

T.C
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

AMİNOFOSFİN (AMP) TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE

BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

Feyyaz DURAP

DOKTORA TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)

DİYARBAKIR

ARALIK-2005

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Feyyaz DURAP 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 : (Danışman) Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM.....

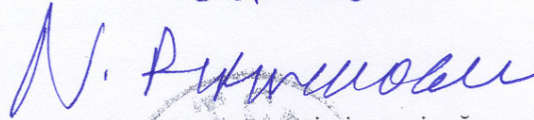
Üye : Prof.Dr. Kemal GÜVEN

Üye : Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU.....

Üye :Yrd. Doç. Nermin BİRİCİK

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

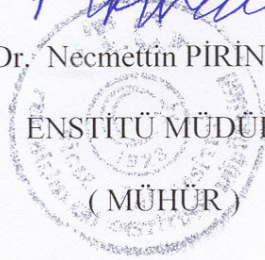
23.04./2006



Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)



TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Sayın Hocam Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM danışmanlığında yapılmıştır. Çalışma esnasındaki olumlu yönlendirmelerinden, vermiş oldukları her türlü destekten ve bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından ötürü kendilerine şükran ve saygılarımı sunarım.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK'e, Yrd. Doç. Dr. Akın BAYSAL'a ve Yrd. Doç. Dr. Osman AKBA'ya teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca NMR spektrumlarının alınmasındaki emeklerinden ötürü Uzman Cezmi KAYAN'a ve Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için gerekli olan NMR cihazını Üniversitemize kazandırdıkları için DÜAPK, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı ve emeği geçen herkese teşekkür ederim. Ayrıca DÜAPK-05-FF-19 nolu projeye vermiş oldukları maddi destek nedeniyle DÜAPK'ye teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan annem ve babama saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
AMAÇ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
KISALTMALAR	ix
BÖLÜM I.	1
1. 1. ORGANOFOSFOR KİMYASI HAKKINDA GENEL BİLGİ	1
1. 2. ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ADLANDIRILMALARI (IUPAC)	2
1. 3. ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON SAYILARI VE BAĞ SAYILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI	3
BÖLÜM II.	6
FOSFİNLER	6
2. 1. FOSFİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	6
2. 1. 1. HALOJENLİ FOSFOR BİLEŞİKLERİNDEN FOSFİN ELDESİ	6
2. 1. 2. METAL FOSFİTLERDEN FOSFİN ELDESİ	7
2. 1. 3. FOSFORİL VEYA DİĞER 4-KOORDİNASYONLU BİLEŞİKLERDEN FOSFİN ELDESİ	7
2. 1. 4. FOSFİNLERDEN ORGANOFOSFİN ELDESİ	8
2. 2. HALOFOSFİNLER	8
2. 2. 1. HALOFOSFİNLERİN ÖNEMLİ REAKSİYONLARI	9
2. 2. 1. 1. NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARI	9
2. 2. 1. 2. DÖRT KOORDİNASYONLU TÜREVLERİN ELDE EDİLMESİ	11
2. 2. 1. 3. HALKALAŞMA REAKSİYONLARI	11
2. 2. 1. 4. HX AYRILMA REAKSİYONLARI	12
2. 3. FOSFİNLERİN ALKOKSİ VE AMİNO TÜREVLERİ	12
2. 3. 1. FOSFİNÖZ KLORÜRLER VE FOSFONÖZ DİKLORÜRLERİN TÜREVLERİ .	13
2. 3. 1. 1. AMİNOFOSFİN (AMP), AMİNO(DO)FOSFİN-FOSFİNİT (AMP-AMPP) VE BİSAMİNOFOSFİN (BAMP) TÜRÜ BİLEŞİKLER	13
2. 3. 1. 2. İMİNOFOSFİNLER	19
2. 3. 1. 3. PİRİDİLFOSFİNLER	20

2. 3. 1. 4. BİS(DİFENİLFOSFİNO)AMİNLER, DİFOSFİNLER ve POLİDENTAT FOSFİNOAMİNLER	22
2. 3. 1. 5. FOSFİNİTLER	28
2. 3. 1. 6. AMİNOFOSFİN KARBOKSİFOSFİNİT (AMPCP) LİGANDLAR	30
2. 3. 2. FOSFOR TRİKLORÜR TÜREVLERİ	30
2. 3. 2. 1. FOSFİTLER	32
2. 4. FOSFİNLERİN ÖNEMLİ ÖZELLİKLERİ	34
BÖLÜM III	36
ALKOKSİ VE (VEYA) AMİNO TÜREVLİ FOSFİN, FOSFİNİT VE FOSFİT BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON DAVRANIŞLARI.....	36
3. 1. NİKEL (Ni) KOMPLEKSLERİ	37
3. 2. BAKIR(I) (Cu) KOMPLEKSLERİ	38
3. 3. PALADYUM(II) (Pd) KOMPLEKSLERİ	39
3. 4. PLATİN(II) (Pt) KOMPLEKSLERİ	40
3. 5. MOLİBDEN (Mo) KOMPLEKSLERİ	43
3. 7. RUTENYUM (Ru) KOMPLEKSLERİ	45
3. 6. RODYUM (Rh) KOMPLEKSLERİ	47
BÖLÜM IV.	49
MATERYAL VE METOT	49
3. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	49
3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR	50
BÖLÜM V.	51
DENEYSEL VERİLER.....	51
5. 1. <i>Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II) [Pt(COD)Cl₂] 1 Kompleksinin Hazırlanması.....</i>	51
5. 2. <i>N, N-Bis(difenilfosfino)2,3-dimetilanilin 2 Ligandının Sentezi.....</i>	51
5. 2. 1. <i>N, N-Bis(difenilfosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2a.....</i>	52
5. 2. 2. <i>N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2b.....</i>	52
5. 2. 3. <i>N, N-Bis(difenilselenofosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2c.....</i>	53
5. 2. 4. <i>PtCl₂{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,3-CH₃)} Kompleksinin Sentezi 2d</i>	53
5. 2. 5. <i>[Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,3-CH₃)}₂]PF₆ Kompleksinin Sentezi 2e.</i>	54
5. 3. <i>N, N-Bis(difenilfosfino)2,4-dimetilanilin 3 Ligandının Sentezi.....</i>	55
5. 3. 1. <i>N, N-Bis(difenilfosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3a.....</i>	55
5. 3. 2. <i>N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3b.....</i>	56

