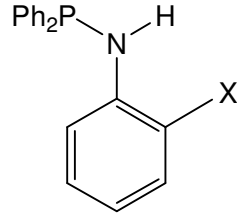


$[\{\text{Pd}(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2)\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **111** kompleksi de $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\mu^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2]$ başlangıç maddesinin, *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin **102** ile diklorometan içindeki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Oluşan kompleksin **111** yapısı kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca IR spektrumundan da ν_{NH} : 3246, ν_{PPH} : 1433, ν_{PN} : 998 ν_{PdCl} : 276 cm^{-1} titreşim frekans değerleri elde edilmiştir. ³¹P-{H}-NMR’ında ise CDCl₃ içinde [δ 58.1 ppm] tek pik gözlenmiştir. Benzer şekilde $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ ile *p*-(ksilendiaminodifenil)fosfin maddelerinden yola çıkılarak da $[\{\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2)\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **112** elde edilmiştir (2.14). Bu çalışmalara ilaveten bimetalik altın kompleksi **113** hazırlanmaya çalışılmıştır. Ancak kompleks kolayca hazırlanmış ve köprülü ligand olarak davrandığı kuvvetle tahmin edilmiş olmasına rağmen, ligandın köprülü *trans* bidendat olarak davrandığına ilişkin kesin kanıtlar bulunamamıştır. ⁹³



Ortometalasyon reaksiyonları çok sayıda organometalik bileşiğin sentezinde kullanılan önemli bir reaksiyon türünü oluşturmaktadır. ⁹⁴ Genellikle tek metal içeren siklometal bileşikleri nispeten dominant olmasına karşın, son zamanlarda iki ve dört metal içeren örnekler de hazırlanmıştır. ⁹⁵ Bu tür bileşikler kataliz, ⁹⁶ organik sentez, ⁹⁷ madde bilimi, ⁹⁸ ayırma işlemleri ⁹⁹ ve antitümör olaylarında ¹⁰⁰ kullanılır. Martin B. Smith ve çalışma arkadaşları iki yeni aminofosfin ligandı sentezleyerek, bu ligandların Pt ve Rh gibi metallerle ortometalasyon reaksiyonlarını incelemiştir. ¹⁰¹

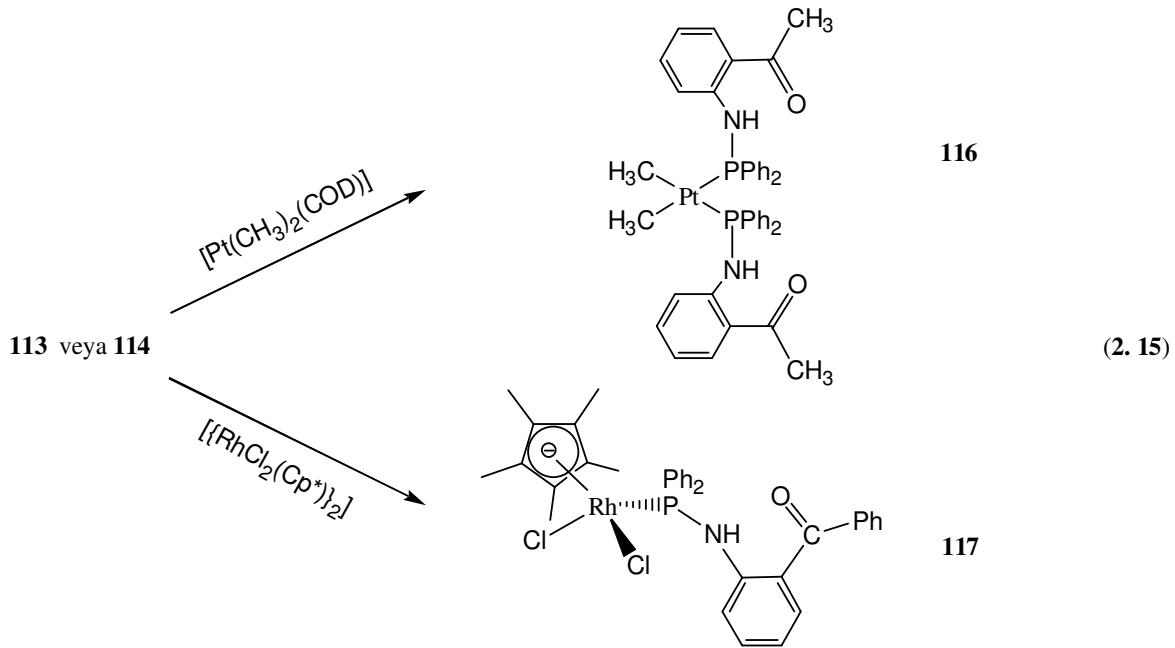
Martin B. Smith ve ekibi elde etmiş oldukları ligandları *o*-Ph₂PN(H)C₆H₄X [X=C(O)CH₃ **113**, X=C(O)Ph **114**] ticari açıdan oldukça ucuz olan Ph₂PCl ve *o*-H₂NC₆H₄X maddelerinden yola çıkarak kolayca hazırlamışlardır.



113= X: C(O)CH₃

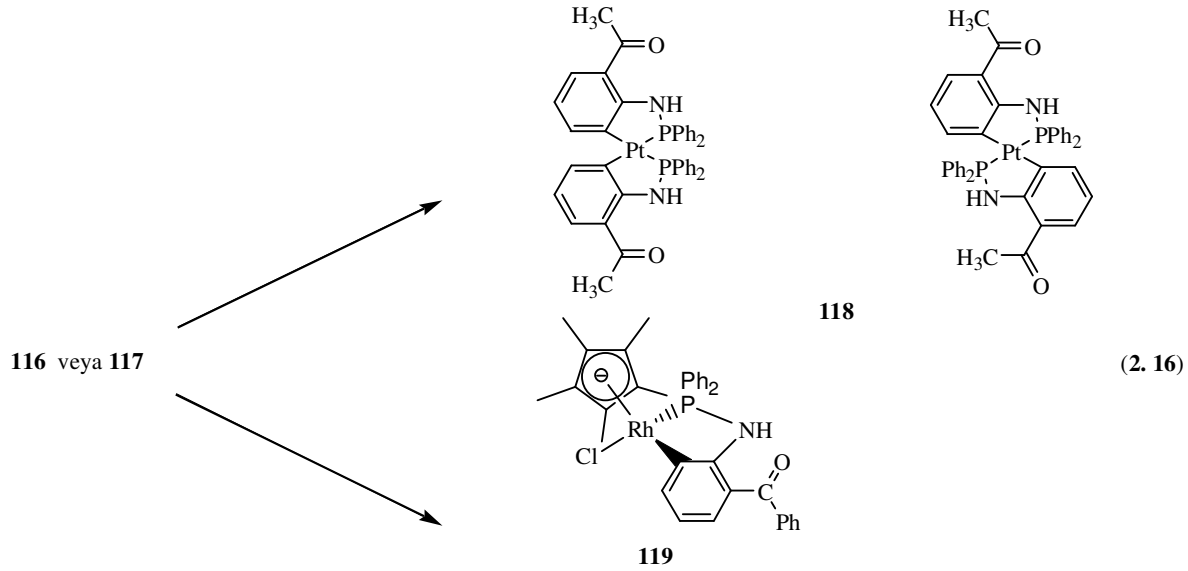
114= X: C(O)Ph

³¹P-{H}-NMR'ından **113** ve **114** bileşikleri için sırasıyla, benzer ligandlar için daha önce elde edilmiş sonuçlara yakın, [δ 25.6 ve δ 26.5 ppm] lerde tekli sinyaller gözlenmiştir. ³¹P-{H}-NMR'ından elde edilen ²J_{PH}=7.5 Hz değeri de yapıyı doğrulamaktadır. Ligand **113**'ün % 30'luk H₂O₂ ile reaksiyonuyla oksit türevi *o*-Ph₂P(O)N(H)C₆H₄C(O)CH₃ **115** [δ(P)=18.5 ppm] sentezlenmiş ve yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır. İki eşdeğer ligand **113**'ün [Pt(CH₃)₂(COD)] ile diklorometan içindeki reaksiyonu *cis*-[Pt(CH₃)₂(**113**)₂] **116** kompleksini [δ 51.3 ppm, ¹J(PtP) 2028 Hz] yüksek bir verimle vermiştir. İki eşdeğer ligand **114**'ün [{RhCl₂(Cp*)}₂] ile reaksiyonu da mononükleer **117** [RhCl₂(Cp*)**114**] kompleksini [δ(P) 55.5 ppm, ¹J(¹⁹⁵Pt-³¹P) 154 Hz] oluşturmuştur (2.15).



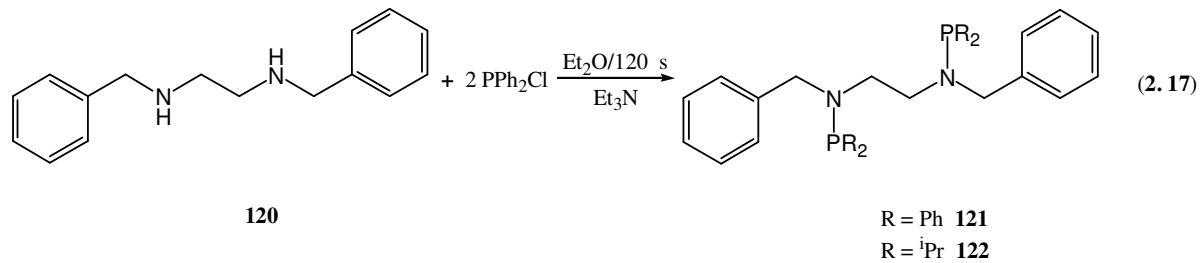
C-H bağının termal aktivasyonu ortometallenmiş komplekslerin sentezinde genel bir yöntemdir. **116** ve **117** komplekslerinin ksilen içinde 24-48 saat kadar geri soğutucu altında ısıtılması sonucu ortometal bileşikleri [Pt{*o*-Ph₂PN(H)C₆H₃C(O)CH₃-P,C}] **118** ve

[RhCl(Cp*)]{*o*-Ph₂PN(H)C₆H₃C(O)Ph-P,C}] **119** sentezlenmiştir (2.16) Elde edilen **118** ve **119** komplekslerinin X-ışınları ile yapısının aydınlatılması M-P-N-C-C türü şelat yapılar için bir ilki temsil etmektedir. Ayrıca aril sübstitüenti içeren bu tür aminofosfinlerin uygulama alanlarına ilişkin çalışmalar da giderek artmaktadır.¹⁰¹



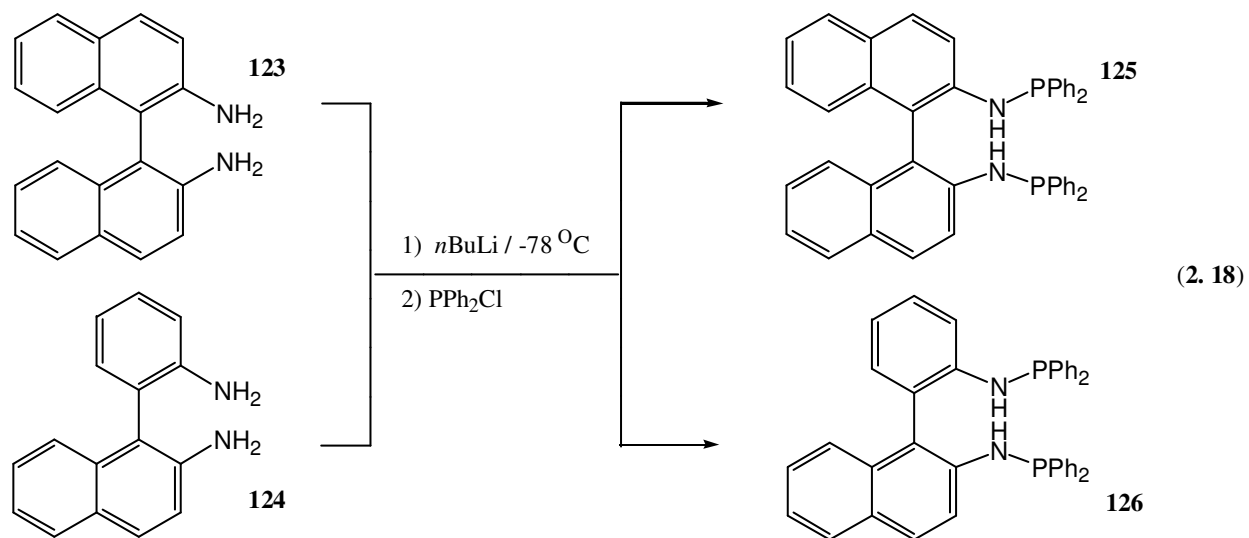
Alkenlerin hidroformülasyonu endüstri alanında oldukça önemli bir reaksiyon türü olarak kabul edilmekle birlikte bu dönüşümü sağlamak için yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip katalizörlerin sentezlenmesine yönelik oldukça fazla çaba harcanmıştır.¹⁰²⁻¹⁰⁴ Metale bağlanan ligandın elektronik özellikleri, esnekliği ve ısırma açısının büyüklüğü gibi faktörlerin katalitik işlem üzerinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Bu tür faktörler substratın aktif katalizöre yaklaşım yönü ve dolayısıyla seçicilik üzerinde oldukça etkili olmaktadır¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

J. Derek Woollins ve arkadaşları rodyum katalizli alken hidroformülasyonunda rijioseçici olarak davranan farklı elektronik özelliklere sahip farklı P-N ligandları sentezlemiştir.¹⁰⁸⁻¹¹¹ Bu çalışmada farklı sterik ve elektronik özelliklere sahip potansiyel aktif katalizörler sentezlenerek hidroformülasyon reaksiyonlarında test edilmiştir.¹¹² N,N'-dibenziletilaminin **120** iki eşdeğer PPh₂Cl ile reaksiyonu sonucu sırasıyla **121** ve **122** ürünlerini vermektedir (2.17).



121 ve **122** bileşiklerinin tahmini yapılarının doğruluğu, kütle spektroskopisinde beklenen moleküler kütle ve element analiz verileri ile uyum göstermiştir. Ayrıca, $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından **121** ve **122** için sırasıyla $[\delta\ 66.5$ ve $\delta\ 89.1\ \text{ppm}]$ ' ler de sinyaller gözlenmiştir. **122** ligandının yapısı X-ışınları ilde aydınlatılmıştır.

J. Derek Woollins ve ekibi (S)-(-)-1,1'-binaftil-2,2-diamin **123** ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalinin **124** $n\text{BuLi}$ ile deprotonlanmasını takiben THF içinde iki eşdeğer PPh_2Cl ile etkileştirilmeleri sonucu $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{NHPPh}_2$ **125** ve $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHPPh}_2$ **126** ligandlarını elde etmişlerdir¹¹² (2.18).

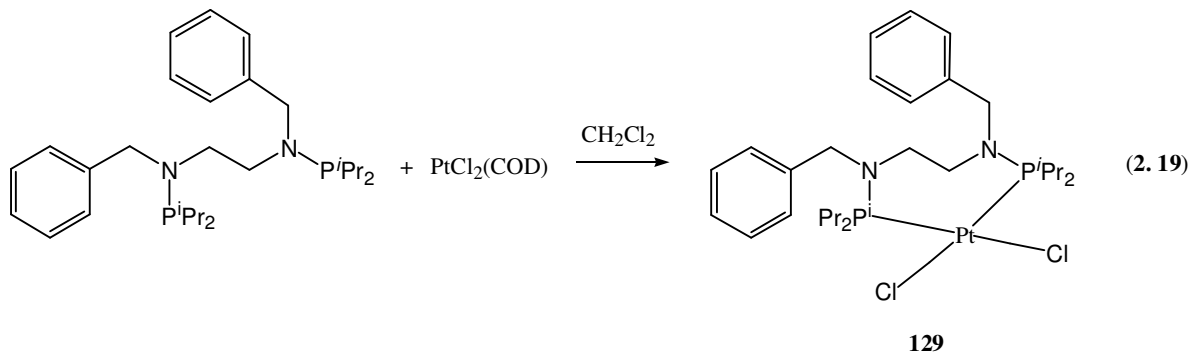


125 ligandı için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ında $[\delta\ 27.7\ \text{ppm}]$ ' de singlet gözlenmiştir. Buna ilaveten kütle spektroskopisinde ($m/z\ 652\ [\text{M}^+]$) ve IR spektroskopisinde $3330\ \text{cm}^{-1}$ de $\nu(\text{N-H})$ gerilimi de yapının doğruluğunu ispatlamaktadır. ^1H NMR ve element analiz sonuçlarında yapı ile uyumlu olduğu görülmüştür. Sıcak toluen içinde tek kristali elde edilmiş ve yapısı kesin olarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, **125** ve **126** ligandlarının selenyum türevlerini sentezlemiştir. P-Se bağının kapling sabitinin " $J_{(\text{P-Se})}$ " büyüklüğü fosfinlerin donör özelliklerinin araştırılmasında kullanılmaktadır. Çünkü daha büyük kapling sabiti, fosfor atomu üzerindeki elektron çiftinin daha fazla "s" karakteri taşıması anlamına gelir ki, bu durumda fosfinin düşük donör özelliğe sahip olmasına yol açmaktadır.

121 ve **122** ligandları iki eşdeğer elementel selenyum ile toluen içinde etkileştirilmiş ve karşılık gelen kalkojen türevleri $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **127** ve $^i\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})^i\text{Pr}_2$ **128** kolayca ele geçmiştir. **127** ve **128** bileşikleri

için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından sırasıyla $[\delta 70.8 \text{ ppm}, ^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}) 777 \text{ Hz}$ ve $\delta(\text{P}) 104.1 \text{ ppm}, ^1J(^{77}\text{Se}-^{31}\text{P}) 741 \text{ Hz}]$ olarak bulunmuştur. Kapling sabitlerinden alkil grubu taşıyan aminofosfin ligandı kalkojen türevinin **128**, tahmin edildiği gibi daha iyi donör özelliğe sahip olduğu görülmüştür. **127** ve **128** kalkojenlerinin IR spektumlarından sırasıyla $\nu(\text{P-N})$ $[943 \text{ cm}^{-1}$ **127**; 936 cm^{-1} **128**] ve (P-Se) $[557 \text{ cm}^{-1}$ **127**; 594 cm^{-1} **128**] değerleri elde edilmiştir. Ayrıca **128** bileşiğinin yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır.

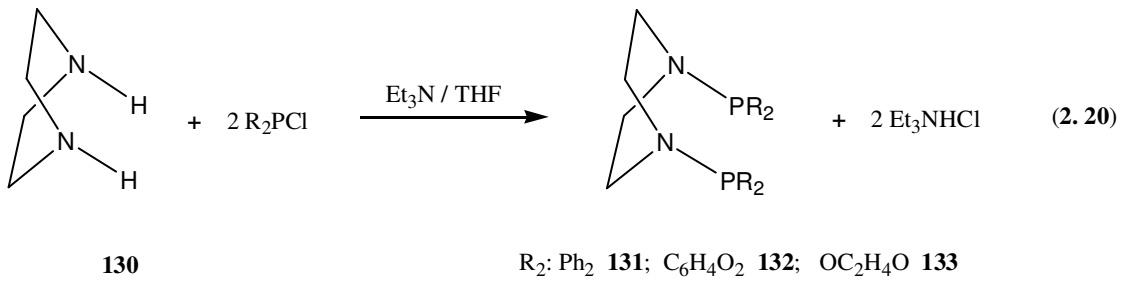
122 ligandının stokiyometri oranda $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$ ile reaksiyonu, altı üyeli bir "P,P'"şelat sisteme sahip olan *cis*- $[\text{Cl}_2\text{Pt}\{^i\text{Pr}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}^i\text{Pr}_2\}]$ **129** kompleksini % 82 lik bir verimle vermiştir (2.19).



129 kompleksi için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından $[\delta 86.7 \text{ ppm}, ^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) 4106 \text{ Hz}]$ verileri elde edilmiştir. **121** ligandının Pt kompleksinin $[\delta(\text{P}) 59.1 \text{ ppm}, ^1J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) 4048 \text{ Hz}]$ verileri **129** kompleksinin verileri ile karşılaştırıldığında, fosfor atomu üzerindeki daha iyi elektron verici izopropil gruplarının yerine geçen, fenil gruplarından dolayı yaklaşık 27 ppm daha yüksek alana kaymıştır. Kütle spektroskopisi ve IR spektrumundan elde edilen verilerde $[\nu(\text{P-N}) 943 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Pt-Cl}) 337\text{-}326 \text{ cm}^{-1}]$ **129** kompleksinin yapısının *cis* geometri de olduğunu göstermiştir. **129**' un yapısı X-ışınları ile de açıklanmıştır.

121, **122**, **125** ve **126** ligandları, basit bir batch otoklavı kullanılarak 1-hekzenin rodyum katalizli hidroformulasyonunda kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, 1-hekzenin arzu edilen basit aldehite hidroformulasyonunda zayıf seçicilik gözlenmiştir. Ayrıca bütün ligandlar için model hesaplamalar yapılmıştır. Fenil grubundan izopropil grubuna doğru (daha kalabalık sisteme doğru yönelme) gittikçe ısıрма açısının büyüdüğü görülmüştür. Ancak bu çalışma ısıрма açısı ile seçicilik arasındaki korelasyonu desteklememektedir. Yine de P-N bağı içeren ligandların hidroformulasyon reaksiyonlarındaki kullanımı için örnek bir çalışmadır. P-N bağının, elektronik özellikler ve farklı ligandların ısıрма açılarını kolayca değiştirebilme özelliğinden dolayı bu alandaki çalışmalar hala önemini korumaktadır.¹¹²

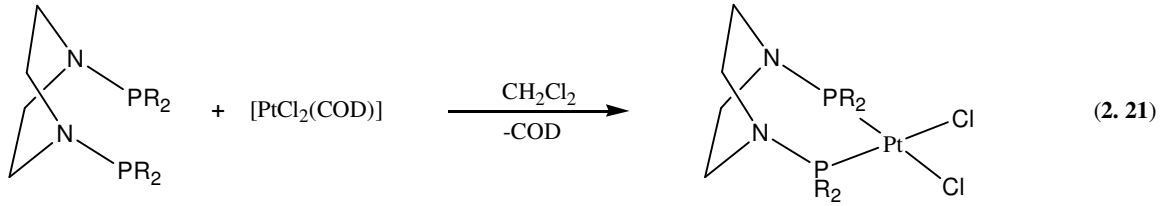
Katalitik özelliğe sahip metal komplekslerindeki ligandların en önemli rollerinden bir de, katalitik yönden aktif kısımlara sterik açıdan koruma sağlamasıdır. Bu yaklaşımla elektronca zengin ve hemilabil özelliğe sahip çok sayıda kiral ligand sentezlenmiştir.¹¹³⁻¹¹⁵ Örneğin polimerizasyon katalizörlerinde bu gereksinim ligand üzerindeki sterik gruplar tarafından reaktantların yaklaşması engellenerek yapılır. J. Derek Woollins ve çalışma arkadaşları bu tür yaklaşımları da göz önüne alarak, homopiperazin ve piperazin türü siklik aminleri farklı klorofosfinlerle etkileştirerek sentezlemişlerdir. Bu tür şelat difosfin ligandları metal etrafında şemsiye türü bir yapı oluşturarak ısırma açısının kontrolünü ve kayda değer önemli bir sterik engelleme sağlayabilmeleri açısından son derece önemlidirler.¹¹²



Piperazinin **130** iki eşdeğer klorofosfinler ile reaksiyonu aminofosfin ligandlarını iyi bir verimle vermiştir (2.20). **131** ligandının oluşumu $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ı ile izlenmiş ve reaksiyon süresince $[\delta \text{ 35.1 ppm}]$ 'de (monosübstitüeamin) görülen sinyal yerini reaksiyon tamamlandığında $[\delta \text{ 62.9 ppm}]$ 'e bırakmıştır. **132** ve **133** bileşikleri için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından elde edilen değerler ise sırasıyla $[\delta \text{ 144.2 ve } \delta \text{ 137.9 ppm}]$ olarak bulunmuştur. Bu iki ligandın daha düşük alanda sinyal vermelerinin nedeni fosfor merkezinin elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna komşu olmasıdır. **131-133** ligandları çözelti ortamında kısa bir süre için kararlıdır ve açık havada kolayca oksitlenirler.¹¹⁶

131 ve **132** ligandlarının eşdeğer miktarda $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ile reaksiyonu yedi halkalı *P,P'* şelat komplekslerini vermiştir (2.21). $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından **134** ve **135** maddeleri için sırasıyla $[\delta \text{ 53.5 ppm}]$, $[^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}) = 3972 \text{ Hz}]$ ve $[\delta \text{ 99.6 ppm}]$, $[^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}) = 5490 \text{ Hz}]$ değerleri bulunmuştur. **132** ligandının stokiometrik oranda $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{CH}_3)_2]$ ile reaksiyonu ise *cis*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\}]$ **136** kompleksini $[\delta \text{ 154.9 ppm}]$, $[^1J(^{195}\text{Pt}\text{-}^{31}\text{P}) \text{ 2977 Hz}]$ vermiştir. Benzer çalışmalar $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ kullanılarak yapılmış ve **131** ligandı kullanıldığında ligand bidentat *P,P'*-şelatlaştırıcı olarak davranarak *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PNPh}_2)]$ **137** kompleksini $[\delta \text{ 101.7 ppm}]$ oluşturmuştur. **137** kompleksinin

X-ışınları ile yapılan yapı tayininde $N(C_2H_4)_2N$ iskeletinin Pd etrafında kayak konformasyonunda konumlandığı görülmüştür.¹¹⁶



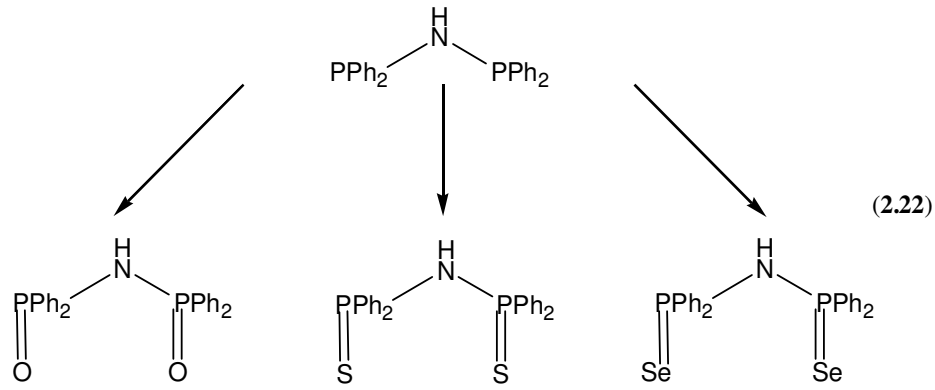
R_2 : Ph₂ **134**; C₆H₄O₂ **135**

131 ligandı sırasıyla eşdeğer oranlarda [Mo(CO)₄(pip)₂], [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ ve [AuCl(tht)] ile reaksiyona sokularak kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca piperazin için yapılan bütün çalışmalar homopiperazin içinde (bir fazla CH₂ grubu içeren 7 üyeli karbon-azot halka sistemi oluşturması yönüyle piperazinden ayrılır) tekrarlanmıştır. Bu çalışma özellikle azot içeren halkalı yapıların, büyük ısırma açısına sahip fosfinlerin oluşumundaki faydasını açıkça ortaya koymuştur.¹¹⁶

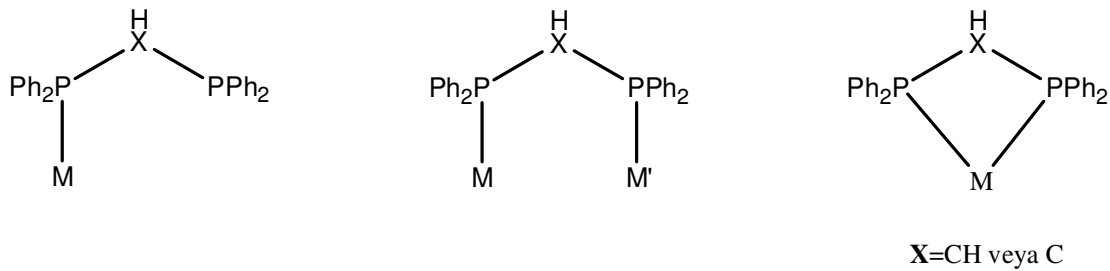
2.3. BİSFOSFİNOAMİN TÜRÜ LİGAND KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Koordinasyon kimyası metale donör atomu ile bağlanarak halka kapanmasına yol açan çok sayıda bidentat ligand bilinmektedir. En çok kullanılan ligandlar karbon, azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarını içeren ligandlardır. Bu tür ligandlar özellikle kataliz, metal akstraksiyonu, biyoorganik kimya ve diğer alanlarda yaygınca kullanılırlar. Fosfor azot bağı içeren heteroatom ligandları yaklaşık 40 yıldır bilinmektedir. Fosfor atomu azot atomu ile oldukça kolay bir şekilde bağ oluşturur ve fosfor-azot bağı içeren bileşikler kimyasal yönden oldukça kararlıdır. Bu gerçek özellikle P-N bağı içeren ligandlarla ilgili projelere ivme kazandırmıştır.¹¹⁷

Bis(difenilfosfino)aminlerin çok sayıda türevi ve metal komplekslerinin hazırlanması bu alana olan ilgiyi arttırmıştır. Fosfor(III) atomlarının her ikisi de kalkojen elementleri (oksijen, kükürt, selenyum gibi) aracılığıyla karşılık gelen fosfor (V) türevlerine dönüştürülerek olası ligandların sayısı artırılır¹¹⁸⁻¹¹⁹ (2.22).



Anorganik ve organometalik kimyada çok az ligand tersiyer, mono ve difosfin özellik göstermiştir.¹²⁰⁻¹²³ Özellikle bis(difenilfosfino)etan, (dppe) beş üyeli şelat halka oluşturabilme özelliği ile bu güne kadar kullanılan başlıca ligandlardan biri olmuştur. Bu ligandı takiben benzer yapıda olan bis(difenilfosfino)metan da (dppm) büyük ilgi görmüştür. Bis(difenilfosfino)metan (dppm) fosfor atomları üzerindeki elektron çiftleri ile bir veya iki metale koordine olabilir. Bunun yanında metilen protonunun güçlü bir baz ile deprotonlanması $[\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2]^-$ sonucunda tridentat ligand olarak davranabilme özelliğine de sahip olabilmektedir.¹²⁴⁻¹²⁶

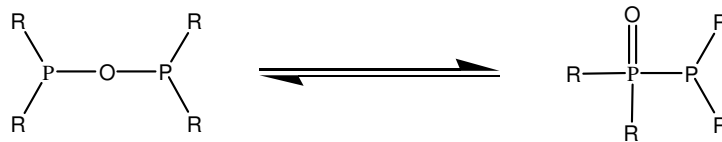


Bidendat fosfor ligandları, her iki fosfor atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile metale kolayca koordine olabilme ve değişik bağlanma modlarına sahip olmaları (monodendat, bidendat ve köprülü) nedeniyle günümüze kadar bu tür ligandlar ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Karbon zincirinin daha da uzun olduğu ve aromatik yapıların kullanıldığı difosfin ligandları da oldukça yaygındır.¹²⁴⁻¹²⁸ Difosfin ligandlarını içeren metal komplekslerinin başlıca kullanım yeri homojen katalizdir. Wilkinson' un alkenlerin hidrojenasyon reaksiyonları için keşfettiği " $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ "¹²⁹ katalizörünü takiben, çok sayıda fosfin kompleksleri sentezlenerek karbonilasyon, hidroformulasyon, izomerizasyon ve diğer bir çok organik sentezde kullanılmıştır.¹³⁰⁻¹³¹ Bu çalışmalara ilaveten asimetrik reaksiyonlar için optikçe aktif fosfin ligandlar içeren metal komplekslerinin sentezlenmesine yönelik çalışmalar da yoğunlaşarak artmıştır.¹³²⁻¹³³ Her ne kadar bis(difenilfosfino)aminler, dppe ve dppm' ye benzer

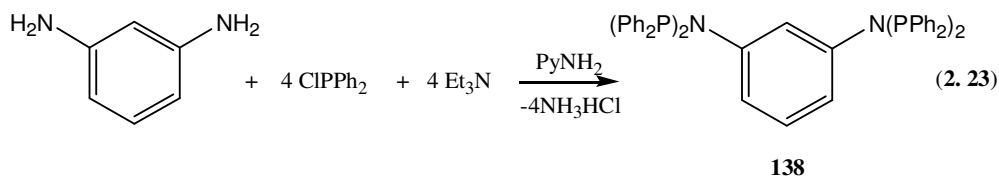
koordinasyon özellikler gösterse de, karbon-azot bağının farklı elektronik özelliklere sahip olması reaktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir.

Bis(fosfino)aminlerdeki P-N bağı, gaz halindeki HCl ile reaksiyona girdiğinde kırılır ve kendisine karşılık gelen alkil(amino)hidroklorür ile klorodifenilfosfini oluşturur. Buna karşın seyreltik HCl ise P-N bağına hidrolize uğratarak alkilamonyum iyonu ve difenilfosfinöz asit oluşumuna yol açar. Daha sonra difenilfosfinik asite yüksetgenmektedir. Konsantre HCl ise, P-N bağına hidrolize uğratmaz ancak karşılık gelen hidroklorür türevlerini oluşturur.¹³⁴ Bis(fosfino)aminlerin çeşitli metallerle olan koordinasyon bileşiklerinin ³¹P-{H}-NMR verileri karşılık gelen karbon analogları ile kıyaslandığında çeşitli farklılıklar gösterirler. Bis(fosfino)amin türü ligandların düşük donör özelliklerinden dolayı (fosforun ortaklanmamış elektron çiftinin yüksek "s" karakteri ve zayıf lewis bazlığı) metal komplekslerindeki Pt-CH₃ kapling sabiti daha büyüktür. Çünkü fosfor atomuna bağlı karbon atomu yerine daha elektronegatif azot atomunun bağlanması fosfor üzerindeki elektron çiftinin delokalize olması ve daha fazla "s" karakterine sahip olmasına ve dolayısıyla daha büyük kapling elde edilmesine neden olmaktadır.¹³⁵

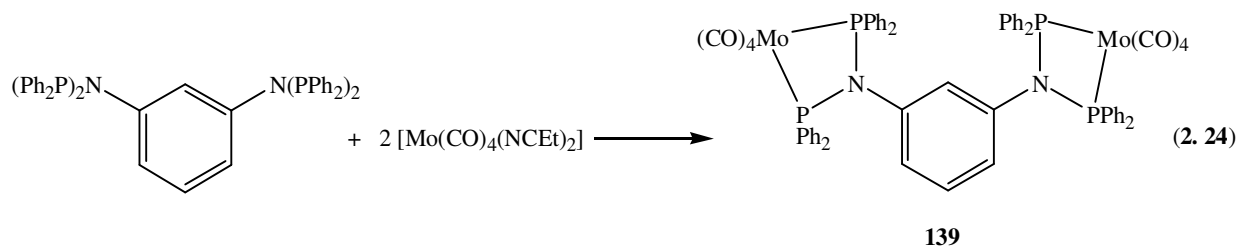
Difosfooksanlar, P-O-P iskeletine sahip olan ligandlardır. Ancak bu tür ligandların sentezi, Arbuzov düzenlenmesi ve disproporsinasyonun neden olduğu kararsızlık nedeniyle oldukça zordur. Dioksofosfanların diğer bir özelliği de içerdiği iki tautomerik yapı, yumuşak (P) ve sert (P=O) donör kısımlarından dolayı, P ve O aracılığıyla çok çeşitli koordinasyon modlarına (monodendat, şelat ve köprülü) sahip olmasıdır.



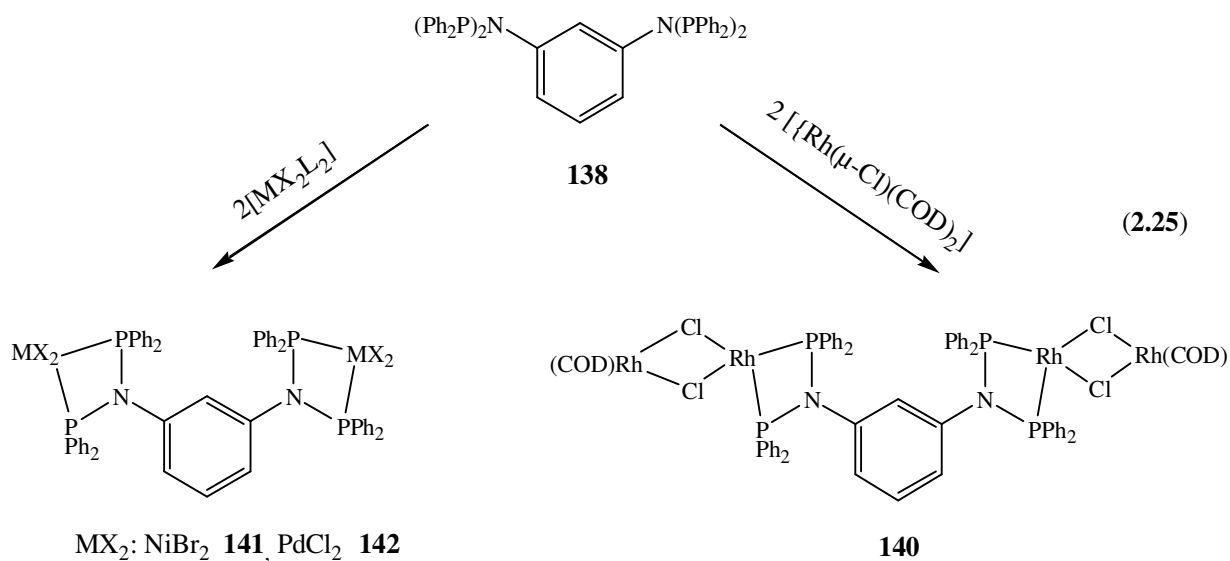
Tersiyer fosfinlerin katalitik amaçlı kullanımlarından dolayı, özellikle elektronca zengin nikel, rodyum, platinyum, palladyum ve molibdenyum geçiş metali komplekslerinin sentezlenmesine yönelik çalışmalar uzun zamandan beri bilinmektedir.¹³⁶⁻¹³⁸ Evamarie Hey-Hawkins ve çalışma ekibi Woolins'in 1997 deki 1,2-(PPh₂NH)₂C₆H₄ bidendat,¹³⁹ bis(aminofosfin) ligandları ve bunların geçiş metali komplekslerinden esinlenerek N,N,N',N'-tetrakis(difenilfosfino)-1,3-diaminobenzen **138** ligandını sentezlemişlerdir.¹⁴⁰ **138** 1,3-diaminobenzenin trietilamin ve katalitik miktarda 4-(dimetilamino)pidin varlığında 4 eşdeğer PPh₂Cl ile reaksiyonu sonucu kolayca ve yüksek verimle hazırlanmıştır. ³¹P-{H}-NMR'ında **138** için [δ(P) 68.2 ppm]' de bir singlet gözlenmiştir (2.23).



138 ligandının dinükleer molibden kompleksi $[1,3\{cis\text{-Mo(CO)}_4(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **139** sentezlemiştir. **139** kompleksi için $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 'ında $[\delta(\text{P}) 96.7 \text{ ppm}]$ ' de bir singlet gözlenmiştir. Ayrıca, **138** ve **139**' un yapıları X-ışınları ile aydınlatılmıştır¹⁴⁰ (2.24).

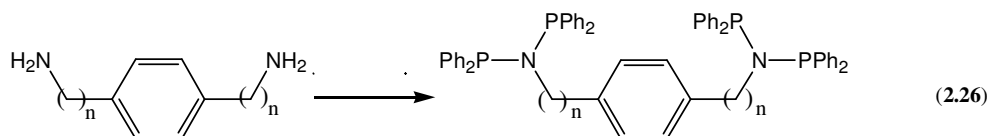


Evamarie Hey-Hawkins ve ekibi **138** ligandının bazı geçiş metal komplekslerini $[1,3\{cis\text{-Rh(CO)}_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh(PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **140**, $[1,3\{cis\text{-NiBr}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **141**, $[1,3\{cis\text{-PdCl}_2(\text{PPh}_2)_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **142** sentezlemiştir (2.25) **140** kompleksini katalizör olarak stirenin hidrojenasyonunda kullanılırken, **142** kompleksini de karbonmonoksidin olefinlerle olan kopolimerizasyonunda kullanmışlardır.¹⁴¹ **140**, **141** ve **142** kompleksleri için $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ 'ından sırasıyla $[\delta(\text{P}) 63.8 \text{ ppm (d)}, (^1J_{\text{PRh}}:180.7 \text{ Hz}), \delta(\text{P}) 55.9 \text{ ppm}$ ve $\delta(\text{P}) 37.7 \text{ ppm}]$ değerleri elde edilmiştir.¹⁴¹



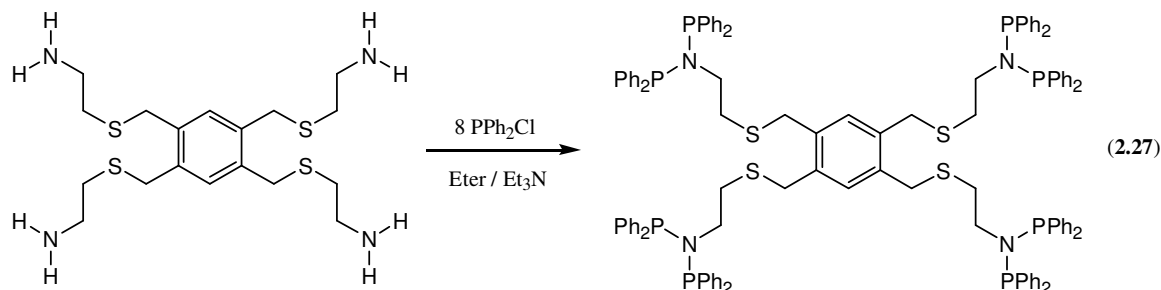
Ayrıca **140-142** kompleksleri için $\nu(\text{PN})$ titreşim bandları (ligand ile kıyaslandığında daha düşük dalga sayısına kaymıştır) 800 cm^{-1} de oldukça kuvvetli olarak görülmüştür. Bunlara ilaveten **141** ve **142** komplekslerinin yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır. **221** ve **222** komplekslerinin yapısının X-ışınları ile aydınlatılması sonucunda, her bir metal atomunun (Ni ve Pd) ligand yapısındaki donör fosfor atomuna ve iki halojenüre (Cl veya Br) bağlandığı dinükleer kompleks oluşturduğu görülmüştür. Geometrik yapı ise bozulmuş kare düzlemdir.¹⁴¹⁻¹⁴³

Rijid iskelet yapısına sahip (fosfino)aminler **143** ve **144** ticari yönden hazır alınabilen 1,4- $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve 1,4- $(\text{H}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ aminlerinin eter içinde ve Et_3N varlığında dört eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonundan elde edilir (2.26).



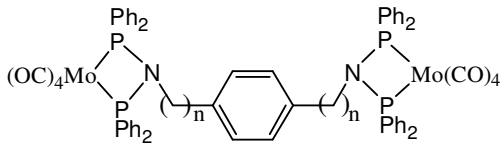
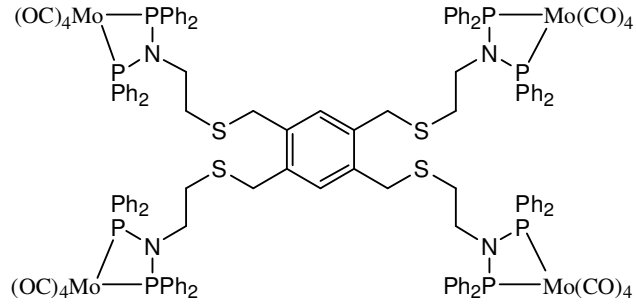
n: 0 **143**; n: 1 **144**

143 ve **144** ligandları sırasıyla oldukça yüksek sayılabilecek % 77 ve % 96'lık verimlerle elde edilmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından **143** ve **144** ligandları için [$\delta(\text{P})$ 70.2 ppm ve $\delta(\text{P})$ 60.6 ppm] değerleri elde edilmiştir. Aynı yöntem kullanılarak ticari olarak bilinen 1,2,3,5- $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\}_4\text{C}_6\text{H}_2$ bileşiğinden yola çıkılarak % 95'lik verimle yeni oktapodal **145** ligandı sentezlenmiştir (2.27). **145**' in $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ından, [$\delta(\text{P})$ 61.5 ppm]' de rezonansa geldiği tespit edilmiştir.



145

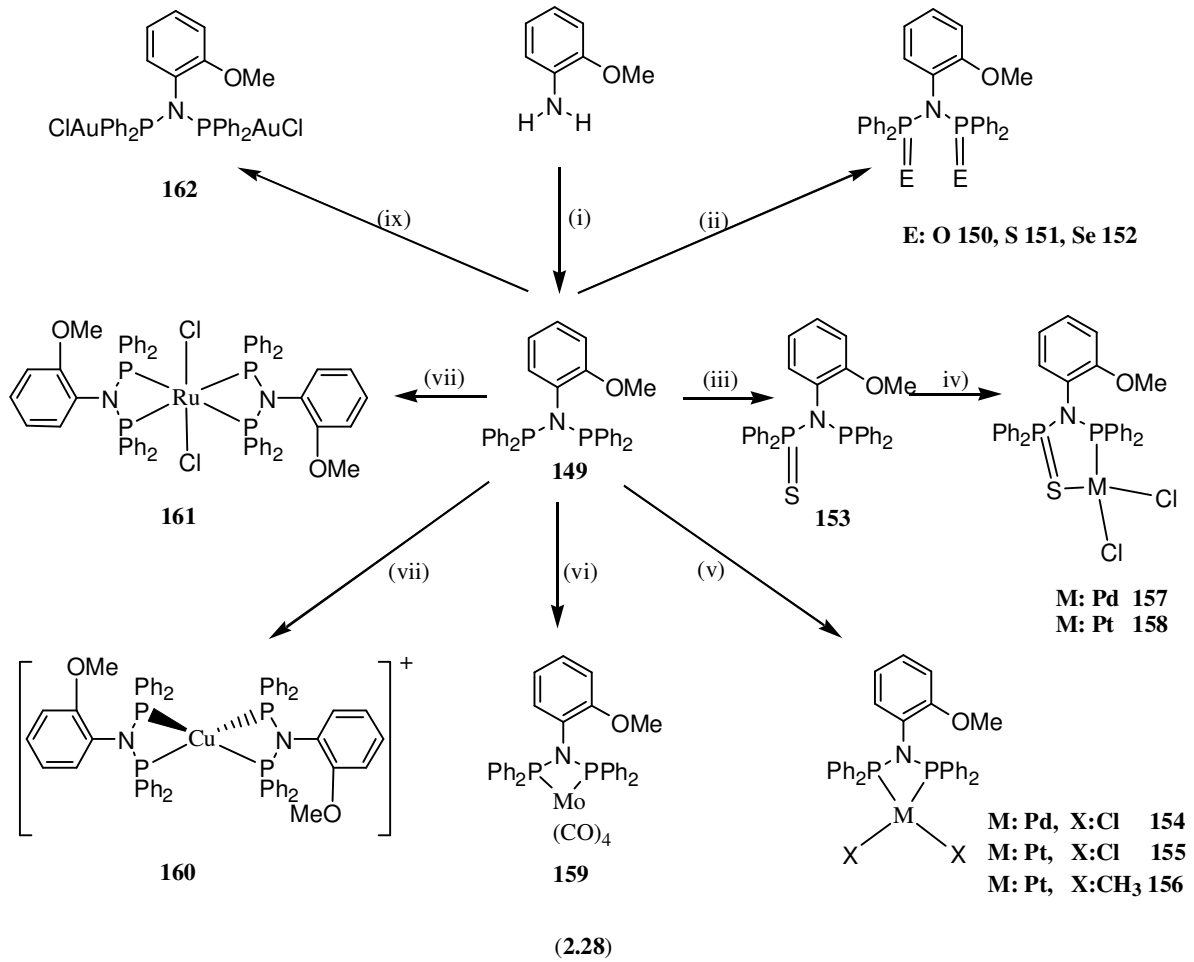
143, **144** ve **145** ligandlarının koordinasyon özellikleri incelemek amacıyla $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ bileşiğinden yola çıkılarak tetrakarbonilmolibden(0) kompleksleri dinükleer $[\text{1,4-}\{(\text{OC})_4\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **146**, $[\text{1,4-}\{(\text{OC})_4\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **147**, tetranükleer $[\text{1,2,4,5-}\{(\text{OC})_4\text{Mo}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{S-CH}_2\}_4\text{C}_6\text{H}_2]$ **148** kompleksleri sentezlenmiştir.¹⁴³

n: 0 **146**, n: 1 **147****148**

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumundan **146**, **147** ve **148** komplekslerinin yaklaşık $[\delta(\text{P}) 95 \text{ ppm}]$ 'de rezonansa geldikleri tespit edilmiştir. Ayrıca bu komplekslerin IR spektrumundan $2020 - 1878 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $\nu(\text{CO})$ fonksiyonel grubuna ait 4 şiddetli band gözlenmiştir. **147** ligandının yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır. Bu ligandların Mo(0) komplekslerinin sentezi de çalışmanın orijinalliği açısından oldukça önemlidir. Ayrıca (Ru, Rh, Pd) metalleriyle olan komplekslerinin katalitik amaçlı kullanılması ile ilgili çalışmalarda devam etmektedir.¹⁴³

Alexandra M. Z. Slawin ve ekibi fosfora bağlanan ekzosiklik R gruplarının modifikasyonu üzerinde yoğunlaşmışlardır. Pendant O-donor fonksiyonlu türevlerin az çalışılmış olmasına rağmen, bis(fosfino)aminleri¹⁴⁵⁻¹⁴⁶ içeren ligandların kimyası (küçük ısırma açısına sahip)¹⁴⁴ önemli ölçüde açıklanmıştır. Özellikle tersiyer fosfinlere eter grubunun ilavesi ile oluşan fosfinler popüler konuların başında gelmektedir.¹⁴⁷ Bu tür sistemlere olan ilgi, bu özellikteki ligandların hemilabil özellik göstereceği konusundaki görüşleri daha da güçlenmiştir. Hemilabil ligand yapısındaki P(III) merkezinin metale sıkıca bağlanmakla birlikte, homojen katalitik reaksiyonlarda substrat tarafından kolayca kırılabilir zayıf M-O bağlarını içermesi yönünden oldukça önemlidir.¹⁴⁸ Bu çalışmada metoksi fonksiyonlu bis(fosfino)aminler sentezlenmiş ve seçilmiş bazı geçiş metalleriyle olan koordinasyon özellikleri incelenmiştir.¹⁴⁹ Klorofosfinlerin aminoliz reaksiyonu $\text{R}_2\text{PN}(\text{H})\text{R}'$ ve $(\text{R}_2\text{P})_2\text{NR}'$ sentezleri için mükemmel bir yöntemdir. Ancak bu tür ligandlardaki P-N bağının kararsızlığından dolayı bu yöntem yaygınca kullanılamamıştır.

149 ligandının sentezi $o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ile iki eşdeğer PPh_2Cl 'in dietil eter içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. **149** ligandı $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR'ında $[\delta(\text{P}) 65.6 \text{ ppm}]$ 'de singlet vermiştir. **149** ligandının CDCl_3 içinde ve oksijensiz ortamda kararsız olduğu ve giderek oksitli türevine **150** ve $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ bozunma ürününe dönüştüğü gözlenmiştir. **149** ligandının kalkojen türevleri hazırlanmış **151**, **152**, **153** ve çeşitli geçiş metalleri ile olan koordinasyon özellikleri incelenmiştir¹⁴⁹ (2.28).

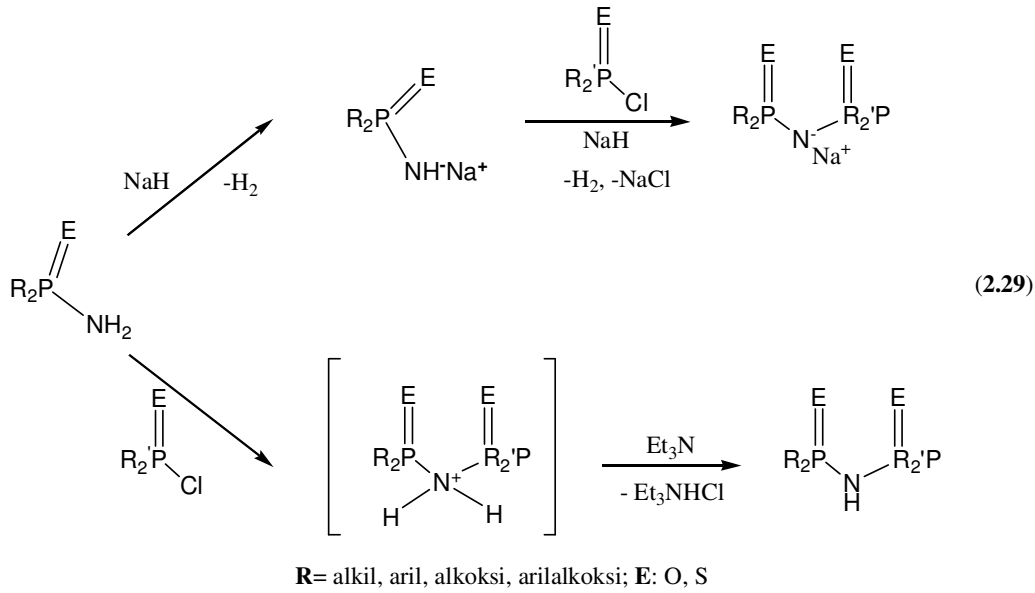


i) PPh_2Cl , Et_2O ; **ii)** H_2O veya S_8 ; **iii)** 1 eşdeğer. S_8 ; **iv)** $[\text{MCl}_2(\text{COD})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$); **v)** $[\text{MX}_2(\text{cod})]$ ($\text{M} = \text{Pd}$ veya Pt , $\text{X} = \text{Cl}$ veya CH_3); **vi)** $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$; **vii)** $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$; **viii)** $[\{\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2\}_2]$; **ix)** 2 eşdeğer. $[\text{AuCl}(\text{tht})]$.

149 ve **153** ligandlarının $[\text{MX}_2(\text{COD})]$ ($\text{M}:\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}:\text{Cl}, \text{Me}$) ile reaksiyonu sonucu karşılık gelen kompleksleri **154-158** sentezlenmiştir. **149** ligandının $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ ile reaksiyonu ise molibden kompleksini **159** vermiştir. **159** kompleksine ait 4 güçlü $\nu(\text{CO})$ titreşim frekansı $[2021-1863 \text{ cm}^{-1}]$ bölgesinde görülmüştür. İki eşdeğer **149** ligandının $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ile reaksiyonu da d^{10} katyonik bakır kompleksini **160** vermiştir. $[\{\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2\}_2]$ prekursorunun dört eşdeğer **149** ile reaksiyonu ise karşılık gelen oktahedral rutenyum(II) kompleksini **161** vermiştir. **149** ligandının iki eşdeğer d^{10} yapısındaki $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ile reaksiyonu da **162** kompleksini oldukça yüksek sayılabilecek bir verimle oluşturmuştur. **162** için $[\delta(\text{P}) 84.9 \text{ ppm}]$ ve $[\nu(\text{AuCl}) 326 \text{ cm}^{-1}]$ değerleri elde edilmiştir. Ayrıca **152**, **154**, **158**, **159**, **160**, **161** bileşiklerinin yapıları X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

Azot atomuna bağlı iki fosfor atomuda farklı farklı sübstitüent içeren asimetrik bidentat ligandlarla ilgili çalışma nispeten azdır. Bu tür ligandlar bir amin bileşiği ile bir fosfor

elektrofilinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir. Bilinen iki standart yöntemden birisinde trietilamin gibi zayıf bir baz kullanılırken¹⁵⁰, diğesinde NaH gibi güçlü bir baz kullanılır¹⁵¹ (2.29).



Josef Novosad ve ekibi kondenzasyon reaksiyonu sonucu; simetrik olmayan donör P-N-P bidendat ligandlarını ve **163**, **165**, **168** ligandlarının palladyum komplekslerini **173**, **174**, **175** sentezlemişlerdir. A metodu kullanıldığında THF içinde yalnızca **163-168** bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir. Diğer bileşiklerin sentezlenmesinin nispeten engellemesi, başlangıç maddesi olarak kullanılan aminlerin sodyum tuzlarının THF içindeki çözünürlüğünün az olmasının, kapling reaksiyonunun daha etkili şekilde gerçekleşmesini engelleyeceği yönündeki düşüncedir.

Tablo 2. 2. **163-175** ligandlarının şematik gösterimi

| | <i>R</i> | <i>E</i> | <i>R'</i> | <i>E'</i> | <i>Kompleks</i> | |
|--|------------|----------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| | 163 | PhO | O | Ph | S | 173 |
| | 164 | PhO | O | Ph | Se | |
| | 165 | PhO | O | <i>i</i> Pr | S | 174 |
| | 166 | PhO | O | <i>i</i> Pr | Se | |
| | 167 | PhO | S | Ph | Se | |
| | 168 | PhO | S | Ph | S | 175 |
| | 169 | PhO | S | <i>i</i> Pr | S | |
| | 170 | PhO | S | Ph | O | |
| | 171 | Ph | S | <i>i</i> Pr | S | |
| | 172 | PhC(O) | | PhO | S | |

168 bileşiği daha polar çözücü olan DMF içinde tekrarlandığında reaksiyon veriminin önemli derecede arttığı gözlenmiştir. **169**, **170** ve **171** ligandları ise B metodu kullanılarak sentezlenmiştir. **172** ligandı ise güçlü bir baz eşliğinde A metodu kullanılarak sentezlenmiştir.¹⁵² Tablo 2.2. A ve B metodunun her ikisinde de baz olarak NaH kullanılmıştır. Ancak A ve B metotları arasındaki temel farklılık kullanılan çözücüdür. A metodunda tetrahidrofuran kullanılırken, B metodunda ise dimetilformamit kullanılmıştır.

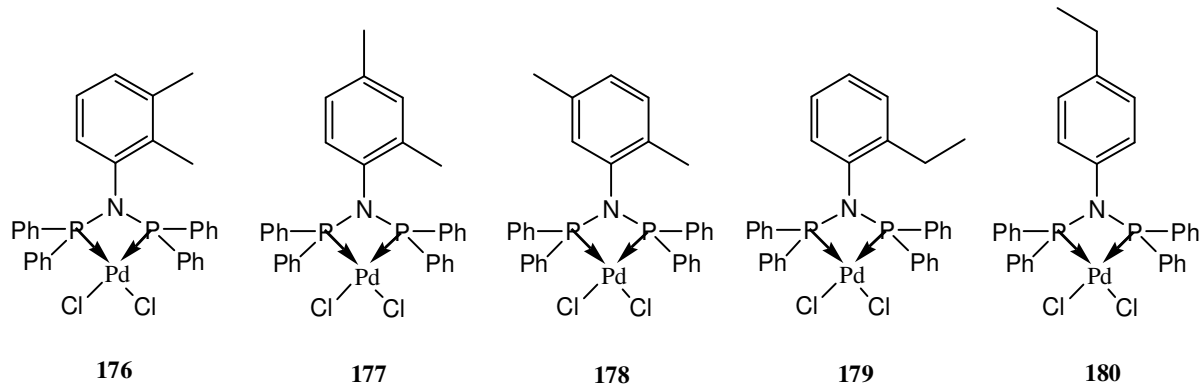
Ligandlardaki fenil halkalarına fenoksi veya alkil grupları süstitüe olması, ligandın bir çok organik çözücüdeki çözünürlüğü önemli ölçüde artırır. Ancak $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ligandı katı haldeki polimerik yapısında hidrojen bağı içerdiği için organik çözücülerde çözünme güçlüğü vardır. Ligandın yapısında ki oksijen atomunun konumu ligandların organik çözücülerdeki çözünürlüğü önemli derecede etkiler.¹⁵¹ Örneğin, **163** ve **168** ligandları göz önüne alındığında "O" ve "S" donör atomlarının yerleşim yerlerinin farklı olması bile çözünürlüğü önemli derecede etkilemektedir. **163** CH_2Cl_2 içinde kolayca çözünürken, **168'** in çözünmesi için ise hem ısıtma hem de biraz süre gereklidir. Ligandlarının $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında beklendiği gibi bir çift dublet gözlenmiştir. Ligandlarla ilgili $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR sonuçları Tablo 2. 3' de verilmiştir.¹⁵²

Tablo 2. 3. P-amino ve P-kloro bileşiklerinin ve karşılık gelen ligandlarının **243-251** $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR değerleri.

| | δP_A | δP_B | $^2J[^{31}\text{P}\text{-}^{31}\text{P}]$ Hz | $^1J[^{31}\text{P}\text{-}^{77}\text{Se}]$ Hz | Başlangıç bileşiği P_A | δP_A | Başlangıç bileşiği P_B | δP_B | $^1J[^{31}\text{P}\text{-}^{77}\text{Se}]$ Hz |
|------------|--------------|--------------|---|--|---|--------------|---|---------------|--|
| 163 | -7.2 | 53.9 | 11.2 | | (PhO) ₂ P(O)NH ₂ (PhO) ₂ P(O)Cl | 2.5 -5.0 | Ph ₂ P(S)NH ₂ Ph ₂ P(S)Cl | 54.5 80.2 | |
| 164 | -7.7 | 48.8 | 12.6 | 801.3 | (PhO) ₂ P(O)NH ₂ (PhO) ₂ P(O)Cl | 2.5 -5.0 | Ph ₂ P(Se)NH ₂ Ph ₂ P(Se)Cl | 49.3 70.3 | 774.7 867.1 |
| 165 | -6.9 | 91.6 | 15.8 | | (PhO) ₂ P(O)NH ₂ (PhO) ₂ P(O)Cl | 2.5 -5.0 | ⁱ Pr ₂ P(S)NH ₂ ⁱ Pr ₂ P(S)Cl | 83.7 128.8 | |
| 166 | -7.1 | 89.8 | 18.5 | 770.1 | (PhO) ₂ P(O)NH ₂ (PhO) ₂ P(O)Cl | 2.5 -5.0 | ⁱ Pr ₂ P(Se)NH ₂ ⁱ Pr ₂ P(Se)Cl | 125.3 70.3 | 839.8 774.7 |
| 167 | 55.3 | 50.5 | 26.8 | 805.0 | (PhO) ₂ P(S)NH ₂ (PhO) ₂ P(S)Cl | 65.1 60.0 | Ph ₂ P(Se)NH ₂ Ph ₂ P(Se)Cl | 49.3 70.3 | |
| 168 | 56.0 | 55.4 | 23.2 | | (PhO) ₂ P(S)NH ₂ (PhO) ₂ P(S)Cl | 65.1 60.0 | Ph ₂ P(S)NH ₂ Ph ₂ P(S)Cl | 54.5 80.2 | |
| 169 | 55.7 | 94.5 | 27.8 | | (PhO) ₂ P(S)NH ₂ (PhO) ₂ P(S)Cl | 65.1 60.0 | ⁱ Pr ₂ P(S)NH ₂ ⁱ Pr ₂ P(S)Cl | 83.7 128.8 | |
| 170 | 56.6 | 21.9 | 13.5 | | (PhO) ₂ P(S)NH ₂ (PhO) ₂ P(S)Cl | 65.1 60.0 | Ph ₂ P(O)NH ₂ Ph ₂ P(O)Cl | 22.4 42.7 | |
| 171 | 52.7 | 99.7 | 27.0 | | (Ph) ₂ P(S)NH ₂ (Ph) ₂ P(S)Cl | 54.5 80.2 | ⁱ Pr ₂ P(S)NH ₂ ⁱ Pr ₂ P(S)Cl | 83.7 128.8 | |

Bu çalışmalara ilaveten bazı ligandların palladyum kompleksleri sentezlenerek metale bağlanma şekilleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan P-N-P iskeletinde donör S ve Se¹⁵³⁻¹⁵⁴ atomları bulunması halinde, ligandların fosfor atomu üzerindeki sübstitüentlerden bağımsız olarak metale sadece kalkojenler üzerinden bağlanarak altı üyeli şelat yapıya sahip olan bir kompleks verdiği tespit edilmiştir. Ancak ligandın yapısında potansiyel donör oksijen atomu bulunması halinde ise, (kükürt ile kıyaslandığında çok daha serttir) R₂PO- grubundaki organik sübstitüentlerin doğasına bağlı olarak palladyum metali ile farklı bağlanma şekilleri gösterir. Fenil grubu gibi donör özelliğe sahip sübstitüentler içerdiği taktirde oksijen donör atom olarak davranır ve altı üyeli şelat bir yapı oluşturur.¹⁵⁵⁻¹⁵⁶ Buna karşın ligandlar fenoksi ve etoksi grubu gibi elektron çekici gruplar içerdiğinde ise oksijen donör atom olarak davranamaz. Fosforun azot atomunu tercih etmesi nedeniyle palladyum kompleksinin dört üyeli şelat bir halka içerdiği anlaşılmıştır. Sentezlenmiş olan palladyum komplekslerinin **173**, **174**, **175** yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

Heck reaksiyonu önemli bir karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonu olarak kabul edilir ve bir çok kompleks yapıda doğal bileşiğin sentezinde kullanılmaktadır.¹⁵⁷⁻¹⁶⁰ Arilhalojenür ve stiren türevlerinden stilben sentezlenmesi, genellikle yeni ligandların Heck reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin değerlendirilmesinde model olarak kullanılır.^{161,162} Bahattin GÜMGÜM ve ekibi tarafından yapılan çalışmada aromatik halkada metil ve etil sübstitüentleri içeren N,N-bis(difenilfosfino)anilinpalladyum(II) komplekslerinin Heck reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmişlerdir. Bu amaçla N,N-bis(difenilfosfino)dimetilanilin **176-178** ve N,N-bis(difenilfosfino)etilanilinlerin **179**, **180** palladyum kompleksleri sentezlenmiştir.¹⁶³



Heck reaksiyonlarının disüstitüe olefinlerin hazırlanmasında mükemmel bir yöntem¹⁶¹ olmakla birlikte kapling oranı bazı parametrelere (sıcaklık, çözücü, baz, katalizör gibi) bağlıdır. Yapılan optimum çalışmalarında en iyi dönüşüm 80 °C' da ve baz olarak da K₂CO₃ kullanıldığında elde edilmiştir. Elektron çekici ve verici grupların stiren ile olan kapling

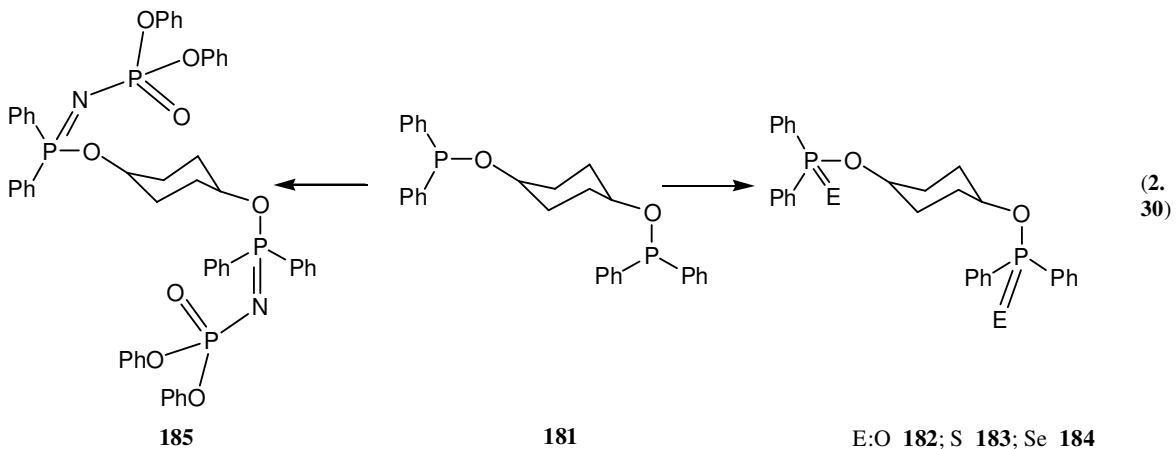
reaksiyonlarında katalizör olarak bu kompleksler kullanıldığında yüksek sayılabilecek verimler elde edilmiştir.¹⁶³

Bu çalışma N,N-bis(difenilfosfino)anilinpalladyum(II) komplekslerinin Heck reaksiyonunda kullanımı açısından oldukça yararlı bir çalışmadır. Çünkü P-N-P türü ligandların Heck arilasyon reaksiyonlarında kullanımı yönünden yeni olmakla birlikte, ligand üzerinde meydana getirilebilecek küçük modifikasyonların aktivite üzerinde etkin rol oynayacağı sonucuna varılmıştır.¹⁶³

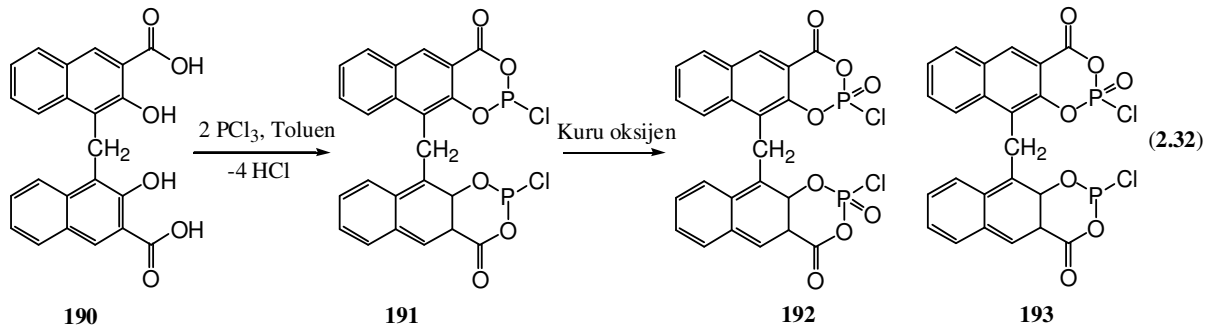
2. 4. FOSFİNİT TÜRÜ LİGAND KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KATALİTİK UYGULAMALARI

Geçiş metali komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılan bis(fosfin) türü şelat ligandlar organik dönüşümlerdeki potansiyel kullanımlarından dolayı oldukça ilgi çekmiştir.¹⁶⁴ Bugüne kadar çok sayıda bis(fosfin) türü ligand sentezlenmiş ve bunların geçiş metali komplekslerin katalitik etkileri çalışılmıştır.¹⁶⁵ Buna karşı bis(fosfin) türü ligandların bir benzeri olan bis(fosfinit) ligandları ise, oldukça yüksek aktivite göstermelerine rağmen nispeten daha az çalışılmıştır.¹⁶⁶

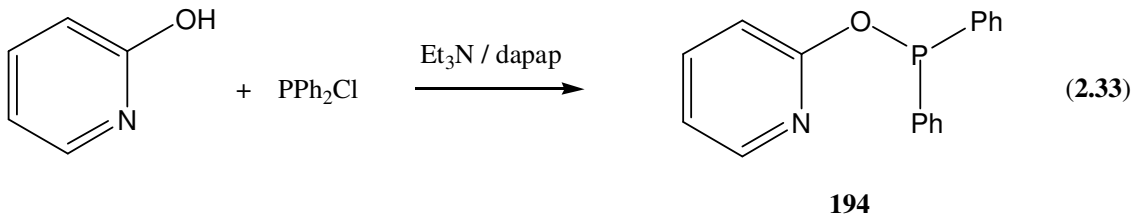
M. S. Balakrishna ve ekibi sikloheksan-1,4-diol temelli yeni fosfinit ligandı [$\text{Ph}_2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{OPPh}_2$] **181** ve kalkojen türevlerini sentezleyerek, çeşitli geçiş metalleriyle olan koordinasyon özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca fosforil azid [$\text{N}_3\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$] ile reaksiyona sokarak karşılık gelen fosfinimin türevi **185** [δ 20.8 ppm, 2P, d, $^2J_{\text{PP}}= 36$ Hz; δ -12.6 ppm, 2P, d,] elde edilmiştir. Sikloheksan-1,4-diol' ün trietilamin varlığında ve toluen içinde klorodifenilfosfin ile reaksiyonu karşılık fosfinit ligandını [$\text{PPh}_2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_{14})\text{OPPh}_2$] **181** oldukça yüksek bir verimle vermiştir¹⁶⁷(2.30).



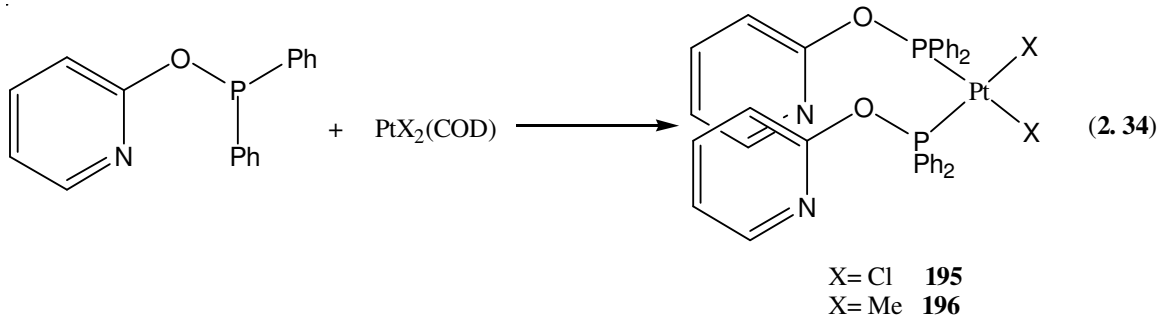
asitten yola çıkarak karşılık gelen bis(fosfin) ligandını **191** sentezlemişlerdir **191** bileşiği **190** bileşiğinin toluen içinde PCl_3 ile reflaks edilmesi sonucu hazırlanmıştır. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ı ile yapılan reaksiyon takibinde reaksiyonun 5 saat sonunda tamamlandığı tespit edilmiştir. **191** için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından [δ 145.7 ppm ve δ 145.5 ppm]' lerde gözlenen eşit şiddette iki sinyal, iki farklı konformasyonu işaret etmektedir ¹⁶⁸ (2.32). **191** ligandının kuru oksijen ile yükseltgenmesi sonucuda mono **193** ve disüstitü **192** okso türevleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ı ile yapılan reaksiyon takibinde oksitlenmenin çok yavaş yürüdüğü, ilk oksitlenmenin bir fosfor atomunda ve daha sonra da diğer fosfor atomunda olduğu tespit edilmiştir.



J. Derek Woolins ve arkadaşları "N-C-O-P" iskeletine sahip yeni bir ligand sentezleyerek bunu "Rh-N-C-O-P" heterosiklik halkası içeren bir bileşiğin sentezlenmesinde kullanmışlardır.¹⁶⁹ Burada heterosiklik kelimesinden halkadaki tüm atomların farklı olduğu anlamı çıkarılmaktadır. Benzer çalışmalar daha önce aminopiridin fosfin [pyNHPPH_2] ligandı ve benzer sistemler kullanılarak J. Derek Woolins ve ekibi tarafından yapılmıştır.¹⁷⁰⁻¹⁷¹ *o*-difenilfosfino-2-hidroksipiridin **194** ligandı klorodifenilfosfinin "PPh₂Cl" dihidroksipridin ve trietilamin/dimetilaminopridin çözeltisine ilavesi ile oldukça yüksek sayılabilecek bir verimle elde edilmiştir.¹⁶⁹ (2.33).



194 stokiometrik oranda $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ ile etkileştirilerek bis(monodendat) türü kompleks PtCl_2L_2 **195** [δ 112.5 ppm, $^1J_{\text{Pt}}=3995$ Hz] oluşmuştur. $\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{COD})$ ile **194** ligandının reaksiyonu ise $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{L}_2)$ **196** kompleksini [δ 113.2 ppm, $^1J_{\text{Pt}}=2292$ Hz] vermiştir (2.34).

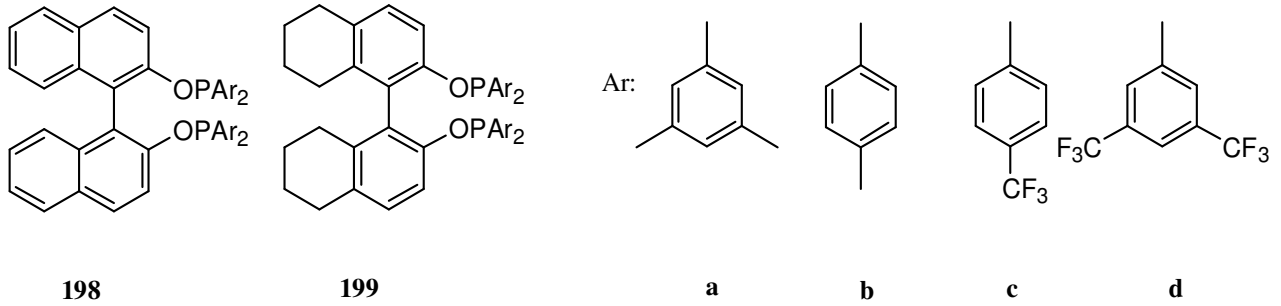


194 ligandının $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ile reaksiyonu ise kendisine karşılık gelen şelat rodyum kompleksini $[\text{RhCp}^*\text{Cl}(\text{L})]\text{Cl}$ **197**, $[\delta \text{ 157.5 ppm, } ^1J_{\text{PRh}}=152 \text{ Hz}]$ oluşturmuştur. **197** kompleksinin yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır. Bu çalışma, yeni "py-O-PPh" tipi fosfinit ligandlarının kolayca sentezlenebilmesi ve bunların hemilabil karakterlerine dikkat çekmesi açısından oldukça önemli sayılabilir.¹⁶⁹

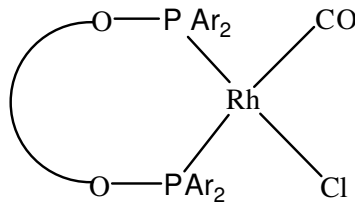
Asimetrik katalitik hidroformulasyon C=C çift bağının en etkin fonksiyonlarından biri ve enantiyomerik açıdan saf bileşiklerin sentezinde oldukça elverişli bir yöntemdir.¹⁷² Sterik ve elektronik faktörler, fosfin içeren ligandlarla modifiye edilmiş geçiş metali komplekslerinin aktivitesi ve seçiciliği üzerinde etkili olan iki önemli etkendir. Jozsef Bakos ve arkadaşları Rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında sterik ve elektronik faktörleri incelemişlerdir. Bu amaçla elektronik ve sterik açıdan modifiye edilmiş (S)-BINOL **198** ve (S)-H₈-BINOL **199** ligandları sentezlenerek bunların katalitik performansları araştırılmıştır. Fosfinitlerin bazıları difenilfosfin grubundaki *p*-CH₃O, *p*-CH₃, *p*-H, *p*-CF₃, 3,5-(CH₃)₂ ve 3,5-(CF₃)₂ gibi süstitüentler kullanılarak değişikliğe uğratılmıştır. Dimetilitoconate ve (Z)- α -asetamidossinamate' nin hidrojenasyonunda fosfinitin artan bazlığının enantiyoseçicilik ve aktivite üzerindeki etkisini incelemişlerdir.¹⁷³

Moser ve ekibi trifenilfosfindeki *p*-süstitüentlerin modifiye ederek elektronik özelliklerini incelemişlerdir.¹⁷⁴ Ayrıca farklı bazlık kuvvetine sahip bidentat ligandları Unruh ve Christenson tarafından çalışılmıştır.¹⁷⁵ Her iki çalışmada da azalan fosfin bazlığının hem basit(linear)/dallanmış(branch) oranını hem de aktiviteyi arttırdığı görülmüştür. Ayrıca son zamanlarda RajanBabu ve Ayars rodyum difosfinit komplekslerinin elektronik özelliklerinin, vinilarenlerin hidroformülasyonundaki enantiyoseçiciliği üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda aril grupları üzerindeki elektron çekici süstitüentlerin, Rodyum komplekslerinin enantiyoseçiciliklerini arttırdığı bulunmuştur.¹⁷⁶ Bunlara ilaveten Casey ve ekibi de ısırma açısının hidroformulasyon reaksiyonlarındaki seçicilik üzerine olan etkisini araştırmışlardır.¹⁷⁷ **198** ve **199** ligandları sırasıyla enantiyomerik açıdan saf (S)-BINOL ve (S)-

H8-BINOL bileşiklerinin karşılık gelen klorodialkilfosfin ile dietileter içinde ve trietilamin varlığında reaksiyonu sonucunda elde edilmişlerdir.



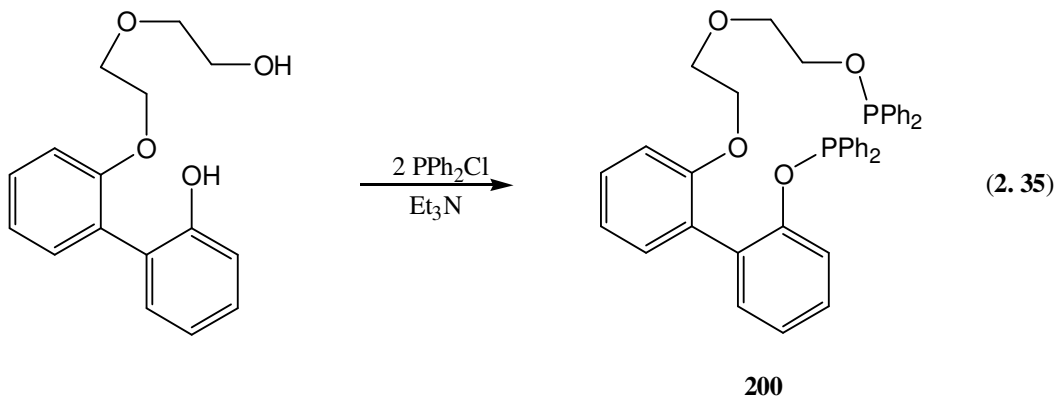
198 ve **199** ligandlarının Rodyum kompleksleri hazırlanarak stirenin asimetrik katalitik hidroformülasyonunda kullanılmıştır. **198** ve **199** ligandlarının rodyum komplekslerinin kullanıldığı stirenin asimetrik katalitik hidrojenasyonunda bir çok parametre mercek altına alınmıştır. Özellikle ligandın bazlığına katalizör aktivitesi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Örneğin *p*-pozisyonundaki CH₃ grubu CF₃ grubu ile yer değiştiğinde TOF değerlerinde belirgin bir artma gözlenmiştir. **198d** ve **199d** katalizörlerinin aktivitelerinin en yüksek olduğu bulunmuş ve genellikle fosfinitin bazlığına azalmasıyla reaksiyonun aktivitesinin arttığı gözlenmiştir. **353** ve **354** ligandlarının elektronik özelliklerini açıklamak için bir seri [Rh(**198-199**)(CO)Cl] kompleksi hazırlanmıştır.¹⁷³



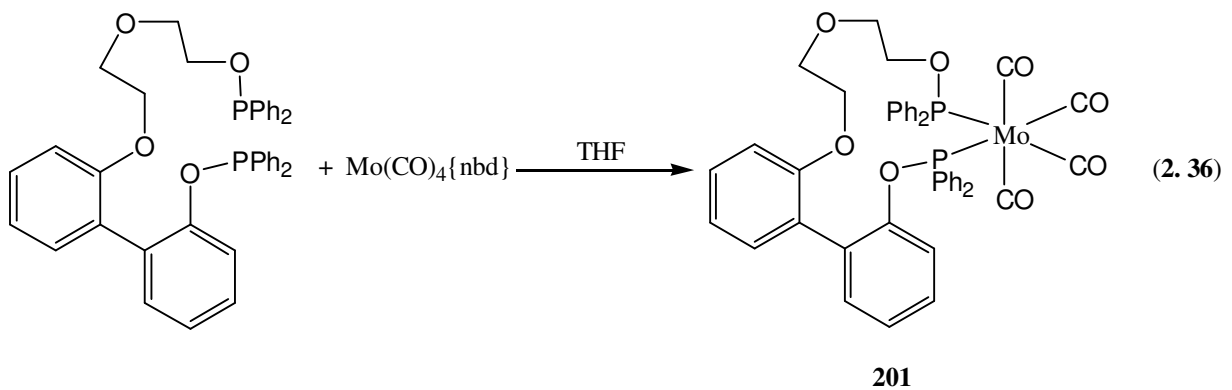
Bu tür komplekslerin IR spektrumlarındaki ν_{CO} gerilme frekanslarındaki değişimler takip edilmiştir. Elde edilen bulgulardan difosfinitin azalan bazlığıyla orantılı olarak ν_{CO} gerilme frekanslarının daha yüksek frekansa kaydığı gözlenmiştir. Çünkü rodyum üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasının karbonil ligandına olan geri bağlanmayı azaltacağı ve bunda ν_{CO} gerilme frekansının artmasına yol açtığı zaten bilinen bir gerçektir. Sentezlenmiş olan rodyum komplekslerinin ³¹P-{H}-NMR spektrumlarında dublet verdiği ve fosfor atomlarının birbirlerine *cis* pozisyonda olduğu spektroskopik yöntemlerle saptanmıştır. Bulunan diğer bir bulgu ise azalan fosfinit bazlığına rodyum-fosfor kapling sabitinde ¹J(Rh,P) bir artmaya yol açtığıdır.

α,ω -bis(fosfor-donor)polieterleri yumuşak metallerle şelat oluşturduğu zaman metal-taç eterler meydana gelmektedir. Bu tür kompleksler halka büyüklüğü ve konformasyona bağlı olarak yumuşak-sert bimetalik kompleksler oluşturmak üzere alkali metal katyonlarını bağlayabilirler.^{178,179} Yumuşak-sert bimetalik komplekslerin olefin hidroformulasyon reaksiyonlarında oldukça aktiflik göstermesi bu tür komplekslere olan ilgiyi artırmıştır.¹⁸⁰ Asimetrik ve konformasyonel açıdan rijid metal-taç eter halkalarına sahip maddeler sert metal katyonlarıyla farklı şekilde etkileşebilirler.

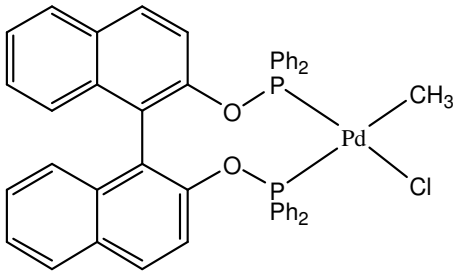
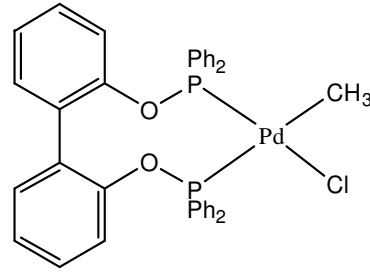
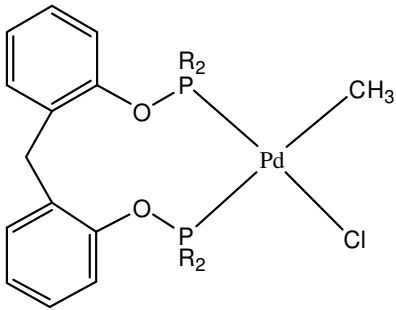
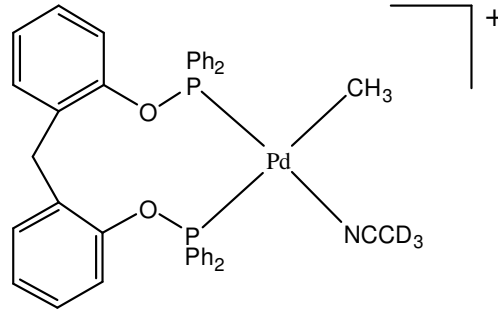
Gary M. Gray ve arkadaşları α,ω -bis(fosfinit) polieter ligandını **200** [δ 115.31 ppm (ArOP, s), δ 110.67 ppm (ArCH₂OP, s)], 2-hidroksi-2'-(1,4-bisokso-6-hekzanol)-1,1'-bifenil bileşiğinden yola çıkarak hazırlamışlardır¹⁸¹ (2.35).



200 ligandının *cis*-Mo(CO)₄ ile olan koordinasyon özellikleri de incelenmiştir. Bu amaçla Mo(CO)₄{nbd} ile **200** reaksiyona sokularak karşılık gelen **201** kompleksi sentezlenmiştir. **201** kompleksi için ³¹P-{H}-NMR spektrumlarından iki AX sinyali verdiği gözlenmiştir. Kimyasal kayma ve kapling sabitlerinden büyük oranda *cis* [δ 146.25 ppm (d, ArOP, ²J(PP) 37 Hz); δ 141.43 ppm (d, CH₂OP, ²J(PP) 37 Hz)] ve küçük oranda da *trans* [δ 162.26 ppm (d, ArOP, ²J(PP) 88 Hz); δ 157.38 ppm (d, CH₂OP, ²J(PP) 88 Hz)] izomer oluşumu gözlenmiştir (2.36).



Son on yılda olefin ve karbonmonoksidin kopolimerizasyonu hem akademik hem de endüstriyel açıdan büyük ilgi çekmiştir. Bidendat ligand ve palladyum tuzunu içeren sistemler en etkin katalizörler olarak ön plana çıkmışlardır. Ayrıca fosfin türü ligandlar ile 2-2'-bipridil ve fenantrolin gibi donör azot atomları içeren ligandlar oldukça aktif katalizörlerdir.¹⁸²⁻¹⁸⁴ W. Keim ve H. Maas modifiye edilmiş fosfinitlerin palladyum komplekslerini hazırlamışlardır¹⁸⁵ Fosfinitler neme karşı oldukça duyarlı ve Arbuzov düzenlenmesine uğrama özelliklerinden dolayı daha kararlı fenol türevi fosfinitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunu takiben ligand iskeletinde yüksek esnekliğe sahip bir dizi aromatik alkol temelli fosfinit kompleksi **202**, **203**, **204-a,b,c** sentezlemişlerdir.

**202****203****204a: R=Ph, 204b: R=m-ksil****204c**

202, **203**, **204-a,b,c** kompleksleri için ³¹P-{H}-NMR spektrumlarından sırasıyla [δ 114.5 (d, J_{PP}=31.5 Hz); δ 125.8 (d, J_{PP}=31.5 Hz)], [δ 128.0 (d, J_{PP}=34.0 Hz); δ 115.0 (d, J_{PP}=31.5 Hz)], [δ 127.2 (d, J_{PP}=45.0 Hz); δ 119.3 (d, J_{PP}=45.0 Hz)], [δ 126.4 (d, J_{PP}=46.0 Hz); δ 119.7 (d, J_{PP}=46.0 Hz)] ve [δ 125.7 (d, J_{PP}=35.8 Hz); δ 117.1 (d, J_{PP}=35.8 Hz)] değerleri elde edilmiştir. Fosfinitler fosfinlerle kıyaslandığında daha güçlü trans etkiye sahiptirler. Bu sebepten fosfinit türevi palladyum kompleksleri liganda *trans* pozisyonundaki grubun göçünü içeren kopolimerizasyon reaksiyonları gibi benzeri uygulamalarda daha yüksek katalitik etki gösterirler. Ancak fosfinlerle karşılaştırıldığında fosfinitlerin düşük bazik özellik göstermesi bu tür

reaksiyonlarda başlangıçta dezavantaj olarak düşünölmekteydi. Bununla birlikte daha kararlı fosfinit ligandlarının hazırlanmasına yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir.¹⁸⁵

BÖLÜM III.

3. 1. KATALİZ OLGUSUNA İLİŞKİN TEMEL KAVRAMLAR

Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine *kataliz*, bu işlemde kullanılan maddelere ise *katalizör* adı verilmektedir. Tersine, tepkime hızını düşürmek için kullanılan maddelere *inhibitör* ya da *negatif katalizör* denilmektedir. Deneyle, katalizde kullanılan katalizörün fiziksel değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak değişmediğini göstermektedir. Çoğu metaller ve iyonlar yanında moleküler ve iyonik yapıdaki kimyasal bileşikler katalizör olarak kullanılmaktadır.¹⁸⁶

Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre *homojen katalizör* ve uygulanan işleme *homojen kataliz*, tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre ise *heterojen katalizör* ve yapılan işleme *heterojen kataliz* denir.

Katalizörler kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesine yol açarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Çoğu katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizlemektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna *katalizör seçiciliği* bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise *katalizör aktifliği* denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir.

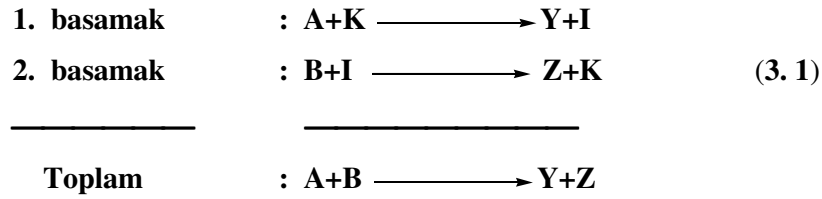
Katalizör aktivasyon enerjisini düşürerek $k=Ae^{-E\#/RT}$ şeklindeki Arrhenius denklemine göre tepkime hız sabitinin ve dolayısıyla da tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Örneğin hidrojen peroksidin oda sıcaklığındaki sulu çözeltisine homojen katalizör olarak az ölçüde eklenen Br^- iyonları aktivasyon enerjisini 76 kJmol^{-1} değerinden 57 kJmol^{-1} değerine düşürerek tepkime hızının 2000 kat yükselmesine neden olmaktadır.

Sabit sıcaklıktaki tepkime hızı tepkimeye giren maddelerin molariteleri yanında toplam tepkimede yer almadığı halde basamak tepkimelerinde yer alan katalizörün molaritesine de bağlıdır. Katalizör denge konumunu değiştirmedeği halde homojen kataliz sırasında denge sabiti aynı kalmak üzere denge bileşimi değişmektedir.¹⁸⁶

3. 1. 1. HOJEN KATALİZ

Gaz fazında ve çözeltide yürüyen çoğu tepkimelerde homojen katalizör kullanılmaktadır. Ara basamaklarda yer alan homojen katalizör toplam tepkimede yer almaz. Tepkimeye giren maddeler yanındaki miktarı oldukça az olan bir homojen katalizör " K " bu katalizörün de yer

aldığı bir ara ürün ise " I " ile gösterildiğinde iki basamaklı bir tepkime için basamak tepkimeleri ve toplam tepkime sırayla



şeklinde yazılabilir (3.1). Açıkça görüldüğü gibi, birinci basamakta harcanan homojen katalizör ikinci basamakta yeniden ortaya çıkmaktadır. Homojen katalizlenen tepkimeler iki yada daha çok basamaklı da olabilmektedir.¹⁸⁶

3. 1. 2. HETEROJEN KATALİZ

Çoğu endüstriyel kimyasal tepkimeler, sistemde ikinci bir faz olarak bulunan ve *heterojen katalizör* adı verilen katılar yanında yürütülmektedir. Örneğin, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksidin kükürt triokside yükseltgenmesi Pt ya da V₂O₅, molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların *kraking* adı verilen işlem ile benzine dönüşümü SiO₂/Al₂O₃, alkenlerin polimerizasyonu katı haldeki kiselgura emdirilmiş sıvı H₃PO₄, karbon monoksit ile hidrojenden metanol oluşumu ise ZnO tarafından heterojen katalizlenmektedir.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metallere aittir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörlerinden bazılarını Al₂O₃, Cr₂O₃, V₂O₅, ZnO, NiO ve Fe₂O₃ şeklinde, asit katalizörleri ise H₃PO₄ ve H₂SO₄ şeklinde sıralayabiliriz.³²⁵

Temas yüzeyini artırmak için çoğu katalizörler gözenekli bir katı içinde dağıtılırlar. *Katalizör desteği* ya da *katalizör taşıyıcısı* adı verilen bu gözenekli katıların başında killer, silikajel (SiO₂), alumina (Al₂O₃), aktif karbon, zeolitler ve kiselgur gelmektedir. Destek katısı inert olabildiği gibi katalik etkinliğe katkıda da bulunabilir. Önce katalizör, sonra da destek yazılarak destekli katalizörler Pd/Al₂O₃, CuCl₂/Al₂O₃, Co-Mo/Al₂O₃, ZnO/SiO₂ ve H₃PO₄/kil gibi şekillerde gösterilir. Destekli katalizörler her tepkime için özel olarak hazırlanır. Örneğin, Pt/Al₂O₃ katalizörünü hazırlamak için önce, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri belli olan alumina bir platin çözeltisi ile iyice

doğurur. Süzülerek kurutulmuş katı içinde dağılmış platin iyonları H_2 ya da CO gazı ile indirgenerek metalik hale dönüştürülür.

Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarları bile katalitik etkinliğin azalmasına yol açan bazı maddelere inhibitör ya da katalizör zehiri denir. Katalizör zehirleri ya tepkimeye giren ürünlerin içinde safsızlık olarak bulunmakta ya da tepkime sırasında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaklaşmamış elektron çifti bulunan H_2S , CS_2 , HCN , PH_3 ve CO gibi S, N, C ya da P içerikli bileşikler yanında Hg, Pb ve As gibi metaller katalitik zehir olarak etkimektedir.¹⁸⁶

3. 2. ORGANOMETALİK KATALİZ

Günümüzde kullanılan bir çok işlem insan sağlığı ve çevre için potansiyel olarak tehlikeli olan kimyasalların kullanımını içermektedir.¹⁸⁷ Bu bakımdan sadece hedef ürünlerin sentezlendiği, atık ve yan ürünlerin minimum olduğu, basit, güvenli ve çevre dostu ideal işlemler için çaba göstermenin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.¹⁸⁸

Kimyasal reaksiyonlar genellikle organik çözücülerde gerçekleştirilir. Organik sentezlerde kullanılan bir çok çözücünün alev alıcı, uçucu ve toksik yani çevre ve insan sağlığı için potansiyel bir tehlike yarattığı bilinmektedir. Bu yüzden özellikle son yıllarda tehlikeli organik çözücülerin alternatif çözümlerle yer değiştirilmesi üzerine giderek artan çabalar ortaya çıkmıştır. Bu alternatif çözümlere su, süper kritik ortamlar (karbondioksit) perflorinli çözücüler ve iyonik sıvılar örnek olarak verilebilir. Alternatif çözümler özellikle çevresel yönden bakıldığında sentezlenme işlemleri açısından bir çok avantajı içermesinin yanısıra ürünün atık maddelerden kolaylıkla ayrılması yönüyle de oldukça avantajlıdır.^{188,189}

Modern kimyada bütün kimyasalların yaklaşık % 80' i bir veya daha fazla basamakda katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda üretilirler. Katalizörlerin kullanımı bazı reaksiyonları önemli derecede hızlandırırken, aynı zamanda seçicilik sağlamaktadır.¹⁹¹ İdeal bir katalizör reaksiyon hızını artırır ancak tükenmeden ortamda varlığını sürdürür.¹⁹²

Geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar modern kimyada büyük öneme sahiptir. Özellikle yüksek seçicilik (kemo, regio ve enantioseçicilik)¹⁹³ gerektiren organik dönüşümlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Bunun sonuçlarından birisi 2001 Nobel kimya ödülünün Sharpless, Noyori ve Knowles tarafından asimetric homojen kataliz reaksiyonları konusundaki çalışmaları sonucunda kazanılması ile görülmüştür. Bu keşifleri özellikle kiral seçici ilaç ve materyallerin üretimi ile ilgili çalışmalara ivme kazandırmıştır.¹⁹⁴

Kimyasal ve ilaç endüstrisinde özellikle üretim safhasında amaçlanan ürüne göre 25-100 kat ve yağ rafinerizasyon işlemine göre ise 1000 kat daha fazla atık madde üretilmektedir.¹⁹⁵ Bu sonuçlar çevre dostu katalitik yöntemlerin geliştirilmesini kaçınılmaz kılmıştır. Özellikle yüksek seçicilik gösteren ve uzun süre dayanıklı olabilen katalizörlerin sentezlenmesine yönelik çalışmalar da ivme kazanmıştır. Ham maddelerin kullanımında atık miktarını minimum ve atom ekonomisini maksimum duruma getirmek metotda kullanılan çözücü ve katalizör birincil derecede önemlidir. Bu yüzden ki atık üretimini minimum hale getirmek adına ister küçük ister büyük olsun yapılan her katkı 'Green kimya'nın gelişmesine yardımcı olacaktır.

Organometalik bileşikler metal ile karbon atomları arasında, polar veya daha az polar, bağlar içeren bileşikler olarak tanımlanır.¹⁹⁶ 19 yüzyılın başlarında ürenin sentezini¹⁹⁷ takiben 1887 yılında Reformatsky tarafından ilk organometalik bir bileşik olan organoçinko bileşiğini sentezlemiştir.¹⁹⁸ Daha sonra Barbier 20 yüzyılın başlarında organomagnezyum kimyası üzerinde çalışmalar yapmıştır. Ardından Barbier' in öğrencisi Grignard ise organomagnezyum halojenürlerin reaksiyonları üzerine detaylı çalışmalar yapmıştır¹⁹⁹⁻²⁰¹. Ayrıca organolityum reaksiyonları üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır.²⁰²

Geçiş metalleri periyodik tablonun ortasına yerleşmiş olup, bir yerine iki valens elektron kabuğuna sahip metalik elementler olarak tanımlanırlar. Geçiş metalleri katalitik çevrim süresince oksidasyon basamaklarını kolaylıkla değiştirebilme ve katalitik reaksiyonun aktivasyon enerji bariyerini meydana getirdiği düşük enerjili ara ürün oluşumlarıyla düşürebilmeleri nedeniyle katalizör olarak oldukça uygundur. Homojen katalizde yaygın olarak kullanılan geçiş metallerine Ru, Co, Rh, Ni, Pd ve Pt örnek olarak verilebilir.

Modern palladyum kimyası,²⁰³ palladyumun güçlü bir endüstriyel katalizör olarak kullanıldığı 1959 yılında keşfedilen Wacker prosesiyle (CuCl₂ ve PdCl₂ varlığında, alkenlerin oksijen ile aldehitlere yükseltlendiği işlemi) başlamıştır.²⁰⁴⁻²⁰⁶ 20. yüzyılın ortalarından itibaren palladyumun katalizör olarak kullanımları ile ilgili çalışmalar ivme kazanmıştır. Palladyumun özellikle karbon karbon bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik etkileri bu yoğun çalışmaların sonucunda bulunmuştur.²⁰⁷⁻²⁰⁹ Palladyumun katalizör olarak yaygın olarak kullanılmasının dört temel sebebi vardır.^{209,210} Bunlar

1. Nikel grubunun ikinci üyesi olarak periyodik tabloda yer alır. Palladyum atomunun ölçüleri (atom büyüklüğü) kararlılık ve reaktiviteyi; daha reaktif ve seçici olmayan organonikel ve sentetik açıdan çok kararlı olan organoplatin bileşikleriyle kıyaslandığında daha ılımlı bir şekilde ayarlayabilmektedir.
2. Palladyum nispeten, " 0 " ve " +2 " yükseltgenme basamakları arasındaki küçük enerji farkı nedeniyle her iki basamakta da bulunabilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik

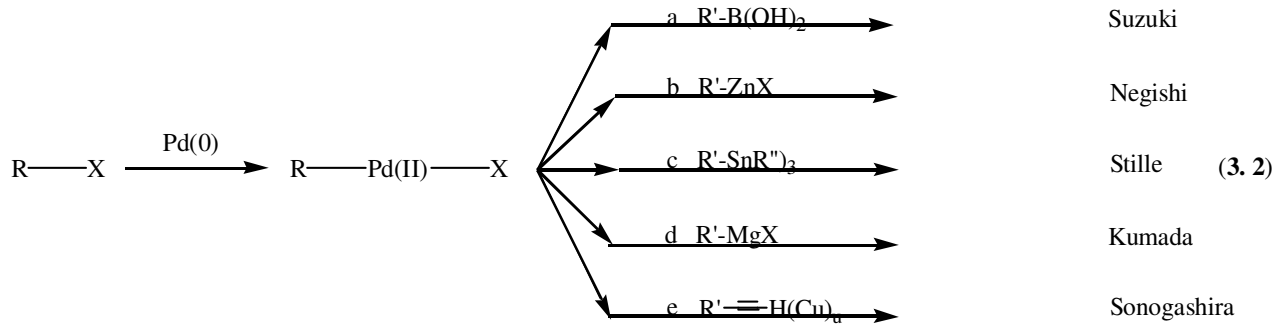
palladyumun tek elektronlu veya radikalik reaksiyonlar üzerinden yürümesini engeller. Böylece istenmeyen yan reaksiyonları minimum hale getirilerek oldukça seçici katalizörler dizayn edilebilir.

3. Pd-C bağları nispeten apolar karakterlidir. Keton, ester, amit ve nitro bileşikleri gibi polar fonksiyonel grup içeren bileşiklere karşı düşük reaktiflik gösterirler. Bu özellik ise oldukça arzulan bir durum oluşturur. Örneğin Grignard ve organolityum bileşikleri karbonil gruplarına karşı oldukça reaktiftirler.
4. Palladyum kompleksleri çalışılması ve kullanılması kolay, nispeten daha az toksik, oksijen ve neme karşı duyarlı değildir. Palladyum nadir bulunur ama Rodyum, Iridyum, Osmiyum ve Platin ile kıyaslandığında daha ucuzdur.¹⁹¹

Palladyum kompleksleri farklı reaktivite ve geometrilerinden dolayı {Pd(0) kompleksleri ve Pd(II) kompleks veya tuzları olmak üzere} iki farklı kategoriye ayrılırlar. Doymamış Pd(II) katalizörleri elektrofilik özellik gösterirler ve bu yüzden elektronca zengin organik bileşiklere koordine olurlar.²¹¹ Pd(0) türleri aktif katalizörler olarak kabul edilirler. 18 elektron kuralına uymak için dört ligand bağlarlar. Ayrıca son zamanlarda yapılan bazı katalitik uygulamalarda Pd(IV) türlerinin oluştuğu önerilmiştir.^{212,213}

| Yükseltgenme basamağı | Elektronik Konfigürasyonu | Geometri |
|-----------------------|---------------------------|-------------|
| 0 | d ¹⁰ | Tetrahedral |
| +2 | d ⁸ | Karedüzlem |
| +4 | d ⁶ | Oktahedral |

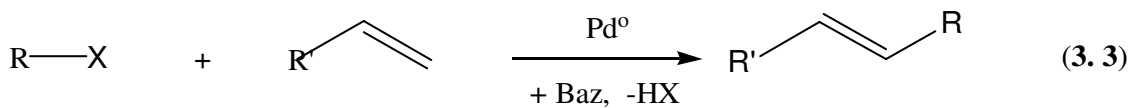
Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları kimyanın en önemli reaksiyonları arasındadır ve oldukça basit moleküllerden yola çıkarak karmaşık bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan farklı yöntemler içinde, seçici ve çok çeşitli uygulamalarından dolayı Pd(0) katalizli reaksiyonlar yaygınca kullanılmaktadır.¹⁹³ Periyodik tabloda bulunan yaklaşık 85 metalden çok azı yaygınca cross-kapling reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bunların en popüler olanları arasında Suzuki reaksiyonlarında kullanılan toksik olmayan olan bor,^{214,215} negishi reaksiyonlarında kullanılan çinko^{216,217} örnek verilebilir. Ayrıca Stille,^{218,219} Kumada^{220,221} ve Sonogashira^{222,223} reaksiyonlarında da sırasıyla Kalay, Magnezyum ve Bakırın organometal bileşikleri kullanılmaktadır (3.2).



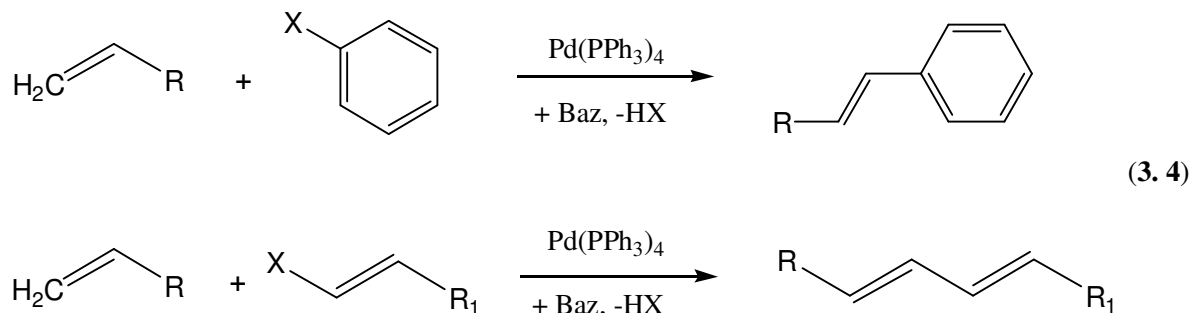
3.2.1. HECK REAKSİYONU

Bu reaksiyon türü 1960' lı yılların sonuna doğru birbirinden bağımsız olarak çalışan Japon Moritani-Fujivara²²⁴ ve Amerikalı Heck²²⁵ tarafından keşfedilmiştir. Ancak Pd(0) katalizli çevrimin açıklanması ayrıntılı olarak Richard Heck ve ekibi tarafından yapılmıştır.^{226,227} Son 25 yıldır palladyum katalizli dönüşümleri içine alan Heck reaksiyonları yaygınca kullanılmıştır. Reaksiyon için oldukça ılımlı koşullar gerektiğinden hidrokarbonların, polimerlerin, ilaçların, zirai kimyasalların, boyaların ve enantiyoselektif ürünlerin sentezinde yaygınca kullanılmaktadır.^{228,229}

Heck reaksiyonu (Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak da adlandırılır) doymamış bir alkil halojenürün (veya triflat), bir sübtitüe alken oluşturmak üzere, bir alken ile baz ve palladyum katalizörü eşliğinde gerçekleşen bir reaksiyon çeşididir^{226,230} (3.3).



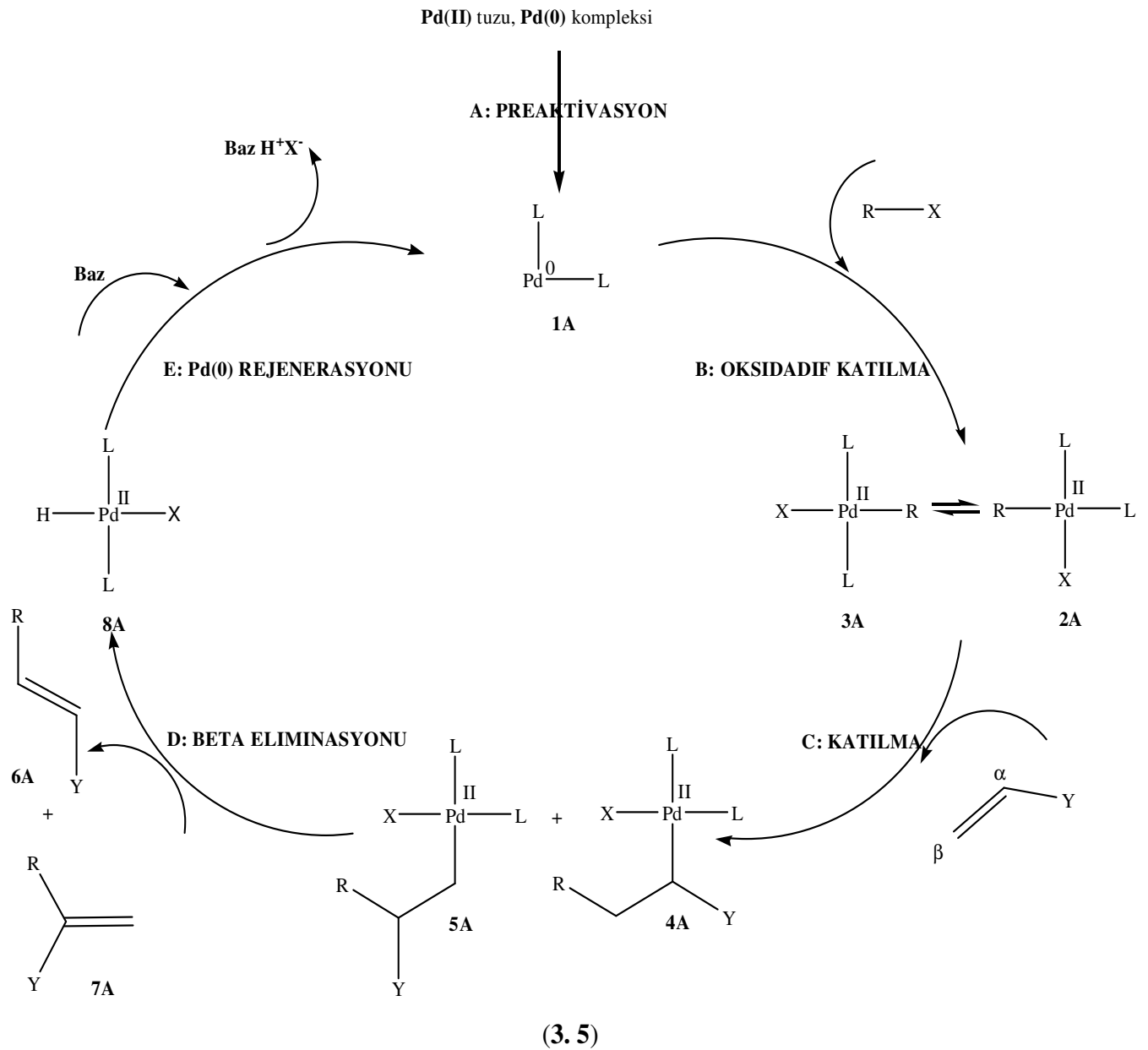
Heck kapling reaksiyonda vinilik hidrojen atomu vinil, benzil veya aril grupları ile yer değiştirir (3.4). Oksidatif katılma basamağından sonra oluşan ara ürünün β-eliminasyonu ile hızlı bir şekilde bozunmasını önlemek için halojenüre bağlı gruplar sadece aril-, benzil- veya vinil-olmalıdır.



X: I, Br, Cl, OTf (triflat); **R₁:** aril, vinil, benzil.

Heck reaksiyonu bir organometalik palladyum katalizörü tarafından katalizlenir. Katalizör tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), palladyumklorür veya palladyum asetat olabilir. Ligand trifenil fosfin veya BİNAP, baz ise trietamin, potasyum karbonat, sezyum karbonat ve ya sodyumasetat olabilir. Terminal alkenler Heck reaksiyonu için iyi substratlardır ve daha az sübstitüe karbondan reaksiyona girerler. 1,2-disübstitüe alkenler daha çok karışık ürünler verir. Doğru aminin seçilmesi de Heck reaksiyonunu reaktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemlidir. Heck kapling reaksiyonu *trans* ürünü oluşturması yönünden stereoseçici bir reaksiyon türüdür. Heck kapling reaksiyonunda genellikle DMF, metanol, asetonitril gibi polar çözücüler kullanılmakla birlikte reaksiyon sıcaklık aralığı ise 50-160 °C aralığında değişmektedir. Bununla birlikte elektron çekici ve sterik faktörler rijioseçicilik üzerinde oldukça etkilidirler.

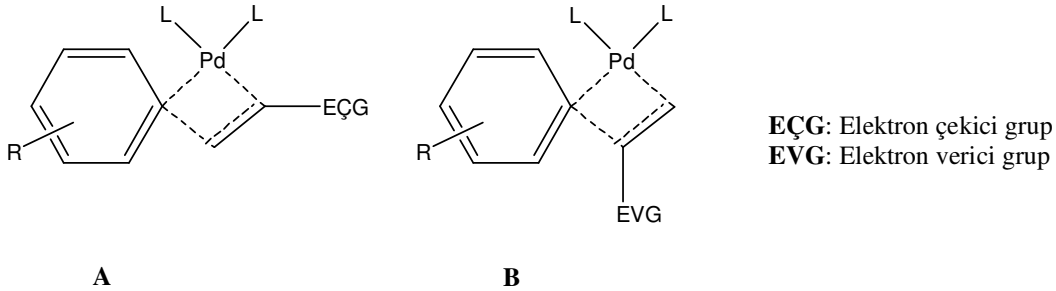
Heck reaksiyonunun mekanizması palladyum katalizörü ekseninde meydana gelen bir seri dönüşümü içerir. Palladyum(0) kompleksi genellikle reaksiyon ortamında palladyum(II) kompleksinden in situ olarak hazırlanır.²³¹ Aşağıda verilen palladyum katalizli çevrim günümüzde de kabul gören genel bir mekanizmadır. İlk basamakda "A" palladyum (II) tuzunun veya palladyum(0) kompleksinin 14 elektronlu katalitik yönden aktif palladyum(0) türlerine **1A** dönüştürülmesidir. "B" basamağında ise katalitik yönden aktif palladyum(0) kompleksine, R-X' in oksidatif katılması sonucunda Pd(II) türlerinin **2A**, **3A** oluşması ile sonuçlanır. Sonraki basamakda "C" palladyum(II) kompleksi olefinin "π" koordinasyonuna maruz kalır ve devamında göç ederek (migratory insertion) katılma sonucunda Pd atomu karbon atomlarından biri ile σ bağı oluşturur ve R grubu vicinal karbon atomuna syn pozisyonda göç ederek **4A** veya **5A** türlerini oluşturur. "D" basamağında ise "β" eliminasyonu sonucu kapling ürünleri **6A**, **7A** meydana gelirken aynı zamanda bir hidrido palladyum(II) kompleksi **8A** oluşur. Son basamakda ise "E" baz hidrido palladyum(II) kompleksinden HX eliminasyonuna yol açarak tekrar aktif Pd(0) türlerinin oluşumuna yol açar. Bu beş basamak "A-E" palladyum katalizli Heck reaksiyonunun mekanistik ifadesidir (3.5).



Katalitik açıdan aktif Pd(0) kompleksleri 14 elektona sahip oldukları için kararsızdırlar. Bu bakımdan aktif Pd(0) kompleksleri **1A** genellikle in situ olarak daha kararlı ve kolayca elde edilebilen palladyum(II) tuzlarından [Pd(OAc)₂, PdCl₂], palladyum(II) komplekslerinden [PdCl₂(PPh₃)₂] veya daha az kararlı palladyum(0) komplekslerinden [Pd₂dba₃, Pd(PPh₃)₂]²³² hazırlanırlar. Katalitik açıdan aktif Pd(0)L₂ kompleksleri öncelikle Palladyum(II) tuzlarının yaygınca kullanılan fosfin ligandları ile indirgenmesi sonucu elde edilirler.^{231,233} Fosfinden bağımsız durumlarda ise indirgenme tercihen amin²³⁴ tarafından, ancak olefin,²³⁵ çözücü²³⁶ veya reaksiyonda kullanılan substratlarda indirgenme işlemini sağlayabilir.

Oksidadif katılma basamağı Palladyum katalizli Heck reaksiyonunun can alıcı basamağıdır. Tetrahedral Pd(0) kompleksi **1A** R-X bağına katılarak kare düzlem yapıda *cis*-RPd(II)XL₂ kompleksini **2A** oluşturur. Ancak **2A** ürünü termodinamik açıdan daha kararlı olan *trans* ürün **3A** ile denge halindedir.^{237,238} Oksidadif katılma basamağı, Heck reaksiyonunda R-X bağının kuvvetine bağlı olarak hız belirleyen basamaktır.

Heck reaksiyonlarında substrat seçiciliği yanında stereo- ve regioseçicilik göç ederek katılma basamağı tarafından yönetilir.^{239,240} Palladyum meteline koordine olan bir ligand, ister anyonik ister nötral olsun, dissosiyeye olduğunda doymamış Pd(II) kompleksinde boş bir koordinasyon boşluğu yaratır. Alkenin palladyuma "π" koordinasyonunu takiben yeni bir karbon-karbon bağı oluşturmak üzere *syn* pozisyonda göç ederek katılma işlemi gerçekleşir. Katılma sonucu internal **5A** (α saldırısı) ve terminal **4A** (β saldırısı) olmak üzere iki yeni σ-ürünü meydana gelir. **4A** ve **5A** ürünlerinden hangisinin oluşacağını, Pd(II) kompleksinin, olefinin ve çözücü özelliklerinin meydana getireceği elektronik ve sterik faktörler arasındaki hassas denge belirlemektedir.²⁴¹ Elektronik ve sterik faktörlerin regioseçicilik üzerine olan etkisi üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin olefinin elektronik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda elektron çekici grupların terminal katılmayı, elektron verici grupların ise internal katılmayı sağladığı görülmüştür.



Stereoselektif eliminasyon ile serbest olefin ürününü elde etmek için, alkil palladyum türleri internal dönüşüme uğrayarak β hidrojenini palladyum merkezine *syn* pozisyona getirerek β-hidür eliminasyonuna olanak sağlarlar. β-hidür eliminasyon basamağı tersinir bir basamak olup termodinamik açıdan daha kararlı olan *trans* izomer lehinedir.^{232,242} Ortamda bulunan baz palladyum(II) kompleksinden **8A** HX eliminasyonuna neden olarak aktif Pd(0)L₂ türlerinin oluşumuna yol açar. Yeniden oluşan aktif Pd(0) katalizörleri yeni bir R-X bağına aktive ederek katalitik döngünün yeniden başlamasını sağlar.