5. 3. 3. <i>N, N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3c.....	56
5. 3. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,4-CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 3d.....	57
5. 3. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,4-CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 3e.....	57
5. 4. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfino)2,5-dimetilanilin 4 Ligandının Sentezi.....	58
5. 4. 1. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi 4a.....	59
5. 4. 2. <i>N, N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi 4b.....	59
5. 4. 3. <i>N, N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi 4c.....	60
5. 4. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,5-CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 4d.....	60
5. 4. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,5-CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 4e.....	61
5. 5. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfino)2,6-dimetilanilin 5 Ligandının Sentezi.....	61
5. 5. 1. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5a.....	62
5. 5. 2. <i>N, N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5b.....	63
5. 5. 3. <i>N, N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5c.....	63
5. 5. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,6-CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 5d.....	64
5. 5. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,6-CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 5e.....	64
5. 6. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfino)4-etilanilin 6 Ligandının Sentezi.....	65
5. 6. 1. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6a.....	66
5. 6. 2. <i>N, N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6b.....	66
5. 6. 3. <i>N, N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6c.....	66
5. 6. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(4-CH}_2\text{CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 6d.....	67
5. 6. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(4-CH}_2\text{CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 6e.....	68
5. 7. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfino)2-etilanilin 7 Ligandının Sentezi.....	69
5. 7. 1. <i>N, N</i> -Bis(difenilfosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7a.....	69
5. 7. 2. <i>N, N</i> -Bis(difeniltiyofosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7b.....	70
5. 7. 3. <i>N, N</i> -Bis(difenilselenofosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7c.....	70
5. 7. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2-CH}_2\text{CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 7d.....	71
5. 7. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2-CH}_2\text{CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 7e.....	71
5. 8. $\text{Ph}_2\text{P(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHP(O)Ph}_2$ 8a Ligandının Sentezi.....	72
5. 9. $(\text{Ph}_2\text{P(O)})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHP(O)Ph}_2$ 9a Ligandının Sentezi.....	73
5. 10. <i>N, N, N', N'</i> -Tetrakis(difenilfosfino)etilen-1,2-diamin 10 Ligandının Sentezi.....	74
5. 10. 1. <i>N, N, N', N'</i> -Tetrakis(difenilfosfinil)etilen-1,2-diamin Ligandının Sentezi 10a..	74
5. 10. 2. <i>N, N, N', N'</i> -Tetrakis(difeniltiyofosfinil)etilen-1,2-diamin Ligandının Sentezi 10b	75

5. 10. 3. <i>N, N, N', N'</i> -Tetrakis(difenilselenofosfinil)etilen-1,2-diamin Ligandının Sentezi <i>10c</i>	75
5. 10. 4. $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ Kompleksinin Sentezi <i>10d</i>	76
BÖLÜM VI.	77
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	77
BÖLÜM VII.	86
SONUÇ VE ÖNERİLER	86
SPEKTRUMLAR.....	88
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	112

AMAÇ

P-N-P iskeletli ligandlar 1964 yılından buyana bilinmektedirler. Son yıllarda aminofosfinlerle ilgili çalışmalar, bunların metal iyonlarına bağlanacak yumuşak ve sert donör atomları içermesinden dolayı artan bir ilgiyle devam etmektedir. Göze çarpan bu özellik, geçiş metalleri içeren bileşiklerin sentezini hızlandırmıştır. Organometalik kimya ve katalizde kullanımlarının (2001 ve 2005 Nobel Kimya ödülü kazanan çalışmalarda kullanılan katalizörler önemli örnekler olarak verilebilir) yanı sıra NMR kayma değeri belirleyicileri ve seçici metal ekstraktantları olarak da önemli uygulama alanları vardır.

Fosfin klorür ile aminlerin reaksiyonundan genellikle $RNHPR_2$ veya $RN(PR'_2)_2$ gibi hedef ligandlar yüksek bir verimle oluşmaktadır. Aminofosfin bileşiklerinin sentezi için reaksiyon koşulları, klorofosfin ve organik giriş maddelerinin doğasına bağlıdır. Elektronik nedenlerden dolayı Ph_2PCl bir nükleofile karşı kloroalkilfosfinlerden daha reaktiftir.