Ayrılan grubun doğası Heck reaksiyonu için birinci derecede önemli olmakla birlikte, oksidadif katılma basamağı hız belirleyen basamak olarak işlev görür.^{243,244} Yapılan çalışmalarda halojenürler iyi ayrılan gruplar olarak belirlenmişlerdir (I>OTf>Br>Cl). Bunlardan iyodürler

düşük aktivasyon enerjisi gerektirir ve kolaylıkla oksidadif katılmaya uğrarlar. Ayrıca oldukça labil, daha az yaygın bromür ve klorür türevleri ile kıyaslandığında daha pahalıdırlar. Aril veya alkenil triflat ile bromürler ise daha yaygın olmakla birlikte, oksidadif katılmaya uğramak için genellikle fosfin gibi ligandlara ihtiyaç duyarlar.²⁴⁵ Organotriflatlar fenol ve keton türevlerinden sentezlenirken, organobromürler ise yaygın ticari maddelerden elde edilirler.^{246,247} Aril klorürler geçmişten beri, bu moleküllerdeki R-Cl bağının çok güçlü olmasından dolayı çok düşük reaktivite gösterdiği bilinmektedir.²⁴⁸ Ancak aril klorürlerin fiyatının düşük olması ve kolayca bulunabilmesi ilgiyi bu tür bileşiklere çevirmiştir. Bu amaçla aril klorürlerin düşük aktivitesini (özellikle elektronca zengin deaktive durumundaki aril klorürlerin) yenmek için elektronca zengin yeni ligandlar { P(t-Bu)₃ }²⁴⁹ ve metodlar geliştirilmiştir.

Genellikle aril ve alkenil kısmında bulunabilecek elektron çekici gruplar (R=EÇG) Ar-X bağını zayıflatarak oksidadif katılma basamağının gerçekleşmesini kolaylaştırırlar.^{250,241} Ayrıca R grubunu elektronik etkisi aynı zamanda regioseçiciliğide önemli derece etkiler.²⁵² Ayrıca elektron verici fosfin ligandlar Ar-X moleküllerinin elektronca zengin Pd(0) türlerine katılmasını daha da kolaylaştırmaktadır.²⁵³ Çok kolay ayrılan bir grup içeren sistemde göç ederek katılma basamağının hız belirleyen basamak olması gerekir. Cabri bu amaçla elektronca fakir metil akrilat ve elektronca zengin bütül vinil eter terminal olefinler üzerinde araştırmalar yapmıştır. Elektronca fakir olefinlerin (güçlü π akseptör ve zayıf σ vericileri) lineer ürünü **6A** verdiğini gözlemlerken, elektronca zengin olefinlerin ise (zayıf π akseptör ve güçlü σ vericileri) öncelikle dallanmış olan ürünü **7A** oluşturduğunu gözlemiştir.²⁵⁴

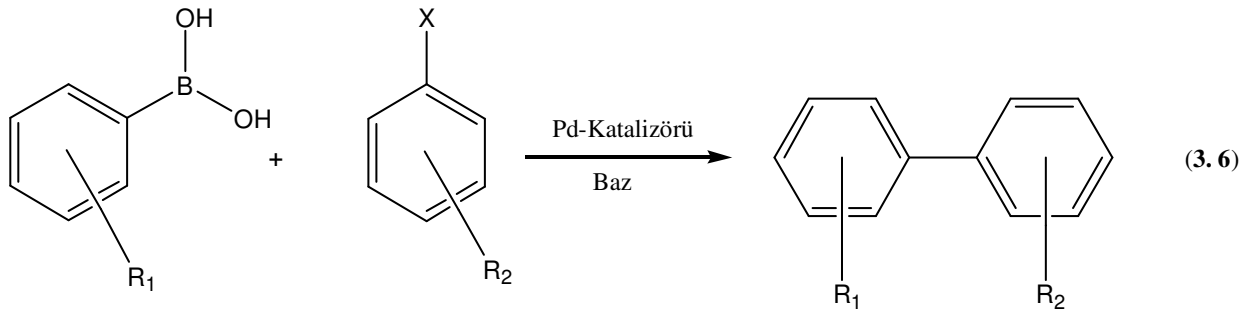
Ligand, baz, olefin ve çözücü faktörleri Heck reaksiyonunun seçiciliği ve aktivitesi üzerine birinci derecede etkilidirler.²³² Ligandın etkisi Heck reaksiyonun bütün basamaklarında kendisini gösterir. Özellikle amaçlanan lineer ürünü **6A** elde etmek için genellikle monodentat fosfin ligandlar (PPh₃ veya P(o-tol)₃) kullanılması gerekirken, sterik açıdan zengin güçlü şelat bidentat ligandlar ise daha çok dallanmış ürünün **7A** oluşumunu sağlamaktadır.^{250,255} Cabri'nin daha önce ispatladığı gibi bütül vinil eter gibi elektronca zengin olefinler kullanıldığına regioseçicilik üzerinde son derece etkilidirler.²⁵⁶ Fosfin ligandlarının yokluğunda ise genellikle düşük dönüşüm ve regioseçicilik gözlenmiştir.

Heck reaksiyonunda kullanılan bazın asıl görevi hidridopalladyum(II) kompleksinin **8A** aktif palladyum(0) kompleksine **1A** dönüşümünü gerçekleştirmektir.²⁵⁰ Yaygın olarak kullanılan bazlara örnek Et₃N, PMP, K₂CO₃, Cs₂CO₃, NaHCO₃, KOAc ve ^tBuOK örnek olarak verilebilir.²⁵⁷ Özellikle “ β ” eliminasyon basamağında baz değişimi verim üzerinde son derece etkili olabilir. Heck reaksiyonlarında çok sayıda çözücü kullanılmasına rağmen, daha çok polar aprotik çözücüler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılanı DMF ve ısıya dayanıklı çözücüler olan DMA

ve NMP ile düşük sıcaklıkta kaynayan MeCN ve THF örnek verilebilir.²³² Bu tür çözücüler palladyum komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılabilmeye özelliğine sahiptirler. Özellikle asimetrik ve regioselektif Heck reaksiyonlarında DMSO seçicilik ve reaktiviteyi önemli ölçüde artırır.^{258,259} Ayrıca son zamanlarda asimetrik Heck reaksiyonlarında hedeflenen ürünü yüksek aktivite ve seçicilikle veren benzen ve toluen gibi düşük polariteye sahip çözücülerde popüler hale gelmiştir.²⁶⁰

3. 2. 2. SUZUKİ KAPLING REAKSİYONU

Palladyum katalizli C-C kapling reaksiyonları arasında Suzuki (Miyaura-Suzuki reaksiyonu olarak da adlandırılır) reaksiyonu amiral gemisi görevini üstlenmiştir. Suzuki reaksiyonu aril veya vinil boronik asitin, Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu olarak tanımlanır.^{261,262} Bu tip reaksiyonla özellikle poliolefin, sübstitüe bifenil ve stiren türevleri sentezlenir. Bu reaksiyon halojenürlerin yerine triflat (OTf) gibi psudohalojenürler, boronik asit yerine de boron-esterleri ile de çalışılabilir²⁶³⁻²⁶⁵ (3.6).

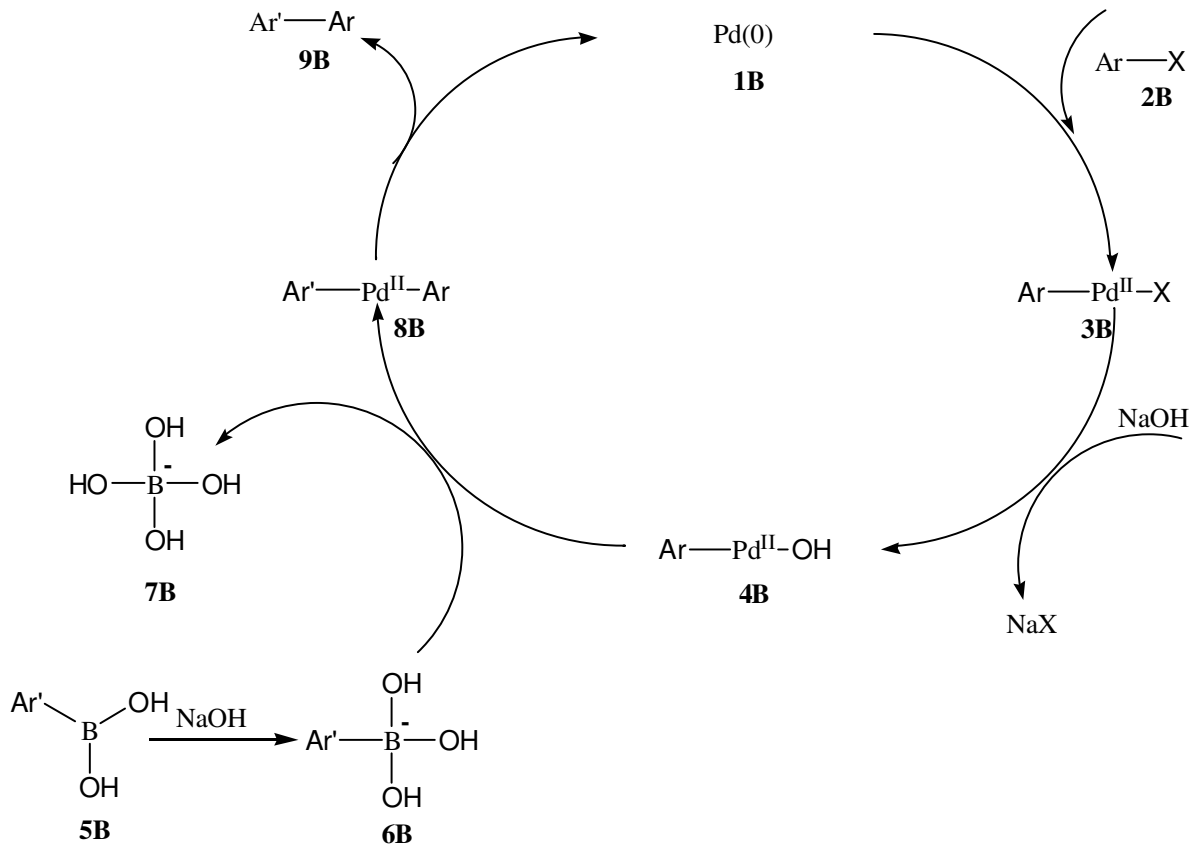


Akira Suzuki tarafından yapılan, Suzuki reaksiyonu ile ilgili ilk çalışma 1979 yılında yapılmıştır. Bu reaksiyonda organik bir kısım içeren boronik asit ile bir aril halojenürün reaksiyonunu içermiştir. Burada dönüşümü tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0) kompleksi sağlamıştır.

Suzuki kapling reaksiyonlarında kullanılan aril halojenürlerin aktivite sıralaması: $R_2-I > R_2-OTf > R_2-Br > R_2-Cl$ şeklindedir. Daha düşük maliyetlerine ve oldukça kolay bulunabilme²⁶⁶ özelliklerine rağmen klorür türevleri, benzer koşullarda iyodür, bromür ve OTf(triflat) türevlerine göre oldukça düşük reaktivite göstermektedir.^{267,268} Klorür türevlerinin düşük reaktivite göstermesinin başlıca sebebi " C-Cl " bağının dissosiyasyon enerjisinin nispeten daha büyük olmasıdır. Ph-Cl: 96 kcal/mol, Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol²⁶⁶ bağ dissosiyasyon enerjileri gözönüne alındığında aril halojenürlerin palladyum katalizli kapling reaksiyonlarında

hız belirleyici basamak olan Pd(0) merkezine oksidatif katılmasındaki isteksizlik kolaylıkla açıklanmış olur.^{269,270}

Suzuki reaksiyonları, boronik asit türevlerin ısıya, neme ve havaya karşı kararlı olması, toksik olmayan doğası, çok çeşitli yollarla kolay elde edilebilmeleri, çok çeşitli fonksiyonel yapı içeren gruplara karşı toleranslı davranmaları, basit deney koşullarında kullanılabilmesi ve oluşan ürünün reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilmesi nedeniyle oldukça avantajlıdır. Endüstriyel açıdan oldukça fazla başvurulan reaksiyon çeşididir. Örneğin bir hipertansiyon ilacı olan Losartan Suzuki kapling reaksiyonuyla sentezlenmektedir.²⁷¹



Suzuki reaksiyonunun mekanizması en iyi palladyum katalizörünün açısından bakıldığında anlaşılabilir (3.7). Birinci basamakta palladyum kompleksi halojenür bileşiğine **2B** oksidatif olarak katılarak bir organo-palladyum bileşiği olan **3B** kompleksini verir. İkinci basamakta ise oluşan bu ürün ile baz ara ürün **4B** oluştururlar ki, bu ürün sonraki basamakta borat kompleksiyle **6B** transmetalasyon yoluyla organopalladyum bileşiğini **8B** oluşturur. Son basamakta ise oluşan ürün indirgenerek uzaklaştırma sonucu karşılık gelen bifenil türevi kapling ürününü **9B** ve başlangıçta kullanılan palladyum katalizörünü **1B** oluşturmuştur.

Suzuki reaksiyonunun mekanizması incelendiğinde ortaya çıkan önemli bir bulgu fenilboronik asitin baz ile aktivasyonudur. Bor atomunun aktive edilmesi organik ligandın polarizasyonunu artırır ve transmetalasyonun gerçekleşmesini sağlar. Oksidatif katılma basamağında vinil halojenürler kullanıldığında stereokimya korunurken, alilik ve benzilik halojenürler kullanıldığında stereokimya korunmaz. Ayrıca mekanizmasını aydınlatılması için izotoplarla yapılan çalışmalar sonucu indirgeyerek uzaklaşma basamağında konfigrasyonun korunduğu gözlemlenmiştir. Suzuki reaksiyonlarında genellikle kullanılan palladyum kompleksinin çözünebileceği THF, eter, dioksan, DMF gibi organik çözücüler kullanılır.

BÖLÜM IV.

MATERYAL VE METOT

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı duyarlı olduklarından kimyasal maddeler, cam malzemeler ve çözücüler kurutulmuş olarak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (THF, dietil eter, toluen, dioksan, vb) sodyum-benzofenon ile diklorometan ise P_2O_5 (di-fosforpentaoksit) ile azot atmosferinde destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH_2 (kalsiyum hidrür) ile destillenerek ve de metalik sodyum ile etkileştirilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Palladyum komplekslerinin tüm katalitik test reaksiyonları inert argon atmosferinde yapılmıştır. Stiren ve DMF vakum altında destillendikten sonra kullanılmıştır.

4. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Monoklorodifenilfosfin | ($C_{12}H_{10}PCl$) |
| 2. Trietilamin | ($C_6H_{15}N$) |
| 3. Paladyum(II)klorür | ($PdCl_2$) |
| 4. Potasyumtetrakloroplatinat(II) | (K_2PtCl_4) |
| 5. 1,5-Siklooktadien | (C_8H_{12}) |
| 6. Glasiyel asetik asit. | (CH_3COOH) |
| 7. der-hidroklorik asit | (HCl) |
| 8. 2-Kloro-3-nitropiridin | ($C_5H_3N_2O_2Cl$) |
| 9. 2-Bromo-3-hidroksipiridin | (C_5H_4NBr) |
| 10. Trifenilfosfin | (PPh_3) |
| 11. Nikeldiklorürhegzahidrat | ($NiCl_2.6H_2O$) |
| 12. Dimetilformamid | (DMF) |
| 13. Etil Alkol | (C_2H_5OH) |
| 14. Dietileter | ($C_4H_{10}O$) |
| 15. Tetrakis(asetonitril)bakır(I)hekzaflorofosfat | ($C_8H_{12}N_4CuPF_6$) |
| 16. Bakır(I)oksit | (Cu_2O) |
| 17. Asetonitril | (CH_3CN) |
| 18. Hekzaflorofosforik asit | (HPF_6) |
| 29. Bakır (aktive edilmiş) | (Cu) |
| 20. Amonyak (derişik) | (NH_3) |

| | |
|--|---|
| 22. Kalayklorür | (SnCl ₂) |
| 23. Sodyumsülfat | (Na ₂ SO ₄) |
| 24. Çinko | (Zn) |
| 25. Sodyumhidroksit | (NaOH) |
| 26. Döterokloroform | (<i>d</i> -CDCl ₃) |
| 27. Dimetisülfoksid- <i>d</i> ⁶ | (<i>d</i> ⁶ -DMSO) |
| 28. 1,4-Dioksan | (C ₄ H ₈ O ₂) |
| 29. Kloroform | (CHCl ₃) |
| 30. Diklorometan | (CH ₂ Cl ₂) |
| 31. n-Hegzan | (C ₆ H ₁₄) |
| 32. Hidrojenperoksit | (H ₂ O ₂) |
| 33. n-Bütillityum | (<i>n</i> BuLi) |
| 34. 2-Aminobenzilamin | (C ₇ H ₁₀ N ₂) |
| 35. 2-Tiyofenmetilamin | (C ₇ H ₅ NS) |
| 36. Tris(2-aminoetil)amin | (C ₆ H ₁₈ N ₄) |
| 37. 4-İzopropilanilin | (C ₉ H ₁₃ N) |
| 38. 2-İzopropilanilin | (C ₉ H ₁₃ N) |
| 39. 2,6-Diizopropilanilin | (C ₁₂ H ₂₀ N) |
| 40. Fenilboronik asit | (PhB(OH) ₂) |
| 41. Stiren | (C ₆ H ₅ C=CH ₂) |
| 42. Potasyum karbonat | (K ₂ CO ₃) |
| 43. Sezyum karbonat | (Cs ₂ CO ₃) |
| 44. Potasyum ter-bütoksit | (^t BuOK) |
| 45. <i>p</i> -Bromobenzaldehit | (C ₇ H ₅ OBr) |
| 46. <i>p</i> -Bromoasetofenon | (C ₈ H ₇ OBr) |
| 47. Bromobenzen | (C ₆ H ₅ Br) |
| 48. <i>p</i> -Bromotoluen | (C ₇ H ₇ Br) |
| 49. <i>p</i> -Bromoanisol | (C ₇ H ₇ OBr) |
| 50. <i>p</i> -Klorobenzaldehit | (C ₇ H ₅ OCl) |
| 51. <i>p</i> -Koroasetofenon | (C ₈ H ₇ OCl) |
| 52. Klorobenzen | (C ₆ H ₅ Cl) |
| 53. <i>p</i> -Klorotoluen | (C ₇ H ₇ Cl) |
| 54. <i>p</i> -Kloroanisol | (C ₇ H ₇ OCl) |

Bu maddeler Merk, Fluka ve Aldrich firmalarından sağlanmıştır.

4. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

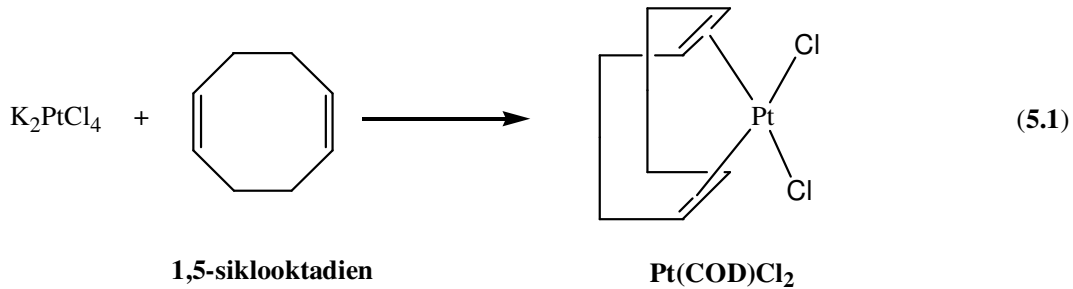
1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker 400 MHz)
4. Gaz Kromatografi Cihazı (HP 6890 network system)
5. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)
6. X-Işımları Difraktometresi (Enraf-Nonius CAD4 Difraktometre (Hacettepe Üniversitesi).

BÖLÜM V

DENEYSEL VERİLER

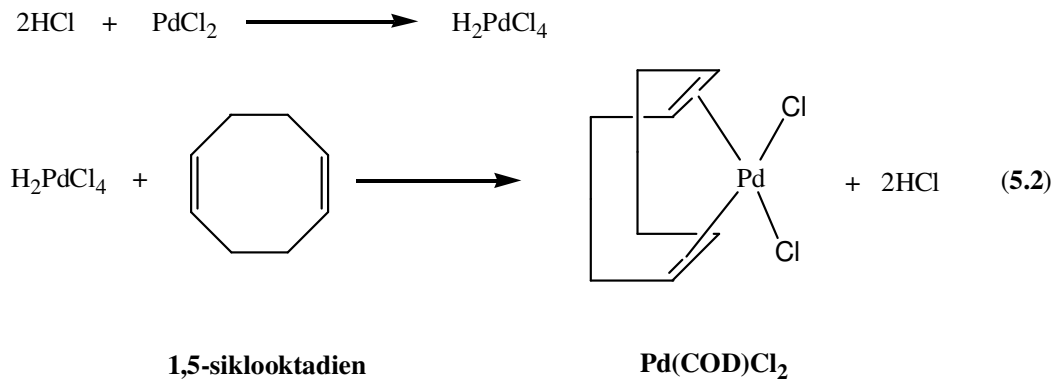
5.1. Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II), [Pt(COD)Cl₂] (1) .

Potasyum tetrakloroplatinat(II) (K₂PtCl₄, 2,5 g, 6,0 mmol) 40 mL suda çözülüp süzüldü. Kırmızı renkli süzüntü 60 mL glasiyel asetik asit ve 2,5 mL (20 mmol) 1,5-siklooktadien karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı hızlıca karıştırılarak 90 °C’de su banyosunda ısıtıldı. 30 dakikalık bir sürede koyu kırmızı renkli çözelti yavaşça açık sarı renge dönüştü ve kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Çözeltinin hacmi vakumda 30 mL’ye indirildi. Açık sarı renkli ürünler toplandı ve 50 mL’lik porsiyonlar halinde sırasıyla su, etanol ve dietiler ile yıkandı. Sonra 60 dakika boyunca 100 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. E.n. 250-280 °C arasında bozunma²⁷³ (5. 1).



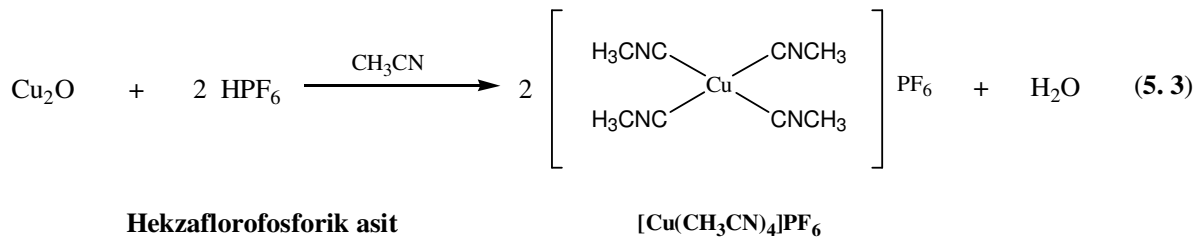
5.2. Dikloro(1,5-siklooktadien)palladyum(II) [Pd(COD)Cl₂], (2).

Palladyum(II)klorür (2.0 g, 11.3 mmol) 5 mL der. HCl içinde ısıtılarak çözülür. Soğuk çözelti 150 mL saf etanol ile seyreltilip süzüldü. Daha sonra katı kısım 20 mL etil alkol ile tekrar yıkandı (eğer çökelek varsa). Toplam süzüntüye 3.0 mL 1,5-siklooktadien karıştırılarak ilave edildi. Sarı renkli ürün hemen çöktü. Madde süzülükden sonra 10 mL eter ile yıkandı.²⁷² (5. 2).



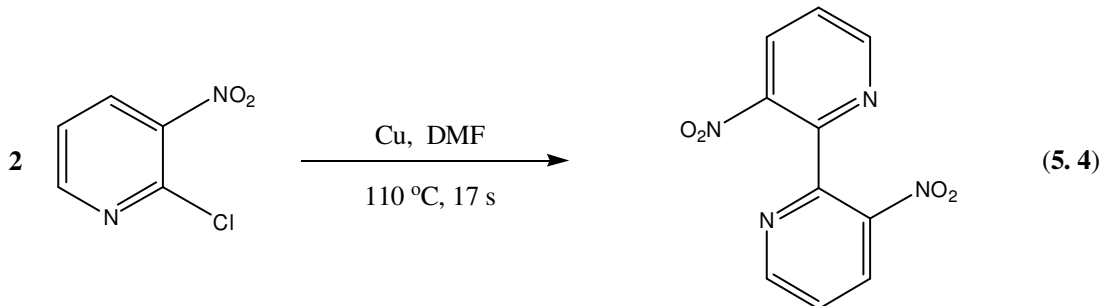
5.3. Tetrakis(asetonitril)bakır(I)hekzaflorofosfat. $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]$, (3).

Bakır(I)oksit (4,29 gr, 30 mmol), içinde 100 mL (oksijeni giderilmiş) asetonitril bulunan 250 mL' lik üç boyunlu yuvarlak bir balona ilave edilerek inert atmosferde ve oda sıcaklığında bir süre karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma hekzaflorofosforik asit (10 mL, 113,1 mmol, su içinde % 60-65' lik çözelti halinde) ilave edilerek yaklaşık 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı (reaksiyon ekzotermik olduğundan ortamda ani kaynama olayları görülebilir). Süzme işlemini takiben ele geçen siyah-yeşil renkli katı madde asetonitril ile yıkandı ve süzüntüler birleştirildi. Süzüntüler toplamına bir miktar dietileter eklenmesini takiben kapalı konumda buzdolabında 24 saat kadar bekletildi. Elde edilen beyaz renkli katı süzülerek dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu²⁷⁴ (20,19 g, % 83,0 verim) (5. 3).



5.4.1.1. 3-3'-Dinitro-2,2'-bipiridin, (4a1).

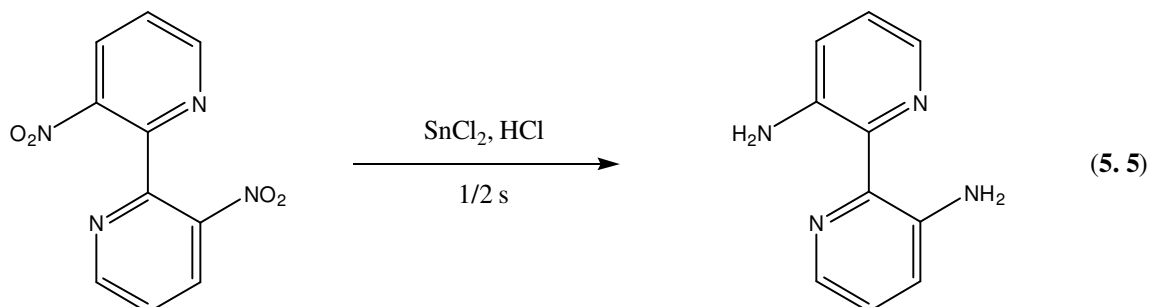
2-Kloro-3-nitropridin (5.00 g, 0,032 mol, 158,54 gr) ve aktive edilmiş bakır (4,9 gr, 0,077 mol), 30 mL DMF içinde 17 saat 110 °C ' da karıştırıldı. Ardından DMF düşük basınçta uzaklaştırıldı. Çökelek 100 mL su ile yıkandı ve süzüldü. Katı çökelek ilk olarak konsantre amonyak ile (3x100 mL), daha sonra 10 mL saf su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Katı ürün, sıcak dioksan ile (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Çözücü tekrar uzaklaştırıldıktan sonra, ham ürün dioksan içinde kristallendirilerek saflaştırıldı²⁷⁸ (% 68,00 verim), E.n. 210-211 °C. (5.4)



5.4.1.2. 3-3'-Diamino-2,2'-bipiridin, (4a2).

3,3'-Dinitro 2,2'-bipridin (1 gr, 4 mmol) ve SnCl_2 (0,036 mol, 7 gr) 15 mL derişik HCl içinde sıcak su banyosunda 30 dak karıştırıldı. Sıcak karışım oldukça dikkatli bir şekilde damla

damla NaOH ilavesiyle kuvvetli bazik hale getirildi (pH: 12-13). Bazik çözelti kloroform (3x75 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılıp susuz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve ham ürün sudan kristallendirildi²⁷⁸ (% 73 verim), E.n. 134-135 °C. (5.5).



5.4. 3-3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipridin [(Ph₂PNH)₂-C₁₀H₆N₂], (4)

3,3'-Diamino-2,2'-bipridin(0,25 gr, 1,34 mmol, 186 gr/mol) ve Et₃N (0,285 gr, 0,39 mL, 2,7 mmol, 101.19 gr/mol) 250 mL'lik Schlenk tüpüne alınarak 45 mL CH₂Cl₂ içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0,63 gr, 0,50 mL, 2,68 mmol) damla damla ilave edildi ve 0 °C' da 2 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Eterle hızlı bir yıkama işlemini (2x20) takiben çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve sarı renkli beklenen ürün elde edildi. 0,45 gr (% 61,00), E.n. 141-143 °C. (5.6)

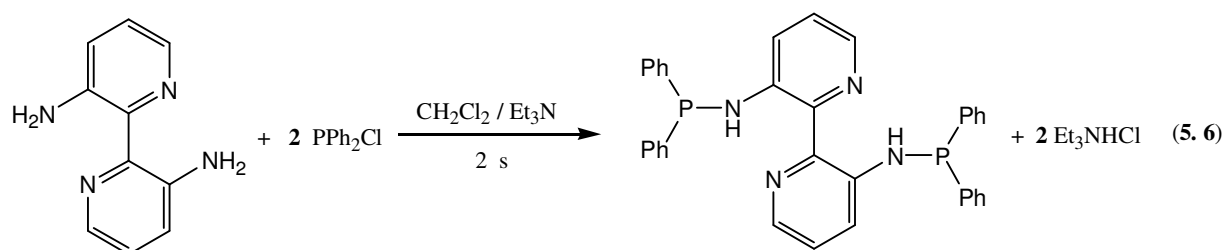
Element Analizi C₃₄H₂₈N₄P₂ için hesaplanan; C 73,65; H 5,05; N 10,11; bulunan; C 73,40; H 4,83.; N 10,02.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 26,82 (s), (Spektrum 1).

¹H NMR (δ ppm, J Hz, CDCl₃): 7,82(m, H-4 and H-6, 4H), 7,57(m, H-10, 8H), 7,36(m, H-11 and H-12, 12H), 7,10(dd, H-5, 2H, J 4.8 and 7.6).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 148,62(C-3), 139,30(C-6), 132,80(C-12), 132,05(C-11), 131,40(C-9), 128,80(C-10), 128,50(C-12), 127,30(C-4), 122,80(C-5).

IR (KBr pellet, cm⁻¹): ν(N-H): 3150; ν(CN): 1561; ν(P-N): 913; ν(P-Ph): 1434.



5.4.1. 3,3'-Bis(difenilfosfinilamin)-2,2'-bipiridin [(Ph₂P(O)NH)₂-C₁₀H₆N₂], (4a)

0,05 g (0,091 mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin 15 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂(%30 w/w 0,02 g, 1,81 mmol, 0,18mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve açık sarı renkli ürün ele geçti 0,038 g (% 72,00 verim) E. n. 197-199 °C, (5.7)

Element Analizi C₃₄H₂₈N₄P₂O₂ için hesaplanan; C 69,62; H 4,78; N 9,55; bulunan; C 69,48; H 4,59; N 9,42.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 18,03 (s), (Spektrum 1).

¹H-NMR (δ ppm, J Hz, CDCl₃): 7,94(m, H-10, 8H), 7,80(m, H-6 and H-4, 4H), 7,56(m, H-11 and H-12, 12H), 7,05(dd, H-5, 2H, J 4.4 and 8.2).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 140,20(C-3), 137,38(C-6), 132,91(C-2), 132,21(C-11), 131,60(C-9), 128,85(C-10), 128,36(C-12), 127,33(C-4), 123,68(C-5).

IR (KBr pellet, cm⁻¹): ν(N-H): 3209; ν(CN): 1562; ν(P-N): 947; ν(P-Ph): 1437 ν(P=O): 1198.

5.4.2. 3,3'-Bis(difeniltiyofosfinilamin)-2,2'-bipiridin [(Ph₂P(S)NH)₂-C₁₀H₆N₂], (4b).

0,05 g (0,091 mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin ligandı, 0,058g (0,18 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü 1-2 mL kalıncaya kadar vakum ile uzaklaştırıldı. 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek koyu sarı renkli ürün çöktürüldü. Ürün vakumda süzülerek ayrıldı 0,043 g (% 77,00 verim), E.n. 251-253 °C. (5.7)

Element Analizi C₃₄H₂₈N₄P₂S₂ için hesaplanan; C 66,02; H 4,21; N 9,06; S 10,36 bulunan; C 66,00; H 4,20; N 9,05; S 10,34

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 49,3 (s), (Spektrum 1).

¹H-NMR (δ ppm, J Hz, CDCl₃): 8,07(m, H-10, 8H), 7,77(d, H-6, 2H, J 7.6), 7,67(d, H-4, 2H, J 4.0), 7,53(m, H-11 and H-12, 12H), 7,03(dd, H-5, 2H, J 4.4 and 8.0).

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): 140,12(C-3), 137,12(C-6), 132,70(C-2), 131,94(C-11), 131,49(C-9), 128,75(C-10), 128,12(C-12), 127,10(C-4), 123,18(C-5).

IR(KBr pellet, cm⁻¹): ν(N-H): 3036; ν(CN): 1551; ν(P-N): 944, ν(P-Ph): 1439; ν(P=S): 649.

5.4.3. 3,3'-Bis(difenilselenoilamin)-2,2'-bipiridin[(Ph₂P(Se)NH)₂-C₁₀H₆N₂], (4c).

0,05 g (0,091 mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin ligandı, 0,0143 g (0,18 mmol) elementel selenyum ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakum ile 1-2 mL kalınca kadar

uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,052 g (%81,00 verim), E.n. 233-235 °C (5.7).

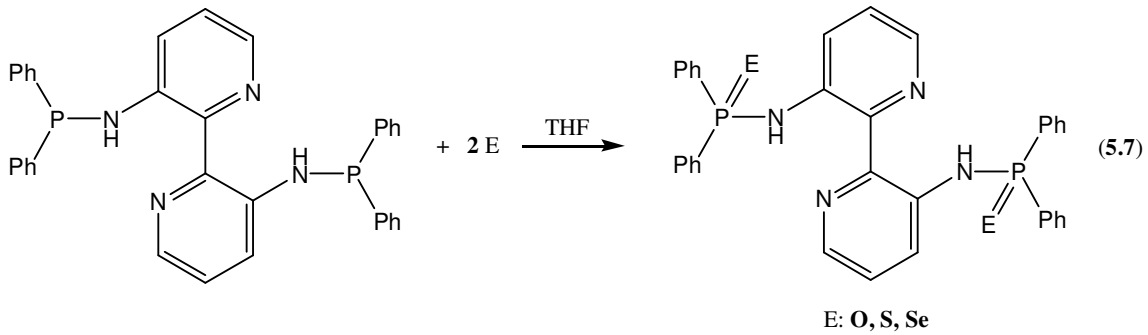
Element Analizi $C_{34}H_{28}N_4P_2Se_2$ için hesaplanan; C 57,30; H 3,93; N 7,87; bulunan; C 57,11; H 3,70; N 7,64.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 43.5 (s),(Spektrum 1), $^1J(^{31}P-^{77}Se) = 756$ Hz.

1H -NMR (δ ppm, J Hz, $CDCl_3$): 8,08(m, H-10, 8H), 7,78(d, H-6, 2H, J 8.2), 7,67(d, H-4, 2H, J 4.0), 7,53(m, H-11 and H-12, 12H), 7,06(dd, H-5, 2H, J 4.4 and 7.2).

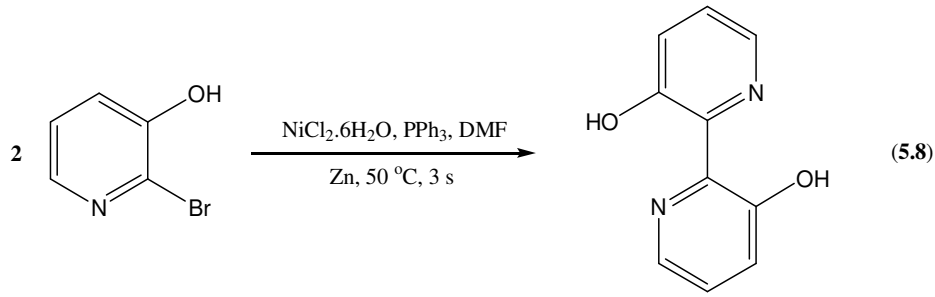
^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 140,20(C-3), 136,82(C-6), 132,71(C-2), 131,83(C-11), 131,40(C-9), 128,62(C-10), 128,09(C-12), 127,20(C-4), 123,22(C-5).

IR (KBr tablet, cm^{-1}): $\nu(N-H)$: 3147; $\nu(CN)$: 1551; $\nu(P-N)$: 945; $\nu(P-Ph)$: 1440; $\nu(P=Se)$: 547.



5.5.1.1. 3-3'-Dihidroksi-2,2'-bipiridin, (5a1).

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (2,03 gr, 8,60 mol) 40 mL DMF içinde çözüldükten sonra argon atmosferinde ortama PPh_3 (8,96 gr, 34,48 mol) ilave edilerek 50 °C' a kadar ısıtıldı. Bu karışıma aktive edilmiş Zn (1,55 gr, 23,85 mol) eklenerek 50 °C'da 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 2-bromo-3-hidroksipiridin (1,50 gr, 8,60 mmol) reaksiyon ortamına eklenerek 2 saat daha 50 °C' da argon atmosferinde karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı 150 mL, 2N NaOH üzerine eklendi ve 10 dakika kadar şiddetlice karıştırıldı. Süzütüden kalan katı kısım 2N NaOH ile yıkandı ve süzüntüler birleştirildi. Elde edilen süzüntüler üzerine damla damla der. HCl ilave edilerek çökmenin başlaması sağlandı. Bu işleme pH: 4-7 oluncaya kadar devam edildi. Katı kısım süzülerek alınarak desikatörde kurutuldu ve destillenmiş toluende kristallendirildi²⁷⁹ 0,45 g ürün (% 55,00 verim), E.n. 194-195 °C, (5.8).



5.5. 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin [(Ph₂PO)₂-C₁₀H₆N₂], (5).

Ph₂PCL (0,53 g, 2,66 mmol, 220,64 gr/mol), toluendeki (45 mL) 3,3'-dihidroksi-2,2'-bipiridin (0,25 g, 1,33 mmol) ve Et₃N (0,27 g, 2,67 mmol) karışımına 0 °C'da argon atmosferinde 5 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Oluşan beyaz renkli karışım argon atmosferinde 2 saat karıştırıldı. Et₃NHCl tuzu vakumda süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün dietil eterle (2x20 mL) yıkandı. Vakumda kurutma işleminden sonra beyaz renkli viskoz madde elde edildi. 0,51 g ürün (% 69,00 verim). (5.9)

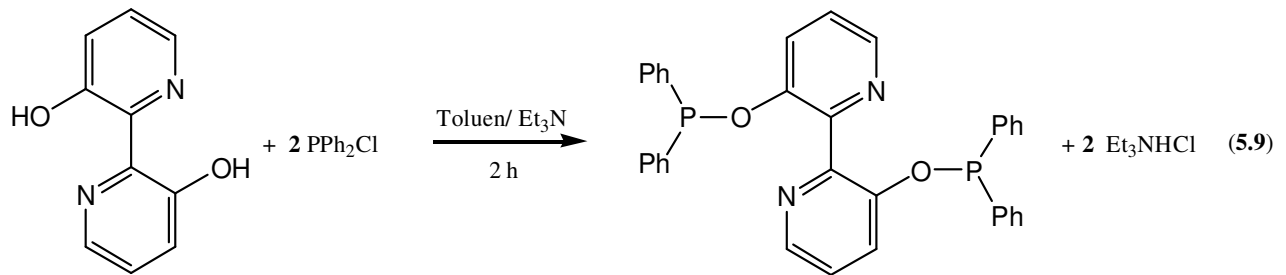
Element Analizi: C₃₄H₂₆O₂N₂P₂ için hesaplanan; C 73,38; H 4,68; N 5,04; bulunan; C 73,21; H 4,61; N 4,92

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 116,3(s), (Spektrum 2).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 8,40(d, H-6, 2H, J 4.2), 8,07(dd, H-4, 2H, J 1.1 and 8.2), 7,77(m, H-11, 8H), 7,61(m, H-12, 4H), 7,43(m, H-10, 8H), 7,26(dd, H-5, 2H, J 4.6 and 8.7).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 149,10(C-3), 146,71(C-9), 144,74(C-6), 133,90(C-2), 132,83(C-4), 132,11(C-12), 130,90(C-11), 128,32(C-10), 123,51(C-5).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(CN): 1573; υ(P-O): 952; υ(P-Ph): 1445.



5.5.1. 3,3'-Bis(difeniloksofosfinit)-2,2'-bipiridin [(Ph₂P(O)O)₂-C₁₀H₆N₂], (5a).

0,40 g (0,72 mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin, 15 mL toluende çözüldü ve üzerine H₂O₂ (1,44 mmol, 30 %w/w 0,18mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında iki saat devam ettirildi. Çözünmeyen safsızlıkların giderilmesi

amacıyla çözelti süzüldü ve çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Daha sonra çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 10 mL *n*-hegzan ilavesiyle beyaz renkli katı madde elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,31g (% 74,00 verim), E. n. 125-128 °C (5.10).

Element Analizi $C_{34}H_{26}N_2O_4P_2$ için hesaplanan; C 69,39; H 4,42; N 4,76; bulunan; C 69,18; H 4,23; N 4,54.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 22,8 (s), (Spektrum 2).

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 8,69(d, H-6, 2H, J 4.3), 8,07(dd, H-4, 2H, J 1.1 and 8.2), 7,73(m, H-10, 8H), 7,58(m, H-12, 4H), 7,45(m, H-10, 8H), 7,30(dd, H-5, 2H, J 4.8 and 8.4).

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 156,21(C-3), 139,90(C-9), 135,93(C-6), 132,62(C-2), 131,91(C-4), 130,74(C-12), 128,80(C-11), 125,92(C-10), 124,90(C-5).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : $\nu(CN)$: 1574; $\nu(P-O)$: 951; $\nu(P-Ph)$: 1445; $\nu(P=O)$: 1195.

5.5.2. 3,3'-Bis(difeniltiyofosfinit)-2,2'-bipiridin [$(Ph_2P(S)O)_2-C_{10}H_6N_2$], (5b).

0,40 g (0,72 mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin, 0,046 g (1,44 mmol) elementel kükürt (S_8) ile birlikte 20 mL toluende çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti süzüldü ve vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı. 10 mL *n*-hegzan ilave edilerek koyu sarı renkli katı ürünün çökmesi sağlandı. Ele geçen katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,34 g (% 76 verim), E.n. 155-157 °C (5.10).

Element Analizi $C_{34}H_{26}O_2N_2P_2S_2$ için hesaplanan; C 65,81; H 4,19; N 4,52; S 10,32; bulunan; C 65,63; H 4,08; N 4,36; S 10,17.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 82,8 (s), (Spektrum 2).

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$):): 8,40(d, H-6, 2H, J 4.4), 7,83(dd, H-4, 2H, J 1.2 and 8.4), 7,71(m, H-11, 8H), 7,42(m, H-12, 4H), 7,30(m, H-10, 8H), 7,22(dd, H-5, 2H, J 4.4 and 8.4).

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 148,35(C-3), 146,50(C-9), 145,05(C-6), 134,02(C-2), 133,10(C-4), 132,05(C-12), 131,27(C-11), 128,40(C-10), 123,68(C-5).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : $\nu(CN)$: 1580; $\nu(P-O)$: 913; $\nu(P-Ph)$: 1445; $\nu(P=S)$: 649.

5.5.3. 3,3'-Bis(difenilselenofosfinit)-2,2'-bipiridin [$(Ph_2P(Se)O)_2-C_{10}H_6N_2$], (5c).

0,40 g (0,72mmol) 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin, 0,12 g (1,52 mmol) elementel selenyum (Grey Se) ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Safsızlıkları gidermek amacıyla çözelti süzme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkli katı ürün elde edildi. Katı ürün vakumda süzülerek ayrıldı 0,36 g (%72 verim), E.n. 134-136 °C (5.10).

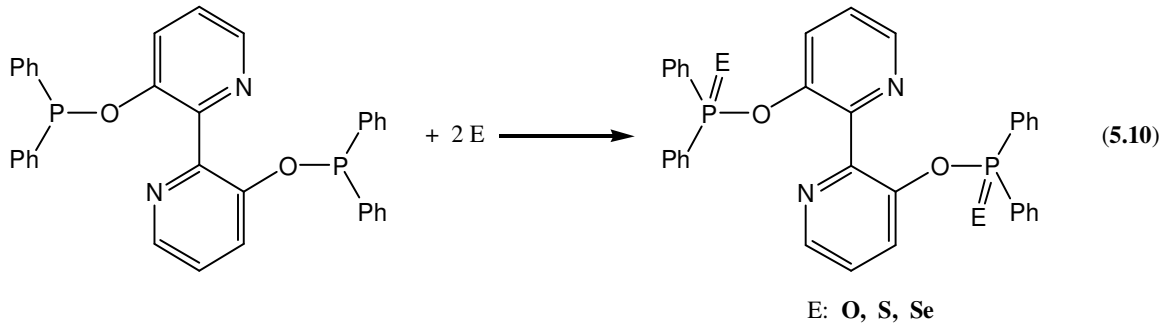
Element Analizi $C_{34}H_{26}O_2N_2P_2Se_2$ için hesaplanan; C 57,14; H 3,64; N 3,92; bulunan; C 56,96; H 3,54; N 3,86.

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 86,00 (s), (Spektrum 2), $^1J(^{31}P\text{-}^{77}Se) = 782$ Hz.

$^1H\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 8,42(d, H-6, 2H, J 4.3), 8,08(dd, H-4, 2H, J 1.1 and 8.1), 7,75(m, H-11, 8H), 7,43(m, H-12, 4H), 7,30(m, H-10, 8H), 7,28(dd, H-5, 2H, J 4.4 and 8.4).

$^{13}C\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 157,20(C-3), 144,43(C-9), 134,32(C-6), 133,31(C-2), 132,20(C-4), 131,43(C-12), 130,74(C-11), 128,21(C-10), 124,16(C-5).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : $\nu(CN)$: 1573; $\nu(P-O)$: 887; $\nu(P-Ph)$: 1440; $\nu(P=Se)$: 547.



5.6. 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin [(PPh₂NH)₂-C₇H₆], (6).

2-Aminobenzilamin (0,10 gr, 0,802 mmol, 122,17 gr/mol) ve Et₃N (0,1639 gr, 1,604 mmol 0.2246 mL) schlenk balonuna alınarak 30 mL CH₂Cl₂ içinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0.3726 gr, 1.604 mmol, 220.64 gr/mol) enjektör yardımıyla argon atmosferinde damla damla ilave edildi ve 0 °C' da 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl'nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu $^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü inert vakum sistemi kullanılarak süzülde ve Et₃NHCl tuzundan kurtulmak için THF içine alındı. Süzme işlemini takiben elde edilen madde (2x20 mL) dietil eter ile yıkandıktan sonra açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi 0,38 gr, (% 94,70 verim), (5.11).

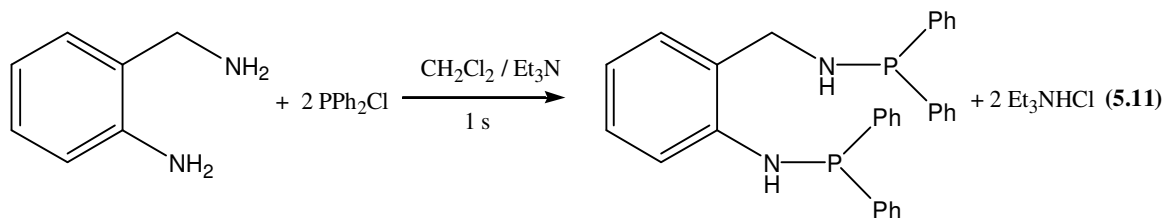
Element Analizi $C_{31}H_{28}N_2P_2$ için hesaplanan; C 75,92; H 5,71; N 5,71; bulunan; C 75,77; H 5,68; N 5,66.

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 39,5 (s, Ar-CH₂-NH-P) – 26,2 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 3).

$^1H\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 6,1-7,4 (m, 24 H); 4,1 (d, 2H, CH₂); 2,2 (s, 1H, CH₂NH); 6,1 (s, 1H, ArNH).

$^{13}C\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 49,5 (Ar-CH₂-P); 115,7-140,6 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(PN)$: 910; $\nu(PPh)$: 1439; $\nu(NH)$: 3302.



5.6.1. 2-(N-difeniloksofosfino)amin-(N-difeniloksofosfino)benzilamin [(PPh₂(O)NH)₂-C₇H₆], (6a).

0,20 g (0,41mmol) 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin, 20 mL CH₂Cl₂ de çözüldü ve üzerine H₂O₂ (%30 w/w 0,092 g, 0,82 mmol, 0,082 mL) 5 dakikalık sürede damla damla ilave edildi ve H₂O₂ ilavesinden sonra çözelti oda sıcaklığında 0.5 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve 20 mL *n*-hegzan ilavesiyle beyaz renkli katı madde elde edildi 0,19 g, (% 89,20 verim), E.n.100-102 °C, (5.12).

Element Analizi C₃₁H₂₈N₂P₂O₂ için hesaplanan; C 71,26; H 5,36; N 5,36; bulunan; C 71,20; H 5,34; N 5,33.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 26,3 (s, Ar-CH₂-NH--P)- 21,1 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 3).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,9-7,9 (m, 24 H); 4,2 (d, 2H, CH₂); 3,4 (s, 1H, CH₂NH); 6,7 (s, 1H, ArNH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 42,4 (Ar-CH₂-P); 117,9-139,3 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(PN): 929; υ(PPh): 1446; υ(NH): 3174; υ(P=O): 1180.

5.6.2. 2-(N-difeniltiyofosfino)amin-(N-difeniltiyofosfino)benzilamin [(PPh₂(S)NH)₂-C₇H₆], (6b).

0,20 g (0,41 mmol) 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin 0,0327g (0,82 mmol, % 80 w/w) elementel kükürt ile birlikte 20 mL CH₂Cl₂'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek sarı renkli madde elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,18 g (% 79,60 verim), E.n. 60-62 °C, (5.12).

Element Analizi C₃₁H₂₈N₂P₂S₂ için hesaplanan; C 67,15; H 5,05; N 5,05; bulunan; C 66,10; H 5,03; N 5,04.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 60,0 (s, Ar-CH₂-NH-P) – 53,1 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 3).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,07-7,45 (m, 24 H); 4,20 (d, 2H, CH₂); 3,2 (s, H, ArCH₂NH); 6,5 (s, H, ArNH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 42,7 (Ar-CH₂-NH-P); 120,1-139,6 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(PN): 928; υ(PPh): 1441; υ(NH): 3242; υ(P=S): 642.

5.6.3. 2-(N-difenilselenofosfino)amin-(N-difenilselenofosfino)benzilamin [(PPh₂(Se)NH)₂-C₇H₆], (6c).

0,20 g (0,41 mmol 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin 0,065 g (0,82 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL CH₂Cl₂'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,22 g (%83,20 verim), E.n. 149-151 °C, (5.12).

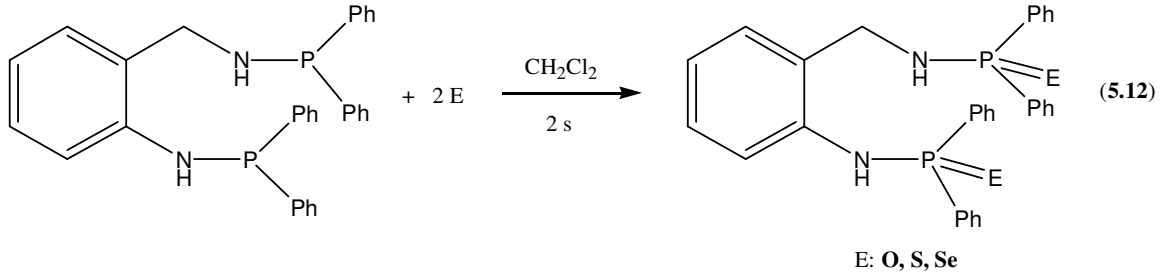
Element Analizi C₃₁H₂₈N₂P₂Se₂ için hesaplanan; C 57,41; H 4,32; N 4,32; bulunan; C 57,31; H 4,30; N 4,29.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 57,1 (s,Ar-CH₂-NH-P) J_(PSe):747 Hz – 49,8 (s,Ar-NH-P) J_(PSe):768 Hz, (Spektrum 3).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,2-7,9 (m, 24 H) ; 4,2 (d, 2H, CH₂); 3,4 (s, H, ArCH₂NH) 5,9 (s, H, ArNH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 42,2 (Ar-CH₂-P); 121,8-138,8 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(PN): 925; υ(PPh): 1438; υ(NH): 3220; υ(P=Se): 551.



5.6.4. [PdCl₂{(PPh₂NH)₂-C₇H₆}] kompleksinin sentezi, (6d).

PdCl₂(COD) (0,61 mmol, 0,18 g) ve 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin (0,612 mmol, 0,30 g) 20 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edilerek açık sarı renkli katı madde elde edildi 0,36 g (% 88,20 verim), E.n.196-198 °C, (5.13).

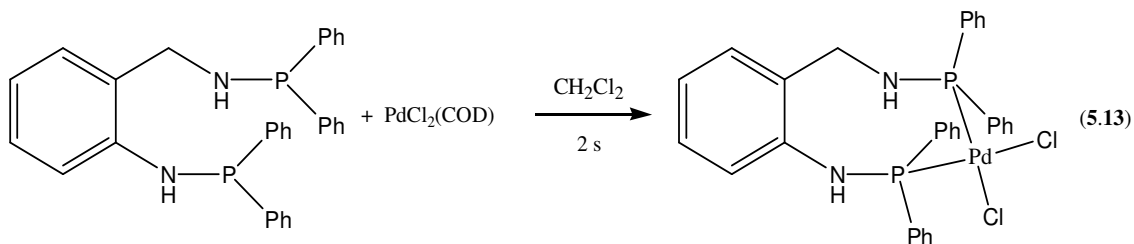
Element Analizi C₃₁H₂₈N₂P₂PtCl₂ için hesaplanan; C 55,77; H 4,19; N 4,19; bulunan; C 55,68; H 4,17; N 4,16.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 77,6 (s, Ar-CH₂-NH-P) – 65,5 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 4).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,8-7,8 (m, 24 H); 4,4 (d, 2H, CH₂); 3,5 (s, H, ArCH₂NH); 6,5 (t, H, ArNH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 51,2 (Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$); 123,3-141,6 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 928; $\nu(\text{PPh})$: 1441; $\nu(\text{NH})$: 3216.



5.6.5. $[\text{PtCl}_2\{(\text{PPh}_2\text{NH})_2\text{-C}_7\text{H}_6\}]$ kompleksinin sentezi, (6e).

$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ (0,61 mmol, 0,23 g) ve 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin (0,61 mmol, 0,30 g) 20 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,43 g (% 92,90 verim), Bozunma sıcaklığı >300 °C, (5.14).

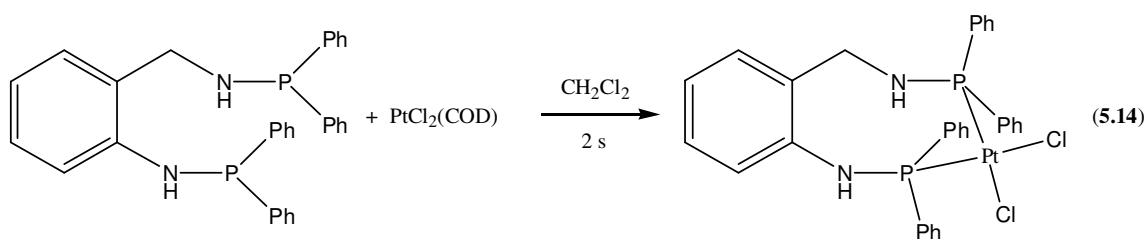
Element Analizi $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 49,21; H 3,70; N 3,70; bulunan; C 49,15; H 3,66; N 3,68.

$^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 52,7 (s, Ar- $\text{CH}_2\text{-NH-P}$); $\text{J}_{(\text{PtP})}$: 3348 Hz- 39.1 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 4), $\text{J}_{(\text{PtP})}$: 3454 Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3):): 6,8-7,6 (m, 24 H); 4,5 (d, 2H, CH_2); 3,6 (s, H. Ar $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}$); 6,4 (t, H. Ar $\underline{\text{N}}\text{H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 51,3 (Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-P}$); 123,3-141,5 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 925; $\nu(\text{PPh})$: 1438; $\nu(\text{NH})$: 3282.



5.6.6. $[\text{Cu}\{(\text{PPh}_2\text{NH})_2\text{-C}_7\text{H}_6\}_2]\text{PF}_6$ kompleksinin sentezi, (6f).

2-Difenilfosfinoamin-1-difenilfosfinobenzilamin ligandı (0,612 mmol, 0,3 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,306 mmol, 0,1142 g) çözeltisine inert atmosferde ilave edildi ve 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL kadar

indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,29 g (% 79,7 verim), E.n. 132-134 °C, (5.15).

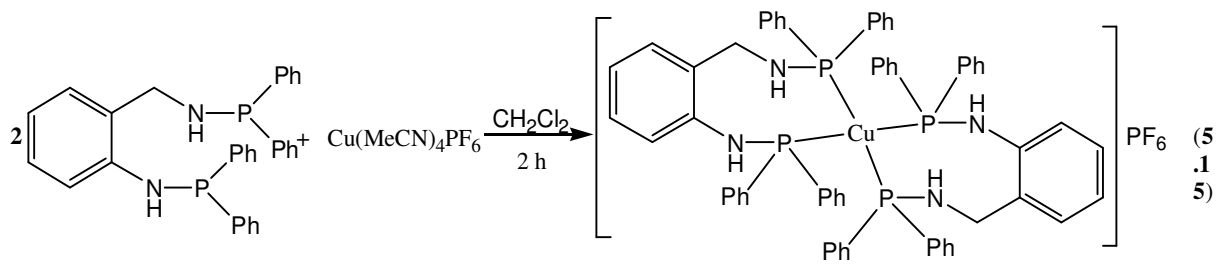
Element Analizi $C_{62}H_{56}N_4P_5F_6Cu$ için hesaplanan; C 62,57; H 4,71; N 4,71; bulunan; C 62,52; H 4,69; N 4,70.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 38,7 (s, Ar-CH₂-NH-P)- 33,6 (s, Ar-NH-P), (Spektrum 4),

$\delta_{(PF_6)}$: -144,3(m); $J_{(PF_6)}$:712,5 Hz,

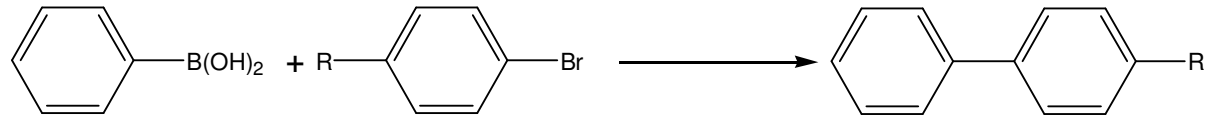
1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,9-7.9 (m, H, 24 H); 4.4 (d, 2H, CH₂), 3.3 (s, H, ArCH₂NH); 6.0 (t, H, ArNH).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν (PN): 847; ν (PPh): 1441; ν (NH): 3282.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.1: *Katalizör: [PdCl₂(PPh₂NH)₂-C₇H₆], 6d.*

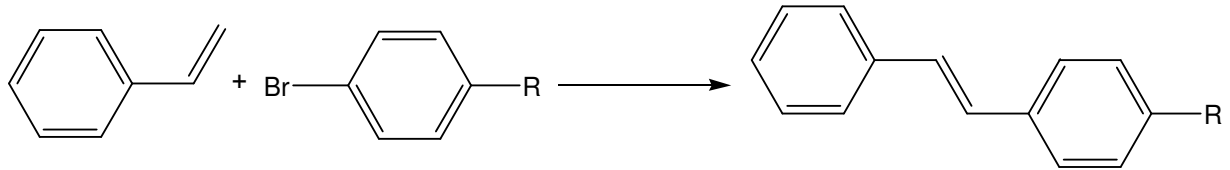


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 6d | 71.59 |
| 2 | CHO | 6d | 78.92 |
| 3 | H | 6d | 91.39 |
| 4 | OCH ₃ | 6d | 53.80 |
| 5 | CH ₃ | 6d | 57.16 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % **6d**, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 80 °C, süre 1.5 saat olarak belirlenmiştir.

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.2. Katalizör: $[PdCl_2\{(PPh_2NH)_2-C_7H_6\}]$, 6d.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 6d | 92,06 |
| 2 | CHO | 6d | 93,38 |
| 3 | H | 6d | 62,74 |
| 4 | OCH ₃ | 6d | 51,67 |
| 5 | CH ₃ | 6d | 52,28 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 6d, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 120 °C, süre 1 saat olarak belirlenmiştir.

5.7. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂PN)₂-C₅H₅S], (7).

2-Tiyofenmetilamin (0,10 mL, 0,11 gr, 0,96 mmol) ve Et₃N (0,20 gr, 0,27 mL, 1,95 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 15 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0,45 gr, 1,96 mmol) enjektör yardımıyla damla damla ilave edildi ve 0 °C' da 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, beklenen maddenin oluştuğu ³¹P-¹H-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan Et₃NHCl vakum tekniği ile süzüldü ve açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi 0,43 gr (% 91,5), (5.16).

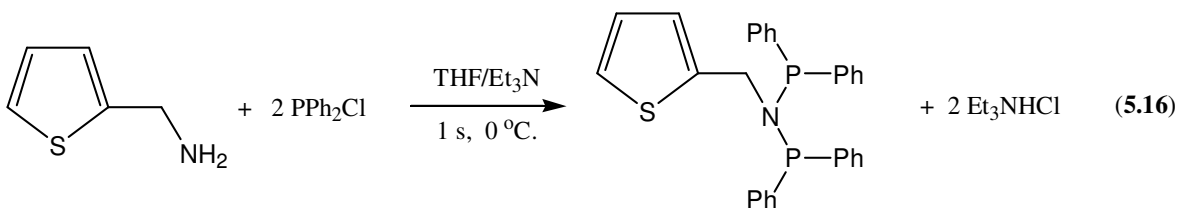
Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂ için hesaplanan; C 72,35; H 5,19; N 2,91; bulunan; C 72,31; H 5,18; N 2,89.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 59,8 (s, Ar-P), (Spektrum 5).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,44-7,39 (m, 23Ar H); 4,64 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 51,6 (Ar-CH₂-P); 125,2-143,0 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 814; ν(PPh): 1439.



5.7.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P(O)N)₂-C₅H₅S], (7a).

0,25 g (0,52 mmol) N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin, 15 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂ (%30 w/w 0,118 g, 1,04 mmol, 0,11 mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek beyaz renkte katı madde elde edildi 0,24 g (% 90,00 verim), E.n. 107-109 °C, (5.17).

Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂O₂ için hesaplanan; C 67,84; H 4,87; N 2,73; bulunan; C 67,79; H 4,84; N 2,72.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 30,9 (s), (Spektrum 5).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,39-7,77 (m, 23Ar H); 4,68 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 45,6 (Ar-CH₂-P); 125,9-140,4 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 858; ν(PPh): 1441; ν(PO): 1209.

5.7.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P(S)N)₂-C₅H₅S], (7b).

0,25 g (0,52 mmol) N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin, 0,04 g (% 80 w/w, 1,04 mmol) elementel kükürt ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı ürün vakumda süzülerek ayrıldı 0,24 g (% 84,70 verim), E.n. 159-161 °C, (5.17).

Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂S₂ için hesaplanan; C 63,85 ; H 4,59; N 2,57; bulunan; C 63,79; H 4,57; N 2,56.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 71,2 (s), (Spektrum 5).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,33-7,99 (m, 23Ar H); 5,0 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 47,6 (Ar-CH₂-P); 125,5-140,2 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 835; ν(PPh): 1439; ν(PS): 650.

5.7.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh₂(Se)N)₂-C₅H₅S], (7c).

0,25 g (0,05 mmol) N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin, 0,08 g ((% 99 w/w 1,04 mmol) elementel selenyum ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat

geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı ürün vakumda süzülerek ayrıldı 0,27 g (%81,30 verim), E.n. 151-153 °C, (5.17).

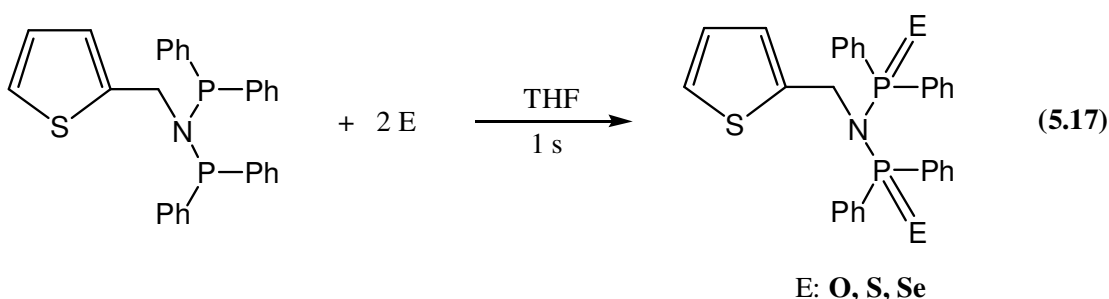
Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂Se₂ için hesaplanan; C 54,46; H 3,91; N 2,19; bulunan; C 54,41; H 3,89; N 2,17

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 70,6 (s), (Spektrum 5), **J_(PSe):** 790 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,46-8,02 (m, 23Ar H); 5,1 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 48,7 (Ar-CH₂-P); 125,6-139,5 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 835; ν(PPh): 1440; ν(PSe): 566.



5.7.4. [PdCl₂{(PPh₂N)₂-C₅H₅S}] kompleksinin sentezi, (7d).

PdCl₂(COD) (0,56 mmol, 0,16 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (0,56 mmol, 0,27 g) 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,31 g (% 83,70 verim), E.n. 313-315 °C, (5.18).

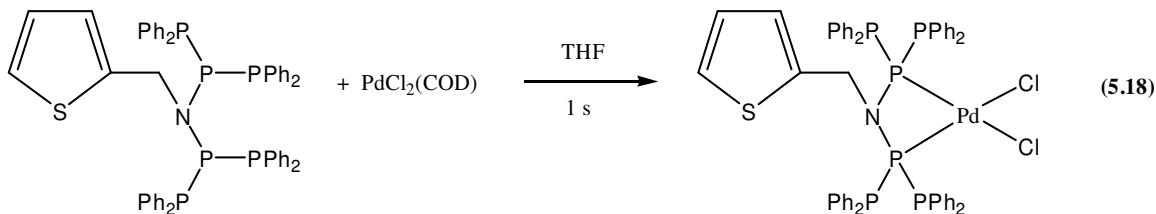
Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂PdCl₂ için hesaplanan; C 52,89; H 3,80; N 2,13; bulunan; C 52,85; H 3,78; N 2,11.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, DMSO): 31,2 (s), (Spektrum 6)

¹H-NMR (δ ppm, DMSO): 6,49-7,84 (m, 23Ar H); 4,72 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, DMSO): 46,2 (Ar-CH₂-P); 126,6-133,9 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 815; ν(PPh): 1446.



5.7.5. [PtCl₂{(PPh₂N)₂-C₅H₅S}] kompleksinin sentezi, (7e).

PtCl₂(COD) (0,56 mmol, 0,21 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilaminin (0,56 mmol, 0,20 g) 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,37 g (% 88,20 verim), Bozunma sıcaklığı >300 °C, (5.19).

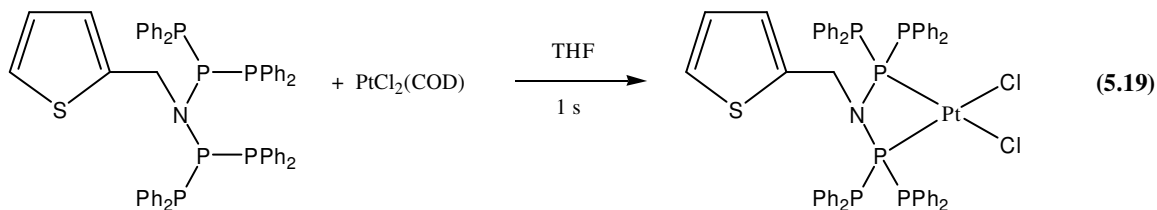
Element Analizi C₂₉H₂₅NSP₂PtCl₂ için hesaplanan; C 46,59; H 3,33; N 1,87; bulunan; C 46,55; H 3,30; N 1,85.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 17,4 (s), (DMSO, Spektrum 6) J_(PtP): 3306 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,48-7,78 (m, 23Ar H); 4,6 (t, 2H, CH₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 45,0 (Ar-CH₂-P); 126,9-133,8 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 831; ν(PPh): 1440.



5.7.6. [Cu{(PPh₂N)₂-C₅H₅S}]₂PF₆ kompleksinin sentezi, (7f).

N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilaminin (0,56 mmol, 0,27 g), 15 mL THF' da çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,28 mmol, 0,10 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 1 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,25 g (% 76,1 verim), E.n. 123.125 °C, (5.20).

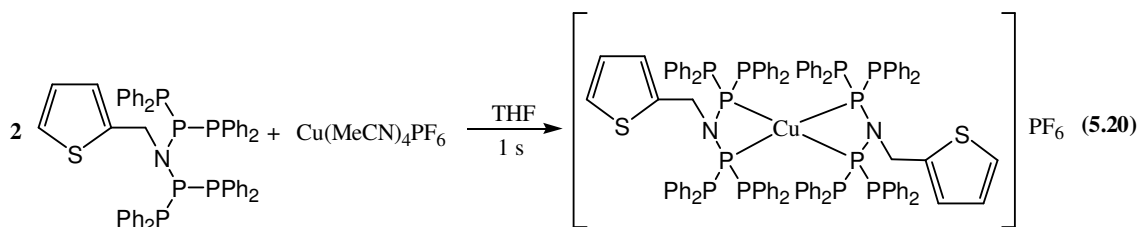
Element Analizi Analizi C₅₈H₅₀N₂S₂P₅F₆Cu için hesaplanan; C 59,44; H 4,27; N 2,39; bulunan; C 59,40; H 4,22; N 2,36.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 85,2 (s), (Spektrum 6), δ(P): -144,28 ppm, J_(PF₆):712 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,25-7,54 (m, 23Ar H); 4,3 (t, 2H, CH₂).

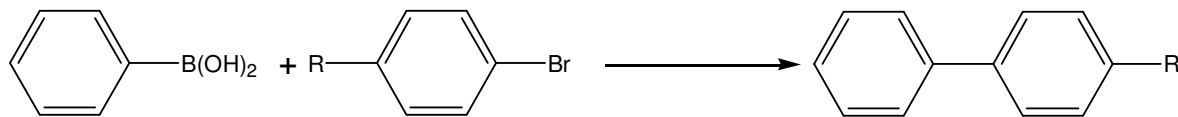
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 47,0 (Ar-CH₂-P); 118,5-133,2 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP) = 848; ν(PPh) = 1441.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.3. Katalizör: $[PdCl_2\{(PPh_2N)_2-C_5H_5S\}]$, 7d.

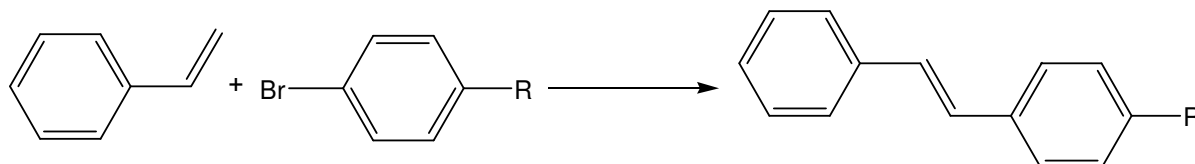


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 7d | 81.97 |
| 2 | CHO | 7d | 76.09 |
| 3 | H | 7d | 95.36 |
| 4 | OCH ₃ | 7d | 71.23 |
| 5 | CH ₃ | 7d | 65.45 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % 7d, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 80 °C, süre 3.0 saat olarak belirlenmiştir.

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.4. Katalizör: $[PdCl_2\{(PPh_2N)_2-C_5H_5S\}]$, 7d.



| Sıra | R | katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 7d | 95,57 |
| 2 | CHO | 7d | 96,82 |
| 3 | H | 7d | 38,96 |
| 4 | OCH ₃ | 7d | 16,38 |
| 5 | CH ₃ | 7d | 56,40 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 7d, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 85 °C, süre 10 saat olarak belirlenmiştir.

5.8. (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂PNH)-C₅H₅S], (8).

2-Tiyofenmetilamin (0,11 gr, 0,96 mmol) ve Et₃N (0,10 gr, 0,14 mL, 0,96 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 15 mL THF içinde argon gazı geçirilerek çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0,23 gr, 0,96 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakumda süzülde ve açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi 0,26 gr (% 89,60 verim), (5.21).

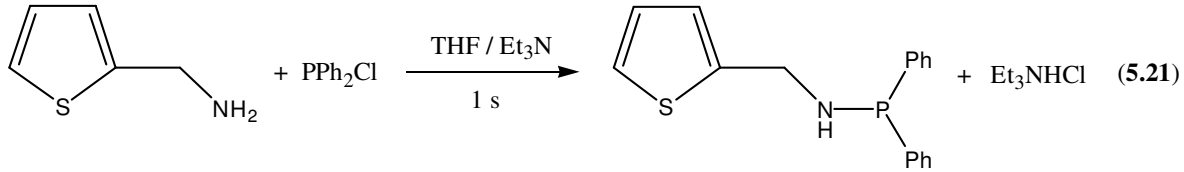
Element Analizi C₁₇H₁₆NSP için hesaplanan; C 68,69; H 5,39; N 4,71; bulunan; C 68,64; H 5,37; N 4,69.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 41,7 (s), (Spektrum 7).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,90-7,52 (m, 13Ar H); 4,3 (t, 2H, CH₂), 2.4 (t, H, NH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 45,2 (Ar-CH₂-P); 124,3-145,8 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 856; ν(PPh): 1439; ν(NH): 3371.



5.8.1. (N-difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P(O)NH)₂-C₅H₅S], (8a).

0,10 g (0,34 mmol) (N-difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin 15 mL THF de çözülde ve üzerine H₂O₂(%30 w/w 0,04 g, 0,34 mmol, 0,034mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkte katı madde elde edildi 0,09 g (% 85,70 verim), E.n. 115-117 °C, (5.22).

Element Analizi C₁₇H₁₆NSPO için hesaplanan; C 65,18; H 5,11; N 4,47; bulunan; C 65,12; H 5,09; N 4,43.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 23,6 (s), (Spektrum 7).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,95-8,0 (m, 13Ar H); 4,3 (t, 2H, CH₂), 3.4 (b, H, NH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 39,7 (Ar-CH₂-P); 125,0-132,3 (Ar, 14C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 854; ν(PPh): 1440; ν(PO): 1189; ν(NH): 3179.

5.8.2. (N-difeniltiyofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P(S)NH)₂-C₅H₅S], (8b).

0,10 g (0,34 mmol) (N-difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin 0,014g (%80 w/w, 0,34 mmol) elementel kükürt ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı ürün vakumda süzülerek ayrıldı 0,09 g (% 83,80 verim), E.n. 123-124 °C, (5.22).

Element Analizi C₁₇H₁₆NS₂P için hesaplanan; C 62,01; H 4,86; N 4,26; bulunan; C 61,98; H 4,83; N 4,24.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 57,8 (s), (Spektrum 7).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,95-8,1 (m, 13Ar H); 4,3 (t, 2H, CH₂); 2,8 (b, H, NH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 40,4 (Ar-CH₂-P); 125,21-142,58 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 862; ν(PPh): 1439; ν(PS): 650; ν(NH): 3221.

5.8.3. (N-Difenilselenofosfino)-2-tiyofenmetilamin [(Ph₂P(Se)NH)₂-C₅H₅S], (8c).

0,10 g (0,34 mmol) (N-difeniloksofosfino)-2-tiyofenmetilamin, 0,03 g (% 99 w/w, 0,34 mmol) elementel selenyum ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,11 g (% 86,60 verim), E.n. 140-142 °C, (5.22).

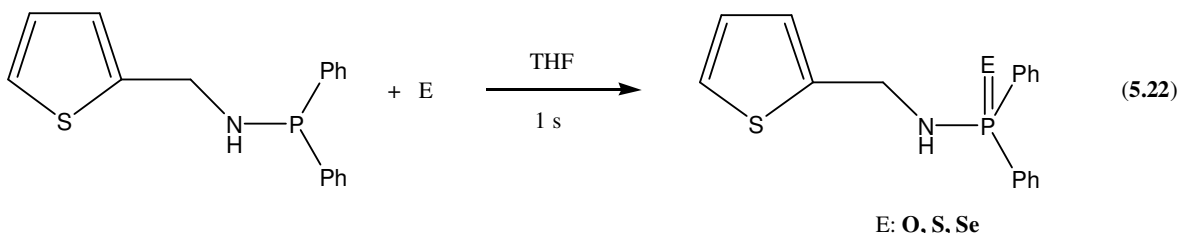
Element Analizi C₁₇H₁₆NSPSe için hesaplanan; C 54,26; H 4,26; N 3,72; bulunan; C 54,22; H 3,23; N 3,71.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 57,5 (s), (Spektrum 7), J_(PSe):758.5 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,96-8,07 (m, 13Ar H); 4,3 (s, 2H, CH₂), 2,7 (b, H, NH).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 41,3 (Ar-CH₂-P); 125,26-141,95 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 868; ν(PPh): 1439; ν(PSe): 552; ν(NH): 3194.



5.8.4. [PdCl₂{(Ph₂PNH)-C₅H₅S}₂] kompleksinin sentezi, (8d).

PdCl₂(COD) (0,25mmol, 0,07 g) ve (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilaminin (0,51 mmol, 0,15 g) 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin

hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,16 g (% 82,20 verim), E.n.181-182 °C, (5.23).

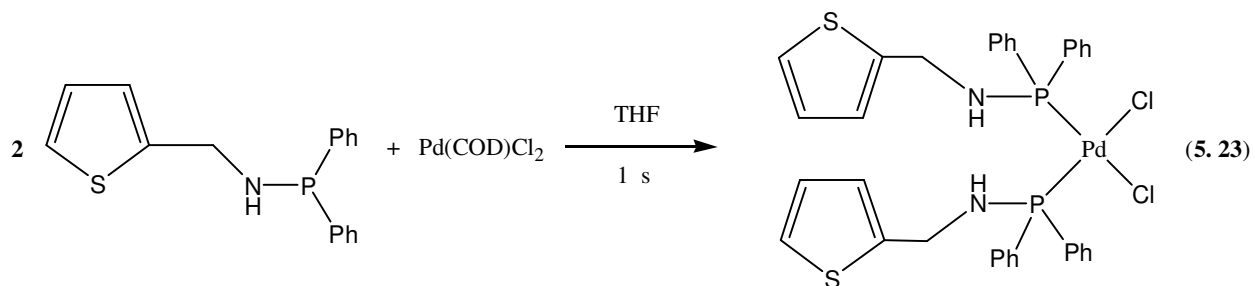
Element Analizi $C_{34}H_{32}N_2S_2P_2PdCl_2$ için hesaplanan; C 52,91; H 4,15; N 3,63; bulunan; C 52,90; H 4,12; N 3,61.

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 55,5 (s), (Spektrum 8).

$^1H\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 6,79-7,81 (m, 13Ar H); 4,02 (s, 2H, CH_2), 4,9 (s, H, NH).

$^{13}C\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 42,04 (Ar- $\underline{C}H_2$ -P); 125,00-143,28 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(PN)$: 831; $\nu(PPh)$: 1440; $\nu(NH)$: 3334.



5.8.5. $[PtCl_2\{(Ph)_2PNH\}\text{-}C_5H_5S\}_2]$ kompleksinin sentezi, (8e).

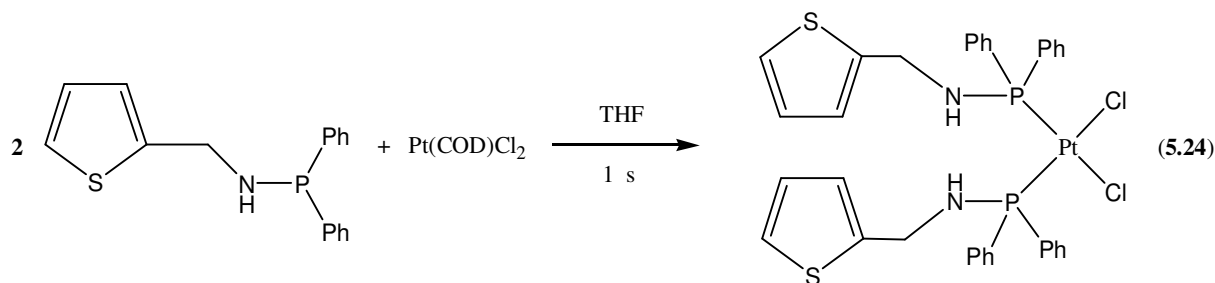
$PtCl_2(COD)$ 1 (0,25 mmol, 0,10 g) ve (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilaminin (0,51 mmol, 0,15 g) 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen kirlili beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,19 g (% 87,50 verim), E.n. (bozunma) >300 °C, (5.24).

Element Analizi $C_{34}H_{32}N_2S_2P_2PtCl_2$ için hesaplanan; C 47,44; H 3,72; N 3,26; bulunan; C 47,40; H 3,69; N 3,24.

$^{31}P\text{-}\{^1H\}\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 36,4 (s), (Spektrum 8), $^1J_{(PtP)}$: 3902,6 Hz.

$^1H\text{-NMR}$ (δ ppm, $CDCl_3$): 6,64-7,82 (m, 13Ar H); 3,71 (s, 2H, CH_2), 4,4 (s, H, NH).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(PN)$: 835; $\nu(PPh)$: 1428; $\nu(NH)$: 3010.



5.8.6. [Cu{(PPh₂NH)-C₅H₅S}₄]PF₆ kompleksinin sentezi, (8f).

(N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (0,51 mmol, 0,15 g), 15 mL THF’de çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,13 mmol, 0,05 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 1 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,15 g (% 85,04 verim), E.n. (bozunma) >200 (5.25).

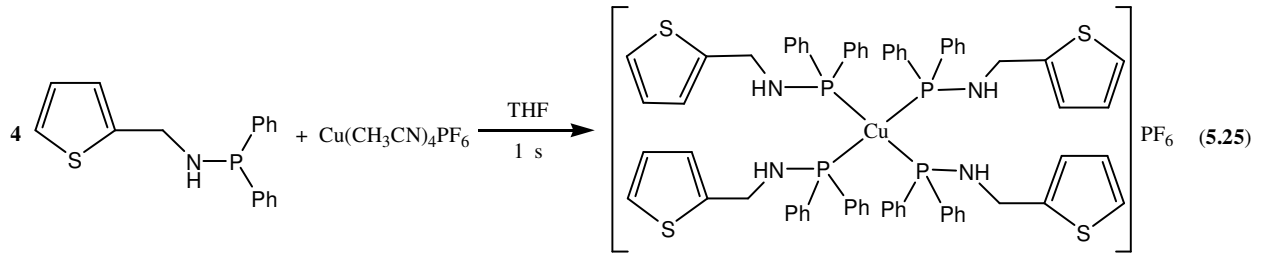
Element Analizi C₆₈H₆₄N₄S₄P₅F₆Cu için hesaplanan; C 58,41; H 4,58; N 4,01; bulunan; C 58,32; H 4,57; N 3,99.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 39,7 (s), (Spektrum 8), δ_(PF₆): -144,29(m); J_(PF₆):712,3 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,8-7,4 (m, 13Ar H); 2,9 (s, 2H, CH₂), 4.13 (s, H, NH).

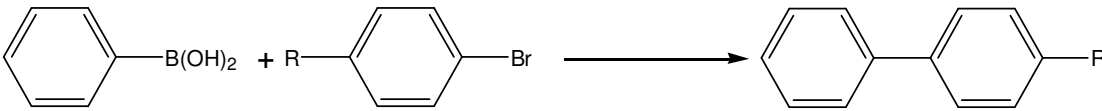
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 46,2 (Ar-CH₂-P); 125,1-141,8 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 848; ν(PPh): 1450; ν(NH): 3471.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.5. Katalizör: [PdCl₂{(Ph₂PNH)-C₅H₅S}₂], 8d.

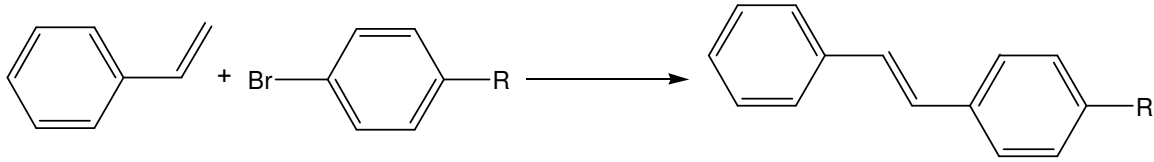


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 8d | 86.65 |
| 2 | CHO | 8d | 72.60 |
| 3 | H | 8d | 69.37 |
| 4 | OCH ₃ | 8d | 32.58 |
| 5 | CH ₃ | 8d | 28.19 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % 8d, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 60 °C, süre 2 saat olarak belirlenmiştir..

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.6. Katalizör: $[PdCl_2\{(Ph_2PNH)-C_5H_5S\}_2]$, 8d.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 8d | 92,52 |
| 2 | CHO | 8d | 94,26 |
| 3 | H | 8d | 48,85 |
| 4 | OCH ₃ | 8d | 31,72 |
| 5 | CH ₃ | 8d | 32,43 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 8d, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 120 °C, süre 0,5 saat olarak belirlenmiştir.

5.9. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin [(PPh₂)₂N-(C₆H₄)- 2-CH(CH₃)₂], (9).

2-İzopropilanilin (0,50 mL, 0,49 gr, 3,53 mmol) ve Et₃N (0,72 gr, 0,99 mL, 7,06 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon gazı geçirilerek çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (1,64 gr, 7,06 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, oluşan tuz THF ile çöktürüldü. Süzme işlemini takiben çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Beyaz renkli katı ürün elde edildi 1,62 gr (% 88,40 verim), E.n. 129-131 °C, (5.26).

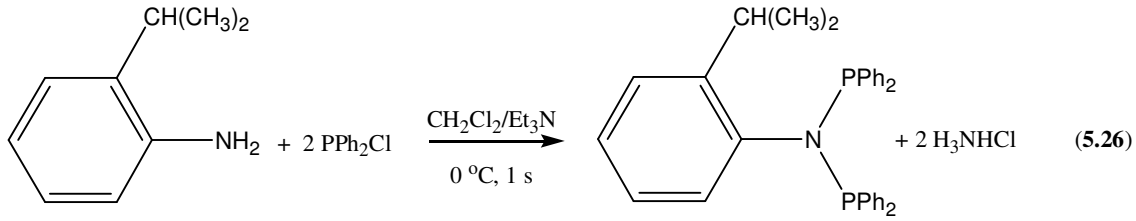
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂ için hesaplanan; C 78,73; H 6,16; N 2,78; bulunan; C 78,68; H 6,13; N 2,75.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 62,2 (s), (spektrum 9).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6.7-7.5 (m, 24 Ar H); 3,0 (m, 1H, CH); 0.76 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 27,5 (-CH(CH₃)₂); 23,6 (-CH(CH₃)₂); 125,7-139,8 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 901; ν(PPh): 1432.



5.9.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-2-izopropilanilin [(P(O)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂], (9a).

0,20 g (0,40 mmol), N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin 10 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂(%30 w/w 0,09 g, 0,80 mmol, 0,08 mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 2 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-heksan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi 0,16 g (% 75,20 verim), E.n. 202-204 °C, (5.27).

Element Analizi C₃₃H₃₁NO₂P₂ için hesaplanan; C 74,02; H 5,79; N 2,60; bulunan; C 73,95; H 5,76; N 2,57.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 23,9 (s), (spektrum 9).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,7-7,9 (m, 24 Ar H); 2,6 (m, 1H, CH); 1,0 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,4 (-CH(CH₃)₂); 30,4 (-CH(CH₃)₂); 126,3-132,8 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 908; ν(PPh): 1447; ν(PO): 1216.

5.9.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-2-izopropilanilin [(P(S)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂], (9b).

0,20 g (0,40 mmol), N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin 0,03g (0,80 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-heksan ilave edilerek sarı-beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,17 g (% 75,40 verim), E.n. 149-151 °C, (5.27).

Element Analizi C₃₃H₃₁NS₂P₂ için hesaplanan; C 69,84 H 5,47; N 2,47; bulunan; C 69,79; H 5,45; N 2,46.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 68,5 (s), (spektrum 9).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,9-7,8 (m, 24 Ar H); 3,6 (m, 1H, CH); 0,7 (s, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 28,3 (-CH(CH₃)₂); 24,6 (-CH(CH₃)₂); 125,0-134,7 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 908; ν(PPh): 1440; ν(PS): 650.

5.9.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-2-izopropilanilin [(P(Se)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂], (9c).

0,20 g (0,40 mmol) N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin 0,06 g (% 99 w/w, 0,80 mmol) elementel selenyum ile birlikte 10 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,21 g (% 79,90 verim), E.n. 240-242 °C (5.27).

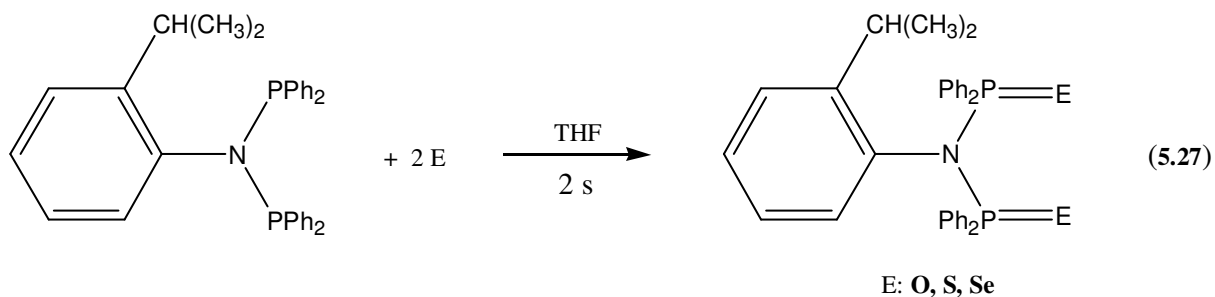
Element Analizi C₃₃H₃₁NSe₂P₂ için hesaplanan; C 59,91; H 4,69; N 2,12; bulunan; C 59,82; H 4,63; N 2,11.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 67,8 (s), (Spektrum 9), **J_(PSe):** 786.6 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,1-8.1 (m, 24 Ar H); 3,6 (m, 1H, CH); 0,73 (t, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 28,4 (-CH(CH₃)₂); 24,9 (-CH(CH₃)₂); 125,0-134,6 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 891; ν(PPh): 1438; ν(PSe): 563.



5.9.4. [PdCl₂{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂}] kompleksinin sentezi, (9d).

PdCl₂(COD) (0,79 mmol, 0,23 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,79 mmol, 0,40 g) 20 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL’ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,44 g (% 81,40 verim), E.n. 249-251 °C. (5.28).

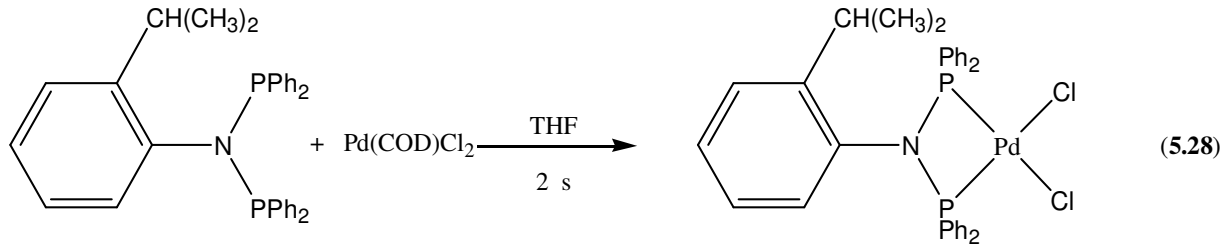
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂PdCl₂ için hesaplanan; C 58,21; H 4,66; N 2,06; bulunan; C 58,15; H 4,64; N 2,03.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 37,9 (s), (spektrum 10).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,8-7.9 (m, 24 Ar H); 3,1 (m, 1H, CH); 0,3 (t, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 25,6 (-CH(CH₃)₂); 23,8 (-CH(CH₃)₂); 126.6-134.9 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PNP})$: 890; $\nu(\text{PPh})$: 1438.



5.9.5. $[\text{PtCl}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]$ kompleksinin sentezi, (9e).

$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ (0,79 mmol, 0,30 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,79 mmol, 0,40 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,52 g (% 85,0 verim), E.n. 294-296 °C, (5.29).

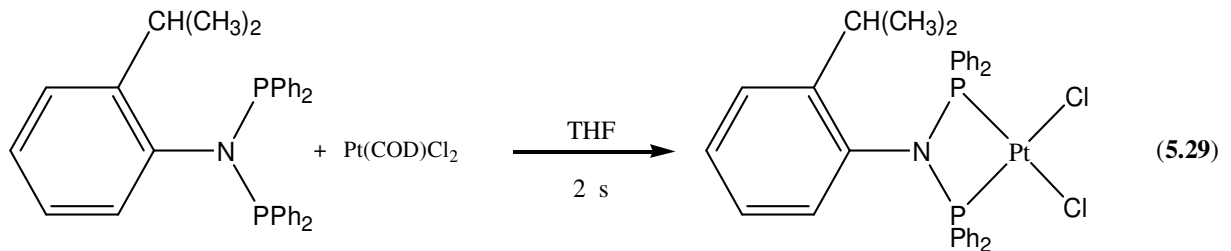
Element Analizi $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{NP}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 51,50; H 4,03; N 1,82; bulunan; C 51,24; H 3,82; N 1,69.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 23,6 (s), (Spektrum 10), $J_{(\text{PtP})}$: 3325 Hz.

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,7-7,8 (m, 24 Ar H); 2,6 (m, 1H, CH); 0,3 (t, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 25,6 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$); 23,8 ($-\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$); 126,4-134,6 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PNP})$: 893; $\nu(\text{PPh})$: 1440.



5.9.6. $[\text{Cu}\{(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]\text{PF}_6$ kompleksinin sentezi, (9f).

N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,79 mmol, 0,40 g), 15 mL THF' da çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,40 mmol, 0,15 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda

uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen kirli beyaz renkli ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,41 g (% 85,00 verim), E.n. 179-181 °C, (5.30).

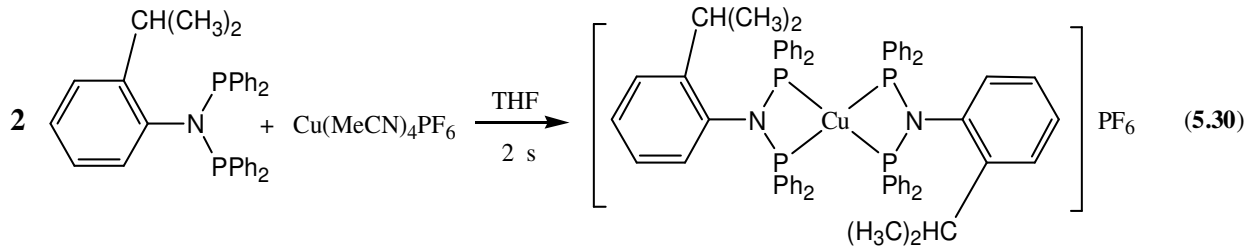
Element Analizi Analizi C₆₆H₆₂N₂P₅F₆Cu için hesaplanan; C 65,21; H 5,10; N 2,31; bulunan; C 65,16; H 5,07; N 2,30.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 89,4 (s), (spektrum 10).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,1-7,6 (m, 24 Ar H); 2,6 (m, 1H, CH); 0,1 (d, 6H, -(CH₃)₂).

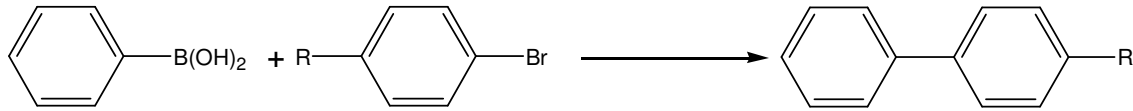
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 25,6 (-CH(CH₃)₂); 23,8 (-CH(CH₃)₂); 126,4-134,6 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 898; ν(PPh): 1446.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.7. Katalizör = [PdCl₂{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂}], 9d.

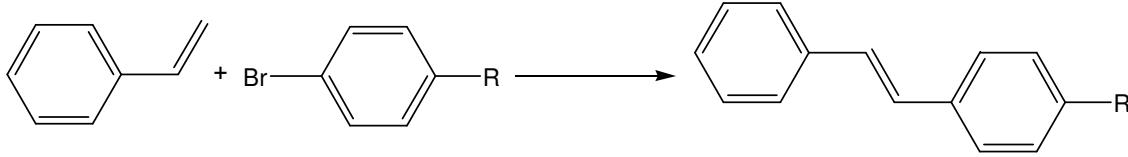


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 9d | 74.10 |
| 2 | CHO | 9d | 69.53 |
| 3 | H | 9d | 95.41 |
| 4 | OCH ₃ | 9d | 70.82 |
| 5 | CH ₃ | 9d | 70.17 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % 9d, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 60 °C, süre 1 saat.

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.8: *Katalizör: [PdCl₂{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂}], 9d.*



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|--------------------|
| 1 | COCH ₃ | 9d | 92,48 |
| 2 | CHO | 9d | 94,93 |
| 3 | H | 9d | 88,49 ^b |
| 4 | OCH ₃ | 9d | 69,44 ^b |
| 5 | CH ₃ | 9d | 43,25 ^b |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-P, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 9d, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verimler aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 85 °C, süre 7,0 saat olarak belirlenmiştir.

^b: 85 °C 'da 18 h.

5.10. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin [(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (10).

4-izopropilanilin (0,50 mL, 0,48 gr, 3,44 mmol) ve Et₃N (0,70 gr, 0,96 mL, 6,88 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (1,60 gr, 6,88 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-{¹H}-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra oluşan tuz THF ile çöktürüldü ve çözücü inert vakum sistemi kullanılarak süzüldü. Beyaz renkli katı ürün elde edildi 1,52 gr (% 85,80 verim), E.n. 103-105 °C, (5.31).

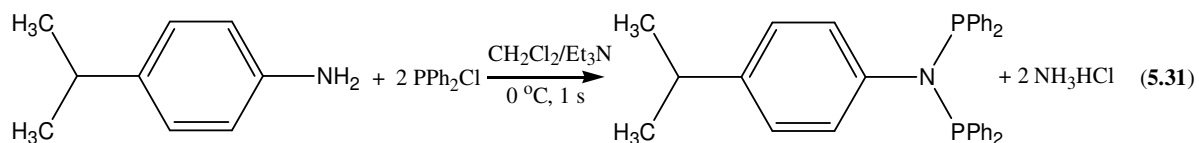
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂ için hesaplanan; C 78,73; H 6,16; N 2,78 ; bulunan; C 78,65; H 6,13; N 2,76.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 68,5 (s), (spektrum 11).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,6-7,4 (m, 24 Ar H); 2,8 (m, 1H, CH); 1,2 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,5 (-CH(CH₃)₂); 24,2 (-CH(CH₃)₂); 126,2-145,8 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 906; ν(PPh): 1438.



5.10.1. N,N-bis(difeniloksofosfino)-4-izopropilanilin [(P(O)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (10a).

0,20 g (0,40 mmol), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin 10 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂(%30 w/w 0,09 g, 0,80 mmol, 0,08mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 2 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi. 0,18 g (% 85,70 verim), E.n. 124-126 °C, (5.32).

Element Analizi C₃₃H₃₁NOP₂ için hesaplanan; C 74,02; H 5,79; N 2,62; bulunan; C 73,97; H 5,78; N 2,56.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 24,2 (s), (spektrum 11).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,9-7,9 (m, 24 Ar H); 3,6 (br, 1H, CH); 0,7 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 27,8 (-CH(CH₃)₂); 24,1 (-CH(CH₃)₂); 125,6-134,3 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 910; ν(PPh): 1446, ν(PO): 1199.

5.10.2. N,N-bis(difeniltiyofosfino)-4-izopropilanilin [(P(S)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (10b).

0,20 g (0,40 mmol), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin 0,025g (0,80 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü 1-2 mL kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,19 g (% 84,30 verim). E.n. 189-191 °C, (5.32).

Element Analizi C₃₃H₃₁NSP₂ için hesaplanan; C 69,84; H 5,47; N 2,47; bulunan; C 69,74; H 5,44; N 2,46.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 68,9 (s), (spektrum 11).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,7-7,4 (m, 24 Ar H); 2,6 (m, 1H, CH); 1,0 (s, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,4 (-CH(CH₃)₂); 23,7 (-CH(CH₃)₂); 125,9-147,8 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 906; ν(PPh): 1446, ν(PS): 694.

5.10.3. N,N-bis(difenilselenofosfino)-4-izopropilanilin [(P(Se)Ph₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (10c).

0,20 g (0,40 mmol), N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin 0,063 g (% 99 w/w, 0.8 mmol) elementel selenyum ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,22 g (% 84,60 verim), E.n. (bozunma) >300 °C, (5.32).

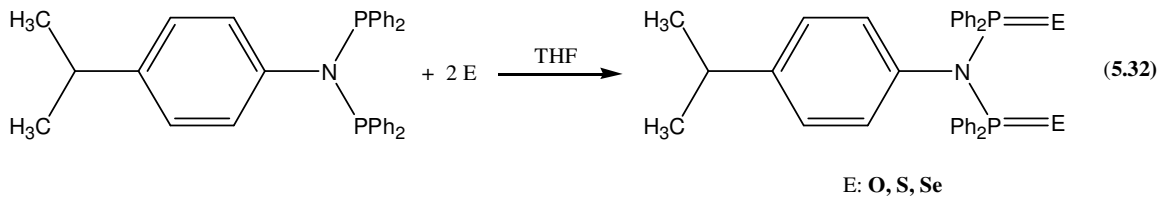
Element Analizi C₃₃H₃₁NSeP₂ için hesaplanan; C 59,91; H 4,69; N 2,12; bulunan; C 59,82; H 4,65; N 2,09.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 67,3 (s), (Spektrum 11), J_(PSe): 792 Hz

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,7-8,2 (m, 24 Ar H); 2,6 (m, 1H, CH); 1,00 (t, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,0 (-CH(CH₃)₂); 23,6 (-CH(CH₃)₂); 127,4-134,3 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 917; ν(PPh): 1446, ν(PS): 542.



5.10.4. [PdCl₂{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂}] kompleksinin sentezi, (10d).

PdCl₂(COD) (0,79 mmol, 0,23 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (0,79 mmol, 0,40 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,48 g (% 88,90 verim), E.n. 250-252 °C, (5.33).

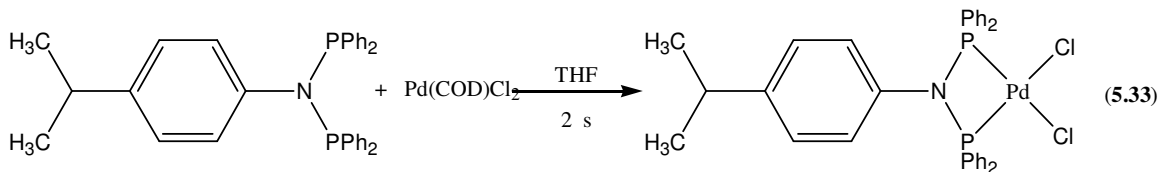
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂PdCl₂ için hesaplanan; C 58,21; H 4,56; N 2,06; bulunan; C 58,12; H 4,53; N 2,03.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 38,5 (s), (spektrum 12).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,8-7,9 (m, 24 Ar H); 2,4 (m, 1H, CH); 0,3 (t, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 28,9 (-CH(CH₃)₂); 23,8 (-CH(CH₃)₂); 115,5-147,3 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 892; ν(PPh): 1447.



5.10.5. [PtCl₂{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂}] kompleksinin sentezi, (10e).

PtCl₂(COD) (0,79 mmol, 0,29 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (0,79 mmol, 0,40 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen kirli beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,55 g (% 90,20 verim), Bozunma sıcaklığı >250 °C, (5.34).

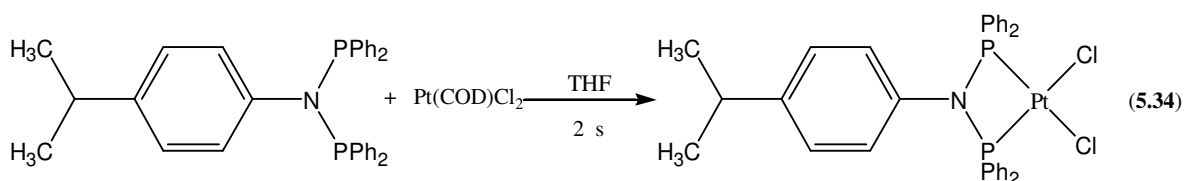
Element Analizi C₃₃H₃₁NP₂PtCl₂ için hesaplanan; C 51,50; H 4,03; N 1,82; bulunan; C 51,39; H 4,01; N 1,80.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 20,5 (s), (Spektrum 12), J_(PtP): 3310 Hz

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,4-7.8 (m, 24 Ar H); 2,3 (m, 1H, CH); 1,1 (t, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 30,9 (-CH(CH₃)₂); 25,6 (-CH(CH₃)₂); 128,0-134,3 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 892; ν(PPh): 1438.



5.10.6. [Cu{(PPh₂)₂N-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂}]₂PF₆ kompleksinin sentezi, (10f).

N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin, (0,79 mmol, 0,40 g), 15 mL THF' de çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,40 mmol, 0,15 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edilerek, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,38 g (%79,00 verim), E.n. 181-183 °C, (5.35).

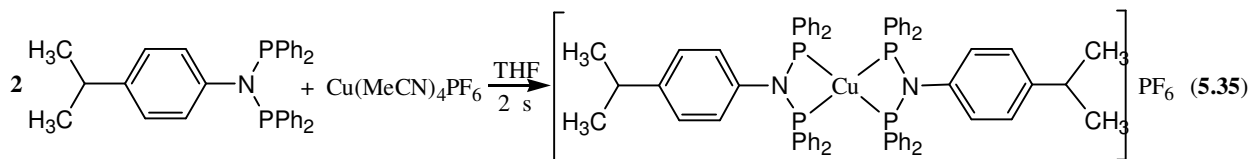
Element Analizi Analizi C₆₆H₆₂N₂P₅F₆Cu için hesaplanan; C 65,21; H 5,10; N 2,31; bulunan; C 65,12; H 5,07; N 2,29.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 87,6 (s), (Spektrum 12).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,2-7.5 (m, 24 Ar H); 2,2 (br, 1H, CH); 1.1 (s, 6H, -(CH₃)₂)

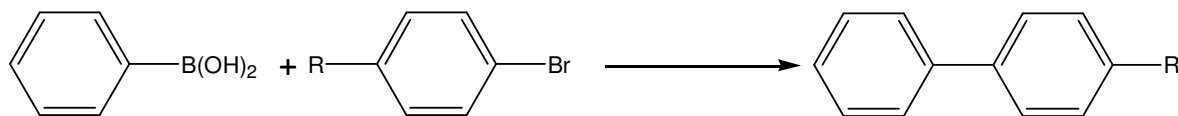
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,0 (-CH(CH₃)₂); 23,7 (-CH(CH₃)₂); 127,4-134,3 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 908; ν(PPh): 1439.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.9. Katalizör: $[PdCl_2\{(PPh_2)_2N-(C_6H_4)-4-CH(CH_3)_2\}]$, **10d**.

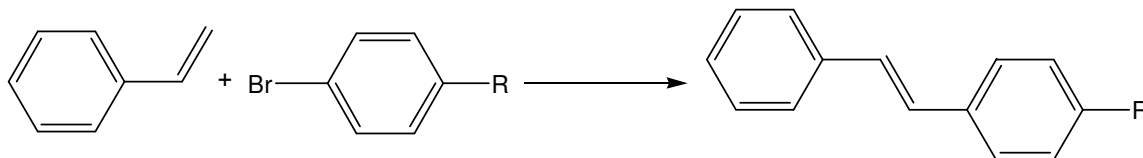


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 10d | 80.28 |
| 2 | CHO | 10d | 75.23 |
| 3 | H | 10d | 98.46 |
| 4 | OCH ₃ | 10d | 66.81 |
| 5 | CH ₃ | 10d | 50.67 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % **10d**, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril klorür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 60 °C, süre 1,5 saat

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.10. Katalizör: $[PdCl_2\{(PPh_2)_2N-(C_6H_4)-4-CH(CH_3)_2\}]$, **10d**.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|--------------------|
| 1 | COCH ₃ | 10d | 92,47 |
| 2 | CHO | 10d | 94,36 |
| 3 | H | 10d | 54,63 ^b |
| 4 | OCH ₃ | 10d | 31,86 ^b |
| 5 | CH ₃ | 10d | 73,38 ^b |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % **10d**, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 90 °C, süre 6 saat olarak belirlenmiştir.

^b: 100 °C, 10 h.

5.11. N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$], (11).

2,6-Diizopropilanilin (1,00 mL, 0,94 gr, 4,75 mmol) ve Et_3N (0,49 gr, 0,70 mL, 4,75 mmol) 50 mL' lik bir schlenk balonuna alınarak 25 mL CH_2Cl_2 içinde argon atmosferinde çözüldü. Karışıma PPh_2Cl (1,10 gr, 4,75 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1.5 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh_2Cl ' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uçurulduktan sonra, oluşan tuz dietileter kullanılarak çöktürüldü. Süzme işlemini takiben, çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Sarı renkli viskoz madde elde edildi 1,82 gr (% 95,30 verim), (5.36).

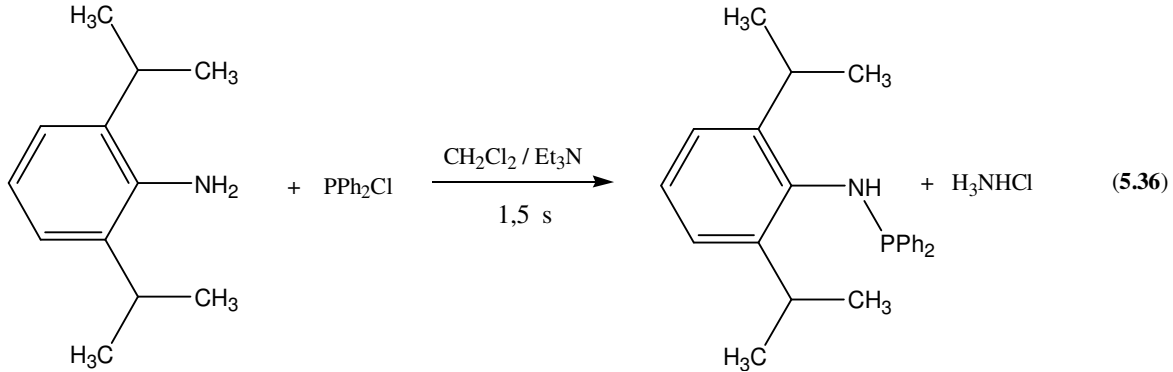
Element Analizi $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{NP}$ için hesaplanan; C 79,56; H 7,73; N 3,87 ; bulunan; C 78,46; H 7,71; N 3,84.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 45,5 (s),(spektrum 13).

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 7,1-7,6 (m, 13 Ar H); 3,8 (s, H. ArNH); 3,0 (m, 2H, CH); 1,2 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$); 1,4 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 118,6-142,7 (Ar, 8C); 23,9 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 28,12 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 802; $\nu(\text{PPh})$: 1438, $\nu(\text{NH})$: 3344.



5.11.1. N-(difeniloksofosfino)-2,6-diizopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$], (11a).

0,50 g (1,38 mmol), N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin 15 mL CH_2Cl_2 de çözüldü ve üzerine H_2O_2 (%30 w/w 0,16 g, 1,38 mmol, 0,14 mL) damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi 0,46 g (% 88,10 verim), E.n. 202-204 °C, (5.37).

Element Analizi C₂₄H₂₈NPO için hesaplanan; C 76,19; H 7,41; N 3,70; bulunan; C 76,14; H 7,39; N 3,69.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 25,2 (s), (spektrum 13).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,1-7,7 (m, 13 Ar H); 4,5 (s, H. ArNH); 3,6 (br, 2H, CH); 1.1 (br, 12H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 123,6-147,5 (m, Ar, 8C); 23,7 (CH(CH₃)₂); 28,5 (CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(PN): 937; υ(PPh): 1446, υ(NH): 3162, υ(PO): 1195.

5.11.2. N-(difeniltiyofosfino)-2,6-diizopropilanilin [Ph₂P(S) NH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂}₂], (11b).

0,50 g (1,38 mmol), N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilin 0,044g (1,38 mmol) elementel kükürt ile birlikte 15 mL CH₂Cl₂'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek sarı-beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,51 g (% 93,72 verim), E.n. 149-151 °C, (5.37).

Element Analizi C₂₄H₂₈NPS için hesaplanan; C 73,09; H 7,11; N 3,55; bulunan; C 72,98; H 7,09; N 3,52.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 60,8 (s), (spektrum 13).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,07-7,94 (m, 13 Ar H); 4,28 (s, H. ArNH); 3,16(m, 2H, CH); 1,0 (d, 12H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 122,86-147,27 (Ar, 8C); 23,52 (CH(CH₃)₂); 28,91 (CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) υ(PN): 925; υ(PPh): 1438; υ(NH): 3232; υ(PS): 694.

5.11.3. N-(difenilselenofosfino)-2,6-diizopropilanilin [Ph₂P(Se)NH-(C₆H₃)-2,6-{CH(CH₃)₂}₂], (11c).

0,50 g (1,38 mmol), N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilin 0,11 g (% 99 w/w, 1,38 mmol) elementel selenyum ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 1 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,55 g (% 90,29 verim), E.n. 240-242 °C, (5.37).

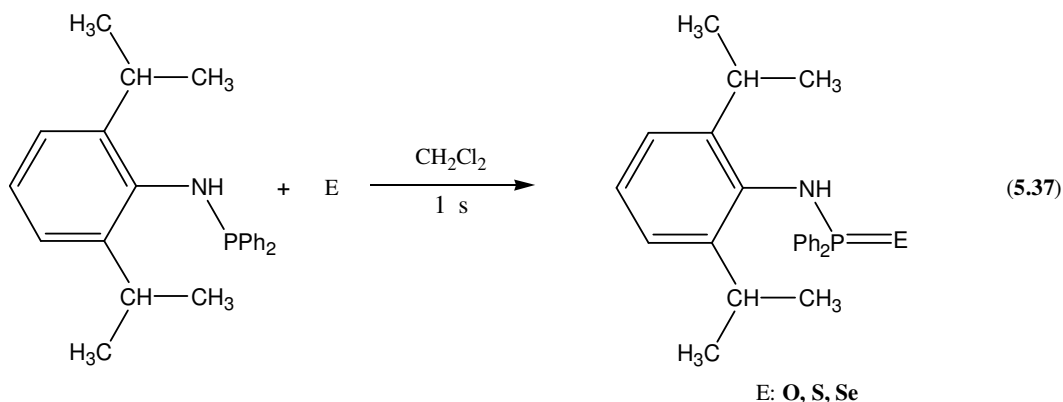
Element Analizi C₂₄H₂₈NPSe için hesaplanan; C 65,31; H 6,35; N 3,17; bulunan; C 65,24; H 6,31; N 3,14.

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 58,1 (s), (Spektrum 13), J_(PSe): 769.5 Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7,1-7,9 (m, 13 Ar H); 4,31 (s, H. ArNH); 3,16 (m, 2H, CH); 1,0 (d, 12H, $-(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 123,42-147,25 (Ar, 8C); 23,45 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 29,0 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 925; $\nu(\text{PPh})$: 1438; $\nu(\text{NH})$: 3205; $\nu(\text{PS})$: 539.



5.11.4. $[\text{PdCl}_2\{(\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2\}_2]$ kompleksinin sentezi, (11d).

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$ (0,28 mmol, 0,08 g) ve N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilin (0,55 mmol, 0,20 g) 15 mL CH_2Cl_2 'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,21g (% 84,37 verim), E.n. 249-251 °C, (5.38).

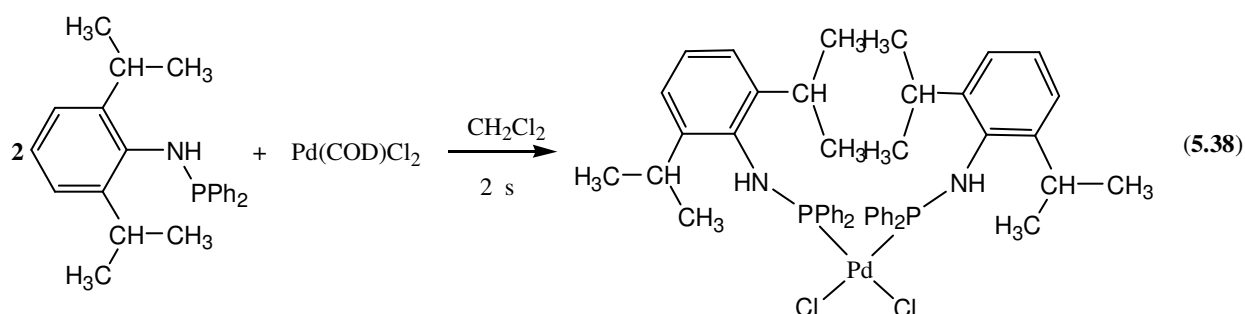
Element Analizi $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ için hesaplanan; C 63,93; H 6,22; N 3,11; bulunan; C 63,88; H 6,18; N 3,09.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 64.1 (s), (Spektrum 14).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7.4-7.8 (m, 13 Ar H); 6,11 (s, H. ArNH); 3,1 (m, 2H, CH); 1,0 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$); 1,2 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 117,56-146,83 (Ar, 8C); 24,0 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 29,23 ($\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 802; $\nu(\text{PPh})$: 1438; $\nu(\text{NH})$: 3262.



5.11.5. [PtCl₂{(PPh₂NH-(C₆H₃)-2,6-(CH(CH₃)₂)₂)}₂] kompleksinin sentezi, (11e).

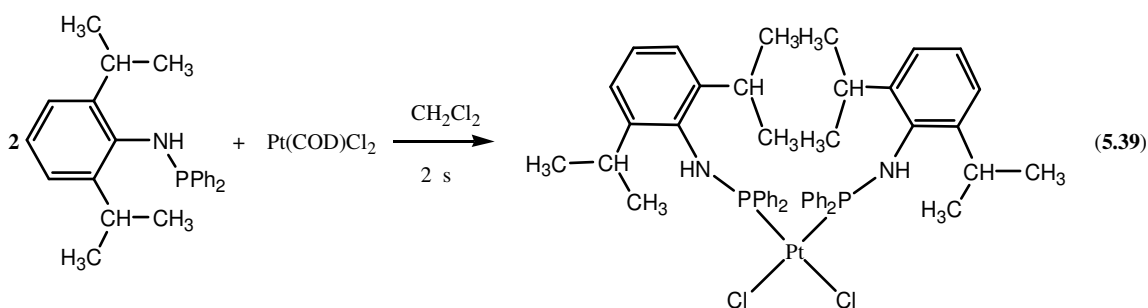
PtCl₂(COD) (0,28 mmol, 0,10 g) ve N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilinin (0,55 mmol, 0,20 g) 15 mL CH₂Cl₂'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,22 g (% 80,44 verim), E.n. 294-296 °C, (5.39).

Element Analizi C₄₈H₅₆N₂P₂PtCl₂ için hesaplanan; C 58,18; H 5,66; N 2,83; bulunan; C 58,12; H 5,63; N 2,78.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 32,7 (s), (Spektrum 14), **J(PtP):** 3732 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,41-7,79 (m, 13 Ar H); 6,12 (d, H. ArNH); 3,1 (m, 2H, CH); 1,0 (d, 6H, -(CH₃)₂); 1,2 (d, 6H, -(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 833; ν(PPh): 1438; ν(NH): 3413.



5.11.6. [Cu{PPh₂NH-(C₆H₃)-2,6-(CH(CH₃)₂)₂}₄]PF₆ kompleksinin sentezi, (11f).

N-difenilfosfino-2,6-diizopropilanilinin (0,55 mmol, 0,20 g), 15 mL CH₂Cl₂'de çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,14 mmol, 0,05 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen kirlili beyaz renkli ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,19 g (% 83,02 verim), E.n. 179-181 °C, (5.40).