Anilin ve etilen diamin iyi bilinen ve ucuz ticari maddelerdir. P-N-P iskeletine sahip difosfinoaminlerin fosfor kimyası detaylarıyla çalışılmamıştır. Bu çalışmada; aril halkası üzerinde elektron verici gruplar bulunduran anilin türevlerinden çıkarak P-N-P iskeletine sahip yeni bis(fosfino)amin ligandlar ile bu ligandların P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) ve Pt(II) ile Cu(I) komplekslerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca etilen diamin türevli yeni aminofosfin oksit ve bis(fosfino)amin ligandlarının ve P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) ile Pt(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen tüm bileşikler IR, NMR, element analizi ve kısmen de X-ışınları çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

ÖZET

Fosfor ile azot arasında doğrudan bağ bulunan bileşikler son birkaç on yıldan beri bilinmektedir. P-N bağları içeren bileşikler kimyasına katkıda bulunmak üzere bu çalışmada; anilin türevleri (2,3-dimetilanilin, 2,4-dimetilanilin, 2,5-dimetilanilin, 2,6-dimetilanilin, 2-etilanilin ve 4-etilanilin) ile monoklorodifenilfosfinin (Ph_2PCl) reaksiyonundan P^{III} tipi P-N-P iskeletine sahip altı yeni multidentat ligand, bis(difenilfosfino)anilin [$\text{R-N}(\text{PPh}_2)_2$] sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandların P^{V} tipi kalkojenleri (O, S, Se) ve Pt(II) ve Cu(I) kompleks bileşikleri hazırlanmıştır.

Ayrıca etilendiamin türevi, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, $(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHP}(\text{O})\text{Ph}_2$, $(\text{PPh}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$, $(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2$ (E: O, S, Se) gibi P^{V} ve P^{III} tipi yeni aminofosfin bileşikleri ile $(\text{PPh}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ ligandının Pt(II) kompleks bileşiği sentezlenmiştir.

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

Anahtar Kelimeler: Aminofosfin (AMP), difosfinoamin, kalkojen, organofosfor bileşikleri, P-N bağları.

SUMMARY

Compounds containing P-N bonds have been known for a few decades. In the present work P^{III} type six multidentate bis(diphenylphosphino) aniline ligands which have P-N-P framework, were synthesized from the reaction of aniline derivatives namely 2,3-dimethylaniline, 2,4-dimethylaniline, 2,5-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline, 2-ethylaniline and 4-ethylaniline with monochlorodiphenylphosphine (Ph_2PCl). P^V type chalcogen derivatives (O, S, Se) and Pt(II) ve Cu(I) complexes of these ligands were also prepared.

P^V and P^{III} type new aminophosphine compounds derived from ethylenediamine $P(O)Ph_2NHCH_2CH_2NHP(O)Ph_2$, $(P(O)Ph_2)_2NCH_2CH_2NHP(O)Ph_2$, $(PPh_2)_2NCH_2CH_2N(PPh_2)_2$, $(P(E)Ph_2)_2NCH_2CH_2N(P(E)Ph_2)_2$ (E: O, S, Se) were synthesized. Pt(II) complex of $(PPh_2)_2NCH_2CH_2N(PPh_2)_2$, were prepared.

All of the ligands and their complexes were characterised by NMR, IR, and elemental analysis. some of the compounds were characterised by X-ray structure analysis.

Keywords. Aminophosphine (AMP), diphosphinoamine, chalcogen, organophosphorus compounds, P-N bonds.

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	Dimetilsülfoksit
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
R	Alkil veya Aril
s	Saat
THF	Tetrahidrofuran
δ	Kimyasal Kayma
δ(P)	Fosforun Kimyasal Kayması
ν	Frekans (cm ⁻¹)
Δ	Isı

BÖLÜM I.

1. 1. ORGANOFOSFOR KİMYASI HAKKINDA GENEL BİLGİ

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 oldukça ilgi duymaktadırlar. Organofosfor bileşiklerinin sayısız ticari uygulamaları ve bu bileşiklerin fosforsuz organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanıldığı reaksiyonlar, organofosfor kimyasını canlı ve entelektüel hale getirmektedir.

Organik kimyanın çoğunda olduğu gibi organofosfor kimyasında ki çalışmalar da on dokuzuncu yüzyılda başlamıştır. İlk birkaç sentez P. E. Thenard ve özellikle A. W. von Hofmann tarafından yapılmıştır. Fakat öncü olan çalışma 1874'den 1916 yıllarına kadar Almanya Rostock Üniversitesi'nden Karl Arnold August Michaelis'in laboratuvarında yapılmıştır. Fosfor kimyasının ilk gelişmesinde, Rusya Aleksandr Ermingel'dovich Arbuzov okulunda yapılan çalışmalar kritik öneme sahiptir. Bu iki bilim adamının ismi organofosfor kimyasında isimleriyle anılan reaksiyonlarla sonsuza kadar yaşayacaktır. Fosfor kimyası bu ülkelerde güçlü olmasına karşın şimdiki aktivite uluslararasıdır. II. Dünya Savaşı'ndan sonraki periyotta fosforik ve fosfonik asit esterlerinin güçlü insektisidal etkilerinin keşfi, bu alanda önemli gelişmelere neden olmuştur. Sonraki yıllarda araştırmalar hızlanmış ve organofosfor bileşikleri için çok sayıda yeni kullanım alanı bulunmuştur. Bu kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Bitki büyüme düzenleyicileri ve herbisit, insektisit içeren zirai kimyasallar,
- Kemik hastalıkları tedavisi için kullanılan reaktifler ve antikanser, antibakteriyel ve antiviral reaktifler içeren tıbbi bileşikler,
- Bir çok endüstriyel işlemde (oksohidroformilasyon, olefin hidrojenasyonu, Reppe olefin polimerizasyonu, asimetrik sentez, vb) kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında,
- Kumaş ve plastiklerde yanmayı geciktirici,
- Plastik endüstrisinde plastikleştirme ve kararlılaştırma reaktifi,
- Maden cevherlerinden metal tuzlarının özellikle uranyumun seçici ekstraktanı,
- Petrol ürünlerinde katkı maddesi,
- Korozyon engelleyici.¹