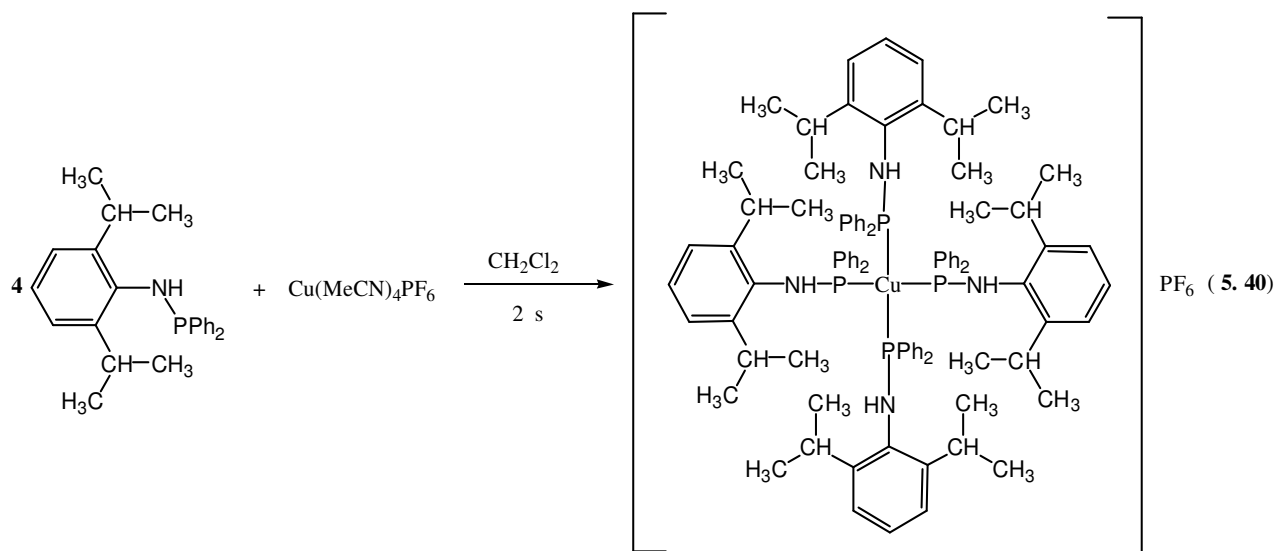
Element Analizi Analizi C₉₆H₁₁₂N₄P₅CuF₆ için hesaplanan; C 69,52; H 6,76; N 3,38; bulunan; C 69,46; H 6,73; N 3,37.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 42,6 (s), (spektrum 14).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,07-7,67 (m, 13 Ar H); 6,12 (b, H. ArNH); 3,12 (m, 2H, CH); 1,2 (m, 12H, -(CH₃)₂).

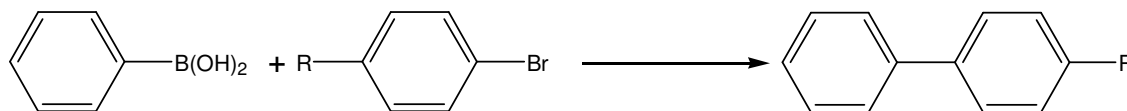
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 122,62-131,80 (Ar, 8C); 24,1 (CH(CH₃)₂); 27,11 (CH(CH₃)₂).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 848; ν(PPh): 1446; ν(NH): 3347.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.11. Katalizör: [PdCl₂{(PPh₂NH-(C₆H₃)-2,6-(CH(CH₃)₂)₂)}₂], 11d.

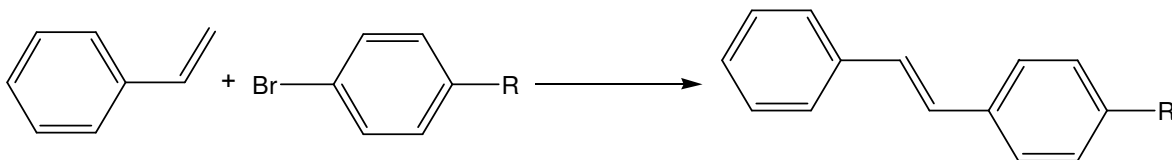


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 11d | 75.23 |
| 2 | CHO | 11d | 67.52 |
| 3 | H | 11d | 91.85 |
| 4 | OCH ₃ | 11d | 59.51 |
| 5 | CH ₃ | 11d | 50.08 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % **11d**, Dioxane (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 70 °C, süre 4,0 saat

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.12. Katalizör: $[PdCl_2\{PPh_2NH-(C_6H_3)-2,6-(CH(CH_3)_2)_2\}_2]$, 11d.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 11d | 93,37 |
| 2 | CHO | 11d | 90,49 |
| 3 | H | 11d | 44,80 |
| 4 | OCH ₃ | 11d | 43,30 |
| 5 | CH ₃ | 11d | 40,55 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 11d, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 120 °C, süre 2,5 saat olarak belirlenmiştir.

5.12. (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin [$Ph_2PNH-(C_6H_4)-2-CH(CH_3)_2$], (12).

2-İzopropilanilin (0,20 mL, 0,20 gr, 1,41 mmol) ve Et₃N (0,72 gr, 0,99 mL, 7,06 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 30 mL THF/CH₂Cl₂ (1/2) içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Karışıma PPh₂Cl (0,33 gr, 1,41 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, hedeflenen ürünün oluştuğu ³¹P-¹H-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra oluşan tuz THF ile çöktürüldü. Süzme işlemini takiben çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Eter ile hızlı yıkama işlemini takiben koyu sarı renkli viskoz ürün elde edildi 0,43 gr (% 94,37 verim),(5.41).

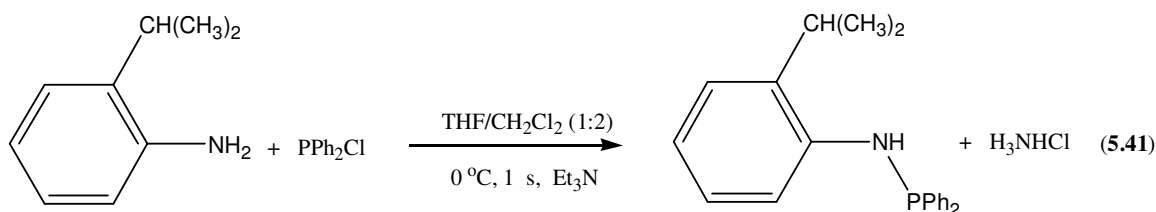
Element Analizi C₂₁H₂₂NP için hesaplanan; C 78,95; H 6,89; N 4,39; bulunan; C 78,84; H 6,84; N 4,35.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 29,0 (s), (spektrum 15).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,74-7,39 (m, 14 Ar H); 4,32 (br, 1H, NH); 2,8 (m, 1H, CH); 1,2 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 26,70 (-CH(CH₃)₂); 21,59 (-CH(CH₃)₂); 114,88-142,48 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 899; ν(PPh): 1439; ν(NH): 3391.



5.12.1 (N-difeniloksofosfino)-2-izopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], (12a).

0,47 g (1,46 mmol), (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin 10 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂ (%30 w/w 0,17 g, 1,46 mmol, 0,15mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 3 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi 0,42 g (% 86,01 verim), E.n. 169-171 °C, (5.42).

Element Analizi C₂₁H₂₂NO_P için hesaplanan; C 75,18; H 6,56; N 4,18 ; bulunan; C 75,11; H 6,50; N 4,13.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 16,8 (s),(spektrum 15).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6.9-7,9 (m, 14 Ar H); 5,22 (br, 1H, NH); 2,90 (m, 1H, CH); 1,29 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃):27,84 (-CH(CH₃)₂); 22,75 (-CH(CH₃)₂); 119,77-132,25 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 906; ν(PPh): 1439; ν(NH): 3384; ν(PO): 1182.

5.12.2. (N-difeniltiyofosfino)-2-izopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], (12b).

0,47 g (1,46 mmol), (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin 0,047g (1.46 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,45 g (% 87,96 verim), E.n. 176-178 °C, (5.42).

Element Analizi C₂₁H₂₂NSP için hesaplanan; C 71,75 H 6,26; N 3,98; bulunan; C 71,60; H 6,19; N 3,91.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 52,8 (s), (spektrum 15).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,66-7,95 (m, 14 Ar H); 4,83 (m, 1H, NH); 2,85 (m, 1H, CH); 1,2 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 26,78 (-CH(CH₃)₂); 21,56 (-CH(CH₃)₂); 115,5-135,0 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 944; ν(PPh): 1439; ν(NH): 3288; ν(PS): 636.

5.12.3. (N-difenilselenofosfino)-2-izopropilanilin [P(Se)Ph₂NH-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂], (12c).

0,46 g (1,46 mmol), (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin 0,12 g (% 99 w/w, 1.46 mmol) elementel selenyum ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek gri renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,52 g (% 89,64 verim), E.n. 136-138 °C (5.42).

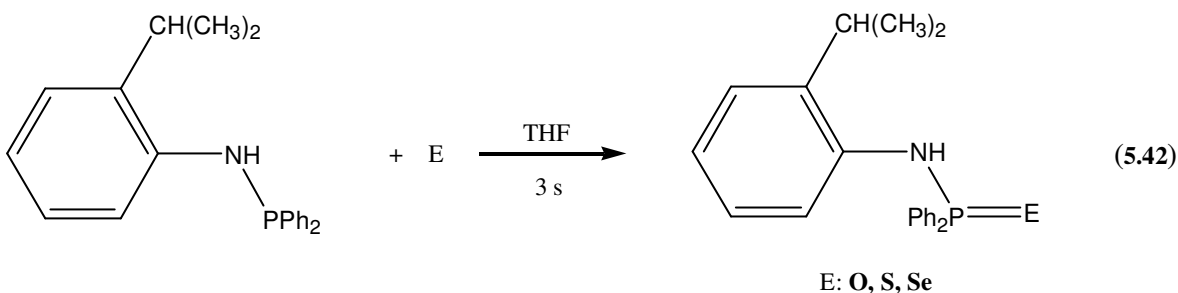
Element Analizi C₂₁H₂₂NSeP için hesaplanan; C 63,28; H 5,52; N 3,52; bulunan; C 62,16; H 5,44; N 3,39.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 49,3 (s), (Spektrum 15), J_(PSe): 791 Hz.

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,97-8,03 (m, 14 Ar H); 4,88 (b, 1H, NH); 2,9 (m, 1H, CH); 1,29 (t, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 27,86 (-CH(CH₃)₂); 22,62 (-CH(CH₃)₂); 112,69-133,93 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 925; ν(PPh): 1443; ν(NH): 3397; ν(PSe): 555.



5.12.4. [PdCl₂{PPh₂NH-(C₆H₄)-2-CH(CH₃)₂}₂] kompleksinin sentezi, (12d).

PdCl₂(COD) (0,36 mmol, 0,10 g) ve (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,72 mmol, 0,23 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,26 g (% 88,46 verim), E.n. (bozunma) > 170 °C. (5.43).

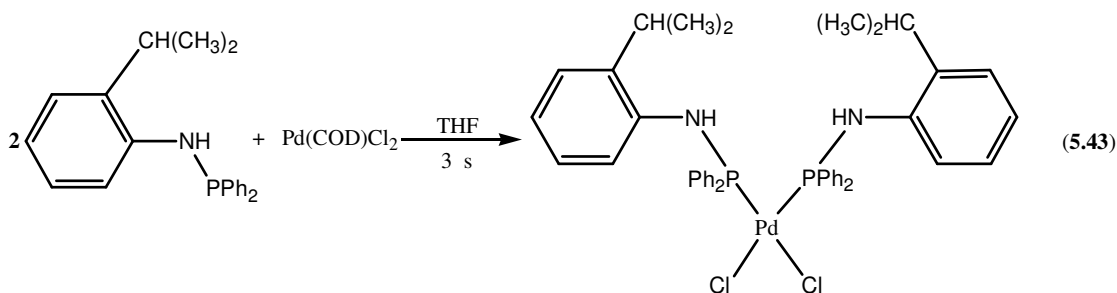
Element Analizi C₄₂H₄₄N₂P₂PdCl₂ için hesaplanan; C 61,58; H 5,39; N 3,43; bulunan; C 61,45; H 5,33; N 3,36.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 38,9 (s), (spektrum 16).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,27-7,90 (m, 14 Ar H); 5,60 (br, 1H, NH); 2,70 (m, 1H, CH); 0,40 (d, 6H, -(CH₃)₂)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 28,67 (-CH(CH₃)₂); 23,78 (-CH(CH₃)₂); 126,04-134,80 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 893; $\nu(\text{PPh})$: 1442; $\nu(\text{NH})$: 3446.



5.12.5. $[\text{PtCl}_2\{\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ kompleksinin sentezi, (12e).

$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ (0,36 mmol, 0,14 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,72 mmol, 0,23 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,29 g (% 89,04 verim), E.n. 209-211 °C, (5.44).

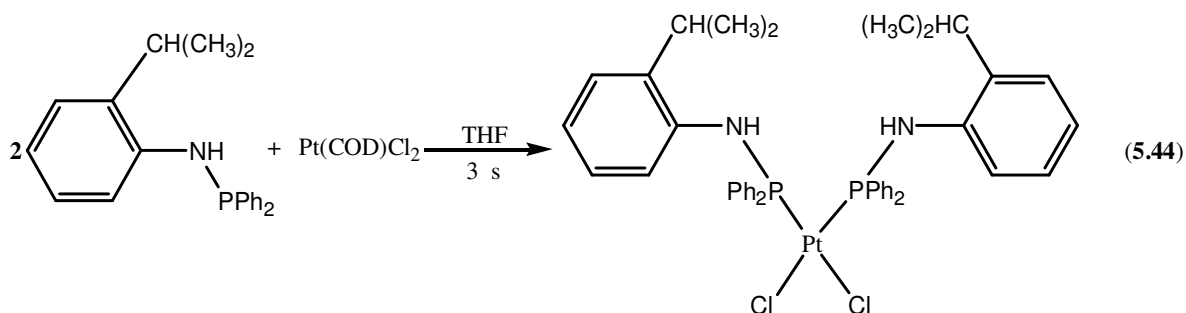
Element Analizi $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 55,75; H 4,87; N 3,09; bulunan; C 55,61; H 4,78; N 3,01.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 28,6 (s), (Spektrum 16), $J_{(\text{PtP})}$: 3924 Hz,

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,48-7,88 (m, 14 Ar H); 5,89 (br, 1H, NH); 3,11 (m, 1H, CH); 1,07 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 27,56 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 23,18 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 121,78-141,5 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 918; $\nu(\text{PPh})$: 1439; $\nu(\text{NH})$: 3435.



5.12.6. $[\text{Cu}\{\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_4]\text{PF}_6$ kompleksinin sentezi, (12f).

(N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin (0,72 mmol, 0,23 g), 15 mL THF' da çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,18 mmol, 0,07 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 3 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu 0,24 g (% 89,67 verim), E.n. 159-161 °C, (5.45).

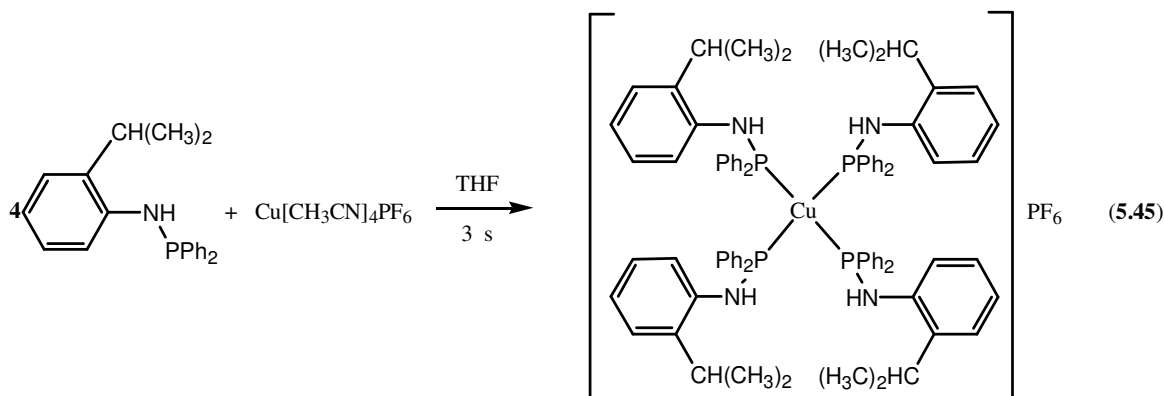
Element Analizi Analizi $C_{84}H_{88}N_4P_5F_6Cu$ için hesaplanan; C 67,88; H 5,93; N 3,77; bulunan; C 67,78; H 5,83; N 3,69.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 28,9 (s), (spektrum 16).

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,30-7,35 (m, 14 Ar H); 5,51 (br, 1H, NH); 3,13 (m, 1H, CH); 1,2 (d, 6H, $-(CH_3)_2$).

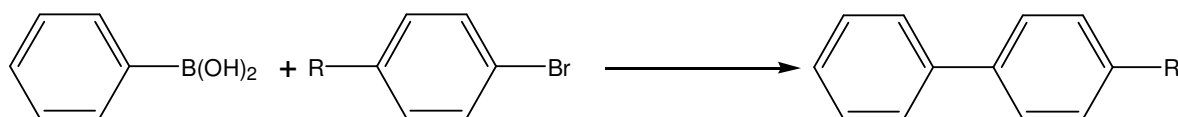
^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 25,84 ($-\underline{C}H(CH_3)_2$); 22,01 ($-\underline{C}H(\underline{C}H_3)_2$); 116,70-136,38 (Ar, 10C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ν (PN): 918; ν (PPh): 1439; ν (NH): 3423.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.13. Katalizör: $[PdCl_2\{PPh_2NH-(C_6H_4)-2-CH(CH_3)_2\}_2]$, 12d.

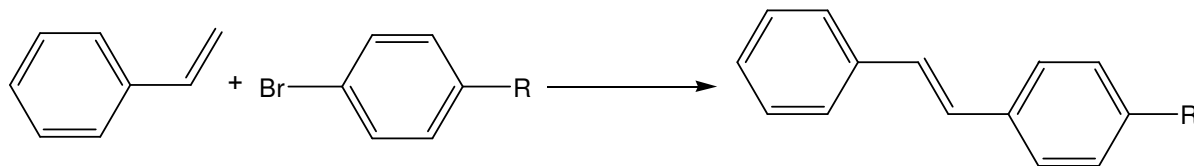


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 12d | 92,25 |
| 2 | CHO | 12d | 93,46 |
| 3 | H | 12d | 75,78 |
| 4 | OCH ₃ | 12d | 56,68 |
| 5 | CH ₃ | 12d | 60,84 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % 12d, Dioxane (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 80 °C, süre 7,0 saat.

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.14. Katalizör: $[PdCl_2\{PPh_2NH-(C_6H_4)-2-CH(CH_3)_2\}_2]$, 12d.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 12d | 94,31 |
| 2 | CHO | 12d | 95,92 |
| 3 | H | 12d | 70,35 |
| 4 | OCH ₃ | 12d | 19,29 |
| 5 | CH ₃ | 12d | 32,48 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % 12d, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 120 °C, süre 2.0 saat olarak belirlenmiştir.

5.13. (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin [Ph₂PNH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (13).

4-izopropilanilin (0,40 mL, 0,38 gr, 2,75 mmol) 100 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 50 mL THF içinde argon atmosferinde çözünmesi sağlandı. Schlenk tüpü sıvı azot-aseton karışımında iyice soğutulduktan sonra karışıma *n*BuLi (2 mL, 1.6 M heksan) damla damla ilave edildi ve yarım saat kadar devam ettirildi. Daha sonra reaksiyon yarım saat kadar da oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon ortamı tekrar sıvı azot-aseton karışımında soğutulduktan sonra 10 mL THF 'de çözülmüş PPh₂Cl (0,64 gr, 2,75 mmol) damla damla ilave edildi ve reaksiyon oda koşullarına gelinceye kadar 1 saat kadar karıştırıldı. Ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ³¹P-¹H-NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakum altında tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, oluşan tuzu (LiCl) çöktürmek için CH₂Cl₂ kullanıldı. Süzme işlemini takiben çözücü inert vakum sistemi kullanılarak uzaklaştırıldı. Eter ile hızlı yıkama işlemini takiben koyu sarı renkli viskoz ürün elde edildi 0,85 gr (% 94,74 verim),(5.46).

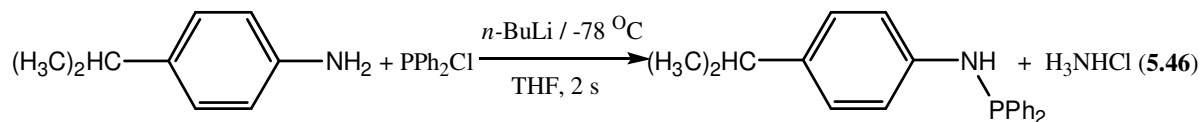
Element Analizi C₂₁H₂₂NP için hesaplanan; C 78,95; H 6,89; N 4,39; bulunan; C 78,79; H 6,77; N 4,28.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 31,8 (s), (spektrum 17).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,86-7,37 (m, 14 Ar H); 4,16 (b, 1H, NH); 2,7 (m, 1H, CH); 1,21 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,27 (-CH(CH₃)₂); 24,27 (-CH(CH₃)₂); 115,22-133,31 (Ar, 8 C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 899; ν(PPh): 1439; ν(NH): 3377.



5.13.1. (N-difeniloksofosfino)-4-izopropilanilin [Ph₂P(O)NH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (13a).

0,50 g (1,57 mmol), (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin 15 mL THF de çözüldü ve üzerine H₂O₂ (%30 w/w 0,178 g, 1,57 mmol, 0,16 mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 3 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi 0,44 g (% 83,38 verim), E.n. 213-215 °C, (5.47).

Element Analizi C₂₁H₂₂NO_P için hesaplanan; C 75,18; H 6,56; N 4,18 ; bulunan; C 75,06; H 6,44; N 4,07.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 22,1 (s), (spektrum 17).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,92-7,92 (m, 14 Ar H); 5,25 (br, 1H, NH); 2,79 (m, 1H, CH); 1,18 (d, 6H, -(CH₃)₂).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 33,29 (-CH(CH₃)₂); 24,01 (-CH(CH₃)₂); 118,49-142,40 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 941; ν(PPh): 1444; ν(NH): 3446; ν(PO): 1186.

5.13.2. (N-difeniltiyofosfino)-4-izopropilanilin [Ph₂P(S)NH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂], (13b).

0,50 g (1,57 mmol), (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin 0,05g (1,57 mmol) elementel kükürt ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,48 g (% 87,30 verim), E.n. 157-159 °C, (5.47).

Element Analizi C₂₁H₂₂NSP için hesaplanan; C 71,75 H 6,26; N 3,99; bulunan; C 71,63; H 6,15; N 3,89.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 56,1 (s), (spektrum 17).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,82-8,05 (m, 14 Ar H); 4,82 (m, 1H, NH); 2,79 (m, 1H, CH); 1,16 (d, 6H, -(CH₃)₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 33,59 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 24,33 ($-\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 118,80-142,00 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 933; $\nu(\text{PPh})$: 1435; $\nu(\text{NH})$: 3401; $\nu(\text{PS})$: 686.

5.13.3. (N-difenilselenofosfino)-4-izopropilanilin [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], (13c).

0,50 g (1,57 mmol), (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin 0,124 g (% 99 w/w, 1,57 mmol) elementel selenyum ile birlikte 15 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek gri renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,57 g (% 91,38 verim), E.n. (bozunma) >250 °C (5.47).

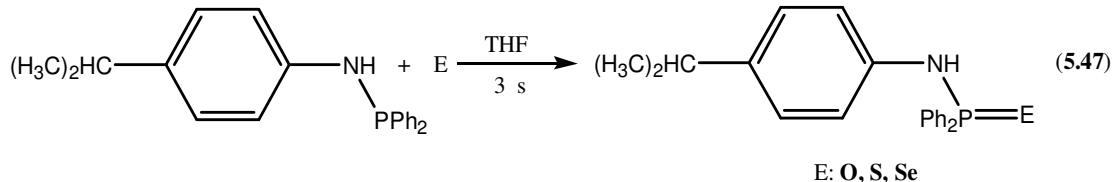
Element Analizi $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NSeP}$ için hesaplanan; C 63,28; H 5,52; N 3,52; bulunan; C 63,18; H 5,41; N 3,43,

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 52,6 (s), (Spektrum 17), $J_{(\text{PSe})}$: 762 Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 6,65-8,06 (m, 14 Ar H); 4,78 (m, 1H, NH); 2,82 (m, 1H, CH); 1,2 (t, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 33,08 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 24,44 ($-\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 118,76-141,1 (Ar, 8C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 933; $\nu(\text{PPh})$: 1435; $\nu(\text{NH})$: 3448; $\nu(\text{PSe})$: 548.



5.13.4. [$\text{PdCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PNH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$] kompleksinin sentezi, (13d).

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$ (0,36 mmol, 0,10 g) ve (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin (0,72 mmol, 0,23 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,27 g (% 91,90 verim), E.n. 264-266 °C, (5.48).

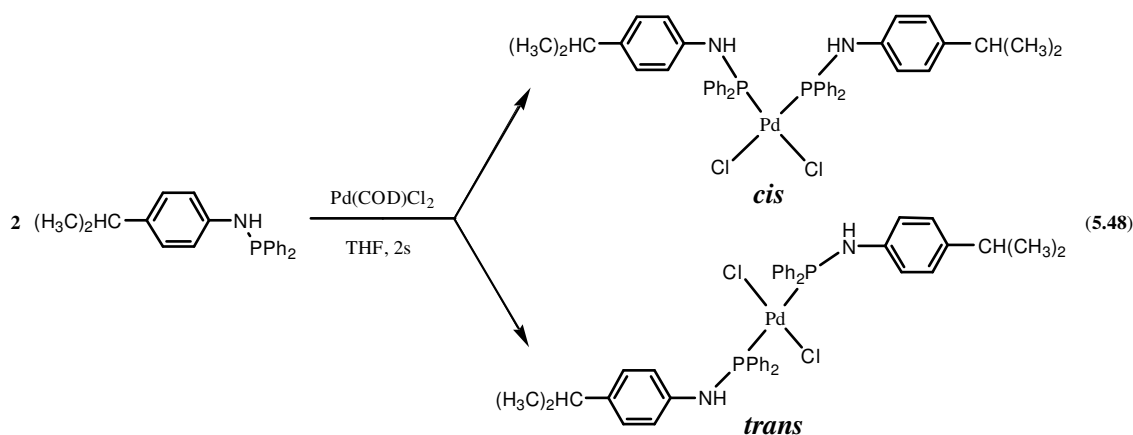
Element Analizi $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ için hesaplanan; C 61,83; H 5,39; N 3,43; bulunan; C 61,71 ; H 5,27; N 3,29.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): (*cis*) 36,6 (s); (*trans*) 34,1 (s), (spektrum 18).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 6,40-7,89 (m, 14 Ar H); 6,15 (br, 1H, NH); 2,8 (m, 1H, CH); 1,12 (d, 6H, $-(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 33,50 ($-\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 23,64 ($-\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 118,39-134,01 (Ar, 8 C).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PN})$: 917; $\nu(\text{PPh})$: 1434; $\nu(\text{NH})$: 3425.



5.13.5. [PtCl₂{PPh₂NH-(C₆H₄)-4-CH(CH₃)₂}₂] kompleksinin sentezi, (13e).

PtCl₂(COD) (0,36 mmol, 0,14 g) ve N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (0,72 mmol, 0,23 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,31 g (% 95,18 verim), E.n. 190-192 °C, (5.49).

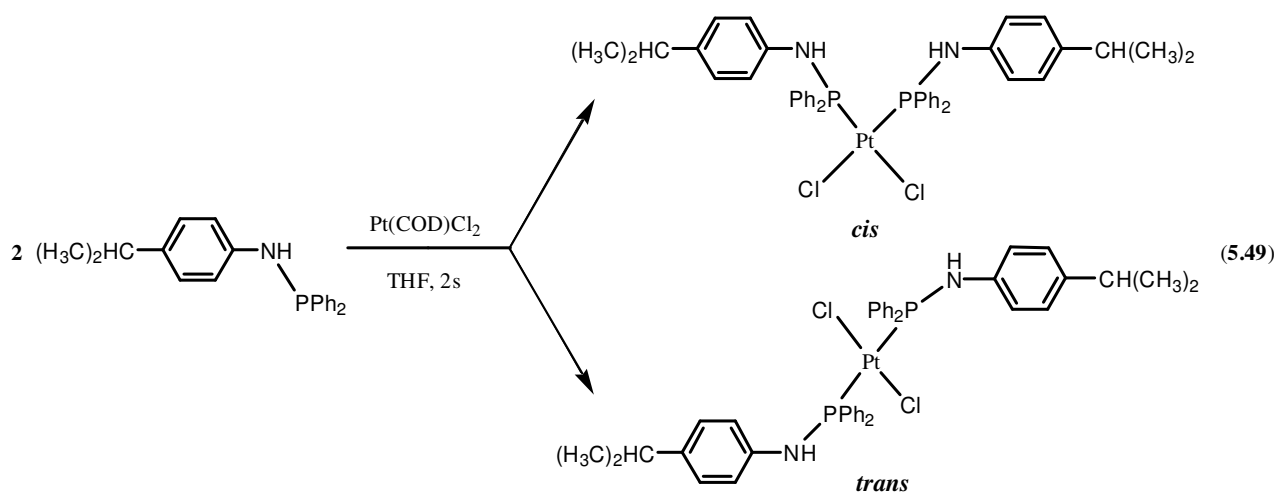
Element Analizi C₄₂H₄₄N₂P₂PtCl₂ için hesaplanan; C 55,75; H 4,87; N 3,09; bulunan; C 55,71; H 4,74; N 3,01.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): (*cis*)32,6 (s) ¹J_(PtP): 3926 Hz ve (*trans*)24.1 (s); ¹J_(PtP): 3335 Hz, (Spektrum 18).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,38-8,24 (m, 14 Ar H); 5,45 (br, 1H, NH); 2,77 (m, 1H, CH); 1,12 (d, 6H, -(CH₃)₂)

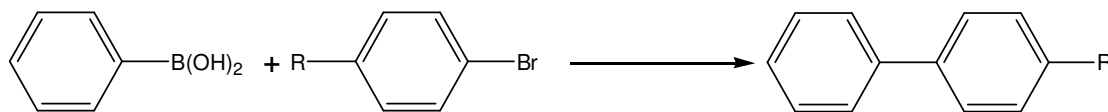
¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃):33,51 (-CH(CH₃)₂); 23,80 (-CH(CH₃)₂); 126,53-133,88 (Ar, 8 C).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PN): 910; ν(PPh): 1435; ν(NH): 3417.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.15. Katalizör: $[PdCl_2\{Ph_2PNH-(C_6H_4)-4-CH(CH_3)_2\}_2]$, **13d**.

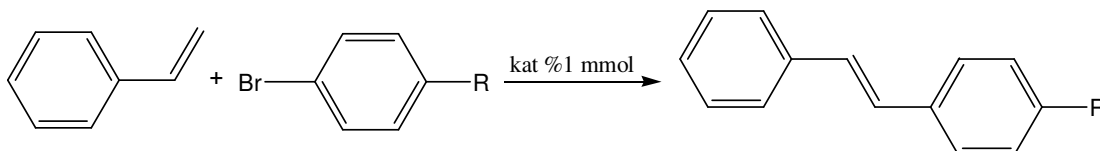


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 13d | 90,33 |
| 2 | CHO | 13d | 94,62 |
| 3 | H | 13d | 63,78 |
| 4 | OCH ₃ | 13d | 49,36 |
| 5 | CH ₃ | 13d | 53,08 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % **13d**, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 80 °C, süre 6,0 saat.

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 5.16. Katalizör: *(N-difenilfosfino)-4-izopropilanilinPd(II)klorür*, **13d**.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 13d | 91,90 |
| 2 | CHO | 13d | 96,71 |
| 3 | H | 13d | 71,18 |
| 4 | OCH ₃ | 13d | 50,63 |
| 5 | CH ₃ | 13d | 44,56 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % **13d**, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 120 °C, süre 4,0 saat olarak belirlenmiştir.

5.14. Tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin [$\{(\text{PPh}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}$], (14).

Tris(2-aminoetil)amin (0,30 mL, 0,29 gr, 1,96 mmol) ve Et_3N (1,21 gr, 1,65 mL, 11,76 mmol) 50 mL' lik bir schlenk tüpüne alınarak 20 mL THF içinde argon gazı geçirilerek çözünmesi sağlandı.. Karışıma PPh_2Cl (2.74 gr, 11,76 mmol) damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karışması sağlandı. Ortamda PPh_2Cl ' nin tamamen tükenip, amaçlanan maddenin oluştuğu ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR ile tespit edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü vakumda süzülükten sonra beyaz renkli katı ürün elde edildi. 2,32 gr (% 92,63), E.n. 71-73 °C, (5.50).

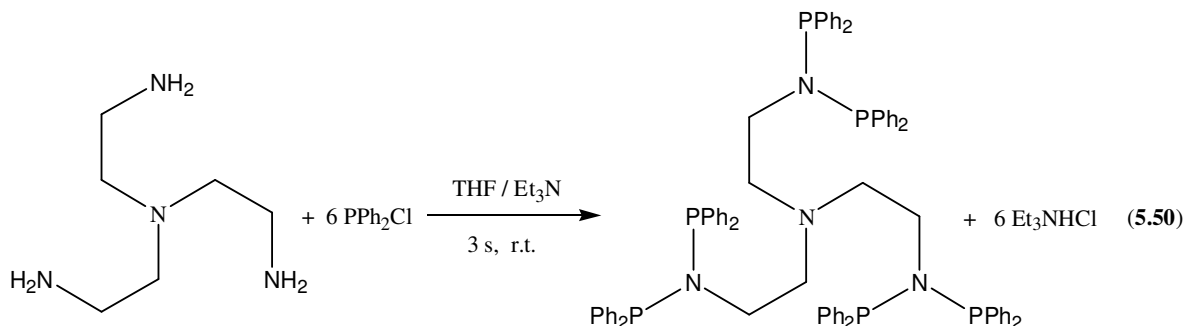
Element Analizi $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{P}_6$ için hesaplanan; C 74,88; H 5,76; N 4,48; bulunan; C 74,71; H 5,64; N 4,36

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 62,0 (s), (Spektrum 19).

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 7,26-8,70 (m, 60Ar H); 3,01 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 1,81 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 50,93 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 55,34 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 128,02-139,73 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PNP})$: 869; $\nu(\text{PPh})$: 1439.



5.14.1. Tris(2-(N,N-bis(difeniloksofosfino)aminoetil)amin [$\{(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}))_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}$], (14a).

0,20 g (0,16 mmol), tris[2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin 10 mL THF de çözüldü ve üzerine H_2O_2 (%30 w/w 0,10 g, 0,96 mmol, 0,09mL) beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 2 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli katı madde elde edildi 0, 18 g (% 83,58 verim), E.n. 119-121 °C, (5.51).

Element Analizi $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{P}_6\text{O}_6$ için hesaplanan; C 69,54; H 5,35; N 4,16; bulunan; C 69,41, H 5,22; N 4,04.

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 31,7 (s), (Spektrum 19).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,29-7,76 (m, 60Ar H); 2,89 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P); 1,43 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 44,47 (NCH₂CH₂N-P); 53,42 (NCH₂CH₂N-P); 128,62-132,56 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν (PNP): 912; ν (PPh): 1447; ν (PO): 1200.

5.14.2. Tris(2-(N,N-bis(difeniltiyofosfino)aminoetil)aminin [{(P(S)Ph₂)₂NCH₂CH₂]₃N}], (14b).

0,20 g (0,16 mmol), Tris[2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin 0,04g (0,96 mmol) elementel kükürt ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,19 g (% 82,35 verim), E.n. 135-137 °C, (5.51).

Element Analizi C₇₈H₇₂N₄P₆S₆ için hesaplanan; C 64,91; H 4,99; N 3,89; bulunan; C 64,75; H 4,86; N 3,75.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 69,6 (s), (Spektrum 19).

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 7,26-7,81 (m, 60Ar H); 2,96 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P); 1,82 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P).

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 45,76 (NCH₂CH₂N-P); 52,94 (NCH₂CH₂N-P); 127,76-133,65 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν (PNP): 871; ν (PPh): 1438; ν (PS): 647.

5.14.3. Tris(2-(N,N-bis(difenilselenofosfino)aminoetil)aminin [{(P(Se)Ph₂)₂NCH₂CH₂]₃N}], (14c).

0,20 g (0,16 mmol), tris[2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin 0,08 g (% 99 w/w, 0,96 mmol) elementel selenyum ile birlikte 10 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 15 mL *n*-hekzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,24 g (% 87,01 verim), E.n. 189-191 °C, (5.51).

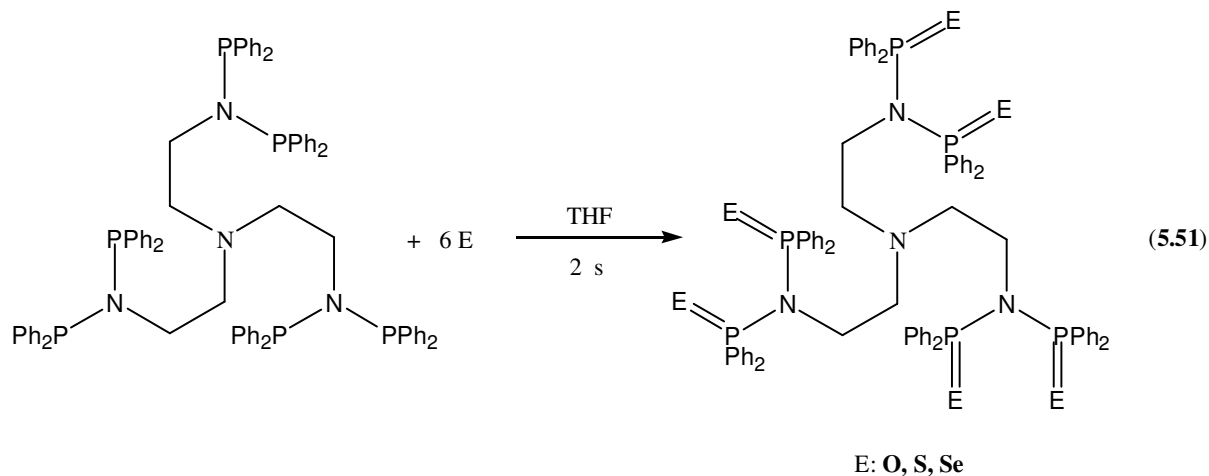
Element Analizi C₇₈H₇₂N₄P₆Se₆ için hesaplanan; C 54,29; H 4,18; N 3,25; bulunan; C 54,13; H 4,05; N 3,13

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 67,5 (s), (Spektrum 15), ¹J_(PSe):775 Hz.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7,26-7,81 (m, 60Ar H); 3,42 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 2,03 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 50,04 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 52,49 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 127,82-133,54 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PNP})$: 869; $\nu(\text{PPh})$: 1439; $\nu(\text{PSe})$: 561.



5.14.4. $[\text{Pd}_3\text{Cl}_6((\text{PPh}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ kompleksinin sentezi, (14d).

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$ (0,60 mmol, 0,17 g) ve tris[2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin] (0,20 mmol, 0,25 g) 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen sarı renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,32 g (% 89,84 verim), E.n. 181-182 °C, (5.52).

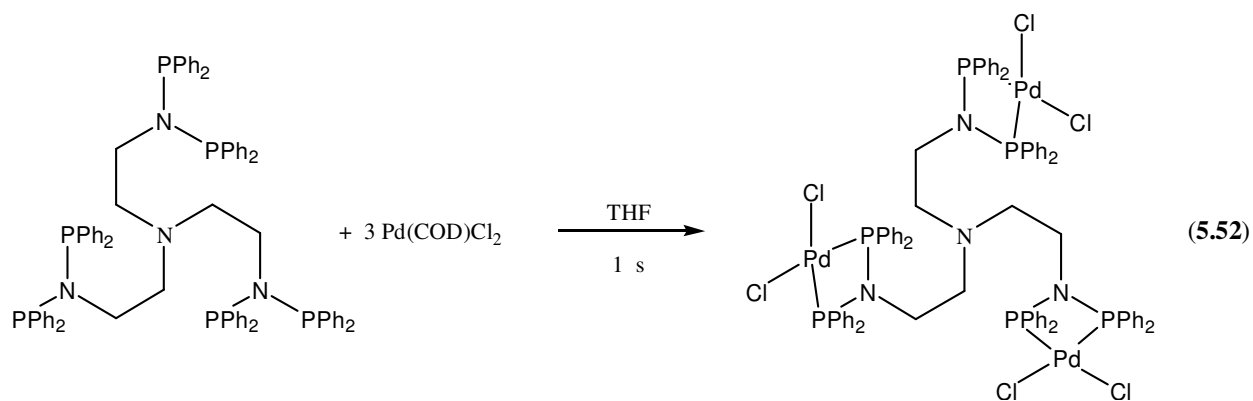
Element Analizi $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{P}_6\text{Pd}_3\text{Cl}_6$ için hesaplanan; C 52,55; H 4,04; N 3,14; bulunan; C 52,43; H 3,86; N 3,02.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, DMSO): 30,7 (s), (Spektrum 20).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO): 7,40-7,71 (m, 60Ar H); 3,12 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 2,09 (t, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, DMSO): 40,02 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 46,24 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N-P}$); 127,82-133,54 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) $\nu(\text{PNP})$: 996; $\nu(\text{PPh})$ 1439.



5.14.5. [Pt₃Cl₆((PPh₂)₂NCH₂CH₂)₃N]} kompleksinin sentezi, (14e).

PtCl₂(COD) (0,60 mmol, 0,224 g) ve tris[2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin] (0,20 mmol, 0,25 g) 20 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL’ye indirildi ve üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Elde edilen kirlili beyaz renkli katı vakumda süzülerek ayrıldı 0,35 g (% 85,45 verim), Bozunma sıcaklığı >300 °C, (5.53).

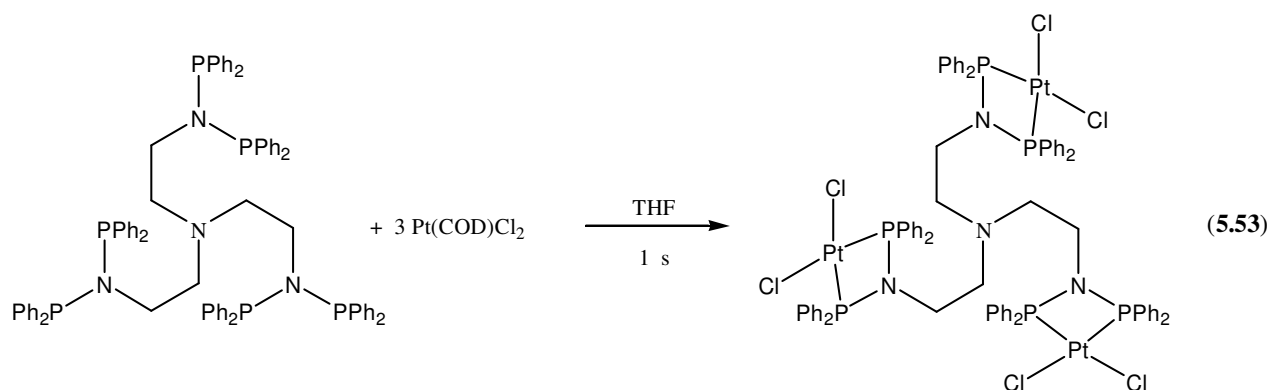
Element Analizi C₇₈H₇₂N₄P₆Pt₃Cl₆ için hesaplanan; C 42,19; H 3,52; N 2,73; bulunan; C 42,01; H 3,41; N 2,63.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, DMSO): 16,9 (s), (Spektrum 20), ¹J_(PPt):3400 Hz,

¹H-NMR (δ ppm, DMSO): 6,78-7,74 (m, 60Ar H); 3,10 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P); 2,24 (t, 6H, NCH₂CH₂N-P).

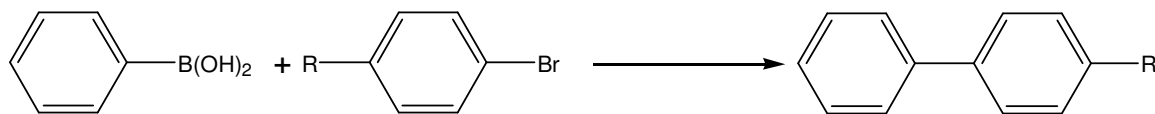
¹³C-NMR (δ ppm, DMSO): 40,15 (NCH₂CH₂N-P); 47,25 (NCH₂CH₂N-P); 127,80-134,50 (4 ArC).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) ν(PNP): 875; ν(PPh): 1440.



Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları

Tablo 5.17. Katalizör: $[Pd_3Cl_6((PPh_2)_2NCH_2CH_2)_3N]$, **14d**.

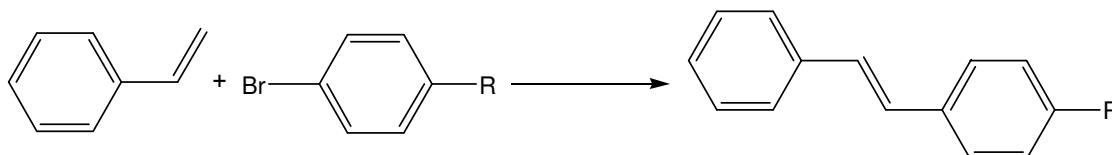


| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|----------|
| 1 | COCH ₃ | 14d | 90,82 |
| 2 | CHO | 14d | 94,34 |
| 3 | H | 14d | 57,56 |
| 4 | OCH ₃ | 14d | 55,71 |
| 5 | CH ₃ | 14d | 67,25 |

Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol fenilboronik asit, 2,0 mmol Cs₂CO₃, 1,0 mmol % **14d**, dioksan (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 80 °C, süre 8.0 saat

Aril bromürlerin stiren ile olan Heck kapling uygulamaları

Tablo 2.17: Katalizör: $Pd_3Cl_6((PPh_2)_2NCH_2CH_2)_3N]$, **14d**.



| Sıra | R | Katalizör | Verim(%) |
|------|-------------------|-----------|--------------------|
| 1 | COCH ₃ | 14d | 96,76 |
| 2 | CHO | 14d | 89,58 |
| 3 | H | 14d | 87,65 ^b |
| 4 | OCH ₃ | 14d | 45,27 ^b |
| 5 | CH ₃ | 14d | 48,39 ^b |

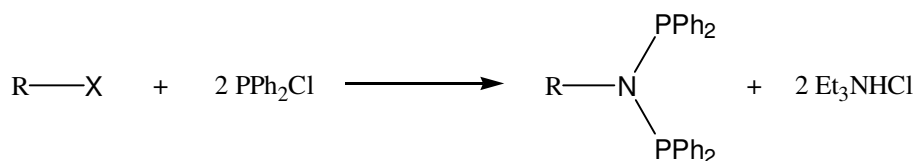
Reaksiyon koşulları: 1,0 mmol R-C₆H₄Br-p, 1,5 mmol stiren, 2,0 mmol K₂CO₃, 1,0 mmol % **14d**, DMF (3mL), saflık NMR ile kontrol edilmiş ve verim aril bromür üzerinden hesaplanmıştır. Bütün reaksiyonlar GC ile izlenmiş, sıcaklık 70 °C, süre 2.0 saat olarak belirlenmiştir.

^b: 2,0 mmol Cs₂CO₃, sıcaklık 100°C, süre 12 saat.

BÖLÜM VI.

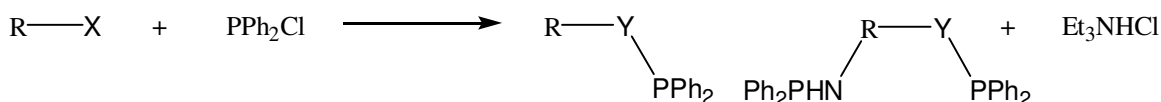
BULGULAR VE TARTIŞMA

Fosfinit, aminofosfin ve difosfinoamin türü ligandların sentezinde kullanılan bir çok yöntem vardır. Fakat, aminofosfinler^{62,63,66} ve bis(fosfino)aminlerin^{192,197,207} hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem aminoliz iken, fosfinitlerin sentezindeki en yaygın yöntem ise hidrolizdir.^{273,274,297,307} Bu çalışmada hidroliz ve aminoliz yöntemleri kullanılarak **1** fosfinit ile **10** yeni NHP ve PNP türü aminofosfin türevi ligand ve bunların P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) sentezlenmiştir. Ayrıca aminofosfin türevi tüm ligandların [Pd(II), Pt(II) ve Cu(I)] gibi geçiş metalleri ile olan kompleksleri hazırlanmıştır (6.1).



X=NH₂

R-NH₂: 2-tiyofenmetilamin **7**, 2-Izopropilanilin **9**, 4-Izopropilanilin **10**, Tris(2-aminoetil)amin **14**. (6.1)



X=NH₂, OH

Y=NH, O

R-NH₂: 3-3'-Diamino-2,2'-bipiridin **4**, 2-Aminobenzilamin **6**, 2-tiyofenmetilamin **8**, 2-Izopropilanilin **11**, 4-Izopropilanilin **12**, 2,6-Diizopropilanilin **13**, 3-3'-Dihidroksi-2,2'-bipiridin **5**.

Amin ve alkollerin monoklorodifenilfosfin ile trietilamin varlığındaki reaksiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak alkollerin reaksiyonları çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Oluşan ürünlerin tamamına yakın toluen, tetrahidrofuran ve diklorometanda çözünmektedir. Giriş maddelerinin doğasına, oranına, halka üzerindeki elektron çekici süstitüenlerin varlığına ve halkadaki pozisyonuna, çözücü seçimine ve reaksiyon süresine bağlı olarak farklı ürünlere rastlanmıştır.^{235,62,66,263}

Hedeflenmiş olan aminofosfinler (RNHPPH₂) ve difosfinoaminler bis(fosfino)aminler, (R-N(PPh₂)₂) başlıca ürünler olarak ele geçmiştir. Reaksiyon koşullarına, bağlı olarak istenmeyen bis(fosfino)imin, [R-N=PPh₂-PPh₂]^{62,66,67,86} bis(difenilfosfino)monoksit, [Ph₂PP(O)Ph₂]^{193-195,197}

bis(difenil)fosfin²³⁵ [PPh₂PPh₂] ve fosfinimin^{74,78} [RN=P(H)Ph₂] gibi yan ürünlerde oluşabilmektedir.

Bu çalışmada bazı amin ve alkol türevlerinin monoklorodifenilfosfin ile trietilamin varlığında (1:1:1, 1:2:2 ve 1:6:6 molar oranlarda) toluen, tetrahidrofuran ve/veya diklorometandaki aminoliz ve hidroliz reaksiyonları incelenmiştir. Reaksiyon karışımından elde edilen ³¹P-{H}-NMR verileri, reaksiyonların farklı sürelerde tamamlandığını ve beklenen bis(difenilfosfino)aminlerin, aminofosfinlerin ve fosfinitin **4-14** oluştuğunu göstermiştir. ³¹P-{H}-NMR spektrumu sonuçları [**δ 60-70** ppm] arasında karakteristik bis(difenilfosfino)amin piklerini, [**δ 25-30** ppm] arasında karakteristik aminofosfin piklerini, [**δ 40-45** ppm] civarında karakteristik ArCH₂NHPPh₂ piklerini ve [**δ 105-120** ppm] arasında karakteristik fosfinit piklerini vermiştir. ³¹P-{H}-NMR spektrumundan elde edilen veriler daha önce çalışılmış olan benzer yapılar ile uyum içerisindedir.^{75,76,87,93,197,200,206,273,274,287}

3,3'-Diamino-2,2'-bipiridin bileşiğinin iki eşdeğer PPh₂Cl ile reaksiyonu sonucu karşılık gelen aminofosfin ligandı 3-3'-bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin, [C₁₀H₆N₂-(NHPPh₂)₂] **4** sentezlenmiştir. ³¹P-{H}-NMR spektrumundan [**δ 28.82** ppm]' de gözlenen singlet ve IR spektrumunda $\nu(\text{NH})$ 3150 cm⁻¹' deki band **4** ligandın oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. Ayrıca yapılan bu reaksiyonda imin ve bis(difenilfosfino)monooksit oluşumuna rastlanmamıştır. Açık sarı renkli katı bir madde olan **4** açık havada birkaç gün kadar dayanabilir iken çözücü ortamında parçalanma ürünlerine dönüşmektedir. 3,3'-Diamino-2,2'-bipiridin bileşiğinin dört eşdeğer PPh₂Cl ile reaksiyonu ise ürüne giden reaksiyonun geçiş halindeki aktifleşmiş kompleksin bağlanması muhtemel dört PPh₂ grubunun oluşturacağı sterik gerginliğin aşırı derecede artmasıyla birlikte yükselecek olan geçiş hali enerjisindeki artış nedeniyle amaçlanan ürünün elde edilmesinde başarısızlığa neden olmuştur. Oldukça ılımlı koşullarda bile iki eşdeğer PPh₂Cl' nin reaksiyona girdiğini gösteren kayma değerine ilaveten [**δ 28.82** ppm], ³¹P-{H}-NMR' ında eşit şiddette başlangıç maddesini gösteren kayma değerine [**δ 81.00** ppm] rastlanmıştır. Sonraki aşamada sırasıyla **4** ligandının okso, tiyo ve seleno türevleri **4a**, **4b**, **4c** hazırlanmıştır. ³¹P-{H}-NMR spektrumundan okso türevi için **4a** [**δ 18.03** ppm]' de, tiyo türevi için **4b** [**δ 49.3** ppm]' de ve seleno türevi içinde [**4c** **δ 43.05** ppm], [¹J(³¹P-⁷⁷Se)=756 Hz] de sinyaller gözlenmiştir. Ayrıca IR spektrumlarından **4a** [$\nu(\text{NH})$ 3208, $\nu(\text{PO})$ 1198 cm⁻¹], **4b** için [$\nu(\text{NH})$ 3036, $\nu(\text{PS})$ 649 cm⁻¹] ve **4c** için [$\nu(\text{NH})$ 3036, $\nu(\text{PSe})$ 547 cm⁻¹] değerleri elde edilmiştir.

5 ligandı bir fosfiniti ifade ettiğinden, bu tür ligandların hem hazırlanması hem de muhafaza etmek oldukça zordur.^{275,287,292} Çünkü fosfinitler havaya ve suya karşı oldukça duyarlı olup, hızlı yükseltgenen ve çözelti ortamında da hemen bozunmaya uğrayabilen bileşiklerdir.^{273,274,307,323} 3,3'-Dihidroksi-2,2'-bipiridin bileşiğinin iki eşdeğer PPh₂Cl ile hidroliz

reaksiyonu sonucu $[C_{10}H_6N_2-(OPPh_2)_2]$ **5** ligandı 2 saatlik süre sonunda sentezlenmiştir. Reaksiyonun bitiş zamanının tespiti için (oluşan ligandın bozunmaya uğramasını önlemek için) reaksiyon belli aralıklarla $^{31}P\{-H\}$ -NMR' ı ile izlenmiştir. **5** ligandının oldukça kararsız olup, inert atmosfer de bile kısa bir sürede bozunmaya uğradığı görülmüştür. **5** ligandı için elde edilen $^{31}P\{-H\}$ -NMR kayma değeri fosfor atomunun azot yerine daha elektronegatif oksijen atomuna komşu olması nedeniyle δ 87.48 ppm kadar daha düşük alana kayarak [δ 116.30 ppm]' de bir singlet vermiştir.¹¹⁶ **5** ligandının kararsız olmasından dolayı tüm kalkojen türevleri in situ olarak hazırlanmıştır. $^{31}P\{-H\}$ -NMR spektrumundan okso türevi **5a** için [δ 22.80 ppm]' de, tiyo türevi **5b** için [δ 82.80 ppm]' de ve seleno türevi **5c** içinde [δ 86.00 ppm, [$^1J(^{31}P\text{-}^{77}Se)$] = 782 Hz]' de tek pikler gözlenmiştir. IR spektrumlarından da **5a** [(P=O) 1195 cm^{-1}], **5b** için [$\nu(PS)$ 649 cm^{-1}] ve **5c** için [$\nu(PSe)$ 547 cm^{-1}] bandları gözlenmiştir. Fosfinitlerin aminofosfinlere göre bazik özelliğinin daha zayıf olduğu bilinen bir gerçektir. Dolayısıyla **5** ligandının [$^1J(^{31}P\text{-}^{77}Se)$] kapling sabitinin, **4** ligandının kapling sabitinden daha büyük çıkması fosfinitin aminofosfine göre daha düşük bazik karakter taşıdığını ve fosfinitteki fosfor atomunun ortaklanmamış elektron çiftinin "s" karakterinin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir.^{112,151,152,192} **4 ve 5** ligandlarının kalkojenlerine ait $^{31}P\{-H\}$ -NMR ve IR verileri sırasıyla Tablo 6.1 ve Tablo 6.2' de verilmiştir. Ayrıca **5b** ligandının yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

$[(PPh_2NH)_2-C_7H_6]$ **6** bileşiği için reaksiyon karışımından yaklaşık bir saat sonra alınan $^{31}P\{-H\}$ -NMR spektrumunda sırasıyla [δ 39.5 ppm, (s)] ve [δ 26.2 ppm, (s)] de tekli rezonans gösterdiklerini ve başka yan ürünlerin oluşmadığı gözlenmiştir. Reaksiyonun diklorometan içinde ve PPh_2Cl ilavesinin çok yavaş bir şekilde yapılması, alifatik gruba bağlı azota iki fosfor atomunun bağlanmasının engellemesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca 2-aminobenzilaminin 4 eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonu ise ara basamakta oluşan sekonder aminlerin sterik etkiden dolayı ikinci fosfor atomlarını bağlayamaması nedeniyle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Metilene bağlı fosfor atomu, benzen halkasına direkt olarak bağlı fosfor atomuna göre daha az perdelendiğinden δ 13.3 ppm kadar daha düşük alanda rezonansa gelmektedir.^{93,123,150} NHP ligandlarının bir özelliği de benzer PNP türevleriyle kıyaslandığında daha kararsız olmalarıdır.^{65,74,79} Suya, havaya ve organik çözücülere karşı oldukça duyarlı olup açık havada kendinden bozunmaya uğramaktadırlar. $^{31}P\{-H\}$ -NMR spektrumunda bozunmadan kaynaklanan bis(difenilfosfino)monooksid ($PPh_2(O)PPh_2$), [35,8-34,5 ve -22,5-(-23,9) ppm' ler de iki dublet] ve iminofosfin (fosfinimin), ($RN=PHR_2$) [14.0 ppm' de bir singlet] türlerine ait sinyallere rastlanmıştır. **6** ligandının ^{13}C NMR, 1H NMR ve IR verileri de yapı ile uyum içindedir. **6** ligandının kalkojenleri (O, S, Se) hazırlanmıştır. $^{31}P\{-H\}$ -NMR spektrumundan (O,S, Se) kalkojenleri için sırasıyla [δ 26.3 ppm, (s), δ 21.1 ppm, (s)] **6a**, [δ 60.0 ppm, (s), δ 53.1 ppm,

(s)] **6b** ve [δ 57.1 ppm, (s), $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$] = 747 Hz; δ 47.8 ppm, (s), $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$] = 768 Hz] **6c** değerleri gözlenmiştir. IR spektrumundan elde edilen [$\nu(\text{P}=\text{O})$ 1180 cm^{-1}], [$\nu(\text{PS})$ 629 cm^{-1}] ve [$\nu(\text{PSe})$ 551 cm^{-1}] karakteristik bandlarında kalkojenlerin oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. **6** ligandının stokiometrik oranda Pd(II), Pt(II) ve Cu(I) bileşikleri ile reaksiyonları sonucu sırasıyla kendilerine karşılık gelen kompleksleri de **6d**, **6e** ve **6f** yüksek verimlerle hazırlanmıştır. **6** ligandının kalkojen ve komplekslerine ait $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ve IR verileri sırasıyla Tablo 6.3 ve Tablo 6.4 ' de verilmiştir.

Tablo 6. 1. 4 ve 5 Ligandı ve Kalkojenerinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR Verileri

| Bileşik | $\delta_{(\text{P})}$ | $\delta_{(\text{PE})}$ | $\text{J}_{(\text{PSe})}$ |
|-----------|-----------------------|------------------------|---------------------------|
| 4 | 26.82 | - | - |
| 4a | - | 24,30 | - |
| 4b | - | 68,20 | - |
| 4c | - | 67,16 | 756 |
| 5 | 116.30 | - | - |
| 5a | - | 22.80 | - |
| 5b | - | 86.80 | - |
| 5c | - | 82,05 | 782 |

Tablo 6. 2. 4 ve 5 Ligandı ile Kalkojenlerinin Seçilmiş IR Verileri (cm^{-1})

| Bileşik | $\nu(\text{P-N})$ | $\nu(\text{P-O})$ | $\nu(\text{C-N})$ | $\nu(\text{N-H})$ | $\nu(\text{P=Ph})$ | $\text{Y}_{(\text{P=O})}$ | $\nu(\text{P=S})$ | $\text{Y}_{(\text{P=Se})}$ |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|
| 4 | 913 | - | 1561 | 3150 | 1434 | - | - | - |
| 4a | 947 | - | 1562 | 3209 | 1437 | 1198 | - | - |
| 4b | 944 | - | 1551 | 3036 | 1439 | - | 649 | - |
| 4c | 945 | - | 1551 | 3147 | 1440 | - | - | 547 |
| 5 | - | 952 | 1573 | - | 1445 | - | - | - |
| 5a | - | 951 | 1574 | - | 1445 | 1195 | - | - |
| 5b | - | 913 | 1580 | - | 1445 | - | 649 | - |
| 5c | - | 887 | 1573 | - | 1448 | - | - | 547 |

Tablo 6. 3. 6 Ligandı, kalkojenleri ve komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR Verileri

| Bileşik | δ_{P} | $\text{J}_{\text{(PSe)}}$ | $\text{J}_{\text{(PPt)}}$ |
|-----------|--|---------------------------|---------------------------|
| <i>6</i> | 39.5 (Ar-CH ₂ -NH-P)-26.2 (Ar-NH-P) | - | - |
| <i>6a</i> | 26.3 (Ar-CH ₂ -NH-P)-21.1 (Ar-NH-P) | - | - |
| <i>6b</i> | 60.0 (Ar-CH ₂ -NH-P)-53.1 (Ar-NH-P) | - | - |
| <i>6c</i> | 57.1 (Ar-CH ₂ -NH-P)-49.8 (Ar-NH-P) | 747 - 768 | - |
| <i>6d</i> | 77.6 (Ar-CH ₂ -NH-P)-65.5 (Ar-NH-P) | - | - |
| <i>6e</i> | 52.7 (Ar-CH ₂ -NH-P)-39.1 (Ar-NH-P) | - | 3348 -3454 |
| <i>6f</i> | 38.7 (Ar-CH ₂ -NH-P)-33.6 (Ar-NH-P) | - | - |

{PF₆⁻ iyonu için δ_{P} : -144,28, J= 712 Hz }

Tablo 6. 4. 6 Ligandının, Kalkojenleri ve Komplekslerinin seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

| Bileşik | $\nu_{\text{P-N}}$ | $\nu_{\text{P-Ph}}$ | $\nu_{\text{(NH)}}$ | $\nu_{\text{(PO)}}$ | $\nu_{\text{(PS)}}$ | $\nu_{\text{(PSe)}}$ |
|-----------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| <i>6</i> | 910 | - | - | - | - | - |
| <i>6a</i> | 929 | 1446 | 3174 | 1180 | - | - |
| <i>6b</i> | 928 | 1441 | 3242 | - | 642 | - |
| <i>6c</i> | 925 | 1438 | 3220 | - | - | 551 |
| <i>6d</i> | 928 | 1441 | 3216 | - | - | - |
| <i>6e</i> | 925 | 1438 | 3282 | - | - | - |
| <i>6f</i> | 847 | 1441 | 3282 | - | - | - |

2-Tiyofenmetilaminden yola çıkılarak N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [(PPh₂N)₂-C₅H₅S], **7** ve (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin [PPh₂NH-C₅H₅S], **8** ligandları sentezlenmiştir. **7** ve **8** nolu bileşikler için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumunda sırasıyla [δ 59.8 ppm, (s)] ve [δ 41.7 ppm, (s)] de tek pikler gözlenmiştir. Azot atomu doğrudan bağlı olduğu bir fosfor atomunun (NHP) elektron yoğunluğunu, iki fosfor atomunun (PNP) elektron yoğunluğuna göre (azot atomu, üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini, uygun simetrideki fosfor atomu üzerindeki boş " d " orbitallerine " π " etkileşimi ile aktarabilme özelliği) daha etkin bir şekilde arttırıp perdelemesini sağlayacağından **8** ligandı daha yüksek alanda rezonansa gelir. **7** ve **8** ligandlarının her ikisi de sarı renkli viskoz maddeler olup açık havada kendiliğinden bozunmaya uğramaktadırlar. Viskoz ve kararsız olması nedeniyle tüm kalkojen türevleri in-situ olarak hazırlanmışlardır. **7** ligandının kalkojenleri (O, S, Se), **7a,b,c** THF' de sırasıyla H₂O₂, elementel

kükürt ve selenyum ile etkileştirilerek hazırlanmış ve $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ı ile P^{V} tipi kalkojenlerin oluştuğu gözlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR' ından **7a**, **7b** ve **7c** için sırasıyla $[\delta 30.9 \text{ ppm, (s) }]$, $[\delta 71.2 \text{ ppm, (s) }]$, $[\delta 70.6 \text{ ppm, (s)}]$; $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{77}\text{Se}) = 790 \text{ Hz}$] sinyalleri, IR spektrumlarından **7a** için $[\nu(\text{P}=\text{O}) 1209 \text{ cm}^{-1}]$, **7b** için $[\nu(\text{PS}) 650 \text{ cm}^{-1}]$ ve **7c** için $[\nu(\text{PSe}) 566 \text{ cm}^{-1}]$ bandları gözlenmiştir. **8** ligandının kalkojenleri (O, S, Se) **8a,b,c** THF' de sırasıyla H_2O_2 , elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyona sokularak hazırlanmış ve oluşan ürünler $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ı ile kontrol edilmiştir. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR' ından **8a**, **8b** ve **8c** için sırasıyla $[\delta 23.6 \text{ ppm, (s) }]$, $[\delta 57.8 \text{ ppm, (s) }]$, $[\delta 57.5 \text{ ppm, (s)}]$; $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{77}\text{Se}) = 758.5 \text{ Hz}$] değerleri elde edilmiştir. IR spektrumlarından **8a** için $[\nu(\text{P}=\text{O}) 1189 \text{ cm}^{-1}]$, **8b** için $[\nu(\text{PS}) 650 \text{ cm}^{-1}]$ ve **8c** için $[\nu(\text{PSe}) 552 \text{ cm}^{-1}]$ bandları gözlenmiştir. Ayrıca **8b** kalkojenin yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

N,N-Bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin $[(\text{PPh}_2\text{NH})_2\text{-C}_5\text{H}_5\text{S}]$, **7** ve (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin $[\text{PPh}_2\text{NH-C}_5\text{H}_5\text{S}]$, **8** ligandları $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ başlangıç maddeleri ile stokiometrik oranlarda reaksiyona sokularak karşılık gelen Pd(II), Pt(II) ve Cu(I) kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]$ **7d** ve $[\text{PdCl}_2(\mathbf{8})_2]$ **8d** için sırasıyla $[\delta 31.2 \text{ ppm, (s)}]$, $[\delta 55.5 \text{ ppm, (s) }]$; $[\text{PtCl}_2(\mathbf{7})]$ **7e** ve $[\text{PtCl}_2(\mathbf{8})_2]$ **8e** için $[\delta 17.4 \text{ ppm, (s)}]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3306 \text{ Hz}$, $[\delta 36.4 \text{ ppm, (s) }]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3902.6$]; $[\text{Cu}(\mathbf{7})_2]\text{PF}_6$ **7f** ve $[\text{Cu}(\mathbf{8})_4]\text{PF}_6$ **8f** için ise $[\delta 85.2 \text{ ppm, (s) }]$, $[\delta 39.7 \text{ ppm, (s) }]$ sinyalleri gözlenmiştir. **7e** için elde edilen kapling sabiti tipik *cis*-PNP türü kompleksler için, **8e** için elde edilen kapling sabitide *cis*-NHP^{87,101,116} türleri (fosfor atomunun klor ligandı ile *trans* olduğu pozisyon) için elde edilen kapling sabitleriyle uyum içindedir. Sentezlenen **7-d,e,f** ve **8-d,e,f** komplekslerinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR değerleri ve element analiz sonuçları da beklenen yapılarla uyum içindedir. Ayrıca **7d** ve **7e** komplekslerinin yapısında X-ışınları ile aydınlatılmıştır. **7e** ve **8e** komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR değerlerinin **7d** ve **8d** komplekslerine göre daha yüksek alana kaymalarının sebebi ise fosfor atomunun boş "d" orbitalleri ile platinin dolu "d" orbitallerinin π etkileşimi (geri bağlanma) ile açıklanmaktadır.^{61,112,116,150,164} **7f** ve **8f** ligandlarının Cu(I) kompleksleride **7** ve **8** bileşiklerinin $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ ile THF' deki (2:1 ve 4:1 mol oranları) reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. Ayrıca hazırlanan **7f** ve **8f** komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında " PF_6^- " iyon merkezine ait piklerde $\delta -144,28 \text{ ppm}$ ($J=712 \text{ Hz}$) de gözlenmiştir. Böylelikle d^{10} tipi tetrahedral geometrideki katyonik Cu(I) kompleks bileşikleri sentezlenmiştir. **7** ve **8** ligandının kalkojen ve komplekslerine ait $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR ve IR verileri sırasıyla Tablo 6.5 ve Tablo 6.6 ' da verilmiştir

Tablo 6. 5. 7 ve 8 Ligandları, Kalkojenleri ve Komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR Verileri

| Bileşik | $\delta_{\text{(P)}}$ | $\delta_{\text{(PE)}^a}$ | $J_{\text{(PSe)}}$ | $\delta_{\text{(MP)}}$ | $J_{\text{(PtP)}}$ |
|---------|-----------------------|--------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|
| 7 | 59.8 | - | - | - | - |
| 8 | 41.7 | - | - | - | - |
| 7a | - | 30.9 | - | - | - |
| 7b | - | 71.2 | - | - | - |
| 7c | - | 70.6 | 790.0 | - | - |
| 8a | - | 23.6 | - | - | - |
| 8b | - | 57.8 | - | - | - |
| 8c | - | 57.5 | 758.5 | - | - |
| 7d | - | - | - | 31.2 | - |
| 7e | - | - | - | 17.4 | 3306.0 |
| 7f | - | - | - | 85.2 | - |
| 8d | - | - | - | 55.5 | - |
| 8e | - | - | - | 36.4 | 3900.2 |
| 8f | - | - | - | 39.7 | - |

{ PF_6^- iyonu için $\delta_{\text{(P)}}$: -144,28, J= 712 Hz }

Tablo 6. 6. 7 ve 8 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm^{-1})

| Bileşik | $\nu_{\text{P-N-P}}$ | $\nu_{\text{P-N}}$ | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{P-Ph}}$ | $\nu_{\text{(PO)}}$ | $\nu_{\text{(PS)}}$ | $\nu_{\text{(PSe)}}$ |
|---------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 7 | 814 | - | - | 1439 | - | - | - |
| 8 | - | 856 | 3371 | 1439 | - | - | - |
| 7a | 858 | - | - | 1441 | 1209 | - | - |
| 7b | 835 | - | - | 1439 | - | 650 | - |
| 7c | 835 | - | - | 1440 | - | - | 566 |
| 8a | - | 854 | 3179 | 1440 | 1189 | - | - |
| 8b | - | 862 | 3221 | 1439 | - | 650 | - |
| 8c | - | 868 | 3194 | 1439 | - | - | 552 |
| 7d | 815 | - | - | 1446 | - | - | - |
| 7e | 831 | - | - | 1440 | - | - | - |
| 7f | 848 | - | - | 1441 | - | - | - |
| 8d | - | 831 | 3334 | 1440 | - | - | - |
| 8e | - | 835 | 3010 | 1428 | - | - | - |
| 8f | - | 848 | 3471 | 1450 | - | - | - |

N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin **9** ve N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin **10** ligandları THF içinde sırasıyla 2- ve 4-izopropilanilin ile monoklorodifenilfosfinin trietilamin varlığında (1:2:2 mol oranı) 0 °C' deki reaksiyonu sonucu oldukça yüksek verimle elde

edilmişlerdir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumundan $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]$, **9** ve $[(\text{PPh}_2)_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]$, **10** için sırasıyla $[\delta\ 62.2\ \text{ppm}, (\text{s})]$ ve $[\delta\ 68.5\ \text{ppm}, (\text{s})]$ sinyalleri gözlenmiştir. **9** ligandının **10** ligandına göre $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumunda daha yüksek alanda pik vermesinin sebebi, fosfor atomuna daha yakın olan *o*- pozisyonundaki izopropil grubunun fosfor atomunun elektron yoğunluğu daha fazla arttırması ve böylece daha fazla perdelenmeye uğrayan fosfor çekirdeğinin daha yüksek alanda rezonansa gelmesidir. **9** ve **10** ligandları açık havada bir kaç gün dayanabilen beyaz katı maddelerdir.

9 ligandının iki eşdeğer H_2O_2 (% 30), elementel kükürt ve selenyumla reaksiyonu kalkojen türevlerini **9a**, **9b** ve **9c** oldukça yüksek bir verimle vermiştir. **9a**, **9b** ve **9c** için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarından sırasıyla $[\delta\ 23.9\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $[\delta\ 68.5\ \text{ppm}, (\text{s})]$ ve $[\delta\ 67.8\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{77}\text{Se}) = 786.6\ \text{Hz}$ değerlerinde rezonans değerleri gözlenmiştir. IR spektrumlarından da **9a**, **9b** ve **9c** için $\nu(\text{P}=\text{E})$ titreşim frekanslarına ait bandlar sırasıyla, $[\nu(\text{PO})\ 1216, \nu(\text{PS})\ 650\ \text{ve}\ \nu(\text{PSe})\ 563\ \text{cm}^{-1}]$ de gözlenmiştir. **9** ligandı $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ ile stokiometrik oranlarda reaksiyona sokularak ilgili Pd(II), Pt(II) ve Cu(I) kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' indan $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]$ **9d** için $[\delta\ 37.9\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $[\text{PtCl}_2(\mathbf{9})]$ **9e** $[\delta\ 23.6\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3325\ \text{Hz}$ ve $[\text{Cu}(\mathbf{9})_2]\text{PF}_6$ **9f** için ise $[\delta\ 89.4\ \text{ppm}, (\text{s})]$ değerleri elde edilmiştir. **9e** için elde edilen kapling sabitinin tipik *cis*-PNP türü kompleksler için elde edilen kapling sabitleri ile (fosfor atomunun klor ligandı ile *trans* olduğu pozisyon) uyum içinde olduğu görülmüştür.^{198,206,218} Ayrıca **9d** ve **9e** komplekslerinin yapısı X-ışınları yöntemi ile tamamen aydınlatılmıştır. **10** ligandının da benzer biçimde kalkojen türevleri **10a**, **10b** ve **10c** sentezlenmiştir. **10a**, **10b** ve **10c** için $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarından sırasıyla $[\delta\ 24.2\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $[\delta\ 68.9\ \text{ppm}, (\text{s})]$ ve $[\delta\ 67.3\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{79}\text{Se}) = 792\ \text{Hz}$ değerleri elde edilmiştir. IR spektrumlarından da **10a**, **10b** ve **10c** kalkojenlerine ait titreşim $[\nu(\text{PO})\ 1199, \nu(\text{PS})\ 694\ \text{ve}\ \nu(\text{PSe})\ 542\ \text{cm}^{-1}]$ bandları gözlenmiştir. **10** ligandının $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ ile stokiometrik oranlarda reaksiyona sokularak **10d**, **10e** ve **10f** kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' indan $[\text{PdCl}_2(\mathbf{10})]$ **10d** için $[\delta\ 38.5\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $[\text{PtCl}_2(\mathbf{10})]$ **10e** $[\delta\ 20.5\ \text{ppm}, (\text{s})]$, $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{195}\text{Pt}) = 3310\ \text{Hz}$ ve $[\text{Cu}(\mathbf{10})_2]\text{PF}_6$ **10f** için ise $[\delta\ 87.6\ \text{ppm}, (\text{s})]$ sinyalleri gözlenmiştir. **10e** için elde edilen kapling sabiti *cis*-PNP türü kompleksler^{250,252} için elde edilen kapling sabitleri ile uyum içerisindedir. **9** ve **10** ligandı ile bunların kalkojen ve komplekslerinin IR spektrumunda gözlenen P-N, P-Ph, değerleri de yapıyı doğrulamaktadır. Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR ve ^1H NMR değerleri de yapıyla uyumludur. 2,6-Diizopropilanilin ile iki eşdeğer PPh_2Cl ' nin reaksiyonunda N,N-bis(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin hazırlama girişimleri farklı reaksiyon koşulları (çözücü, baz, sıcaklık ve zaman) denenmesine karşın başarısızlıkla sonuçlanmıştır. 2,6-Diizopropilanilin PNP türevinin tüm çabalara rağmen elde

edilememesi 2- ve 6- pozisyonlarındaki hacimli izopropil gruplarının oluşturduğu sterik etkinin ikinci "PPh₂" grubunun bağlanmasını engellemesinden kaynaklanmaktadır. **9** ve **10** ligandının kalkojen ve komplekslerine ait ³¹P-{H}-NMR ve IR verileri sırasıyla tablo 6.7 ve tablo 6.8 'de verilmiştir.

Tablo 6. 7. 9 ve 10 Ligandları, Kalkojenleri ve Komplekslerinin ³¹P-{H}-NMR Verileri

| Bileşik | $\delta_{(P)}$ | $\delta_{(PE)}^a$ | $J_{(PSe)}$ | $\delta_{(MP)}$ | $J_{(PtP)}$ |
|------------|----------------|-------------------|--------------|-----------------|---------------|
| 9 | 62.2 | - | - | - | - |
| 10 | 68.5 | - | - | - | - |
| 9a | - | 23.9 | - | - | - |
| 9b | - | 68.5 | - | - | - |
| 9c | - | 67.8 | 786.6 | - | - |
| 10a | - | 24.2 | - | - | - |
| 10b | - | 68.9 | - | - | - |
| 10c | - | 67.3 | 792.0 | - | - |
| 9d | - | - | - | 37.9 | - |
| 9e | - | - | - | 23.6 | 3325.0 |
| 9f | - | - | - | 89.4 | - |
| 10d | - | - | - | 38.5 | - |
| 10e | - | - | - | 20.5 | 3310.2 |
| 10f | - | - | - | 87.6 | - |

Tablo 6. 8. 9 ve 10 Ligandları, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

| Bileşik | ν_{P-N-P} | ν_{P-Ph} | $\nu_{(PO)}$ | $\nu_{(PS)}$ | $\nu_{(PSe)}$ |
|------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 9 | 901 | 1432 | - | - | - |
| 10 | 906 | 1438 | - | - | - |
| 9a | 908 | 1447 | 1216 | - | - |
| 9b | 908 | 1440 | - | 650 | - |
| 9c | 891 | 1438 | - | - | 563 |
| 10a | 910 | 1446 | 1199 | - | - |
| 10b | 906 | 1446 | - | 694 | - |
| 10c | 917 | 1446 | - | - | 542 |
| 9d | 890 | 1438 | - | - | - |
| 9e | 893 | 1440 | - | - | - |
| 9f | 898 | 1446 | - | - | - |
| 10d | 892 | 1447 | - | - | - |
| 10e | 892 | 1438 | - | - | - |
| 10f | 908 | 1439 | - | - | - |

2,6-Diizopropilanilin, 2-izopropilanilin, 4-izopropilanilin ve (1:1) oranında PPh_2Cl ile reaksiyonu sonucu sırasıyla, N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin **11**, (N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin **12**, (N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin **13** ligandları sentezlenmiştir. **11**, **12** ve **13** ligandlarının hepsi viskoz ve açık havada kendiliğinden bozunan bileşiklerdir. $[\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, **11** ligandı 2- ve 6- pozisyonundaki hacimli izopropil gruplarının sterik etkilerinden dolayı seçici biçimde (NHP ürünü şeklinde) kolaylıkla sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumunda **11** ligandı $[\delta 45.5 \text{ ppm, (s)}]$ de rezonansa gelmiştir. **11** viskoz ve bozunmaya açık olduğundan bütün kalkojen ve kompleksleri in situ olarak hazırlanmıştır. **11** ligandının (1:1) oranında H_2O_2 (% 30), elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyonu sonucu karşılık gelen kalkojen türevleri **11a**, **11b** ve **11c** oldukça yüksek verimlerle elde edilmiştir. **11a**, **11b** ve **11c** nolu bileşiklerin $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarından da sırasıyla $[\delta 25.2 \text{ ppm, (s)}]$, $[\delta 60.8 \text{ ppm, (s)}]$ ve $[\delta 58.1 \text{ ppm, (s), } ^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 769.5 \text{ Hz}]$ değerleri gözlenmiştir. IR spektrumlarından da **11a**, **11b** ve **11c** için sırasıyla $\nu(\text{P}=\text{E})$ titreşim frekanslarına $[\nu(\text{PO}) 1195, \nu(\text{PS}) 694 \text{ ve } \nu(\text{PSe}) 539 \text{ cm}^{-1}]$ ait karakteristik bandlar gözlenmiştir. **11** ligandı $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})\text{PF}_6]$ ile stokiyometrik oranlarda etkileştirilerek karşılık gelen **11d**, **11e** ve **11f** kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından $[\text{PdCl}_2(\text{11})_2]$ **11d** için $[\delta 64.1 \text{ ppm, (s)}]$, $[\text{PtCl}_2(\text{11})_2]$ **11e** için $[\delta 32.7 \text{ ppm, (s), } ^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3732 \text{ Hz}]$ ve $[\text{Cu}(\text{11})_4]\text{PF}_6$ **11f** için ise $[\delta 42.6 \text{ ppm, (s)}]$ sinyalleri gözlenmiştir. **11e** için elde edilen kapling sabitiden kompleksin geometrisinin *cis* konformasyonda olduğunu anlaşılmıştır.

(N-difenilfosfino)-2-izopropilanilin **12** ligandının sentezinde, "o-" pozisyonundaki izopropil grubunun varlığından dolayı reaksiyonun çok yavaş yürümesi ve yan ürün olarak **9'** un oluşması nedeniyle zorluklarla karşılaşmıştır. Yapılan optimum çalışmaları sonucunda $[\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$, **12** ürününü seçici olarak oluşması 0°C ' da ve (1:2) oranında ($\text{THF}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$) kullanılması durumunda başarılmıştır. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumundan **12** ligandının $[\delta 29.0 \text{ ppm, (s)}]$ de rezonansa geldiği görülmüştür. **12** ligandının kararsız olması nedeniyle kalkojen türevleri in situ olarak hazırlanmıştır. **12** ligandının (1:1) oranında H_2O_2 (% 30), elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyonu sonucu kendisine karşılık gelen kalkojen türevleri **12-a,b,c** oldukça yüksek verimlerle elde edilmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumun verilerinden **12-a,b,c** için sırasıyla $[\delta 16.8 \text{ ppm, (s)}]$, $[\delta 52.8 \text{ ppm, (s)}]$ ve $[\delta 49.3 \text{ ppm, (s), } ^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 791 \text{ Hz}]$ değerlerinde rezonansa geldikleri gözlenmiştir. IR spektrumlarından da **12-a,b,c** için sırasıyla $\nu(\text{P}=\text{E})$ titreşim frekanslarına $[\nu(\text{PO}) 1182, \nu(\text{PS}) 636 \text{ ve } \nu(\text{PSe}) 555]$ ait karakteristik bandlar gözlenmiştir. **12** ligandının $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{PF}_6]$ ile stokiyometrik oranlarda reaksiyonlarından **12d**, **12e** ve **12f** kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından $[\text{PdCl}_2(\text{12})_2]$ **12d** için $[\delta 38.9 \text{ ppm, (s)}]$, $[\text{PtCl}_2(\text{12})_2]$ **12e** için $[\delta 28.6 \text{ ppm, (s), } ^1\text{J}(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) =$

3924 Hz] ve $[\text{Cu}(\mathbf{12})_4]\text{PF}_6$ **12f** için ise $[\delta 28.9 \text{ ppm, (s)]}$ sinyalleri gözlenmiştir. **12e** için elde edilen kapling sabiti $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})=3924 \text{ Hz}$ **12e** kompleksinin geometrisinin *cis* konformasyonda^{87,101} olduğunu göstermektedir.

$[\text{PPh}_2\text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4)-4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ **13** ligandının sentezinde, izopropil grubunun "*p*-" pozisyonunda bulunması nedeniyle **12** ligandı ile kıyaslandığındaki reaksiyonun çok hızlı yürütmesi ve seçici olarak kontrol edilememesi nedeniyle güçlüklerle karşılaşmıştır. Reaksiyon organik bir baz eşliğinde (Et_3N) aminoliz yöntemiyle gerçekleştirilmeye çalışıldığında çalışıldığında büyük oranda istenmeyen yan ürün **10** ve küçük oranda ise sentezlenmesi hedeflenen **13** ürününün oluşmasıyla sonuçlanmıştır. Bu yüzden **13** ligandının seçici olarak elde edilmesinin aminoliz yöntemiyle (zayıf bir organik baz olarak Et_3N kullanıldığında) olanaksız olduğu görülmüştür. Bu nedenle reaksiyonun güçlü bir inorganik baz olan *n*BuLi eşliğinde yapılmasına karar verilmiştir. Birinci basamakta amin, *n*BuLi ile amid anyonuna (kuvvetli baz) dönüştürülmüştür. Sonraki basamakta ortama ilave edilen bir eşdeğer PPh_2Cl ile sadece NHP türü ligand olan **13** ele geçmiştir. Reaksiyon THF' de yapıldığından oluşan tuzu (LiCl) çöktürmek için çözücü olarak CH_2Cl_2 kullanılmıştır. **13** viskoz olup havaya ve neme karşı duyarlı bir maddedir. $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR' ından **13** ligandı $[\delta 31.8 \text{ ppm}]$ ' de singlet olarak rezonansa geldiği görülmüştür. ^1H NMR, ^{13}C NMR ve element analiz sonuçları da yapıyı doğrulamaktadır. **13** ligandının (1:1) oranında H_2O_2 (% 30), elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyonu sonucu karşılık gelen kalkojen türevleri **13-a,b,c** sentezlenmiştir. **13-a,b,c** $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumlarında sırasıyla $[\delta 22.1 \text{ ppm, (s)]}$, $[\delta 56.1 \text{ ppm, (s)]}$ ve $[\delta 52.6 \text{ ppm, (s) } ^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 762 \text{ Hz}]$ değerlerinde pikler görülmüştür. Bileşiklerin IR spektrumların da **13-a,b,c** bileşiklerinin sırasıyla $\nu(\text{P}=\text{E})$ titreşim frekanslarına $[\nu(\text{PO}) 1186, \nu(\text{PS}) 686 \text{ ve } \nu(\text{PSe}) 548 \text{ cm}^{-1}]$ ait karakteristik bandlar gözlenmiştir. **13** ligandının $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ve $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ile stokiometrik oranlarda reaksiyonuyla **13d** ve **13e** kompleksleri sentezlenmiştir. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR' ında $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})_2]$ **13d** için $[\delta 36.6 \text{ ppm, cis, (s); } \delta 34.1 \text{ ppm, trans, (s)}]$, $[\text{PtCl}_2(\mathbf{13})_2]$ ve **13e** $[\delta 32.6 \text{ ppm, (s), cis, } ^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3926 \text{ Hz; } \delta 24.1 \text{ ppm, (s), trans, } ^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt}) = 3335 \text{ Hz}]$ sinyalleri gözlenmiştir. **11**, **12** ve **13** ligandlarının kalkojen ve komplekslerine ait $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR ve IR verileri sırasıyla Tablo 6.9 ve Tablo 6.10 ' da verilmiştir.

(N-difenilfosfino)-4-izopropilanilin **13e** için elde edilen iki farklı $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR kayma değeri ve kapling sabitinden $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ **13e** kompleksini geometrisinin hem *cis* hem de *trans* konformasyonda olduğu anlaşılmıştır. Bu iki izomer için, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR sinyalinden daha büyük kapling sabitine sahip olanı "*cis*-" geometrik izomeri temsil ederken, daha küçük kapling sabitine sahip olanı ise "*trans*" geometrik izomeriyi temsil etmektedir. **13d** kompleksi içinde, daha düşük

alanda $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR sinyali veren *cis* geometrik ürünü temsil ederken, daha yüksek alanda gözlenen sinyal ise *trans* izomeriyi temsil eder.

Tablo 6. 9. *11, 12 ve 13 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri*

| Bileşik | $\delta_{\text{(P)}}$ | $\delta_{\text{(PE)}}$ | $\text{J}_{\text{(PSe)}}$ | $\delta_{\text{(MP)}}$ | $\text{J}_{\text{(PtP)}}$ |
|------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|---|--|
| <i>11</i> | 45.5 | - | - | - | - |
| <i>12</i> | 29.0 | - | - | - | - |
| <i>13</i> | 31.8 | - | - | - | - |
| <i>11a</i> | - | 25.2 | - | - | - |
| <i>11b</i> | - | 60.8 | - | - | - |
| <i>11c</i> | - | 58.1 | 769.5 | - | - |
| <i>12a</i> | - | 16.8 | - | - | - |
| <i>12b</i> | - | 52.8 | - | - | - |
| <i>12c</i> | - | 49.3 | 791.0 | - | - |
| <i>13a</i> | - | 22.1 | - | - | - |
| <i>13b</i> | - | 56.1 | - | - | - |
| <i>13c</i> | - | 52.1 | 762.0 | - | - |
| <i>11d</i> | - | - | - | 64.1 | - |
| <i>11e</i> | - | - | - | 32.7 | 3732 |
| <i>11f</i> | - | - | - | 42.6 | - |
| <i>12d</i> | - | - | - | 38.9 | - |
| <i>12e</i> | - | - | - | 28.6 | 3924 |
| <i>12f</i> | - | - | - | 28.9 | - |
| <i>13d</i> | - | - | - | 36.6(<i>cis</i>)-34.1(<i>trans</i>) | 3926 <i>cis</i>)-3335(<i>trans</i>) |
| <i>13e</i> | - | - | - | 32.6(<i>cis</i>)-24.1(<i>trans</i>) | - |

PF_6^- iyonu için $\delta_{\text{(P)}}:-144,28$; $\text{J}:712$ Hz.

Tablo 6. 10. *11, 12 ve 13 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)*

| Bileşik | $\nu_{\text{P-N}}$ | $\nu_{\text{P-Ph}}$ | $\nu_{\text{N-H}}$ | $\nu_{\text{(PO)}}$ | $\nu_{\text{(PS)}}$ | $\nu_{\text{(PSe)}}$ |
|------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| <i>11</i> | 802 | 1438 | 3344 | - | - | - |
| <i>12</i> | 899 | 1439 | 3391 | - | - | - |
| <i>13</i> | 899 | 1439 | 3377 | - | - | - |
| <i>11a</i> | 937 | 1446 | 3162 | 1195 | - | - |
| <i>11b</i> | 925 | 1438 | 3232 | - | 694 | - |
| <i>11c</i> | 925 | 1438 | 3205 | - | - | 539 |
| <i>12a</i> | 906 | 1439 | 3384 | 1182 | - | - |
| <i>12b</i> | 925 | 1439 | 3288 | - | 636 | - |
| <i>12c</i> | 925 | 1443 | 3397 | - | - | 555 |
| <i>13a</i> | 941 | 1444 | 3446 | 1186 | - | - |
| <i>13b</i> | 933 | 1435 | 3401 | - | 686 | - |
| <i>13c</i> | 933 | 1435 | 3448 | - | - | 548 |
| <i>11d</i> | 802 | 1438 | 3262 | - | - | - |
| <i>11e</i> | 833 | 1438 | 3413 | - | - | - |
| <i>11f</i> | 848 | 1446 | 3347 | - | - | - |
| <i>12d</i> | 893 | 1442 | 3446 | - | - | - |
| <i>12e</i> | 918 | 1439 | 3435 | - | - | - |
| <i>12f</i> | 918 | 1439 | 3423 | - | - | - |
| <i>13d</i> | 917 | 1434 | 3425 | - | - | - |
| <i>13e</i> | 910 | 1435 | 3417 | - | - | - |

Bu çalışmada son olarak tris(aminoetil)aminin 6 eşdeğer PPh₂Cl ile THF içindeki reaksiyonu sonucu tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin [{(PPh₂)₂NCH₂CH₂]₃N], **14** ligandı sentezlenmiştir. **14** ligandı sentezlenmiş olan diğer bis(fosfino)aminler ile kıyaslandığında daha uzun süren bir reaksiyon sonucunda hazırlanmışlardır. ³¹P-{H}-NMR spektrumundan PNP türü komplekslerle uyumlu olan [δ 62.0 ppm, (s)] kayma değeri elde edilmiştir. Reaksiyonun yavaş yürümesi ve sıvı olan tris(aminoetil)aminin eser miktarda içerebileceği sudan dolayı ³¹P-{¹H}-NMR' ında hedeflenen maddenin yanısıra bis(difenilfosfino)monoksit, [Ph₂PP(O)Ph₂], ve

imin [RN=P(H)Ph₂] oluşumuna da rastlanmıştır. Sentezlenen ligandın ¹³C NMR ve ¹H NMR değerleri de yapıyla uyumludur. IR spektrumundaki $\nu(\text{PNP})$, $\nu(\text{PPh})$, bağlarına ait sırasıyla 869, ve 1139 cm⁻¹ deki titreşim değerleri de yapıyı desteklemektedir. Özellikle PNP türü trinükleer bir palladyum kompleksinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarında göstereceği katalitik aktiviteyi görme açısından, tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin **14** ligandının iyi bir örnek olacağı düşünülmüştür.

14 ligandının (1:6) oranında H₂O₂ (% 30), elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyonuyla kalkojen türevleri **14-a,b,c** oldukça yüksek verimlerle elde edilmiştir. **14-a,b,c** bileşiklerinin ³¹P-{H}-NMR spektrumlarından sırasıyla [δ 31.7 ppm, (s)], [δ 69.6 ppm, (s)] ve [δ 67.5 ppm, (s), ¹J(³¹P-⁷⁹Se)=775.0 Hz] değerlerinde pik vermişlerdir. IR spektrumunda **14-a,b,c** için sırasıyla $\nu(\text{PE})$ titreşim frekanslarına [$\nu(\text{PO})$ 1200, $\nu(\text{PS})$ 647 ve $\nu(\text{PSe})$ 561 cm⁻¹] ait karakteristik bandlar gözlenmiştir. **14** ligandı [Pd(COD)Cl₂], [Pt(COD)Cl₂] ve [Cu(MeCN)₄PF₆] ile stokiyometrik oranlarda reaksiyona sokularak karşılık gelen **14-d,e,f** kompleksleri sentezlenmeye çalışılmıştır. ³¹P-{¹H}-NMR'ından [Pd₃Cl₆(**14**)] **14d** için [δ 30.7 ppm, (s)], [Pt₃Cl₆(**14**)] **14e** için [δ 16.9 ppm, (s), ¹J(³¹P-¹⁹⁵Pt) = 3400 Hz] sinyalleri gözlenmiştir. **14e** için elde edilen kapling sabitinden kompleksin geometrinin *cis* konformasyonda olduğunu anlaşılmıştır. **14d** ve **14e** komplekslerini organik çözücülerde çözünme sorununa ilaveten komplekslerin birkaç gün sonra alınan ³¹P-{H}-NMR spektrumlarından bozunmaya uğradıkları anlaşılmıştır. **14** ligandının bakır kompleksinin hazırlanmasına ilişkin çalışmalar ise ligandın konformasyonun uygun olmaması nedeniyle başarısızlıkla sonuçlanmıştır. **14d** ve **14e** kompleksleri için ¹³C NMR, ¹H NMR ve element analiz değerleri de beklenen yapılarla uyumludur. IR spektrumundan **14d** [$\nu(\text{PNP})$ 875, $\nu(\text{PPh})$ 1440 cm⁻¹] ve **14e** [$\nu(\text{PNP})$ 996 ve $\nu(\text{PPh})$ 1439 cm⁻¹] için elde edilen titreşim bandları da yapıları desteklemektedir. **14** ligandının kalkojen ve komplekslerine ait ³¹P-{H}-NMR ve IR verileri sırasıyla tablo 6.11 ve tablo 6.12 'de verilmiştir.

Tablo 6. 11. 14 Ligandı ve Kalkojenleri ³¹P-{H} NMR Verileri

| Bileşik | δ _(P) | δ _(PE) | δ _(PM) | J _(PSe) | J _(PPt) |
|------------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 14 | 62.00 | - | - | - | - |
| 14a | - | 31.7 | - | - | - |
| 14b | - | 69.6 | - | 775 | - |
| 14c | - | 67.5 | - | - | - |
| 14d | - | - | 30.7 | - | - |
| 14e | - | - | 16.9 | - | 3400 |

Tablo 6. 12. 14 Ligandı ile Kalkojenleri Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

| Bileşik | $\nu(\text{P-N-P})$ | $\nu(\text{P-Ph})$ | $\nu(\text{P=O})$ | $\nu(\text{P=S})$ | $\nu(\text{P=Se})$ |
|------------|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| <i>14</i> | 869 | 1439 | - | - | - |
| <i>14a</i> | 912 | 1447 | 1200 | - | - |
| <i>14b</i> | 871 | 1438 | - | 647 | - |
| <i>14c</i> | 869 | 1439 | - | - | 561 |
| <i>14d</i> | 996 | 1439 | - | - | - |
| <i>14e</i> | 875 | 1440 | - | - | - |

Geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar modern kimyada büyük öneme sahiptir. Özellikle yüksek seçicilik (kemo, rijio ve enantioseçicilik)¹⁹³ gerektiren organik dönüşümlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları kimyanın en önemli reaksiyonları arasındadır ve oldukça basit moleküllerden yola çıkarak karmaşık bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan farklı yöntemler içinde, seçici ve çok çeşitli uygulamalarından dolayı Pd(0) katalizli reaksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır.¹⁹³ Modern palladyum kimyası, palladyumun güçlü bir endüstriyel katalizör olarak kullanıldığı 1959 yılında keşfedilen Wacker işlemiyle (CuCl₂ ve PdCl₂ varlığında, alkenlerin oksijen ile reaksiyonu sonucu aldehitlere yükseltgendiği işlem) başlamıştır.²⁰⁴⁻²⁰⁶

Bu çalışmada P-NH iskeletine sahip monodentat ve bidentat ligandlar ile P-N-P iskeletine sahip bidentat ligandların palladyum komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarında substrat olarak aromatik halkada elektron çekici ve elektron verici gruplar içeren aril klorürler (*p*-kloroasetaldehit, *p*-klorobenzofenon, klorobenzen, *p*-klorotoluen, *p*-kloroanisol) ve aril bromürler (*p*-bromoasetaldehit, *p*-bromobenzofenon, bromobenzen, *p*-bromotoluen, *p*-bromoanisol) kullanılmıştır. Baz olarak ise K₂CO₃, Cs₂CO₃ ve ^tBuOK kullanılmıştır. Çözücü olarak da benzer yapıda kompleksler için literatürlerde kullanılmış olan 1,4-dioksan ve DMF kullanılmıştır. Ancak komplekslerin bozunması ve çözünme güçlüğü nedeniyle çözücü olarak su kullanılmaktan kaçınılmıştır. Ayrıca hem reaksiyon doğası hem de oluşan komplekslerin bozunma ihtimaline karşın tüm reaksiyonlar argon atmosferinde yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı, özellikle sterik ve elektronik açıdan deaktive ve aromatik halkada elektron verici gruplar içeren aril bromürlerin,

ayrıca bağ dissosiasyon enerjisi oldukça yüksek olan aril klorür bağına içeren klorlu substratların kullanıldığı Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarını başarılı olabilecek palladyum kompleksleri sentezlemek olarak özetlenebilir. Oksidadif katılma basamağı Palladyum katalizli Heck reaksiyonlarının can alıcı basamağıdır.²³⁷⁻²³⁸ Oksidadif katılma basamağı hem Heck hem de Suzuki reaksiyonlarında R-X bağının kuvvetine bağlı olarak hız belirleyen basamaktır.

Ayrılan grubun doğası Heck reaksiyonu için birinci derecede önemli olmakla birlikte, oksidadif katılma basamağı hız belirleyen basamak olarak işlev görür.²⁴³⁻²⁴⁴ Yapılan çalışmalarda halojenürler iyi ayrılan gruplar olarak belirlenmişlerdir. Suzuki kapling reaksiyonlarında kullanılan aril halojenürlerin aktivite sıralaması: $R_2-I > R_2-OTf > R_2-Br > R_2-Cl$ şeklindedir. Daha düşük maliyetlerine ve oldukça kolay bulunabilme²⁶⁶ özelliklerine rağmen klorür türevleri, benzer koşullarda iyodür, bromür ve OTf(triflat) türevlerine göre oldukça düşük reaktivite göstermektedir.^{267,268}

Sentezlenmiş olan P-NH isketine sahip aminofosfin ligandlarının palladyum komplekslerinin Suzuki ve Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiş ve özellikle aromatik halkada elektron çekici gruplar içeren bromür substratları ile " genellikle aril ve alkenil kısmında bulunabilecek elektron çekici gruplar Ar-X bağına zayıflatarak oksidadif katılma basamağının gerçekleşmesini kolaylaştırır " ^{250,251} oldukça yüksek sayılabilecek dönüşümler gözlenmiştir. Ancak aynı dönüşüm metoksi ve metil gibi aromatik halkaya elektron sağlayan (deaktive edilmiş aril bromürler) substratlarla gözlenmemiştir. P-NH isketine sahip aminofosfin ligandlarının palladyum kompleksleri klorlu substratların kullanıldığı Suzuki kapling reaksiyonlarında " klorür türevlerinin düşük reaktivite göstermesinin başlıca sebebi " C-Cl " bağının dissosiasyon enerjisinin nispeten daha büyük olmasıdır. Ph-Cl: 96 kcal/mol, Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol²⁶⁶ bağ dissosiasyon enerjileri gözönüne alındığında aril halojenürlerin palladyum katalizli kapling reaksiyonlarında hız belirleyici basamak olan Pd(0) merkezine oksidadif katılmasındaki isteksizlik kolaylıkla açıklanmış olur " ^{269,270} hemen hemen hiç dönüşüm gözlenmemiştir. NH-P ve P-N-P iskeletlerini içeren katalizörler, Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki gösterdikleri aktiviteler açısından birbirlerine karşı önemli sayılabilecek bir üstünlük sağlayamamışlardır. Ayrıca bu tür katalizörlerin dizaynında kullanılan ligandların yapısı, sübstüentlerin konumu, sayısı, halka büyüklüğü, şelat veya monodentat bağlanma modları, çözücü, baz gibi parametreler de Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarının aktiviteleri üzerinde birbirlerine göre dikkate alınabilecek önemli bir fark yaratmamıştır.

P-NH isketine sahip **(6,8,11,12,13)-d** katalizörlerinin kullanıldığı Suzuki kapling reaksiyonlarındaki en göze çarpan sonuç, diğer katalizörler tarafından sağlanan benzer yüksek dönüşüm oranlarını, **8d** kompleksinin 60 °C ve 2.0 saat gibi daha ılımlı koşullarda

gerçekleştirmiş olmasıdır. **(6,11,12,13)-d** katalizörleri ise benzer dönüşüm oranlarını 70-80 °C' lar arasında ve 1,5-7.0 saatlik zaman aralıklarında vermiştir. Heck kapling reaksiyonlarında ise daha polar çözücü olan DMF kullanıldığında dioksan ile elde edilenden daha yüksek bir katalitik dönüşüm daha kısa zamanda gerçekleşmiştir. DMF ve ısıya dayanıklı çözücüler ile düşük sıcaklıkta kaynayan MeCN ve THF Heck reaksiyonlarında yaygınca kullanılmaktadır.²³² Bu tür çözücüler palladyum komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılabilmeye özelliğine sahiptirler. Özellikle asimetrik ve regioselektif Heck reaksiyonlarında DMF ile DMSO seçicilik ve reaktiviteyi önemli ölçüde artırır.²⁵⁸⁻²⁵⁹ **(6,8,11,12,13)-d** katalizörleri Heck reaksiyonunda en yüksek dönüşüm oranlarına genellikle 120 °C' da ve (0.5-4) saatlik zaman aralıklarında ulaşmışlardır. En hızlı dönüşüm **8d** katalizörü ile 30 dakikalık süre sonunda elde edilmiştir. **(6,8,11,12,13)-d** katalizörleri Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarında deaktive edilmiş bromlu substratlarla orta derecede (% 30-60 verim) katalitik aktivite gösterirken, klorlu substratlarla hemen hemen hiç katalitik aktivite göstermemişlerdir.

Benzer katalitik çalışmalar P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino)amin içeren katalizörler için de yapılmış ve elde edilen sonuçlar P-NH iskeletine sahip katalizörler ile elde edilen dönüşüm oranları ile benzerlikler göstermiştir. Şelat yapıdaki bu tür palladyum kompleksleri aril klorürlerin kullanıldığı Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarını katalizleyememişlerdir. Aril bromürlerin kullanıldığı durumlarda aromatik halkada elektron çekici grupların {HC(O)- ve CH₃C(O)-} varlığında oldukça yüksek katalitik aktivite gösterirken elektron verici grupların {CH₃O-, CH₃-} varlığında ise orta derecede katalitik aktivite göstermişlerdir.

P-N-P iskeletine sahip ve şelat olarak palladyum metaline koordine olan ligandları içeren katalizörler **(7, 9,10,14)-d** Suzuki kapling reaksiyonlarında ortalama 60-80 °C' lar arasında ve 1-8 saatlik süreler arasında maksimum dönüşüm sağlamışlardır. **9d** ve **10d** katalizörleri **7d** ve **14d** katalizörleri ile kıyaslandığında özellikle aromatik halkada elektron çekici grup içeren bromlu substratların kullanıldığı Suzuki kapling reaksiyonlarında aynı dönüşümü (% 80-90) daha düşük sıcaklık (60 °C) ve daha kısa sürelerde (1-1.5 saat) gerçekleştirmişlerdir. **(7,9,10,14)-d** katalizörleri bromobenzen ve aromatik halkada elektron çekici grup içeren bromlu substratların kullanıldığı Suzuki kapling reaksiyonlarında ise orta derecede (%50-70) aktivite göstermişlerdir. **(7,9,10,14)-d** katalizörleri kullanıldığı Suzuki kapling reaksiyonlarında elde edilen dönüşüm oranları, P-NH iskeletine sahip katalizörler ile elde edilmiş olan dönüşüm oranlarına oldukça yakın olması benzer katalitik etkiye sahip olduklarını göstermektedir. Heck reaksiyonunda ise en iyi dönüşümü (özellikle *p*-bromobenzaldehit ve *p*-bromoasetofenon substratlarının kullanıldığı) bir trinükleer palladyum kompleksi olan tris[2-N,N-bis(difenilfosfino)etilamin]palladyumklorür **14d** katalizörü 70 °C ve 2 saatlik süre sonunda

sağlamıştır. (7,9,10)-d katalizörleri 14d ile kıyaslandığında yaklaşık aynı dönüşümleri daha yüksek sıcaklık ve daha uzun sürede gerçekleştirmişlerdir. (7,9,10,14)-d katalizörleri Heck kapling reaksiyonlarını P-NH iskeletine sahip katalizörlerine göre az da olsa daha ılımlı koşullarda katalizlediği belirlenmiştir.

BÖLÜM VII.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, "P-N-P" iskeletine sahip bis(fosfino)amin, [N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin, **7** N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin, **9** N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin **10** ve tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin **14**], "P-NH" iskeletine sahip aminofosfin [3-3'-bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipridin, **4** 2-(N-difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin, **6** N-(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin, **8** N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin **11**, N-(difenilfosfino)-2-izopropilanilin **12**, N-(difenilfosfino)-4-izopropilanilin **13**] ve "P-O" iskeletine sahip fosfinit türü [3-3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipridin, **4**] ligandlar (%75-95 verim) sentezlenmiştir. Hazırlanan yeni (**5-14**) ligandların tümünün P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se), (**5-14**)-a,b,c hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

Sentezlenen "P-N-P" iskeletli 2-tiyofenmetilamin, 2,4-izopropilanilin ve tris(2-aminoetil)amin türevi bis(difenilfosfino)amin ligandlarının (**7,9,10,14**), Pd(II) ve Pt(II) kompleks bileşikleri (**7,9,10,14**)-d,e hazırlanmıştır. Elde edilen palladyum ve platin komplekslerinin PdLCl₂ ve PtLCl₂ (L: **7,9,10,14** ligandları) formülüne sahip ve kare düzlem yapıda oldukları ve ligandın bidendat olarak metale koordine olduğu tespit edilmiştir. Bakır kompleksleri ise [CuL₂]PF₆ (L: **7,9,10,14** ligandları) formülüne sahip d¹⁰ yapısında ve düzgün dört yüzlü geometriye sahip oldukları gözlenmiştir. Hazırlanmış olan PNP türü bu ligandlar çift dişli (şelat) ligand özelliği göstermişlerdir. Hazırlanan tüm kompleks bileşikler diamanyetik özelliğe sahiptir.

"P-NH" iskeletli, 2-aminobenzilamin, 2-tiyofenmetilamin, 2,6-diizopropilanilin 2-izopropilanilin ve 4-izopropilanilin türevi aminofosfin ligandlarının (**6,8,11,12,13**) Pd(II) ve Pt(II) kompleks bileşikleri (**6,8,11,12,13**)-d,e hazırlanmıştır. Elde edilen palladyum ve platin komplekslerinin PdL₂Cl₂ ve PtL₂Cl₂ (L: **6,8,11,12,13** ligandları) formülüne sahip ve kare düzlem yapıda oldukları tespit edilmiştir. **6, 8, 11** ve **12** ligandlarının Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin *cis* komformasyon sahip oldukları tespit edilirken, **13** ligandının Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin ise ³¹P-{H}-NMR' ından *cis-trans* ürün karışımı verdikleri görülmüştür. Bakır kompleksleri ise [CuL₂]PF₆ (L: **6**), [CuL₄]PF₆ (L: **8, 11, 12-f** ligandları) formülüne sahip d¹⁰ yapısında ve düzgün dört yüzlü geometriye sahip oldukları gözlenmiştir. Hazırlanmış olan P-NH türü bu ligandlar metallere monodendat olarak bağlanmışlardır.

Hem yumuşak hem de sert donör atomlarına sahip hemilabil karakterli ligandlarının kullanımı yoğun bir ilgi görmektedir. Bu tür hemilabil ligandlarda zayıf metal-oksijen, metal-sülfür veya metal-azot bağları ile birlikte güçlü metal-fosfor bağları mevcuttur.²⁸⁰⁻²⁸² Bu tür hemilabil ligandlardaki sert merkezler (donör atomlar) boş koordinasyon kısmını kararlı kılan

intramoleküler çözücü molekülleri olarak hareket ederler ve basit çözücü molekülleri ile kıyaslandığında şelat etkilerinden dolayı kompleksi daha kırılgan kılarlar. Bu tür kompleksler özellikle homojen kataliz için oldukça uygundur. Çünkü daha labil olan donör atom metalden kolaylıkla dissosiyasyon olur ve katalitik işlemde aktif ara ürünler oluşturabilecek boş bir koordinasyon boşluğu yaratır. P-N bağları, doğasından kaynaklanan çok katlı bağlanma şekillerinden dolayı, P(III) merkezinin elektronik özelliklerini kolaylıkla değiştirir ve böylece koordinasyon özellikleri ile katalitik aktivite üzerine direkt etki eder. Ayrıca azot atomu üzerindeki süstitüe gruplar elektronik özellikler üzerinde değişmeye yol açarlar.

Koordinasyon kimyası metale donör atomu ile bağlanarak halka kapanmasına yol açan çok sayıda bidentat ligandı içermektedir. En çok kullanılan ligandlar karbon, azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarını içeren ligandlardır. Bu tür şelat ligandlar özellikle kataliz, metal ekstraksiyonu, biyoorganik kimya ve diğer alanlarda yaygınca kullanılır. Fosfor-azot bağı içeren heteroatom ligandları yaklaşık 40 yıldır bilinmektedir. Fosfor atomu azot atomu ile oldukça kolay bir şekilde bağ oluşturur ve fosfor-azot bağı içeren bileşikler kimyasal yönden oldukça kararlıdır. Bu gerçek özellikle P-N bağı içeren ligandlarla ilgili çalışmalara ivme kazandırmıştır.¹¹⁷

Hidrojenasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, C-H bağının kırılması ve oluşumuyla sonuçlanan yükseltgeyerek katılma-indirgeyerek uzaklaşma ve N-H ile O-H bağının kırılması ve oluşumunu içeren katalitik uygulamalarındaki potansiyel uygulamalarından dolayı, tersiyer mono ve bis(fosfin) içeren rutenyum komplekslerinin yapısal özellikleri özellikle son yıllarda yoğun ilgiye maruz kalmıştır.^{283,286} Bis(fosfin) komplekslerinin sentezinde termal ve mekanistik yaklaşımlar metal üzerinden yürüyen katalitik süreçleri anlamada oldukça yardımcı olur. Uygun ligand sisteminin oluşturulması "spesifik koordinasyon sayısını içerecek şekilde metale arzu edilen oksidasyon basamağında koordine olacak sterik ve elektronik açıdan uygun donör merkezlerin oluşturulması" organik dönüşümün sağlanabilmesi açısından son derece önemlidir. Bis(fosfino)aminler, çeşitli oksidasyon basamaklarında geçiş metallerine karşı olan reaktiviteleri kapsayan sentetik açıdan kolay ve yüksek metodoloji ile esnekliğe sahip olmalarından dolayı önemli role sahiptirler.²⁸⁷

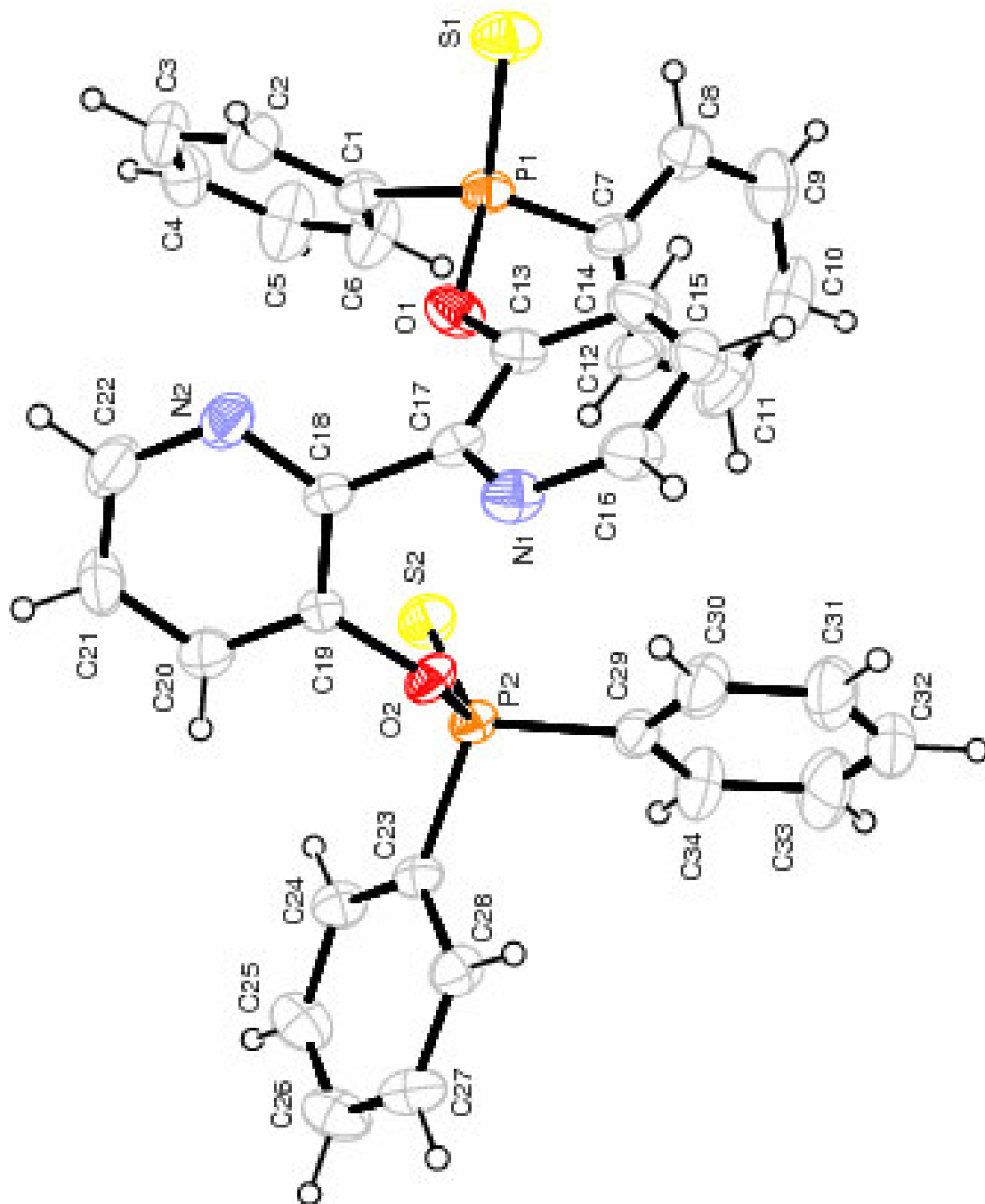
"P-C-P" iskeletine sahip difosfinlerle kıyaslandığında, P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino)aminler çok yönlü özelliklere sahiptirler. P ve/veya N atomları üzerindeki süstitüentlerin değiştirilmesi P-N-P açısının ve fosfor atomu çevresindeki konformasyonu değiştirebilmesi özelliği yönünden oldukça önemlidir.^{275,276} Bu tür ligandlarda yapılacak çok küçük değişiklikler oluşacak kompleksin koordinasyon davranışlarında ve yapısal özelliklerinde çok büyük değişiklikler yaratabilmektedir.²⁷⁷ Bu tür ligandların en önemli yapısal özelliklerinden biri de fosfor atomları üzerinde birbirlerine yönelen elektron çiftleridir ki, bu özellik ligandın

köprülü koordinasyon kompleksi oluşturmak yerine bidentat şelat ligand olarak davranmasına yol açar.²³³ Bu durum özellikle, katalitik işlemlerde potansiyel olarak kullanılan, Pd, Pt, Mo, Cu, Ni ve Ru gibi çeşitli geçiş metalleriyle dört üyeli halka sistemine sahip kompleksler oluşturması yönüyle oldukça önemlidir.²⁷⁸

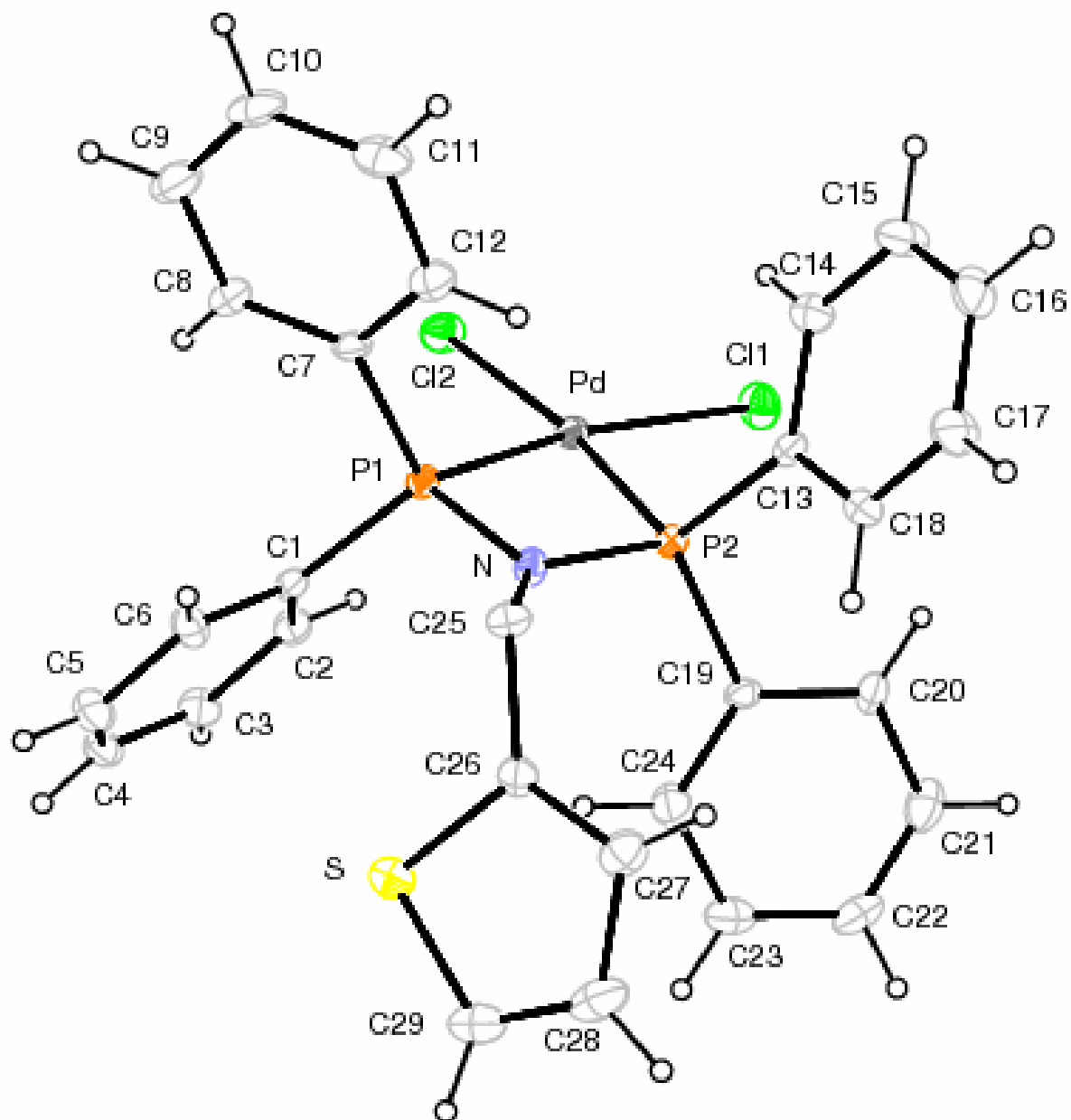
Aril halojenürlerin arilboronik asitler ile olan palladyum katalizli cross-kapling reaksiyonları asimetrik biaril bileşiklerinin hazırlanmasında en önemli yöntemlerden birisidir.²⁹⁰ Bu reaksiyon çeşidi, bitkisel ilaçlar ve doğal ürünlerin sentezini kapsayan çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Triarilfosfin/Pd Suzuki reaksiyonlarında en çok başvurulan sistemler arasındadır.²⁹¹ Özellikle son zamanlarda sterik ve elektronca zengin fosfin ligandları (tri-*t*-bütilfosfin ve benzerleri²⁹², di(*t*-bütil)aril ve disikloheksilarilfosfin²⁹³) Suzuki reaksiyonlarında çeşitli substratlarla olan reaksiyonlarında oldukça yüksek aktivite göstermişlerdir. Yine de bu tür katalitik sistemlerin kullanılmasına olan ilgi azlığının nedeni, nispeten fosfin ligandlarının sentezlenme güçlüğü ve pahalı olması gösterilebilir.²⁹⁴ Potansiyel katalitik özellikleri ve çok yönlülükleri nedeniyle palladyum komplekslerinin kullanımı oldukça yaygındır.²⁹⁵ Özellikle Heck, Suzuki ve Still reaksiyonları gibi kapling reaksiyonlarında palladyum kompleksleri yaygınca kullanılırlar.²⁹⁶ Palladyum katalizli reaksiyonlarda karşılaşılan önemli bir güçlük elde edilen ürünlerde palladyumun neden olduğu kirliliktir. Bu ise özellikle ilaç endüstrisinde ve organik maddelerde istenmeyen bir durum olduğundan, oldukça düşük konsantrasyonlarda oldukça yüksek aktivite gösteren katalizörlerin sentezlenmesine ilişkin çalışmalar organometalik kimyanın önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

"P-N-P, P-NH ve P-O" iskeletli ligandların belirtilmiş olan özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanları olduğu görülmektedir. Bu çalışmanın devamında hazırlamış olduğumuz ligandların eksik kalan PNP ve NHP türevlerinin sentezinin tamamlanması ve bunların Pd, Ru, Rh ve Ni gibi geçiş metalleriyle kompleks bileşiklerinin hazırlanıp koordinasyon kimyasının çalışılması düşünülmektedir. Bunun yanında sentezlenmiş olan P-N-P, P-NH ve P-O türü ligandların tiyo ve okso türevi kalkojenlerin Pd(II) ve Pt(II) ile olan komplekslerinin hazırlanıp, Pd(II) komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi düşünülmektedir. Ayrıca sentezlenecek olan ligandların hazırlanacak olan Ru(II) ve Rh(I) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri araştırılacaktır. Bunlara ilaveten hazırladığımız tüm P^{III} ve P^V tipi ligand ve kompleks bileşiklerin kataliz, organometalik kimya, endüstriyel vb alanlardaki uygulamaları araştırılacaktır.