1. 2. ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN ADLANDIRILMALARI (IUPAC)

Fosfinler ve kalkojenitleri basitçe 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 sübstitüentlerin alfabetik sırayla söylenmesiyle basit bir şekilde adlandırılır. Trialkilfosfonio öneki kullanılabilir. Fosfoniyum 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 bir çok 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 alır¹. 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)Cl₂ 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.¹

Organofosfor bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler aşağıda şematize edilmiştir;²

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

1. 3. ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON SAYILARI VE BAĞ SAYILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Organofosfor kimyası çalışmaya başlarken, bir çok yapısal olasılığı bu element üzerinde bir araya getirmek ve çok yaygın fonksiyonel grupları adlarıyla tanıdık hale getirip tanımlamak önemlidir. Bu bölümde son birkaç yıl içerisinde değişen uygun bir sınıflandırma

şeması verilmiştir. Bu sınıflandırma bağlı olan atomların ve çoklu bağların sayısı ile fonksiyonel grupların açıklanmasına dayandırılarak sunulabilir.

Koordinasyon sayısı fosfinde (σ^3) olduğu gibi sigma (σ) ile gösterilmiştir. Lambda (λ) ise toplam bağların sayısını (π - bağlarını da kapsar) ve sonuç olarak fosforun değerliğini gösterir. Yaygın olarak fosfinler σ^3 , λ^3 şeklinde gösterilirler. Bununla beraber fosfora çift bağla bağlı olan fosfinler ($R-P=CH_2$) bilinmektedirler bunlar iki koordinasyonlu (iki σ bağı) ve toplam üç bağ ile σ^2 , λ^3 şeklinde gösterilirler. Benzer bir örnekte fosforik asidin alkil esteri ((RO)(OH)₂P=O) alkil fosfatta fosfora dört atom bağlanmış ve 4- koordinasyonlu olmasına rağmen oksijenin çoklu bağından dolayı σ^4 , λ^5 şeklinde gösterilir. Organofosfor bileşiklerinin koordinasyon sayısı ve bağ sayılarına göre sınıflandırılması Tablo 1.1'de gösterilmiştir¹.

Tablo 1. 1 Yaygın birkaç organofosfor türünün koordinasyon ve bağ sayılarına göre sınıflandırması¹.

Dizaynı	Yapısı	Sınıf ismi
A. Koordinasyon sayısı: 1		
σ^1, λ^1	R-P	Fosfonidinler
σ^1, λ^3	R-C \equiv P	Fosfaalkinler
B. Koordinasyon sayısı: 2		
σ^2, λ^3	R ₂ C=PR	Fosfaalkenler
	RO-P=O	Oksofosfinler
	R-P=S	Tiyooksofosfinler
	R-N=P	İminofosfinler
	RP=PR	Difosfenler
	R ₂ P ⁺	Fosfenyum katyonları
C. Koordinasyon sayısı: 3^a		
σ^3, λ^3	R ₃ P	Fosfinler
	RPX ₂	Alkilfosfonöz dihalojenürler
	R ₂ PX	Dialkilfosfinöz halojenürler
	RP(OR) ₂	Dialkil fosfonitler
	(RO) ₃ P	Trialkil fosfitler
σ^3, λ^5	R-PO ₂	Dioksofosforanlar
	RO-PO ₂	Alkil metafosfatlar
	RP(O)(=CH ₂)	Metilenoksofosforenler
	RP(=CR ₂) ₂	Bis(metilen)fosforenler
D. Koordinasyon sayısı: 4^a		
σ^4, λ^4	R ₄ P ⁺	Fosfonyum iyonları
σ^4, λ^5	RP(O)(OH) ₂	Fosfonik asitler
	R ₂ P(O)(OH)	Fosfinik asitler
	R ₃ P(O)	Fosfin oksitler
	RO-P(O)(OH) ₂	Alkil fosfatlar
	(RO) ₂ P(O)(OH)	Dialkil fosfatlar
	(RO) ₃ P(O)	Trialkilfosfatlar
E. Koordinasyon sayısı: 5^b		
σ^5, λ^5	R ₅ P	Fosforanlar
F. Koordinasyon sayısı: 6^b		
σ^6, λ^6	R ₆ P ⁻	Yaygın ismi yok

^a Gösterimi kolaylaştırmak amacıyla S, Se veya (RN=)'nin (O) ve RS veya R₂N'nin RO ile yer değiştirmesiyle oluşacak yapısal olasılıklar gösterilmemiştir.