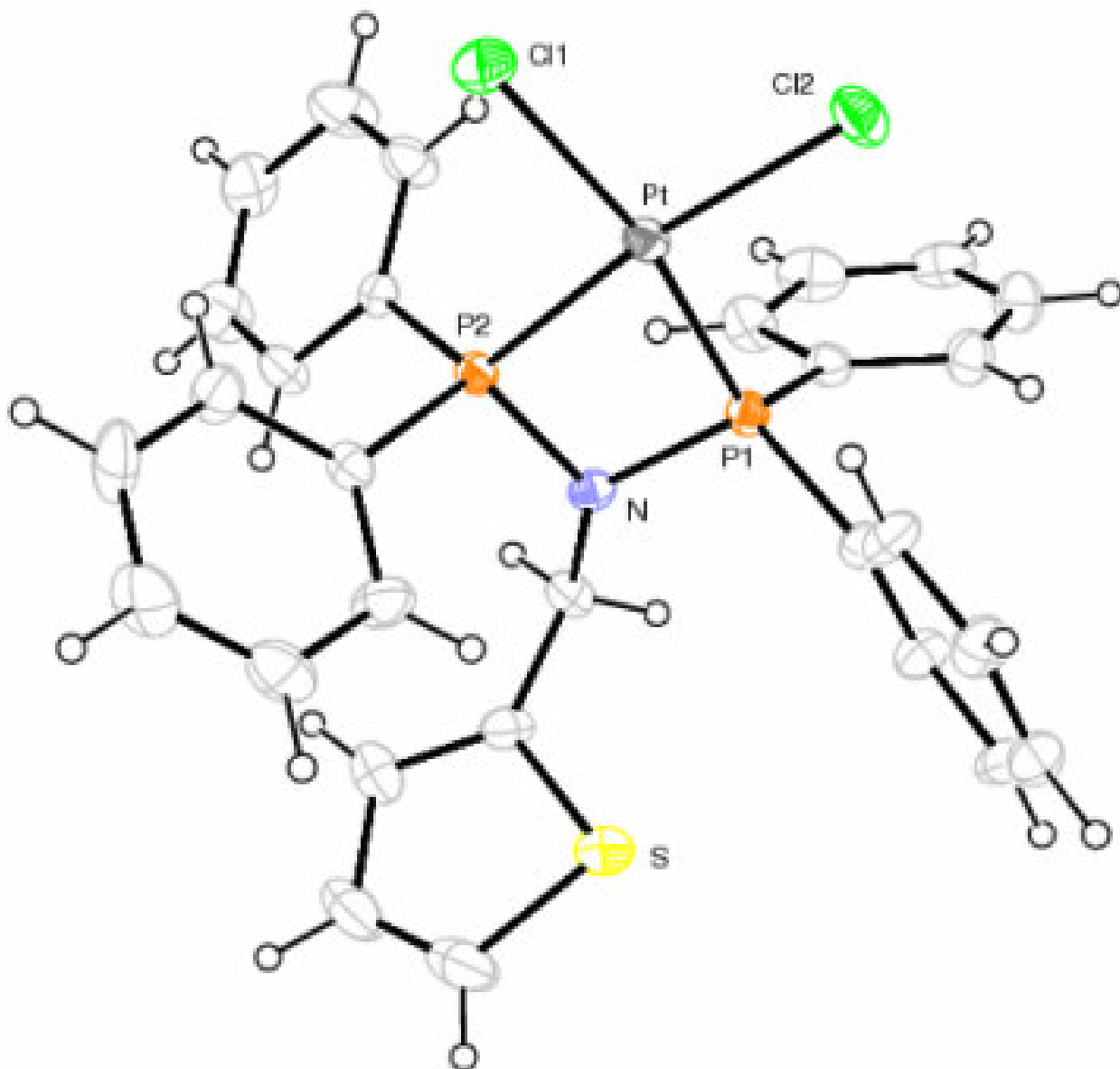
X-IŞINLARI KRİSTAL YAPILARI



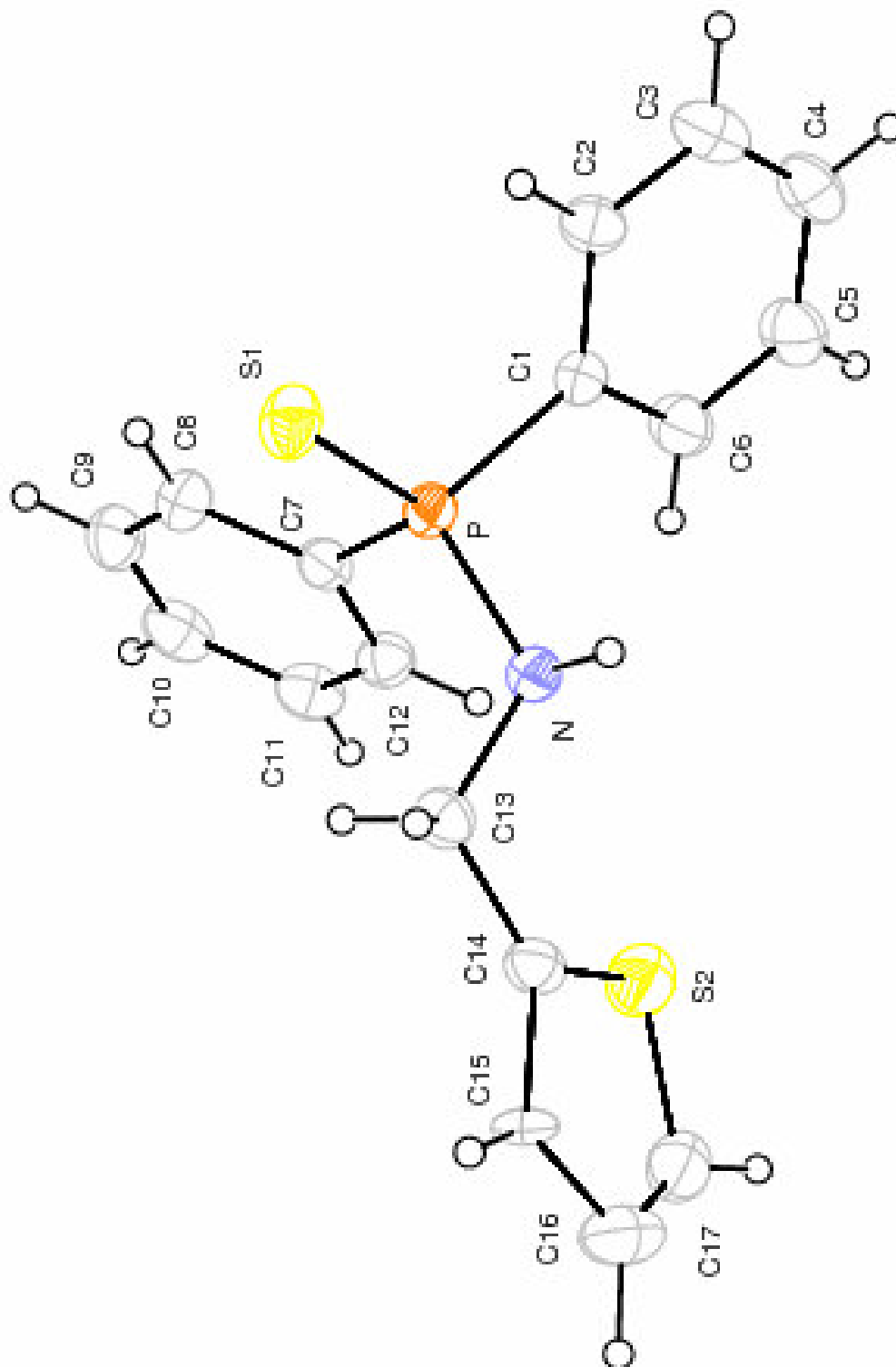
Şekil 1. 5b kalkojenin X-ışınları kristal yapısı



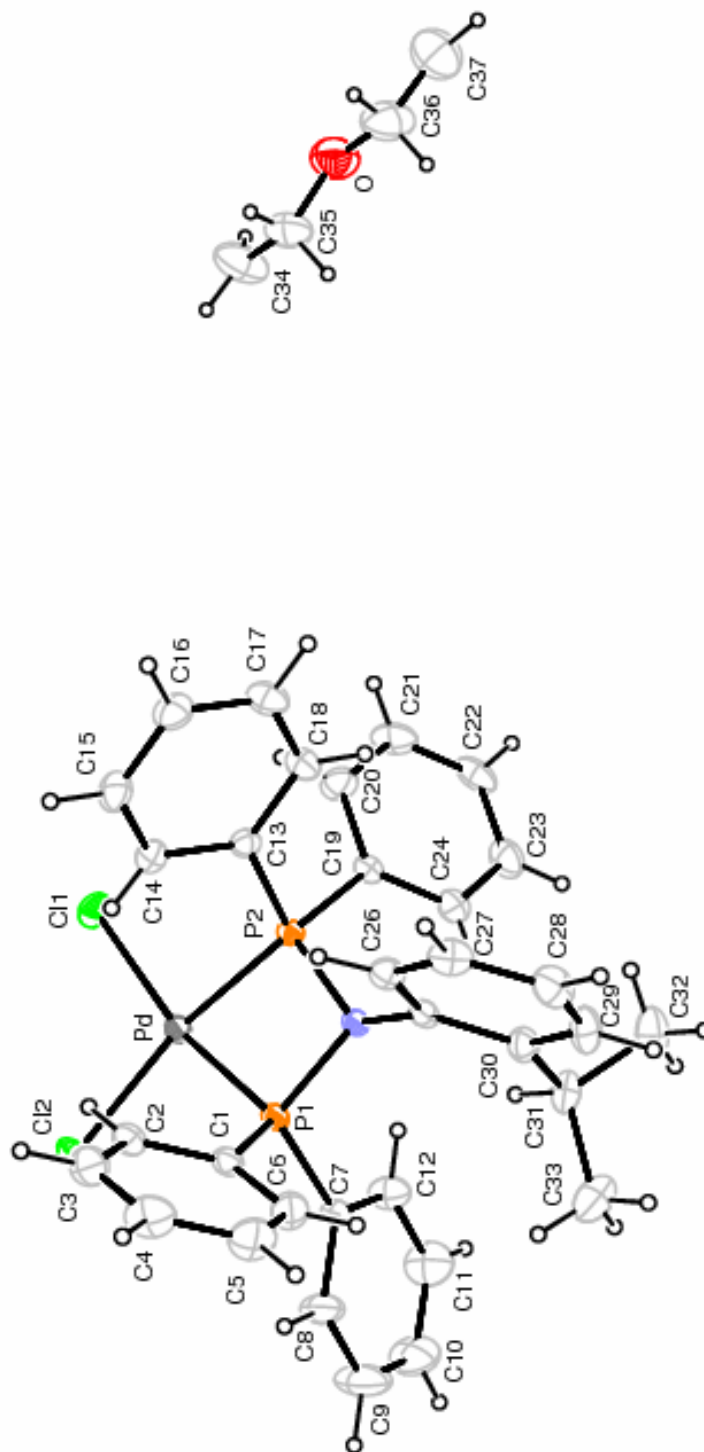
Şekil 2. 7d kompleksinin X ışınları kristal yapısı



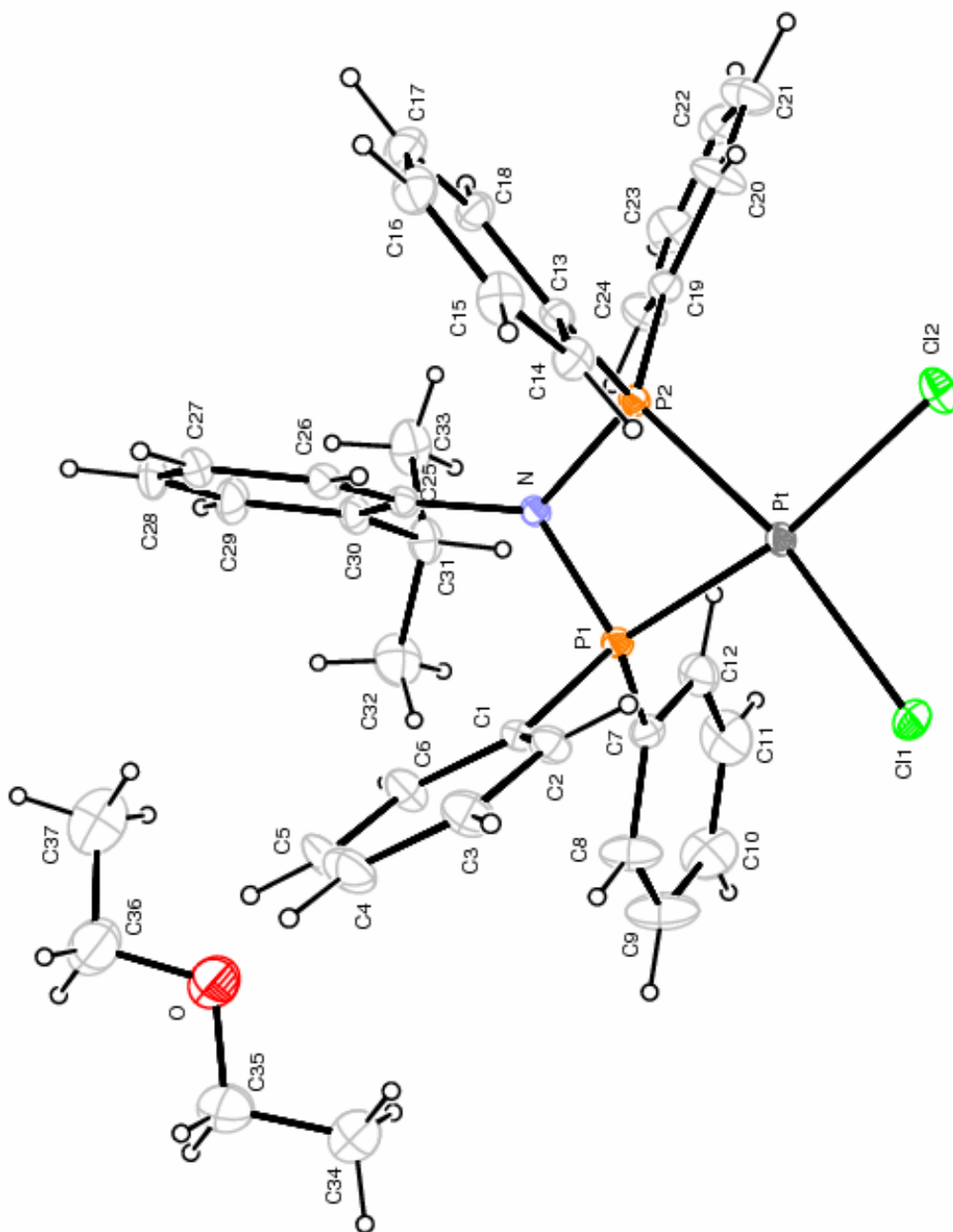
Şekil 3. 7e kompleksinin X-ışınları kristal yapısı



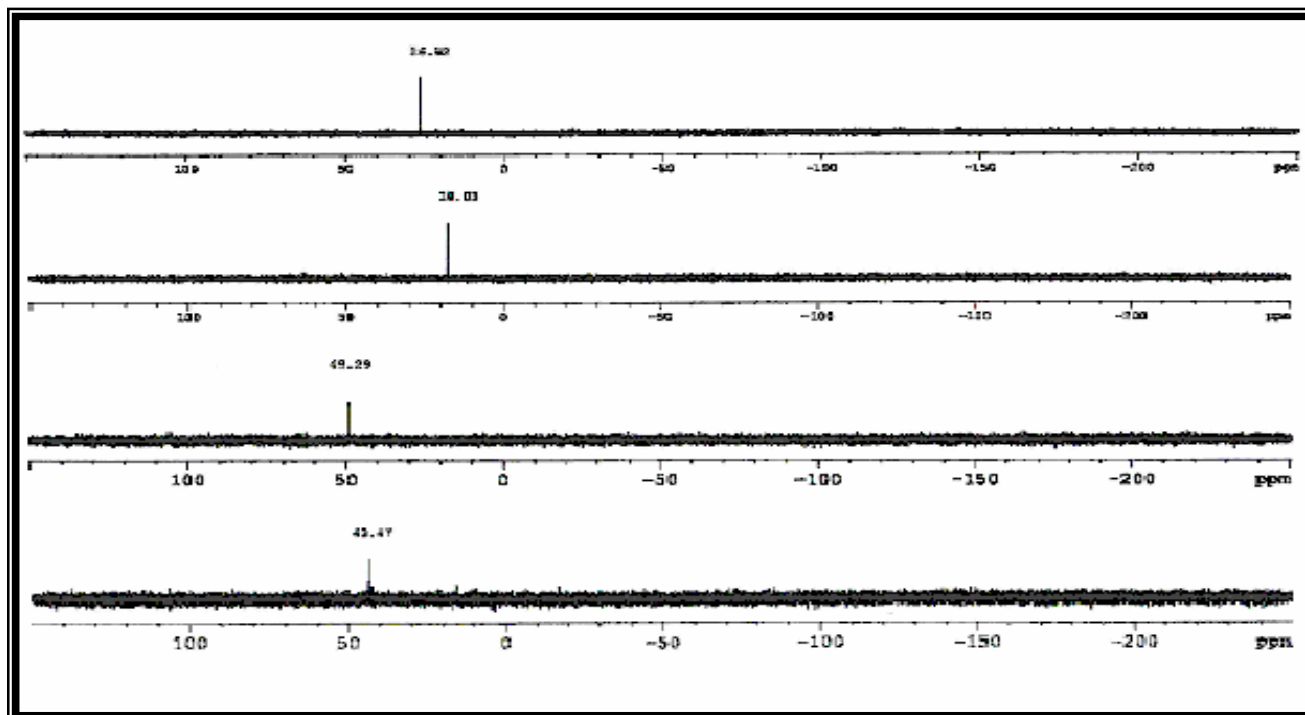
Şekil 4. 8b kalkojenin X-ışınları kristal yapısı



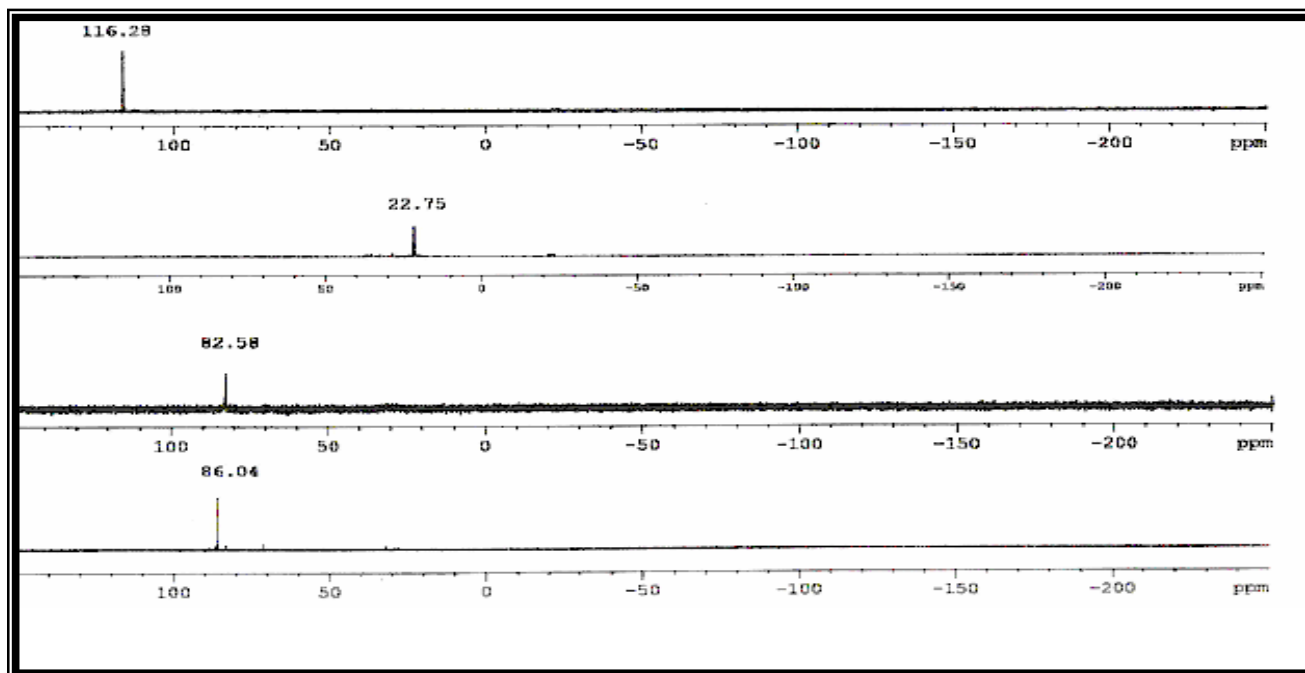
Şekil 5. *9d* kompleksinin X-ışınları kristal yapısı



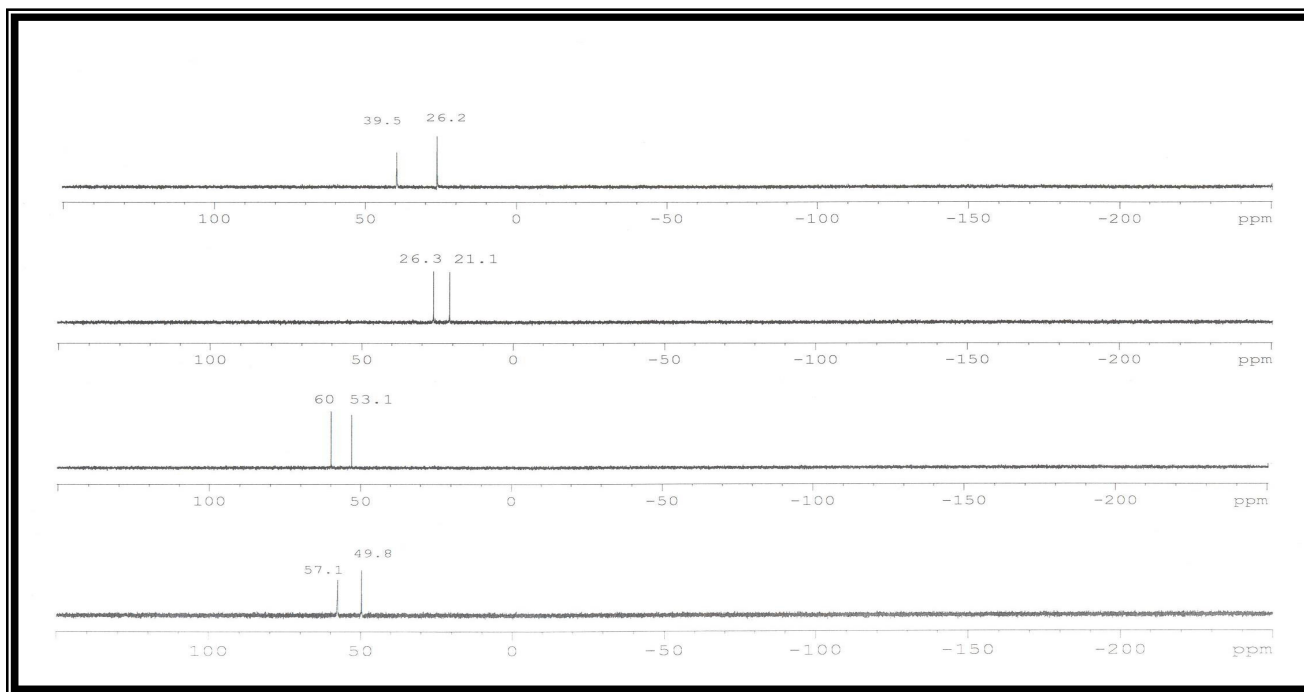
Şekil 6. 9e kompleksinin X-ışınları kristal yapısı

$^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR SPEKTRUMLARI

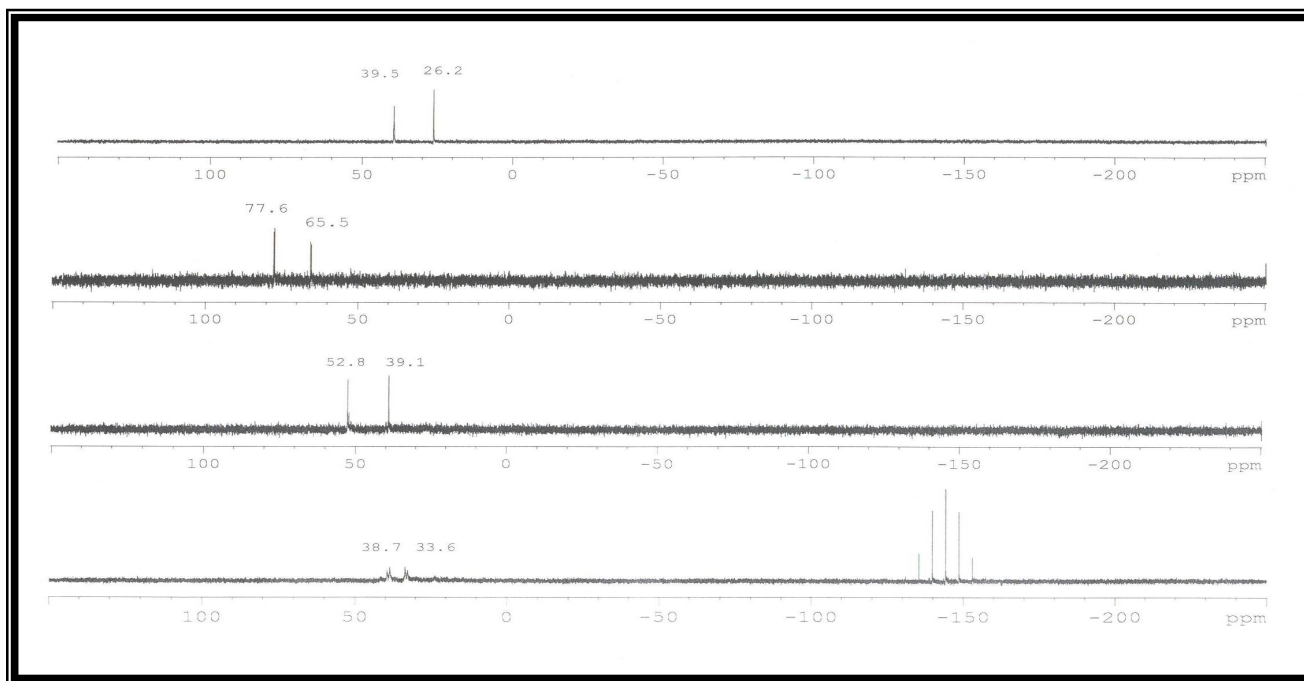
Spektrum 1. 3,3'-Bis(difenilfosfinoamin)-2,2'-bipiridin (4) ve Kalkojenlerinin (4-a,b,c) $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumları



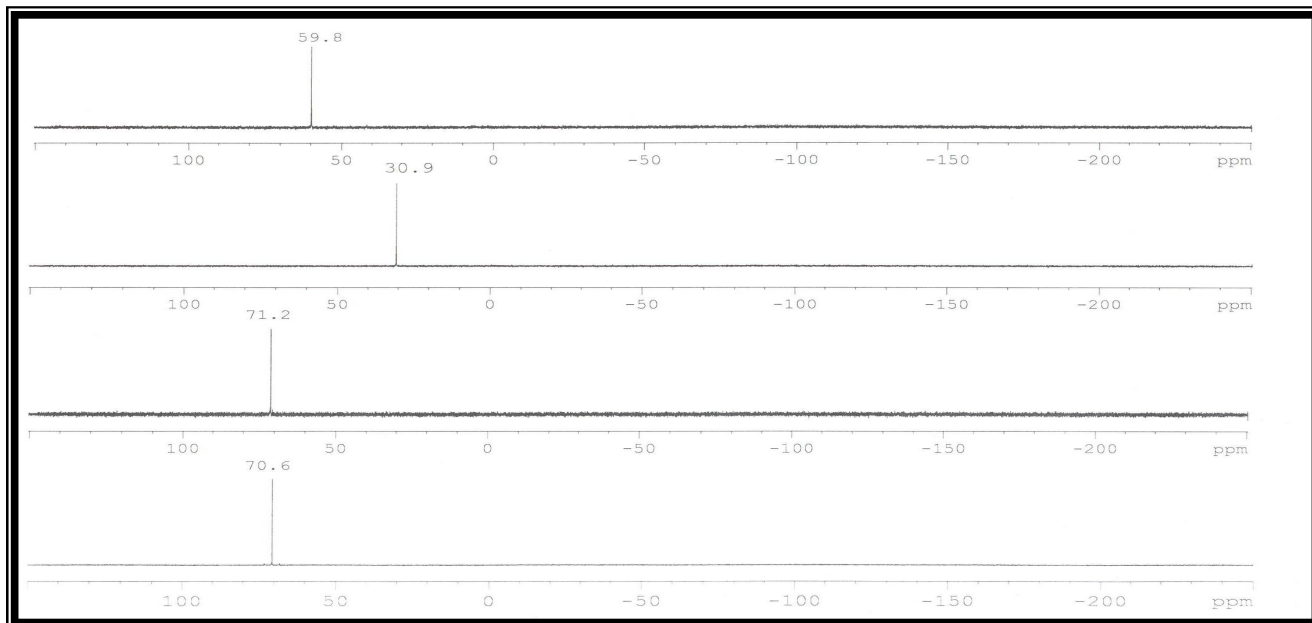
Spektrum 2. 3,3'-Bis(difenilfosfinit)-2,2'-bipiridin (5) ve Kalkojenlerinin (5-a,b,c) $^{31}\text{P}\{-\text{H}\}$ -NMR spektrumları



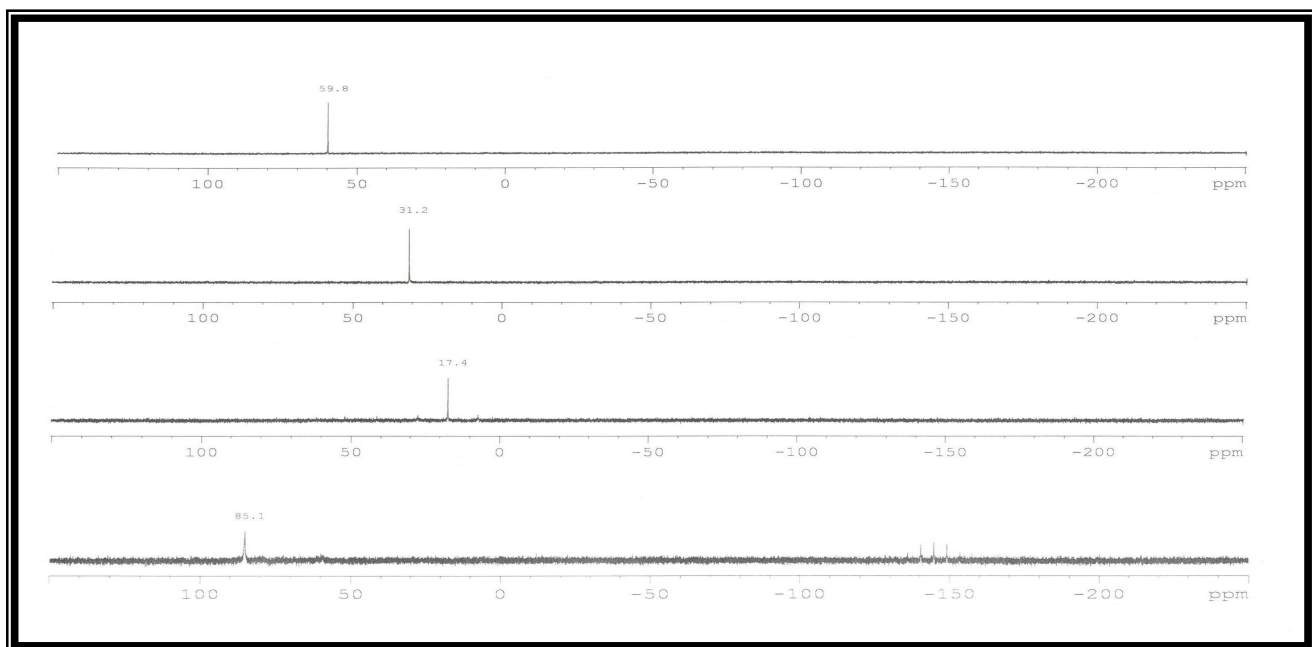
Spektrum 3. 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin (6) ve Kalkojenlerinin (6-a,b,c) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları



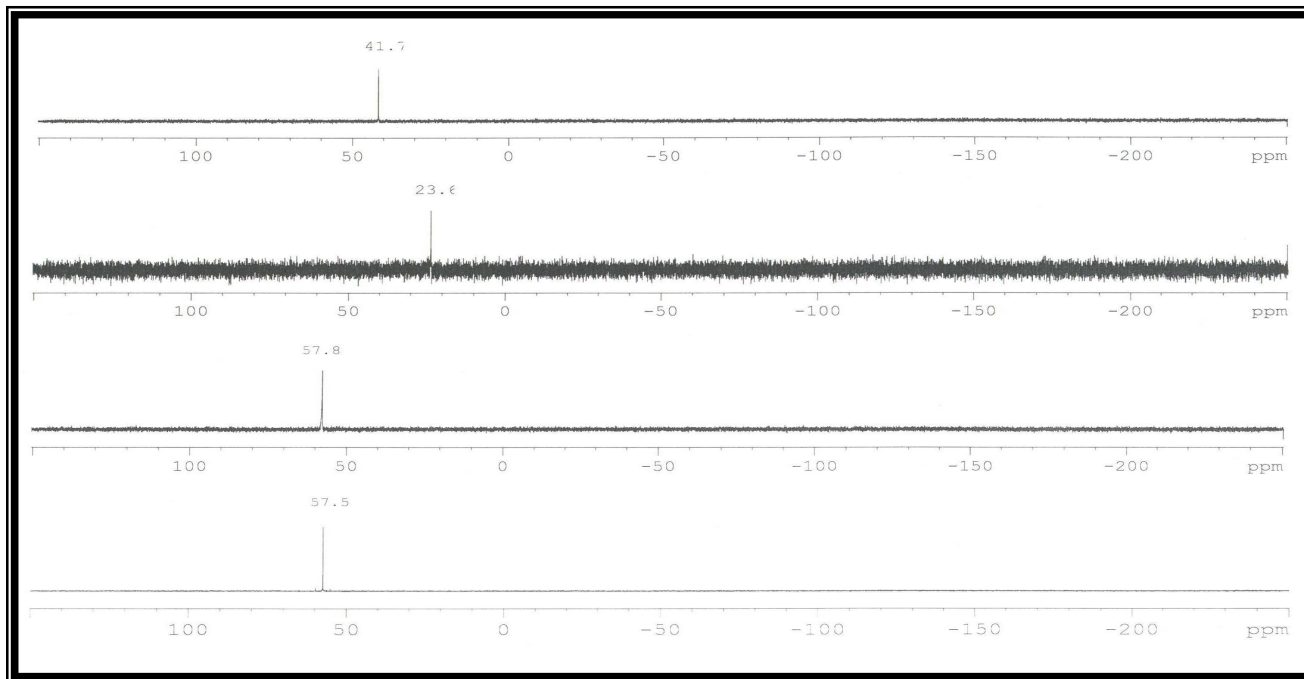
Spektrum 4. 2-(N-Difenilfosfino)amin-(N-difenilfosfino)benzilamin (6) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (6-d,e,f) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları



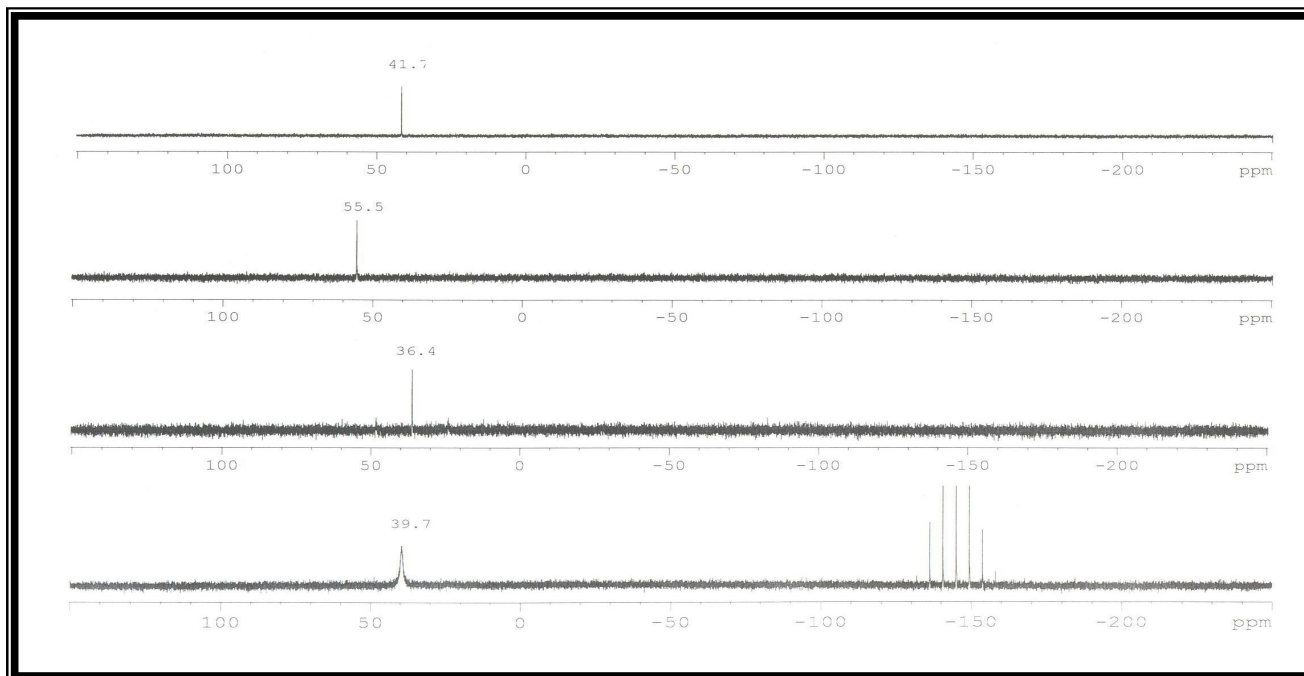
Spektrum 5. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (7) ve Kalkojenlerinin (7-a,b,c) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



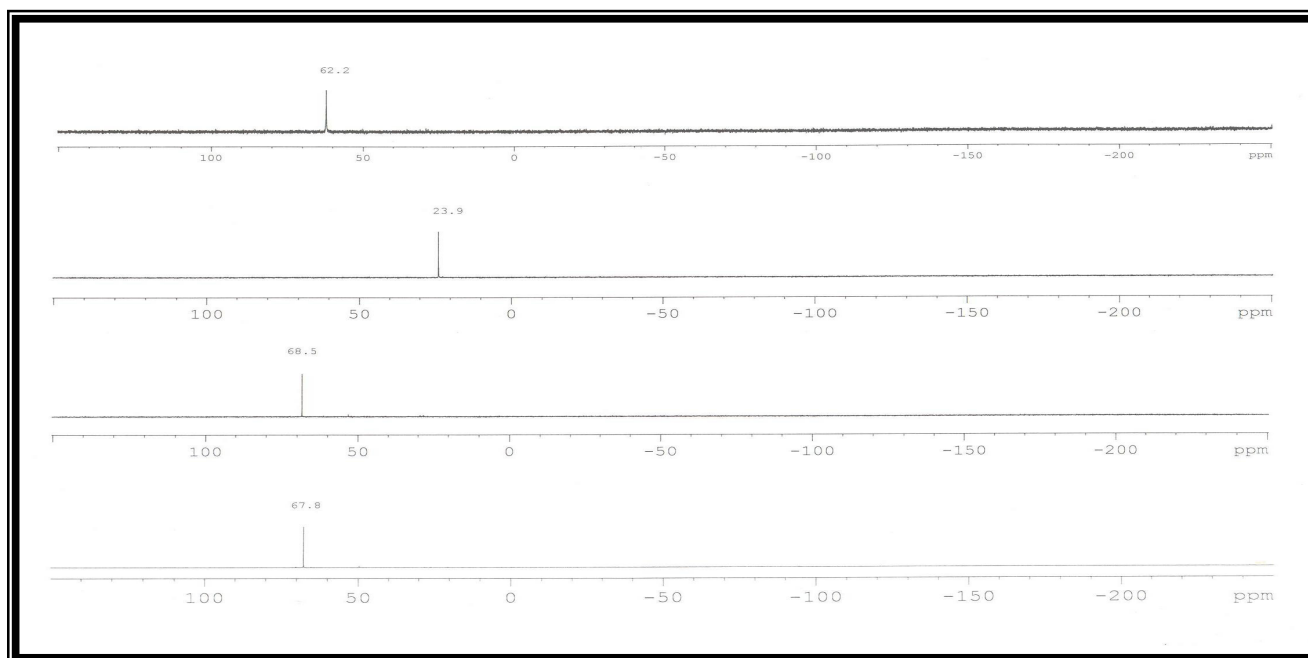
Spektrum 6. N,N-bis(difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (7) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (7-d,e,f) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



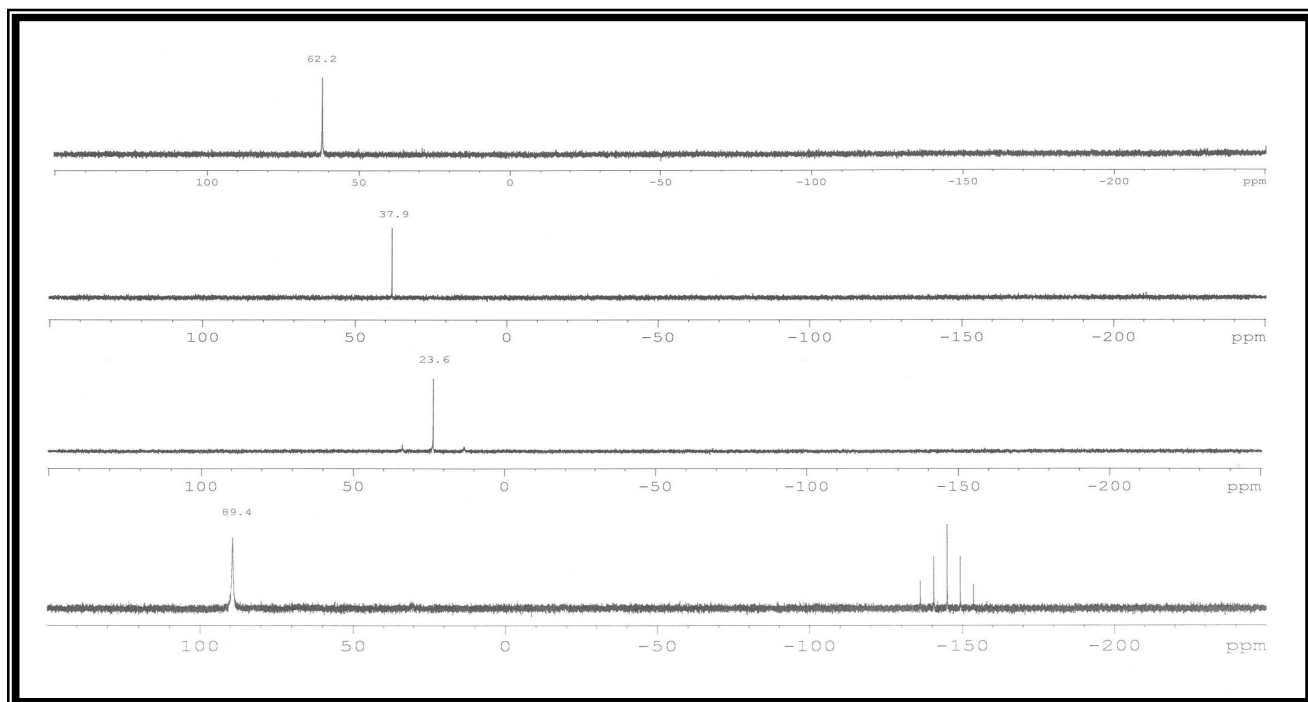
Spektrum 7. (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (8) ve Kalkojenlerinin (8-a,b,c), ^{31}P -{H}-NMR spektrumları



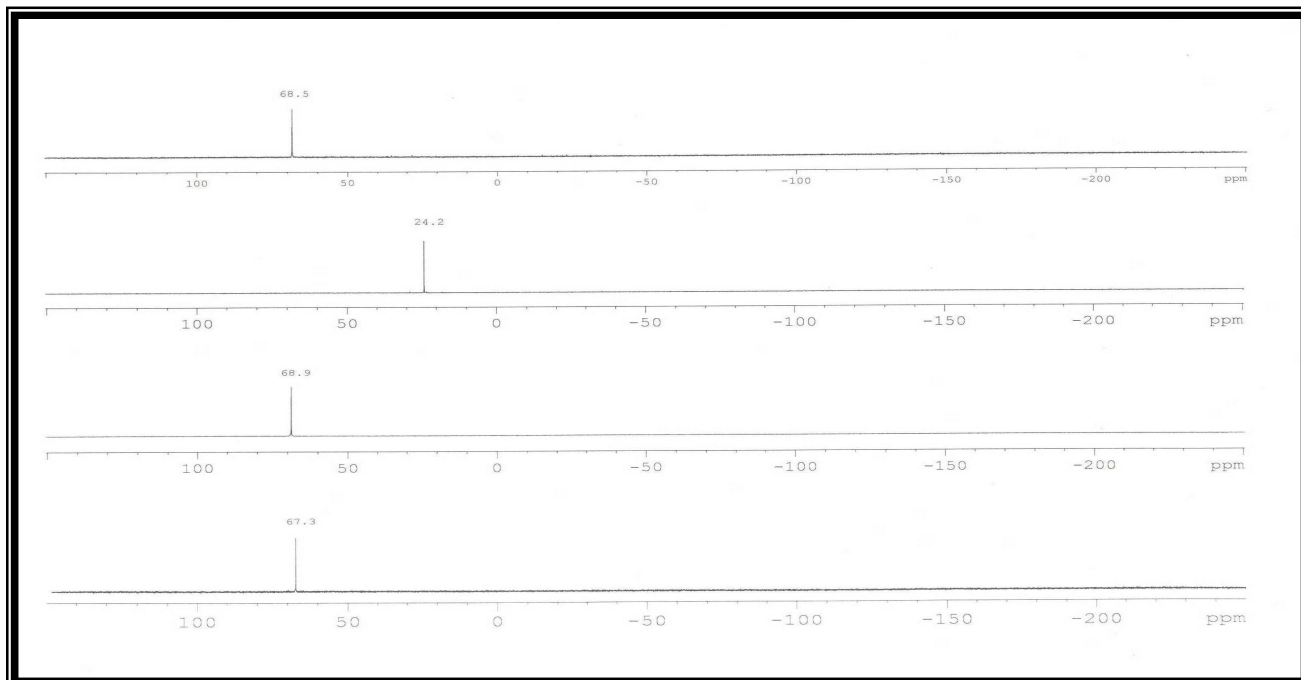
Spektrum 8. (N-difenilfosfino)-2-tiyofenmetilamin (8) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (8-d,e,f) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



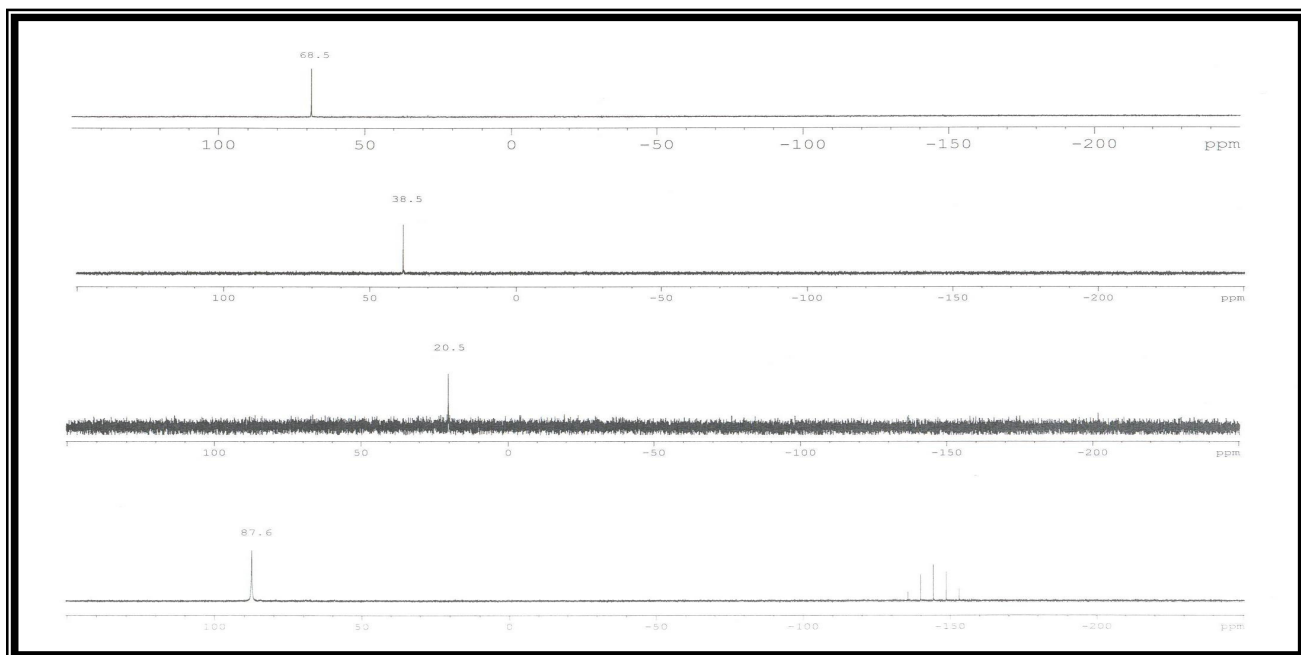
Spektrum 9. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (9) ve Kalkojenlerinin (9-a,b,c) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



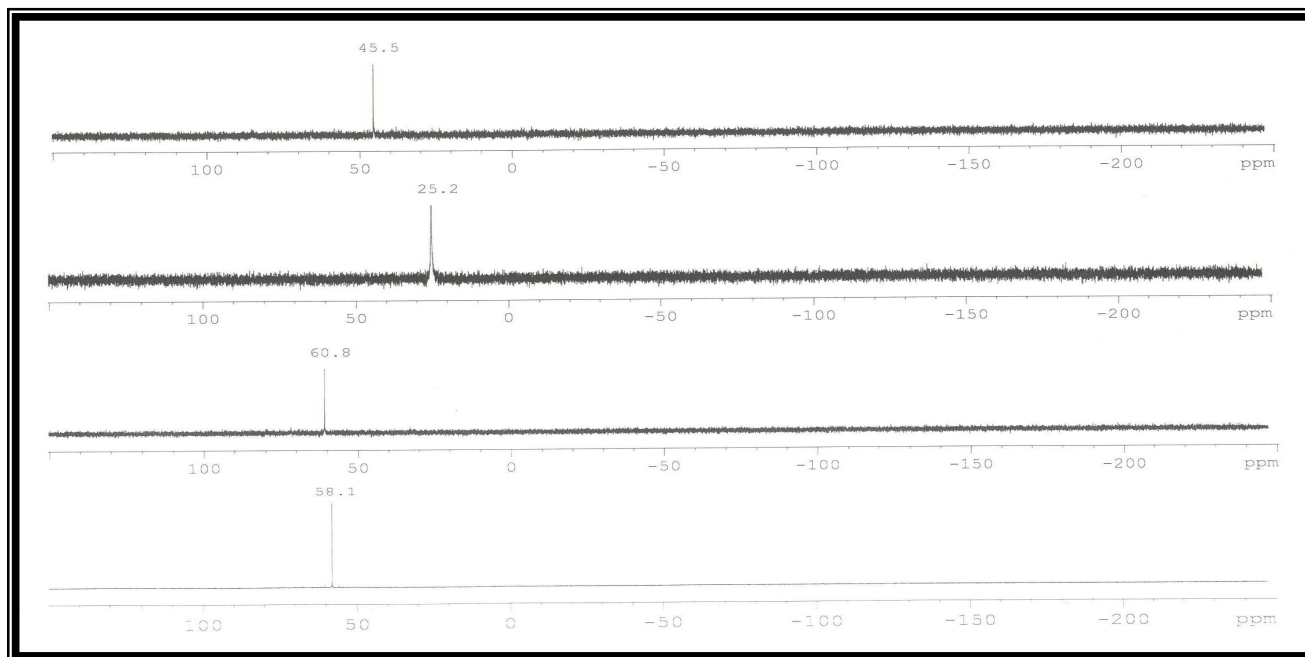
Spektrum 10. N,N-bis(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (9) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (9-d,e,f) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları



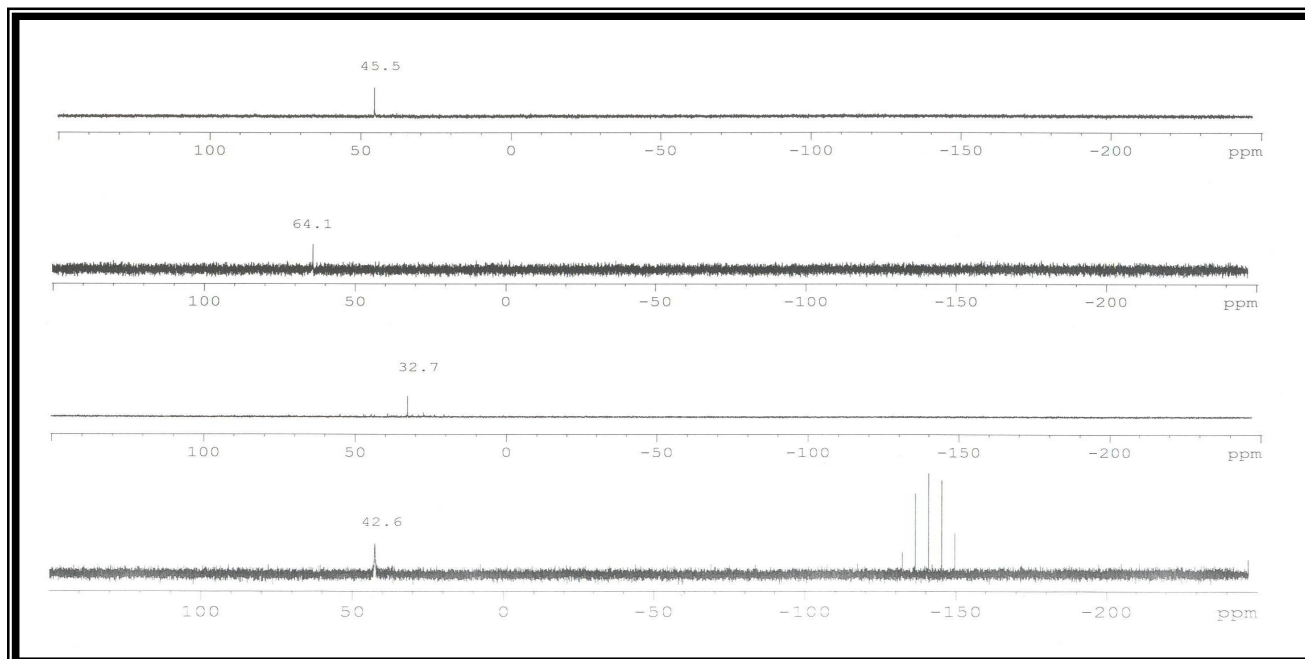
Spektrum 11. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (10) ve Kalkojenlerinin (10-a,b,c), ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları



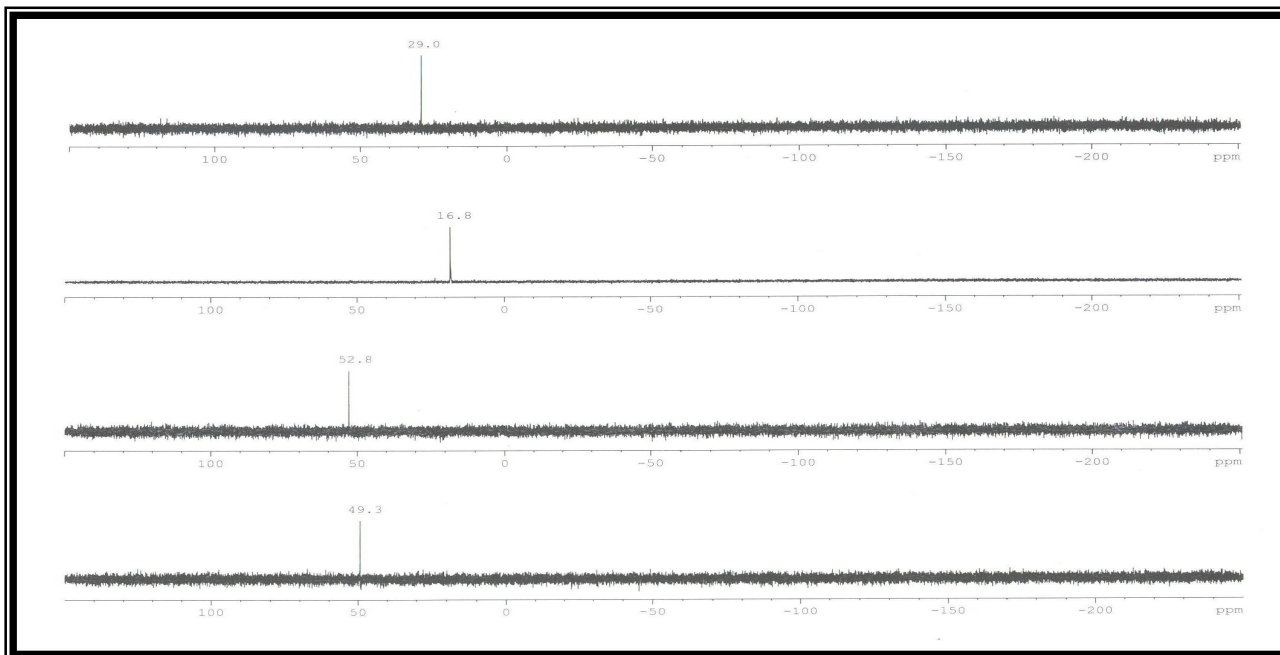
Spektrum 12. N,N-bis(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (10) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (10-d,e,f) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları.



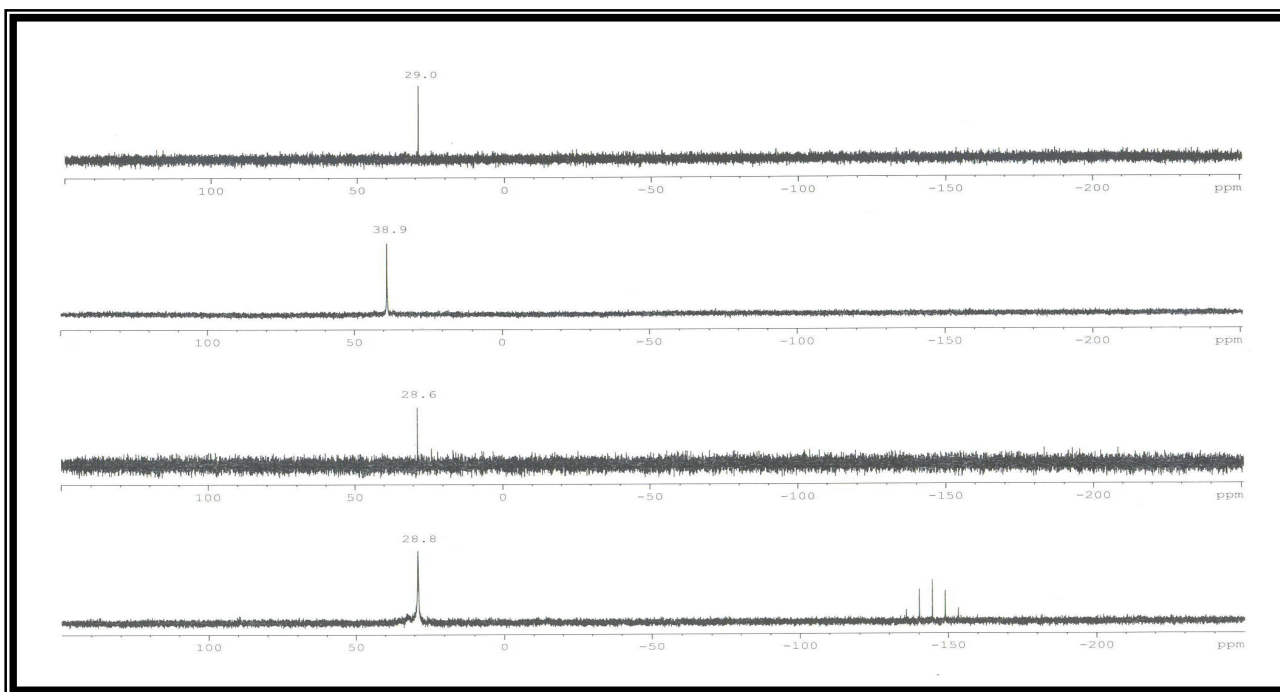
Spektrum 13. N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin (11) ve Kalkojenlerinin (11-a,b,c) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları.



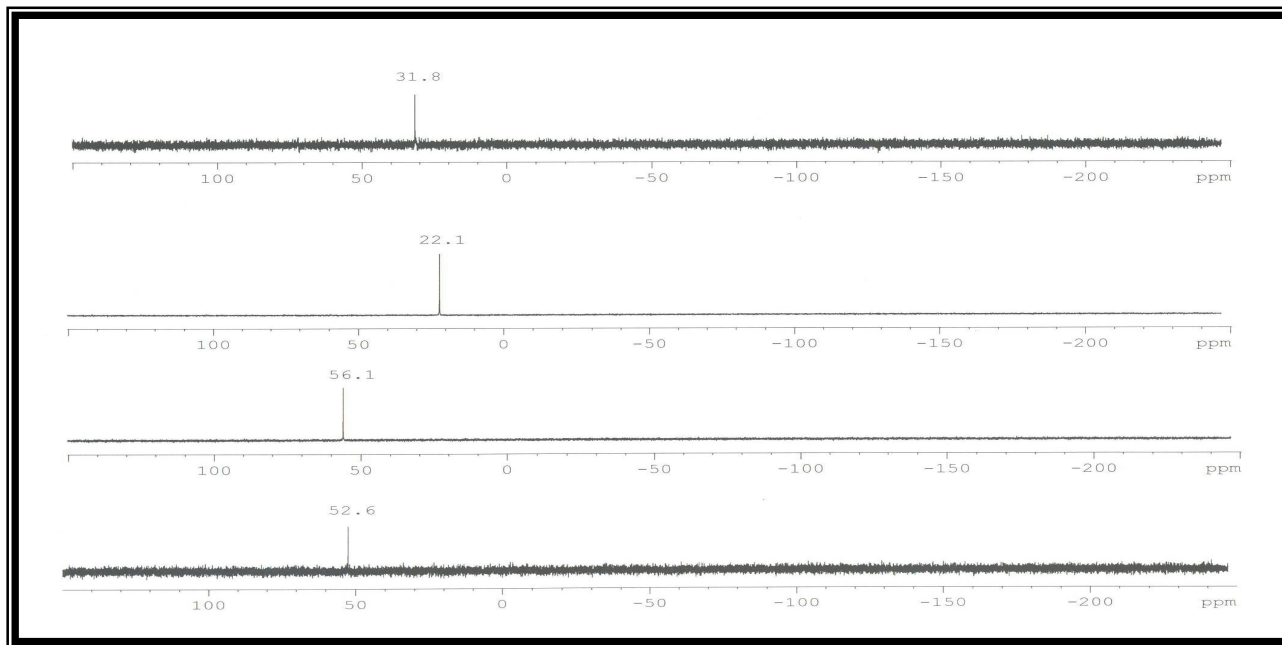
Spektrum 14. N-(difenilfosfino)-2,6-diizopropilanilin (11) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (11-d,e,f) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları.



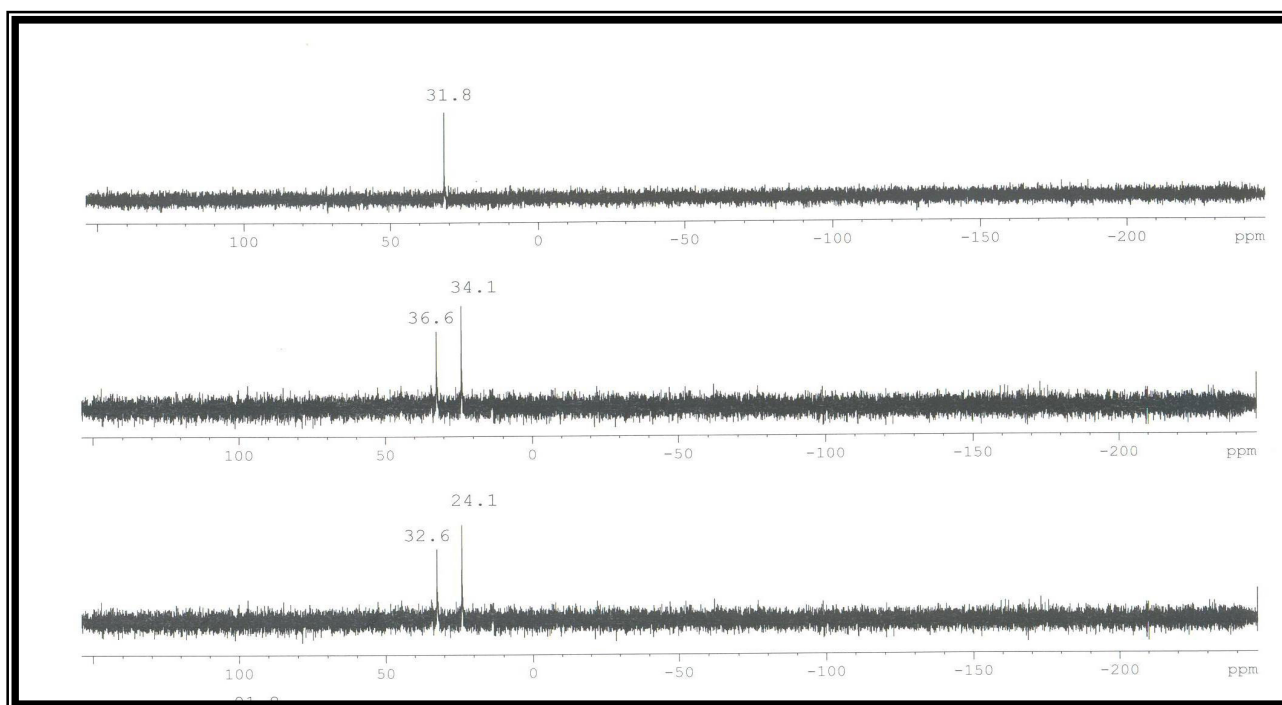
Spektrum 15. N-(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (12) ve Kalkojenlerinin (12-a,b,c) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



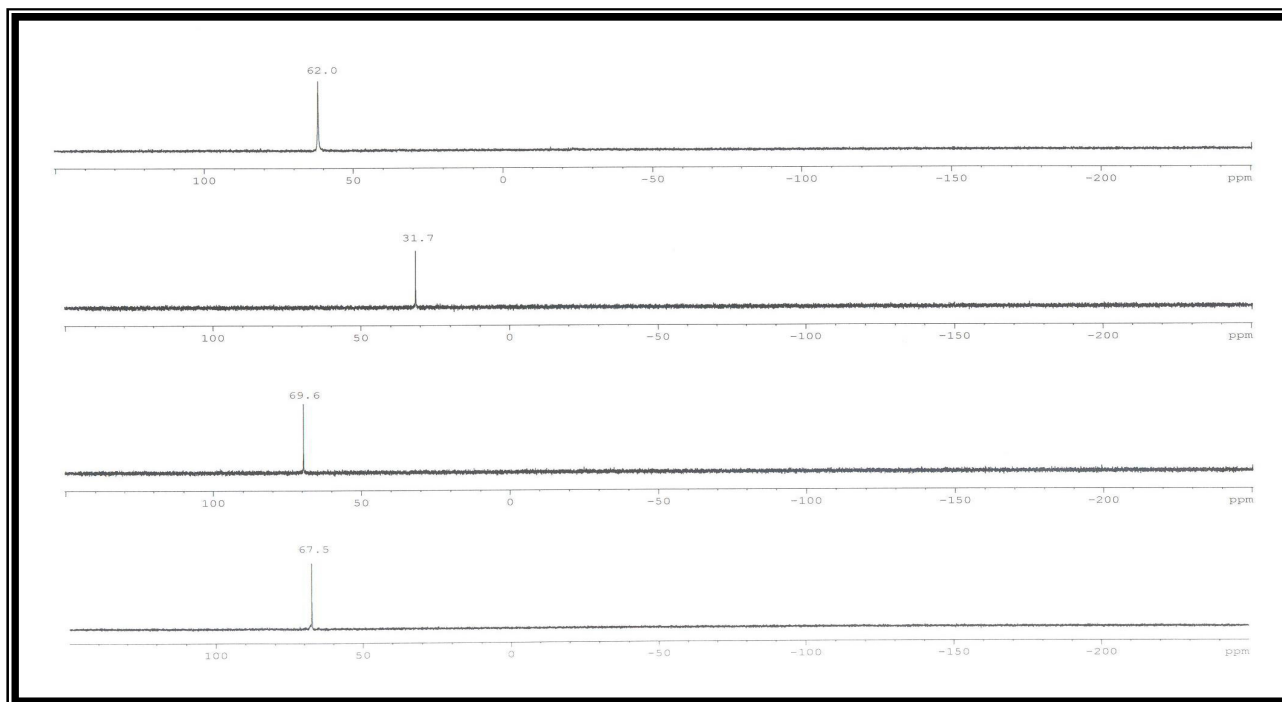
Spektrum 16. N-(difenilfosfino)-2-izopropilanilin (12) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (12-d,e,f) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları.



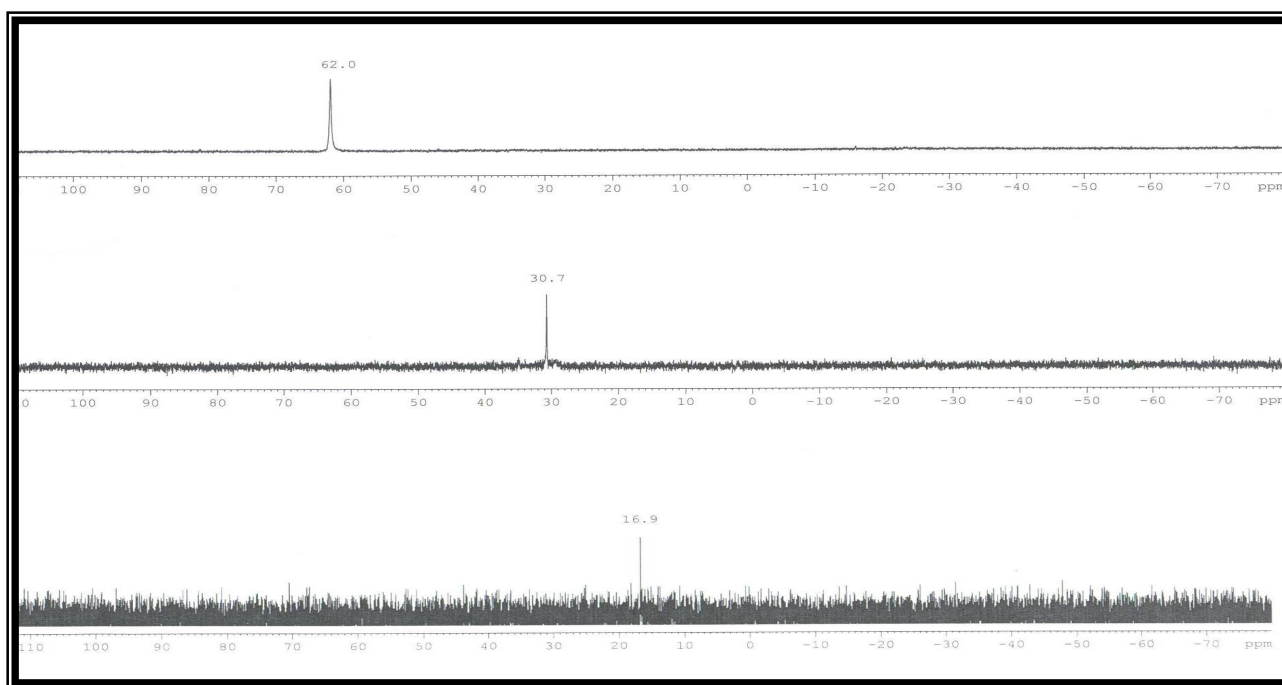
Spektrum 17. N-(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (13) ve Kalkojenlerinin (13-a,b,c) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları



Spektrum 18. N-(difenilfosfino)-4-izopropilanilin (13) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt, Cu), (13-d,e) ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları.



Spektrum 19. Tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin (14) ve Kalkojenlerinin (14-a,b,c) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları



Spektrum 20. Tris(2-(N,N-bis(difenilfosfino)aminoetil)amin (14) ve Metal Komplekslerinin (Pd, Pt), (14-d,e) ^{31}P -{H}-NMR spektrumları

KAYNAKLAR.

1. M. R. I. ZUBIRI, J. D. WOOLLNS; **2003**; *Comments on Inorganik Chemistr.*, 24; 189-252 .
2. LOUIS D. QUIN, GYONGYI SZAKAL QUIN; **2000** "A Guide to Organophosphorous Chemistry" WILEY-INTERSCIENCE
3. TH. C. KLEBACH, R. LAURENS, F. BICKELHAUPT; **1978**; *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886.
4. R. APPEL and A. WASTERHOUS; **1981**; *Tetrahedron Letters.*, 2159.
5. G. P. A. YAP, L. M. LIABLE-SANDS and A. L. RHEINGOLD; **1996**; *Inorganic Chem.*, 35,6708-6716.
6. R. S. DRAGO, **1995** ; *Organometallics.*, 14, 3408-3417.
7. H. A. BENT, 1960 ; *J. Chem. Edu.*, 37, 619-624.
8. D. E. C. CORBRIDGE; **1990**; "An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Techonology" 4th edn..
9. L. MAIER, G. M. KOSOLAPOFF, J. WILEY and HIS SONS; **1972**, "In Organic Phosphorus Compounds"; chap. 1, vol 1, pp, 1-288.
10. B. A. ARBUZOV, **1964**; *Pure App. Chem.*, 9, 307.
11. V. GEE, A. G. ORPEN, H. PHETMUNG, P. G. PRINGLE and R. PUGH, **1999**; *J. Chem. Commun.*, 901-902.
12. K. A. PETROV and V. A. PARSHINA, **1968**; *Russian Chem. Rev.*,37, 532-543.
13. K. V. KATTI, H. GALI, D. E. BERNING and C. J. SMITH, **1999**; *Acc. Chem. Res.*, 32, 9-17.
14. G. BOOTH, L. MAIER, G. M. KOSOLAPOFF, J. WILEY and HIS SONS; **1972**, "In Organic Phosphorus Compounds"; chap. 3A, vol 1, pp, 433-545.
15. D. J. DAIGLE, A. B. Jr. PERPPERMAN, G. L. Jr. DRAKE and W. A. REEVES, **1972**; *Textile Res.*, 42, 347.
16. D. J. DAIGLE, A. W. FRANK, **1982**; *Textile Res.*, 52, 751.
17. K. R. PRABHU, P. N. KISHORE, H. GALI ve K. V. KATTI, **2000**; *Current Science Volume.*, 78,4.
18. D. LAURENTI and M. SANTELLI, **1999**; " Synthesis of Polypodal Diphenylphophine Ligands" .,31(3), 245-294.
19. J. F. YOUNG, J. A. OSBORN, F. A. JARDINA, G. WILKINSON, **1965**; *J. Chem. Soc.*,131-132.
20. P. C. J. KAMER, P. W. N. M. VAN LEEUWEN and J. N. H. REEK, **2001**; *Acc. Chem. Res.*, 34, 895-904.

21. a) G. ZASSINOVICH, G MESTRONI, S GLADIALI, **1992**; *S. Chem. Rev.*, 92, 1051-1069;
b) S GLADIALI, G MESTRONI, **1998**; *In Transtion Metals For Organic Synthesis.*, Vol 2, pp 97-119.
22. M. QUIRMBACH, J. HOLZ, V. I. TARAROV and A. BÖRNER, **2000**; *Tetrahedron Letters.*,56, 775-780.
23. a) A. BÖRNER, A. KLESS, R. KEMPE, D. HELLER, J. HOLZ, W. BAUMANN, **1995**; *Chem. Ber.*,128, 767-773; b) S. BORNS, R. KADYROV, D. HELLER, W. BAUMANN, A. SPANNENBERG, R. KEMPE, J. HOLZ,) A. BÖRNER, **1998**; *Eur. J. Inorg. Chem.*,1291-1295.
24. G. ZASSINOVICH, G. MECTRONI, S. GLADIALI, **1992**; *Chem Rev.*,92,1051.
25. A. TOGNI, L. VENANZI, **1994**; *Angel Chem. Int. Ed. Engl.*,33 ,497.
26. D. MÜLLER, G. UMBRICT, B. WEBER, A. PFALTZ, **1991**; *Chem. Acta.*, 74,232.
27. G. ZASSINOVICH, R. BETTELLA, G. MESTRONI, N. BRESCIANI-PAHOR, S. GEREMIA, L. RANDOCCIO, **1989**; *J. Organomet. Chem.*, 370, 187.
28. G. R. NEWKOME, **1993**; *Chem. Rev.*,93,2067.
29. Q. JIANG, D. V. PLEW, S. MURTUZA, X. ZHANG, **1996**; *Tetrahedron Lett.*, 17, 797.
30. A. KLESS, R. KADYROV, A. BÖRNER, J. HOLZ, H. B. KAGAN, **1995**; *Tetrahedron Lett.*, 36, 4061.
31. W. K. WONG, J. X. GAO, Z. Y. ZHOU, T. C. W. MARK, **1992**; *Polyhedron.*, 11, 2965.
32. J. X. GAO, H. L. WAN, W. K. WONG, M. C. TSE, W. T. WONG, **1996**; *Polyhedron.*, 15, 1241.
33. J. X. GAO, X. D. YI, P. P. XU, C. L. TANG, H. L. WAN, T. IKARIYA, **1999**; *Journal of Organometallic Chemistry.*, 592, 290-295.
34. M. ALVAREZ, N. LUGAN and R. MATHIEU, **1994**; *Dalton Trans.*, 2755.
35. M. ALVAREZ, H. YANG, N. LUGAN and R. MATHIEU (*paper in preparation*).
36. A. BADER, E. LINDNER, **1991**; *Coord. Chem. Rev.*,108,27.
37. H. YANG, M. ALVAREZ, , N. LUGAN and R. MATHIEU, **1995**; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,5/03275J.
38. C. KROCKER, R.J.ERRINGTON. W. S. MCDONALD, K.J. ODELL, B.L. SHAW, R. J. GOODFELLOW, **1979**; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,498.
39. N. A. AL-SALEM, H. D. EMPSALL, R. MARKHAM, B. L. SHAW, **1979**; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*
40. S. LI, M. B. HALL, **1999**; *Organometallics.*,18,5682.
41. D. R. EVANS, M. HUANG, W. M. SEGANISH, E. W. CHEGE, Y. T. LAM, J. C. FETTINGER, T. L. WILLIAMS, **2002**; *Inorganik Chem.*.41,2633.

42. M. E. VAN DER BOOM, D. MİLSTEĪN, **2003**; *Chem. Rev.*, 103, 1759-1792.
43. F. GORLA, A. TOGNI, L. M. VENANZI, A. ALBINATI, F. LIANZA, **1994**; *Organometallics.*, 13, 1607.
44. P. DANI, T. KARLEN, R. A. GOSSAGE, S. GLADIALI, G. VAN KOTEN, **2000**; *Angew. Chem.*, 39,743.
45. D. T. THAMPSON, **1998**; *Plat. Met. Rev.*,42,71.
46. R. B. BEDFORD, S. M. DRAPER, P. N. SCULLY, S. L. WELCH, **2000**; *New J. Chem.*, 24,745.
47. J. YAO, W. T. WONG, G. JIA, **2000**; *J. Organometallic Chem.*., 598,228.
48. G. T. GRĪSP, **1998**; *Chem. Soc. Rev.*, 27,427.
49. I. B. BELETSKAYA, A. V. CHUCHUTJUKĪN, H. P. DĪJKSTRA, G. P..M. VAN KLINK, **2000**; *Tetrahedron Lett.* 41,1073.
50. F. MIYAZAKĪ, K. YAMAGUCHI, M. SHIBASAKI, **1999**; *Tetrahedron Lett.*,40, 7379.
51. H. WEĪSSMANN, D. MİLSTEĪN, **1999**; *Chem. Commun.*,1901.
52. M. BELLER, H. FĪSHER, W. A. HERMANN, K. OFELE, C. BROMSMER,**1995**; *Angew. Chem.*,34,1847.
53. J. P. COLLMAN, L. S. HEGEDUS, J. R. NORTON, R.G. FĪNKE, **1987**; "*Principles and Applications of Organometallic Chemistry University Science of Books*"., 2nd Ed.
54. T. NAOTA, H. TAKAYA, S. MURAHASHI, **1998**; *Chem. Rev.*, 98,2559.
55. P. DANI, M. ALBRECT, G. P. M. VAN KLĪNK, **2000**; *Organometallics.*,19,4468.
56. S. GLADIALI, J. C. BAYON, C. CLAVER, **1995**; *Tetrahedron asymmetry.*,6, 1453.
57. F. AGBOSSOU, J. F. CARPENTĪER, A. MORTREUX, **1995**; *Chem. Rev.*, 95,2485.
58. M. DĪEGUEZ, O. PAMIĪES, A. RUĪZ, S. CASTĪLLON. C. CLAVER, **2000**; *Chem. Commun.*, 1607.
59. N. SAKAI, S. MANO, K. NOZAKĪ, H. TAKAYA, **1993**; *J. Am. Chem. Soc.*,115, 7033.
60. E. R. HARTLEY, **1990**; "*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*"., 1.
61. N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, **1984**; *Pergomon Press.*, 619.
62. G. EWART, A. P. LANE, J. MCKECHNĪE, D. S. PAYNE,**1964**; *J. Chem. Soc.*, 1543.
63. a) Z. FEI, Y. LU, M. FREYTAG, P. G. JONES, R. SCHMUTZLER, **2000**; *Anorganik Allg. Chem.*, 626, 969; b) Z. FEI, H. THONNENSEN, P. G. JONES, L. CROWE, R. K. HARRIS, R. SCHMUTZLER, **2000**; *Anorganik Allg. Chem.*, 626, 1763; c) Z. FEI, A. M. Z. SLAWĪN, J. D. WOOLLĪNS, **2001**; *Polyhedron.*, 20, 3355.
64. a) P. P. POWER, **1988**; *Acc. Chem. Res.*,21, 147; b) F. T. EDELMAN, F. PAUER, M. WEDLER, D. STALKE, **1992** ; *Inorg. Chem.*,31, 4143.

65. L. STAHL, **2000**; *Coor. Chem. Rev.*, 210,203.
66. Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *Dalton Trans.*, 13, 2772-2779.
67. M. G. BARLOW, R. N HASZELDINE, H. G. HIGSON, **1966**; *J. Chem. Soc.*, 1592.
68. Y. G. TRISHIN, V. N. CHISTOKLETOV, **1979**; *Zh. Obsh. Khim.*, 49, 39-44.
69. G. MICHAELIS, L. ANN, **1903**; *Chem.*, 26, 129.
70. H. BINDER, R. FSCHER, **1974**; *Chem. Ber.*, 07, 205.
71. O. I. KOLODYAZHNYI, N. PRINADA, **2001**; *J. General Chem.*, 71, 646.
72. A. TRASOLI, R. C. HALTIWANGER, A. SD. NORMAN, **1980**; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*,26, 684.
73. M. L. THOMPSON, A. TARASSOLI, R. C. HALTIWANGER, A. D. NORMAN, **1987**; *Inorg. Chem.*, 26, 684.
74. N. BURFORD, J. A. C. CLYBURNE, S. MASON, J. F. RICHARDSON, **1993**; *Inorg. Chem.*, 32, 4988.
75. R. F. HUDSON, R. J. G. SEARLE, F. H. DEWITT, **1966**; *J.Chem. Soc.*,1001.
76. W. SEIDEL, M. ALEXIEV, **1978**; *Z. Anorg. Allg. Chem.*,438, 68.
77. Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *Inorg. Chem.*, 438,68.
78. a) O. SCHERER, J. M. JANSSEN, **1969**; *J. Organomet. Chem.*,20,111; b)A. SCHMIDTPETER, G. BURGET, **1985**; *Angew. Chem. Ont. Ed. Engl.*, 24,580.
79. M. T. ASHBY, Z. LI, **1992**; *Inorg. Chem.*, 31,1321.
80. N. POETSCHKE, M. NIEGER, M. A. KHAN, E. NIECKE. M. T. ASHBY, **1997**; *Inorg. Chem.*, 36, 4087.
81. L. SCHRANZ, L. STAHL, R. STAPLES, **1998**; *J. Inorg. Chem.*,37, 1493.
82. D. FENZKE, B. MACZEK, K. MACZK, **1997**; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623,113.
83. T. G. WETZEL, S. DEHNEN, W. P. ROESKY, **1999**; *Angew. Chem. Int. Ed.*,38,1086.
84. G.TRINGUIER, M. T. ASHBY, **1994**; *Inorg. Chem.*,33, 1306.
85. A. D. BURROWS. M. F. MAHON, M. T. PALMER, **2000**; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1669.
86. Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *Inorganic Chemistry.*, 42, 2215-2130.
87. T. Q. LY, A. M. SALAWIN, J. D. WOOLLINS, **1997**; *J. Chem. Soc.*,1611-1616.
88. TEXSAN, **1985-1992**;" *Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation*".
89. S. M. AUCOTT, **1999**; " *Coordination Chemistry of Aminofosfin Ligands, PhD. Thesis*".
90. M. K. COPPER, J. M. DOWNES, P. A. DUCKWORTH, **1992**; *Aust. J. Chem.*, 45, 595.
91. J. HEINCKE, A. TZSCHACH, 1983; *J. Prac. Chem.*, 325, 232.

92. J. HEINCKE, R. KADRYOV, M. K. KINDERMAN, M. KLOSS, P. G. FISCHER, **1996**; *Jones. Chem. Ber.*, 129, 1061.
93. A. M. Z. SLAWIN, J. WHEATLEY, J. DEREK. WOOLLINS, **2004**; *Polyhedron.*,23, 2569-2574.
94. a) N. L. CROMHOUT, J. F. GALLAGHER, A. R. MANNING, A. PAUL, **1999**; *Organometallics.*,18, 1119-1121; b) N. GÜL, J. H. NELSON, **1999**; *Organometallics.*,18, 709-725.
95. R. BASQUE, C. LOPEZ, X. SOLANS, M. FRONT-BARDIA, **1999**; *Organometallics.*,18, 1267-1274.
96. a) D. A. ALBISSON, R. B. BEDFORD, S. E. LAWRENCE, P. N. SCULLY. **1998**; *Chem. Commun.*,2095-2096; b) B. L. SHAW, S. D. PERERA, E. A. STALEY, **1998**; *Chem. Commun.*, 1361-1362.
97. A. D. RYABOV, **1985**; *Synthesis.*, 233-252.
98. D. W. BRUCE, **1993**; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2983-2989.
99. A. L. ALREY, G. F. SWIEGERS, A. C. WILLIS, S. B. WILD, **1995**; *J. Chem. Soc. Commun.*, 693-694.
100. C. NAVARRO-RANNINGER, I. LOPEZ-SOLERA, V. M. GONZALEZ, J. M. PEREZ, A. ALVAREZ-VALÍDEZ, A. MARTÍN, P. R. RAÍTHBY, J. R. MASAGUER, J. R. ALONSO, **1996**; *Inorg. Chem.*,35, 5181-5187.
101. K. G. KRISTY, A. M. Z. SLAWIN, M. B. SMITH, 1999; *Organometallics.*, 18, 3255-3257.
102. S. MIYANO, M. NAWA, A. MORI, H. HASHIMOTO, **1984**; *Bull. Chem. Soc.*, 57, 2171.
103. C. P. CASEY, E. L. PAULSEN, E. W. BEUTTENMUELLER, B. R. PROFT, B. A. MATTER, D. R. POWELL, **1999**; *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 63.
104. C. P. CASEY, G. T. WHITEKER, M. G. MELWILLE, L. M. PETROVICH, J. A. GAYNEY, , D. R. POWEL, **1992**; ; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 5535.
105. J. D. UNRUH, J. R. CHRISTENSON, **1982**; *J. Mol. Chem.*, 14, 19.
106. D. J. WINK, T. J. KWOK, A. YEE, 1990; *Inorg. Chem.*, 29, 5006.
107. E. BILLING, A. G. ABATHJOGLOU, D. R. BRYANT, R. E. MURRAY, J. M. MAHER, U. S. Patent 4.599,206, **1986**; *Chem. Abstrct.*, 109, 233177.
108. M.R. I. ZUBURI, M. L. CLARKE, D. F. FOSTER, D. J. COLEOHAMILTON, A. M. Z. SLAWIN, , J. D. WOOLLINS ,**2001**; *J. Chem. Soc.*, 969.
109. S. M. AUCOTT, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2001**; *JCS Dalton.*, 2279.

110. M. L. CLARKE, D. J. COLE-HOMILTON, J. D. WOLLINS, **2001**; *JCS Dalton.*, 2721.
111. Q. ZHANG, G. HUA, P. BHATTACHHARRYA, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOLLINS, **2003**; *j. Inorg. Chem.*, 2426.
112. M.R. İ. ZUBURİ, H. L. MİLTON, D. J. COLE-HOMİLTON, A. M. Z. SLAWİN, J. D. WOOLLİNS, **2001**; *Polyhedron.*, 23, 693-699.
113. M. L. CLARKE, D. J. COLE-HAMILTON, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOLLINS, **2000**; *J. Chem. Soc.*, 2065.
114. S. M. AUCOTT, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, 1999; *J. Orgnomet, Chemistry.*, 582, 83.
115. Q. ZHANG, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2001**; *J. Chem. Soc.*, 3598.
116. M. R. İ. ZUBURİ, A. M. Z. SLAWİN, M. WAINRİĞHT, J. D. WOOLLİNS, **2002**; *Polyhedron.*, 21, 1729-1736.
117. T. Q. LY, J. D. WOOLLINS, 1993; *Corrdination Chemistry Reviews.*, 176, 451-481.
118. M. WİTT, H. W. ROESKY, 1994; *Chem. Rev.*, 94, 1163.
119. P. PHATTACHARYA, J. D. WOOLLİNS, 1995; *Polyhedron.*, 14,3367.
120. C. A. MCAULIFFE, **1987**; *In Comprhensive Coordination Chemistry, Pergamon Pres. Oxford.*, 2, 989.
121. A. PİDCKOCK, C. A. MCAULİFFLE, **1973**; *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, 3.
122. C. A. TOLMAN, **1973**; *Chem. Rev.*, 77, 313.
123. C. A. MCAULIFFE, W. A. LEVASON, **1979**; *Phosphine, Asrine and Stibine Complexes of The Transtions Elements.*
124. R. J. PUDDEPHATT, **1983**; *Chem. Soc. Rev.* 99.
125. I. HAİDUC, I. SİLAGHI-DİMİTRESCU, **1986**; *Coord. Soc. Rev.*,74, 127.
126. B. CHAUDRET, B. DELAVAUUX, R. POİLBLANE, **1988**; *Coord. Soc. Rev.*, 86, 191.
127. E. DERENT, J. A. M. VAN-BROCKHOVEN, M. J. DOYLE, **1991**; *J. Organomet. Chem.*, 417, 235.
128. Y. B. KANG, M. PABEL, D. D. PATHAK, A. C. WILLIS, S. B. WILD, **1985**; *Groups. Chem.*, 1, 89.
129. F. H. JARDİNA, J. A. OSBORN, J. F. YOUNG, G. WİLKİNSON, **1966**; *J. Chem. Soc. Sec.*, A, 1711.
130. M. M. T. KAHN, A. E. MARTELL, **1974**; "*Homojen Catalysis by Metal Complexes*".
131. C. MASTERS, **1981**; "*Homojen Catalyst: A Gentle Art, Chapman and Hall, Landon.*"

132. A. TOGNI, C. BREUTEL, A. SCHNYDER, F. SPINDLER, H. LANDERT, A. TIJANI, **1994**; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4062.
133. P. A. MACNEIL, N. R. ROBERTS, B. BOSNICH, **1981**; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2273.
134. G. EWART, A. P. LANE, J. MCKECHNIE, D. S. PAYNE, **1964**; *J. Chem. Soc. Sec. A.*, 1543.
135. J. F. NIXON, **1968**; *J. Chem. Soc. Sect. A.*, 2689.
136. T. B. RAUCHFUSS IN, L. N. PIGNOLET, **1983**; *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes.*, Chap 7.
137. W. KEIM, **1990**; *Angew Chem.*, 102, 251.
138. J. A. CASAS, A. CASTINERIAS, I. HAIDUC, A. SANCHEZ, J. SORDO, E. M. VAZQUEZ-LOPEZ, **1994**; *Polyhedron.*, 13, 2873.
139. T. Q. LY, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **1997**; *J. Chem. Soc.*, 1611.
140. F. MAJOUMO, F. MAJOUMO, O. KÜHL, E. HEY-HAWKINS, **2004**; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 305-308.
141. F. MAJOUMO-MBE, P. LÖNNECKE, E. N. NOVÍKOVA, G. P. BELOW, E. HEY-HAWKINS, **2005**; *The Royal Society of Chemistry.*, 3326-3330.
142. a) E. J. SEKABUNGA, M. L. SMITH, T. R. WEBB, W. H. HILL, **2002**; *Inorg. Chem.*, 41, 1205; b) S. J. DOSSETT, A. GILLON, A. G. ORPEN, J. S. FLEMING, P. G. PRINGLE, D. F. WASS, M. D. JONES, **2001**; *Chem. Commun.*, 699.
143. K. G. GAW, M. B. SMITH, J. W. STEED, **2002**; *Journal of Organometallic Chemistry.*, 664, 294-297.
144. J. T. MAGUE, **1995**; *J. Cluster Sci.*, 6, 217.
145. M. S. BALAKRISHNA, R. KLEIN, S. UHLENBROCK, A. A. PINKERTON, R. G. CAVELL, **1993**; *Inorg. Chem.*, 32, 5676.
146. a) W. M. XUE, F. E. KÜHN, G. ZHANG, E. HERDTWECH, G. RAUDASCHLSIEBER, **1999**; *J. Chem. Soc.*, 4103; b) J. BLIN, P. BRAUNSTEIN, J. FISCHER, G. KICKELBICK, M. KNORR, X. MORISE, T. WIRTH, **1999**; *J. Chem. Soc.*, 2159.
147. E. VALLS, J. SUADES, R. MATHIEU, **1999**; *Organometallics.*, 18, 5475.
148. C. S. SLONE, D. A. WEINBERGER, C. A. MIRKIN, **1999**; *Prog. Inorg. Chem.*, 48, 223.
149. K. G. GAW, M. B. SMITH, A. M. Z. SLAWIN, **2000**; *New J. Chem.*, 24, 429-435.
150. E. FLUCK, H. RICHTER, W. SCHWARTZ, **1983**; *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, 498, 161.
151. D. C. CUPERTINO, R. W. KEYTE, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **1998**; *Polyhedron.*, 17, 4219.

152. M. NECAS, M. R. ST J. FOREMAN, J. MAREK, J. D. WOOLLINS, J. NOVOSAD, **2001**; *New. J. Chem.*, 25, 1256-1263.
153. D. C. CUPERTINO, R. W. KEYTE, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **1998**; *Polyhedron.*, 18, 311.
154. Z. ZAK, M. FOFANA, J. KAMENICEK, T. GLOWIAK, **1989**; *Acta Crystallogr. Sec. C.*, 45, 1686.
155. A. M. Z. SLAWIN, M. B. SMITH, J. D. WOOLLINS, **1998**, *Polyhedron.*, 17, 4465.
156. A. M. Z. SLAWIN, M. B. SMITH, J. D. WOOLLINS, **1996**, *J. Chem. Soc.*, 3659.
157. R. F. HUDSON, R. J. G. SEARLE, **1967**; *Chem. Commun.*, 1249.
158. I. P. BELETSKAYA, A. V. CHEPRAKOV, 2000; *Chem. Rev.*, 100, 3009.
159. M. SHIBASAKI, E. M. VOGL, T. OHSHIMA, **2004**; *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1533.
160. F. ALONSO, I. P. BELETSKAYA, M. YUS, **2005**; *Tetrahedron.*, 61, 11771.
161. V. FARINA, **2004**; *Adv. Synth. Catal.*, 346, 1553.
162. M. T. RETZ, G. LOHMER, R. SCHWICKARDI, **1997**; *R. Angew. Chem.*, 36, 1526.
163. B. GÜMGÜM, N. BİRİCİK, F. DURAP, İ. ÖZDEMİR, N. GÜRBÜZ, W. H. HANG, P. J. DYSON, **2007**; *Applied Organometallic Chemistry.*, 21, 711-715.
164. a) L. H. PIGNOLET, **1983**; "Homogeneous Catalysis with metal phosphine Complexes";
b) B. CORNİLS, E. G. KUNTZ, **1995**; *J. Organometallic Chem.*, 502, 177.
165. a) M. S. BALAKRISHNA, V. S. R. REDDY, S. S. KRISHNAMURTHY, J. C. T. R. BURUKETTE ST LAURENT, J. F. NIXON, **1994**; *Coor. Chem. Rev.*, 129, 1; b) K. V. KATTI, V. S. R. REDDY, P. R. SINGH, **1995**; *Chem. Soc. Rev.*, 97.
166. a) G. D. CUNY, S. L. BUCHWALD, **1993**; *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2066; b) O. HUTTENLOCH, J. SPIELER, H. WALDMAN, **2000**; *Chem. Eur. J.*, 6, 671.
167. M. S. BALAKRISHNA, P. P. GEORGE, S. M. MOBIN, **2005**; *Polyhedron*, 24, 475-480.
168. Z. FEI, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2001**; *Polyhedron*, 20, 3355-3360.
169. P. CHESHIRE, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2002**, *Inorganic Chemistry Communications.*, 5, 803-804.
170. a) A. M. Z. SLAWIN, M. WAINWRIGHT, J. D. WOOLLINS, **2000**; *New. J. Chem.*, 24, 69; b) A. M. Z. SLAWIN, M. WAINWRIGHT, J. D. WOOLLINS, **2000**; *JCS Dalton.*, 2724.
171. a) S. M. AUCOTT, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2000**; *JCS Dalton.*, 2559; b) Q. ZHANG, S. M. AUCOTT, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2002**; *J. Inorg. Chem.*, 2559;

172. a) C. BOOTEGHÌ, S. PAGANELLI, A. SCHIONATO, M. MARCHETTI, **1991**; *Chirality*., 3, 355; b) E. N. JACOBSEN, A. PFALTZ, H. YAMAMOTO, **1999**; *Asymmetric Catalysis*., 1-3
173. C. HEGEDÜS, J. MADARASZ, H. GERGELY, A. SZOLLÖSY, A. MONSEES, T. RIERMEIER, J. BAKOS, **2004**; *Tetrahedron Asymmetry*., 15, 2507-2513.
174. W. R. MOSER, C. J. PAPILE, D. A. BRANNON, R. A. DUWELL, S. J. J. WEININGER, **1987**; *J. Mol. Cat.*.,41, 271.
175. J. UNRUH, J. R. CHRISTENSON, **1982**; *J. Mol. Cat.*.,14,19.
176. T. V. RAJANBABU, T. A. AYERS, **1994**; *Tetrahedron Letters*., 35, 4295.
177. L. A. VAN DER VEEN, M. D. K. BOELE, F. R. FREGMA, P. C. J. KAMER, P. W. N. M. VAN LEEUWEN, K. GOUBZITZ, J. FRAANJE, H. SCHALENK, C. BO, **1998**; *J. Am. Chem. Soc.*., 120, 11616.
178. a) J. POWELL, A. KUKSIS, C. J. MAY, S. C. NYBERG, S. J. SMITH, 1981; *J. Am. Chem. Soc.*., 103, 5941; b) J. POWELL, A. LOUGH, F. WANG, 1992; *Organometallic*., 11, 2289.
179. a) A. VARSHNEY, G. M. GRAY, **1991**; *Inorg. Chem.*., 30, 1748; b) G. M. GRAY, C. H. DUFFEY, **1998**; *Organometallics*.,17, 3550.
180. S. J. MCLAİN, F. J. WALLER, **1984**; *US Patent*., 4 432 904.
181. M. HARIHARASARMA, C. H. LAKE, C. L. WATKINS, G. M. GRAY, **1999**; *Journal of Organometallic Chemistry*., 580, 328-338.
182. **1995**; " *CHEMICAL WEEK*" ., 22.
183. E. DERENT(SHELL), **1984**; *Eur. Pat. Appl.* 121965.
184. E. DERENT(SHELL), **1986**; *Eur. Pat. Appl.* 229408.
185. W. KEİM, HÇ MAAS, **1996**; *Journal Of Organometallic Chemistry*., 514, 271-276.
186. Y. SARIKAYA, **1997**, " *Fizikokimya* " .
187. M. PALIAKOFF, J. M. FITZPATRICH, T. R. FARREN, P. T. ANASTAS, **2002**; " *Green Chemistry, Science and Politics of Change*" ., 297, 807-810.
188. P. T. ANASTAS, M. M. KIRCHOFF, **2002**; " *Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry* " .,35, 686-694.
189. C. C. TZSCUCKE, C. MARKERT, W. BANNWARTH, S. ROLLER, A. HABEL, R. HAAG, **2002**; " *Modern Separation Techniques For The Efficient Workup in Organic Synthesis. Angew Chem. Int. Ed* " ., 41, 3964-4000.
190. J. M. DESIMONE, **2002**; *Practical Approaches to Green Solvent*., 297, 799-833.

191. B. CORNĪLS, W. A. HERRMANN, R. SCHLÖHL, C. H. WONG, **2000**; *Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia..*
192. G. C. BOND, **1987**; " *Heterojen Catalysis : Principles and Applications* "., clarendon pres: Oxford, UK.
193. F. DĪDERĪCH, P. J. STANGH, **1998**; " *Metal Catalysis Croos Coupling Reactions* ".
194. The Nobel Prize Homopage; **2003**.
195. R. A SHELDON, **1994**; *CHEMTECH.*, 3, 38-47.
196. C. ELSCHENBROĪCH, A. SALZER, **1992**; " *Organometallics*: VCH Publishers.
197. T. W. G. SOLOMONS, **1992**; *Organic Chemistry.*,
198. S. REFORMATSKY, **1887**; *S. Ber.*, 20, 1210.
199. P. BARBIER, **1899**; *Comp. Rend .*, 128, 110.
200. V. GRIGNARD, **1900**; *Comp. Rend .*, 129, 1322.
201. C. BLOMBERG, F. A. HARTOG, **1977**; *The Barbier Reactions*, 18-30.
202. M. SCHLOSSER, **1994**; *Organoalkali Reagents. In Organometallics in synthesis.*, 1-166.
203. S. E. LĪVINGSTONE, **1973**; *Comp. Inorg. Chem.*, 3,1163-1189, 1274-1329.
204. J. SMĪDT, W. HAFNER, R. JĪRA, J. SEDLMEĪER, R. SĪEBER, R. RUTTINGER, H. KOJER, **1959**; " *Catalytic Reactions of Olefins on Compounds of the Platinum Group*, *Angew. Chem.*, 71, 176-182.
205. J. SMĪDT, W. HAFNER, R. JĪRA, J. SEDLMEĪER, J. SABEL, **1962**; *Catalytic Reactions of Olefins on Compounds of the Platinum Group*, *Angew. Chem.*, 1, 80.
206. J. E. BACKWALL, B. AKERMARK, S. O. LJUNGGREN, **1979**, " The Wacker Process, , *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2411-2416.
207. S. G. DAVĪES, **1982**; " *Organotransition Metal Chemistry: Appliciations to OPrganic Synthesis* ".
208. R. F. HECK, **1995**; " *Palladium Reagents in Inorganic Synthesis* ".
209. J. TSUJĪ, **1995**; *Palladium Reagents and Catalysts* ".
210. E. NEGĪSHĪ, **2002**; " *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* "., 1, 17-35.
211. E. NEGĪSHĪ, **2002**; " *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* "., 2.
212. B. L. SHAW, **1998**; " *Speculations on New Mechanisms for Heck Reactions* "., 22, 77-79.
213. A. J. CANTY, J. L. HOARE, J. PATEL, M. PFEFFER, B. W. SKELTON, A. H. WHITE, **1999**; *Organometallics.*, 18, 2660-2667.
214. N. MĪYAURA, K. YAMADA, A. SUZUKĪ, **1979**; *Tetrahedron Letters.*, 3337-3440.

215. S. KOTHA, K. LAHIRI, D. KASHINATH, **2002**; *Tetrahedron.*, 58, 9633-9695.
216. A. O. KING, N. OKUKADO, N. NEGISHI, **1977**; *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 683-684.
217. J. F. FAUVARQUE, A. JUTAND, **1977**; *J. Organomet. Chem.*, 132, C17-C19.
218. D. MILSTEIN, J. K. A. STILLE, **1978**; *J. Organomet. Chem.*, 100, 3636-3638.
219. M. KOSIGI, K. A. FUGAMI, **2002**; *J. Organomet. Chem.*, 653, 50-53.
220. K. TAMAOKI, K. SIMUTANI, M. KUMADA, **1972**; *J. Organomet. Chem. Soc.*, 94, 4374-4376.
221. E. NEGISHI, **2002**; " In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*"., 1, 229-248.
222. K. SONOGASHIRA, Y. TOHDA, N. GAGIHARA, **1975**; *Tetrahedron Letters.*, 4467-4470.
223. K. SONOGASHIRA, **2002**; *J. Organometallic Chemistry.*, 653, 46-49.
224. I. MORITANI, Y. FIJIWARA, **1967**; *Tetrahedron Lett.*, 1119-1222.
225. R. F. HECK, **1968**; *J. Organomet. Chem. Soc.*, 90, 5535-5538.
226. T. MIZOROKI, K. MORI, A. OZAKI, **1971**; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 581.
227. R. F. HECK, **1979**; *Acc. Chem. Res.*, 12, 146-151.
228. G. D. DAVES, A. HALLBERG, **1989**; *Chem. Rev.*, 89, 1433-1445.
229. M. LARHED, A. HALLBERG, **2002**; " In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*"., 1, 1133-1178.
230. R. F. HECK, J. P. NOLLEY, **1972**; *J. Org. Chem.*, 37(14), 2320-2322.
231. F. OZAWA, A. KUBA, T. HAYASHI, **1992**; *Chemistr Lett.*, 2177-2180.
232. S. BRASE, A. D. MEIJERE, **1998**; *Palladium-Catalyzed coupling of Organyl Halides to Alkene-The Heck Reaction.*, 99, 166.
233. C. AMATORE, A. JUTAND, A. THUILLIEZ, **2001**; *Organometallics.*, 20, 3241-3249.
234. R. MCCRINDLE, G. FERGUSON, G. J. ARSENGAULT, A. J. MCALES, **1983**; *J. Chem. Soc.*, 571-572.
235. B. M. TROST, D. J. A. MURPHY, **1983**; *Organometallics.*, 4, 1143-1145.
236. A. S. CARLSTRÖM, T. FREJD, **1992**; *Acta Chem. Scand.*, 46, 163-171.
237. J. K. STILLE, K. S. Y LAU, **1977**; *Acc. Chem. Res.*, 434-442.
238. A. JUTAND, A. MOSLEH, **1995**; *Organometallics.*, 14, 1810-1817.
239. D. L. THORN, R. HOFFMANN, **1978**; *J. Organomet. Chem. Soc.*, 100, 2279-2090.
240. E. G. SAMSEL, J. R. NORTON, **1984**; *J. Organomet. Chem. Soc.*, 106, 5505-5512.
241. R. F. HECK, **1971**; *J. Organomet. Chem. Soc.*, 93, 6896-6901.

242. R. F. HECK, **1982**; *Organometallics React.*, 27, 345-390.
243. P. FITTON, E. A. RICK, **1971**; *J. Organomet. Chem.*, 28, 287-291
244. T. KAMIKAWA, T. HAYASHI, **1997**; *Tetrahedron Lett.*, 38, 7087-7090.
245. T. JEFFERY, L.S. LIEBESING, **1996**; " *In Advances in Metal-Organic Chemistry* "., 5, 153-260.
246. J. B. HENDRICKSON, R. BERGERON, **1993**; *Tetrahedron Lett.*, 46, 4607-4610.
247. K. PAL, **1995**; *Synthesis.*, 12, 1485-1487.
248. M. JULIA, M. DUTEIL, **1973**; *Bull. Soc. Chim.*, 2791-2797.
249. M. R. NETHERTON, G. C. FU, **2001**; *Org. Lett.*, 3, 4295-4298.
250. I. P. BELETSKAYA, A. V. CHEPRAKOV, **2000**; *Chem. Rev.*, 100, 3009-3066.
251. N. J. WHITCOME, K. K. HIL, S. E. GIBSON, **2001**, *Tetrahedron Lett.*, 57, 7449-7476.
252. C. M. ANDERSON, A. HALLBERG, G. D. DAVES, **1987**; *J. Org. Chem.*, 52, 3529-3536.
253. A. F. LITTKE, G. C. FU, **2002**; *Angew. Chem. Int.*, 41, 4176-4211.
254. W. CABRI, I. CANDIANI, A. BEDESCHI, R. SANTI, 1993; *J. Org. Chem.*, 58, 7421-7426.
255. P. W. N. M. VAN LEEUWEN, , P. C. J. KAMER, J. N. H. REEK, P. DIERKES, **2000**; *Chem Rev.*, 100, 2741-2769.
256. W. CABRI, I. CANDIANI, E. BEDESCHI, S. PENCO, R. SANTI, **1992**; *J. Org. Chem.*, 57, 1481-1486.
257. CABRI, I. CANDIANI, S. DEBERNADINIS, F. FRANCALANCI, S. PENCO, R. SANTO, **1991**; *J. Org. Chem.*, 56, 5796-5800.
258. C. M. ANDERSON, A. HALLBERG, **1989**; *J. Org. Chem.*, 54, 1502-1505
259. K. KAGECHIKA, T. OHSHIMA, M. SHIBASAKI, **1993**; *Tetrahedron lett.*, 49, 1773-1782.
260. M. SHIBASAKI, F. MIYAZAKI, 2002; In *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*"., 1, 1283-1315.
261. N. MIYAURA, **1979**; *Tetrahedron Lett.*, 3437.
262. N. MIYAURA, A. SUZUKI, 1979; *Chem. Commun.*, 866
263. A. SUZUKI, **1991**; *Pure Appl. Chem.*, 63, 419-422.
264. N. MIYAURA, A. SUZUKI, **1995**; *A. Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.
265. A. SUZUKI, **1999**; *J. Organometallic Chem.*, 576, 147-168.
266. V. V. GRUSHIN, H. ALPER, **1994**; *Chem. Rev.*, 94, 1047-1062.
267. J. M. LOVELL, J. A. JOULE, **1997**; *Synth. Commun.*, 27, 1209-1215.

268. a) L. BRANDSMA, S. F. VASÍLEVSKY, H. D. VERKRUIJSSE, **1998**; “*Applications of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis* “., 150, 228-229; b) B. L. CARSON, **1986**; “*Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Human*”.
269. P. FITTON, E. A. RÍCK, **1971**; *J. Organometallic Chem.*, 28, 287-291.
270. V. V. GRUSHĪN, H. ALPER, **1999**; “*Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*”.,203.
271. G. B. SMĪTH, G. C. DEZENY, D. L. HUGHES, A. O. KĪNG, T. R. VERHOWEN, **1994**; *J. Organometallic Chem.*, 59, 8151-8156.
272. D. DREW, J. R. DOYLE.,**1972**; *Inorg. Synth.*, 13, 47.
273. J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE, G. M. WHITESIDES, **1976**; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6521.
274. G. J. KUBAS, **1979**; *Inorg Synth.*,19, 90.
275. R KEAT, I. M .MUIR, K. V. MUIR, D. S. RYSCROFT, **1972**; *J. Chem. Soc.*, 2189.
276. H. J. CHEN, J. M. BARENDT, R. C. HALTĪWANGER, T. G. HĪLL, A. D. NORMAN, **1986**; *Phophorus, sulfur.*, 26, 155.
277. P. BHATTACHARYYA, J. D. WOOLLĪNS, **1995**; *Polyhedron*, 14, 3367.
278. a) S. KANOKTANAPORN, J. A. HUGH-MC-BRĪDE, **1978**; *J. Chem. Soc.*,1126; b)L. KACZMAREK, P. NONTHA-NAMĪRSKĪ, **1979**; *Acta Polon Pharm XXXVI.*, 629.
279. C. NAUMANN, H. LANGHALS, **1990**; *Synthesis.*, 279.
280. a) N. OBERBECKMAN-WĪNTER, X. MORĪSE, P. BRAUNSTEĪN, R. WELTER, **2005**; *Inorg. Chem.*, 44, 1391; b) c. Muller, L. J. ACKERMAN, J. N. H. REEK, P. C. J. KAMER, P. W. N. M. Van leeuwen, **2004**; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14960; c) F. GOETTMAN, D. GROSSO, F. MERCIĒR, F. MATHEY, C. SANCHEZ, **2004**; *Chem. Commun.*, 1240.
281. a) Q. PIĒCHACZYK, M. DOUX, L. RĪCHARD, P. L. FLOCH, **2005**; *Organometallics.*, 24, 1204; b) H. LIANG, S. ITO, M. YOSHĪFUJĪ, **2004**; *Org. Lett.*, 6, 425; c) J. W. FALLER, J. C. WĪLT, J. PARR, **2004**; *Org. Lett.*, 6, 1301.
282. a) R. J. KLOETZĪNG, P. KNOCHEL, **2006**; *Tetrahedron Asymmetry.*, 17, 116; b) F. SPEĪSER, P. BRAUNSTEĪN, L. SAUSSĪNE, **2004**; *Dalton Trans.*1539.
283. G. S. ASHBY, M. I. BRUCE, I. B. TOMKĪNS, R. C. WALLĪS, **1979**; *J. Chem.*, 32,1003.
284. E. KEĪN, P. KARENBURG, G. DAHMEN, **1994**; *Organometallics.*, 13, 3085.
285. B. R. JAMES, R. S. MCMĪLLAN, R. H. MORRĪS, D. K. W. WANG, **1978**; *Adv. Chem.*, 167,122.
286. P. R. HOFFMAN, K. G. CAULTON, **1975**; *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4221.

- 287.** M. S. BALAKRISHNA, K. RAMASWAMY, R. M. ABHYANKAR, **1998**; *Journal of Organometallic Chemistry.*, 560, 131-136.
- 288.** Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *J. Chem. Soc.*, 42, 2125.
- 289.** I. BACHERT, P. BRAUNSTEIN, R. HASSELBRING, **1996**; *New. J. Chem.*, 20, 993.
- 290.** a) P. LLOYD-WILLIAMS, E. GIRALT, **2001**; *Chem. Soc. Rev.*, 30, 145; b) R. B. BEDFORD, **2003**; *Chem. Commun.*, 1787; c) C. NAJERA, J. GIL-MOLTO, S. KARLSTRÖM, L. R. FALWELLO, **2003**; *Org. Lett.*, 5, 1451.
- 291.** H. H. SZMANT, **1989**; "*Organic Building Blocks of the Chemical Industry*"
- 292.** A. F. LITTKE, G. C. FU, **1998**; *Angew Chem.*, 37, 3387.
- 293.** J. YIN, M. P. RAJKA, X. ZHANG, S. L. BUCHWALD, **2002**; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 1162.
- 294.** B. PUNJI, C. GANESAMOORTHY, M. S. BALAKRISHNA, **2006**; *Journal Of Molecular Catalysis.*, 259, 78-83.
- 295.** B. CORNİLS, W. A. HERRMANN, **1996**; "*Applied Homogeneous Catalyst with Organometallic Comopounds*", 712.
- 296.** R. B. BEDFORD, C. S. J. CASIN, D. HOLDER, **2004**; *Coord. Chem. Rev.*, 248, 2283.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Muş'un Bulanık ilçesinin Bostancılar köyünde doğdum. İlk öğrenimimi Gaziantep'de, Orta ve Lise öğrenimimi de İzmir'de tamamladım. 1993 yılında On Dokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde öğrenim görmeye hak kazandım. Aynı bölümden 1997 yılından Kimya Öğretmeni olarak mezun oldum. 2004 yılı haziran ayında Yüksek Lisansı tamamladım. Halen Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. İngilizce bilmekteyim. Evli ve bir kız babasıyım.

Murat AYDEMİR
Diyarbakır, 2008