^b RO, RS, R₂N ve halojen R ile yer değiştirebilir.

BÖLÜM II.

FOSFİNLER

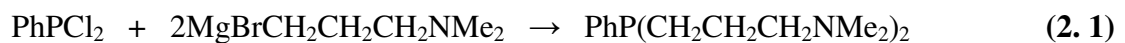
İlk basit fosfin türevleri çoğunlukla bu işin öncüleri olan A. W. von Hofmann ve K. A. A. Michaleis tarafından 1870'li yıllarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu bileşikler kullanmak zordur, çünkü bunlar atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirlidirler. İlk çalışmacıların bu kadar çok bilgiyi ustalıklı ve kahramanca toplaması önemlidir ve günümüzde kullanılan sentez yöntemleri onların bulduklarına dayanır. 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.¹

2. 1. FOSFİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Fosfor içerikli başlangıç materyallerine bağlı olarak fosfinlerin sentezleri için çok yararlı ve çok yönlü metotları özetlemek mümkündür.

2. 1. 1. HALOJENLİ FOSFOR BİLEŞİKLERİNDEN FOSFİN ELDESİ

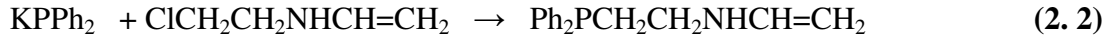
Fosfonöz dihalojenürler R_3P ve RR'_2P formundaki tersiyer fosfinlerin sentezinde kullanılan başlangıç materyalleridirler. Bunlar 2:1 oranındaki bir organometalik bileşikle her iki halojenini değiştirerek basit bir şekilde reaksiyon verirler. Bu reaksiyonlar genellikle ekzotermiktir ve oda sıcaklığında gerçekleştirilirler. Alkil grupları çok yaygınca Grignard reaktiflerine katılırlar, aril grupları ise kolaylıkla lityum reaktifleriyle oluşturulurlar.



Fosfinöz halojenürler, organometalik bileşiklerle reaksiyonu ile RR'_2P tipi fosfinlerin sentezi için hala kullanılmaktadırlar.

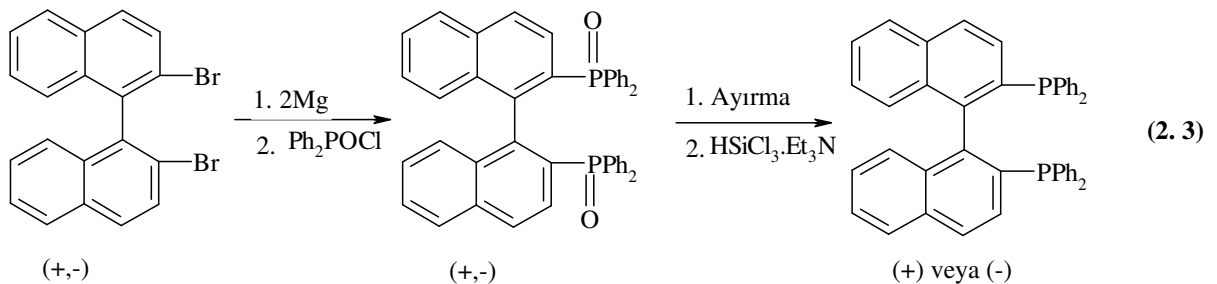
2. 1. 2. METAL FOSFİTLERDEN FOSFİN ELDESİ

PH_3 , primer ve sekonder fosfinlerin anyon formları çok iyi nükleofil ve oldukça reaktif alkilasyon reaktifidirler. Gerekli anyonlar genellikle fosfinin amonyak içerisinde metal (sodyum, potasyum veya kalsiyum) ile reaksiyonuyla hazırlanır, diğer bir yöntem ise bütillityum kullanmaktır. Fosfin ürünleri iyi nükleofildirler tüm sentezlerde 1:1 reaksiyon oranıyla aşırı alkilasyondan kaçınılmalıdır.¹



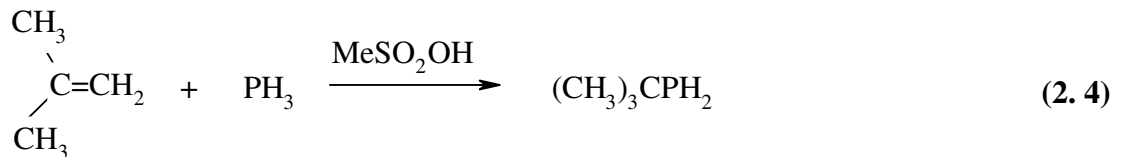
2. 1. 3. FOSFORİL VEYA DİĞER 4-KOORDİNASYONLU BİLEŞİKLERDEN FOSFİN ELDESİ

Tersiyer fosfin oksitler fosfinlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan çok önemli 4-koordinasyonlu türlerdir, bununla beraber fosfonik asit esterleri LiAlH_4 ile primer fosfinlere indirgenebilirler. Bu bileşiklerin deoksijenasyonu ve fosfinlere dönüşümünün genel bir metodu yoktur. Metalik hidrürler başlangıçta, özellikle LiAlH_4 organik kimyadaki sentezlerde faydalı sentezlere neden olurken diğer organik kimya indirgeme reaktifleri katalitik hidrojenasyon içermektedirler ve bunların fosfin oksitler üzerine etkisi yoktur. 1964 yılında Fritzche ve çalışma arkadaşları fosfin oksitler için etkili indirgeme reaktifi olarak silikon hidrürlerinin kullanılabileceğini saptamışlardır. İndirgemeler ılımlı koşullarda yüksek verimle gerçekleşmekte ve genellikle substrattaki diğer fonksiyonel gruplar üzerinde etkileri yoktur. Günümüzde spesifik olarak kullanılan bileşikler, triklorosilan (Cl_3SiH) ve fenil silanlardır (PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 , Ph_3SiH). Silan indirgeme metodu ile katalitik sistemler için difosfinler gibi ligandların sentezi hala büyük önem taşımaktadır. Örneğin, kısaca BINAP olarak adlandırılan optikçe aktif ligand sentezi³ aşağıdaki gibidir (2. 3).



2. 1. 4. FOSFİNLERDEN ORGANOFOSFİN ELDESİ

Fosfinler karbon-karbon çoklu bağlarına ya bir radikal ya da bir iyonik mekanizma ile katılabilirler ve bu katılma yeni fosfinlerin sentezinde üçüncü bir yöntemi oluşturur. Fosfin, bir asidin (sülfonik asitler, sıvı HF, BF₃) varlığında alkenlerin çift bağına katılarak bir primer fosfinin tuzunu oluştururlar. Katılma Markovnikov kuralına uyar ve benzer şekilde nükleofilik fosfin saldırısından sonraki alken üzerinden bir karbokasyonun oluşumunu içerir. Primer fosfin ürünü asit tuzu gibi bağlanır bu da oluşan ürün üzerinde daha çok alkilasyonu engeller (2. 4).



2. 2. HALOFOSFİNLER

RPX₂ ve R₂PX gibi halofosfinler organofosfor bileşiklerinin önemli üyeleridir. Diğer üç koordinasyonlu fosfinler gibi özellikle nükleofillere karşı çok reaktiftirler ve sentezlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Gerçekte çok rastlanan birçok fosfor grubunu halofosfinlerden yola çıkarak sentezlemek mümkündür.

Halofosfinler nükleofillere karşı dört koordinasyonlu fosforil halitlerden daha reaktiftirler, belirtmek gerekir ki bu sentezlerde 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 (RPCl₂, fosfonöz diklorür olarak bilinir çünkü alkil fosfonöz asitlerin asit klorürleri olarak düşünülürler) ve dialkildiklorofosfinler veya diarildiklorofosfinler olmak üzere. Bölüm 1.'deki adlandırma konusundan da hatırlanabileceği gibi, fosfora bağlı tek karbon veya hidrojen olduğu zaman *fosfon-* öneki, fosfora bağlı iki karbon, bir karbon bir hidrojen veya iki hidrojen olduğu zaman *fosfin-* öneki kullanılır. Bu ön ekler koordinasyon sayısından bağımsızdır. Dört koordinasyonlu fosforil bileşikleri *-ik* ve üç koordinasyonlu yapılarda ise *-öz* son eki getirilir. 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 duyarlıdır ve kolaylıkla oksitlenirler, bunların atmosfere karşı korunmaları gerekir. Bu nedenden ve kötü kokusundan dolayı, bunlar kullanılması güç maddelerdir.

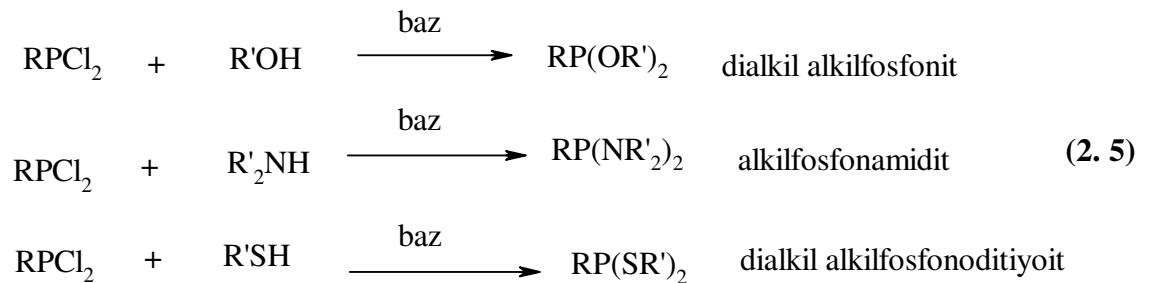
2. 2. 1. HALOFOSFİNLERİN ÖNEMLİ REAKSİYONLARI

Halofosfinler için dört değişik reaksiyon türü saptanmıştır.

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

2. 2. 1. 1. NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARI

Halofosfinler nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında, dialkil alkilfosfonitler, alkil fosfonamiditler ve dialkil alkilfosfonoditiyoitler gibi diğer 3-koordinasyonlu fosfor bileşikleri oluşturabilirler (2. 5).

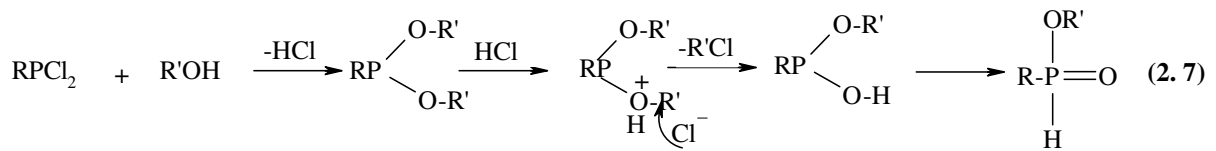


Fosfonöz diklorürler heterosiklik bileşiklerin sentezinde önemli rol oynarlar. Ortamda diol, diamin veya aminoalkol olursa aşağıdaki gibi bir reaksiyon olabilir (2. 6).

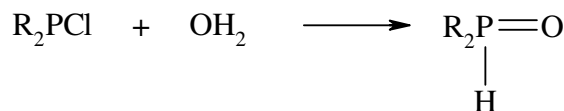
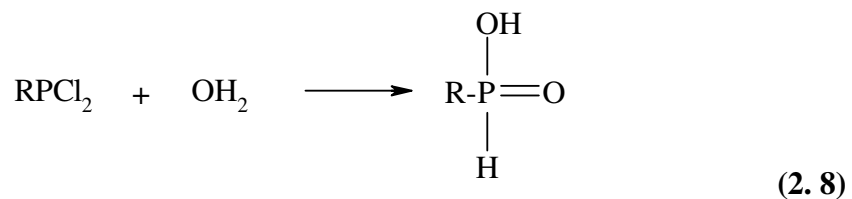


Dialkil fosfinözklörürler ve her iki halofosfinlerin aril türevleri için benzer sübstütisyonlar bilinmektedir.

Halofosfinler büyük bir sterik etkiye sahip olmalarına rağmen reaksiyonları oldukça hızlı gerçekleşir ve ekzotermiktir ve bu nedenle bu reaksiyonlar kontrol altında yapılmalıdır. Trietilamin ve piridin gibi bazlar reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl' i tutmak için kullanılır. Alkol reaktif olarak kullanılmışsa HCl'in tutulması çok daha önem kazanır. Çünkü HCl başlangıçta bulunan estere etki eder ve P-O-C bağı kırar (2. 7).



Su nükleofil olarak kullanıldığında ürün alkil fosfonöz asit veya alkil fosfinöz asit olur. Dört koordinasyonlu hale dönüşürler. Hidroliz sonucu alkil H-fosfinatlara ve sekonder fosfin oksitlere dönüşürler (2. 8).

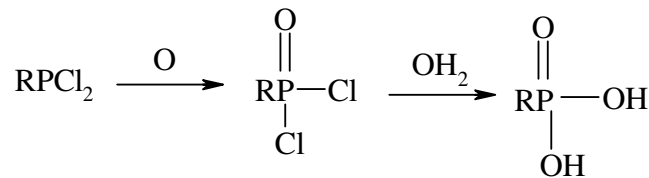


Fosfonöz diklorürde yalnız bir atomun yerinin değiştirilmesi reaksiyonunu kontrol etmek oldukça güçtür. Yapılan birçok sentez disübstütüe ürün vermeyi amaçlar. Eğer sterik engel varsa mono sübstütüe ürün oluşabilir, çünkü ikinci yer değiştirme reaksiyonunda yer

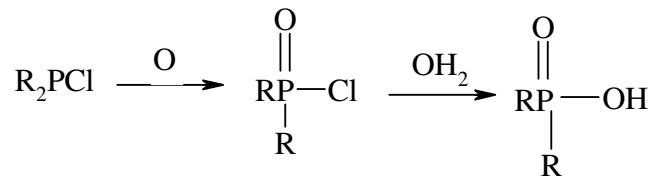
değiştirme sterik engelden dolayı zor oluşur. Birçok organometalik bileşik özellikle Grignard ve lityum reaktifleri halofosfinlerle nükleofilik reaksiyon verebilirler bu özellikle tersiyer fosfinlerin sentezinde kullanılan başlıca yoldur.

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

Oksidasyon dört koordinasyonlu türevlerin oluşmasında oldukça sık yer alır. Çok sayıda oksitleme reaktifi halofosfinleri fosforil türevlerine dönüştürmek için kullanılmaktadır. Reaktifler susuz olmalı ve oksijen içermelidir, N_2O_4 (NO_2), kükürt trioksit vb bileşikler örnek verilebilir. Oksoklorürler fosfonöz diklorürlerden büyük oranda fosfonik asitler ve onların ester ve amit türevlerini oluşturur. Aynı şekilde fosfinöz klorürler de fosfinik asit ve türevlerini oluştururlar (2. 9).



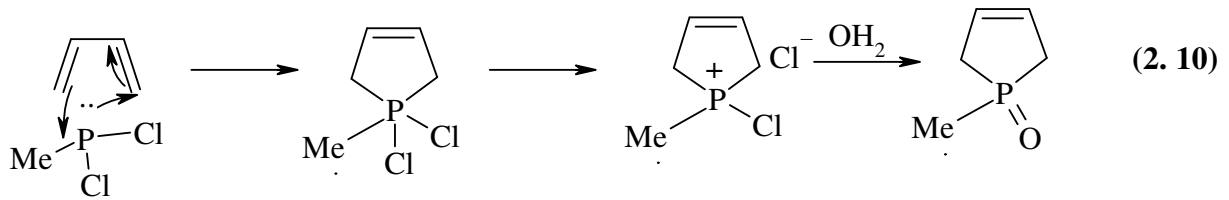
(2. 9)



Tiyofosforil ve selenofosforil türevleri kükürt veya selenyumun halofosfine katılmasıyla oluşur.

2. 2. 1. 3. HALKALAŞMA REAKSİYONLARI

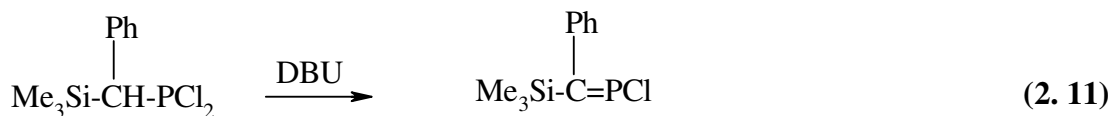
Fosfonöz dihalojenürler dienler ile bir elektrosiklik reaksiyona katılırlar burada her ikisi de bir elektron çifti verirler ve alırlar sonuç olarak beş üyeli bir halka oluşur ve fosfor beş koordinasyona sahip olur (2. 10).



Pratikte siklo katılma genellikle fosfin okside yukarda görüldüğü gibi hidrolizlenmesine rağmen halofosfonyum iyonunun diğer tipik reaksiyonları içerisinde katılmada olabilir. Bu yöntemin bir başka karakteristik özelliği bazı fosfonöz diklorürler katılma verirken çift bağın yeri ilk katılmada bağ iki süstitüenle kararlı hale gelmemişse değişebilir. Fosfonöz dibromür ile katılma reaksiyonunda çift bağın yeri değişmez.

2. 2. 1. 4. HX AYRILMA REAKSİYONLARI

Prensip olarak bir mol HX'in reaksiyonda halofosfin üzerinden bir baz yardımıyla ayrılabilceği beklenebilir. Bu halojenin yerinden çıkarılması yıllarca yapılamamıştır. 1978 yılında karbon-fosfor çift bağının fosfonöz halojenürlerle bir bazın reaksiyonu sonucu oluşabileceği gösterilmiştir.⁴ Bu, gerçekte C=P bağının ilk başarılı sentezi olmuştur. Daha sonra ki yıllarda fosfonöz diklorürlerin de ayrılma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (2. 11).



2. 3. FOSFİNLERİN ALKOKSİ VE AMİNO TÜREVLERİ

Halojenlerin halofosfinler veya fosfor trihalitler üzerinden alkol veya aminlerle yer değiştirme reaksiyonu fosforun üç koordinasyonlu türevlerini verir ve bunların binlercesi yapılmıştır. Gerçi fosfor-halojen bağı bu bileşiklerin sentezinde en büyük başlangıç yapısı gibi bir rol oynar. Uygun olan üç türlü başlangıç materyali vardır, bunlar; R₂PX, RPX₂ ve PX₃'tür. Bunlardan kolay elde edilen alkoksi ve amino ürünler çok karmaşık yapıların anlaşılmasında model olarak kullanılabilir.

2. 3. 1. FOSFİNÖZ KLORÜRLER VE FOSFONÖZ DİKLORÜRLERİN TÜREVLERİ

Bir alkoksi türevi yapılırken, reaksiyon bir alkol ile çıkan HCl'i tutması için ortama bir ekivalent baz (genellikle trietil amin) ilavesiyle gerçekleştirilir. Asidin uzaklaştırılması hayati önem taşır, çünkü HCl, R-O-R formunda C-O bağı kırarak alkil halojenür ayrılmasına neden olur, oluşan -OH formu, yerini fosforit forma bırakır. Eğer reaktif olarak fenol kullanılmışsa HCl ile parçalanma ürünü oluşmaz çünkü aril-O bağı kopması daha zordur (kopması için derişik HBr veya HI ile geri soğutucu altında ısıtılması gerekir). Fosfinöz klorürün primer veya sekonder aminlerle reaksiyonu, klorürü amino türevine dönüştürür ve bu ürünler aminofosfinler olarak bilinirler.

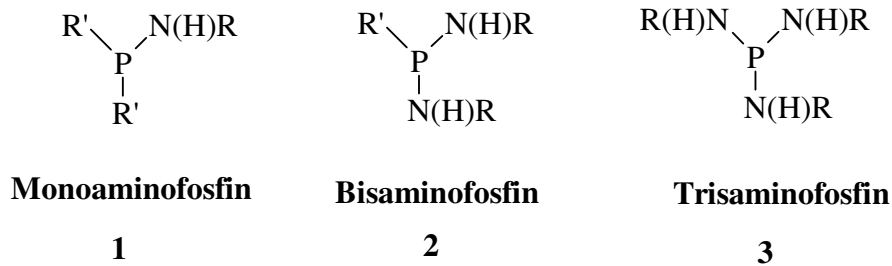
İki tane değışebilir klor atomuyla fosfonöz diklorürlerin çok sayıda yapısal türevleri vardır. Bu tür yapılarda azota bağı yalnızca bir alkil veya bir hidrojen grubu olabilir. Bu yapılar genellikle kararsızdırlar, fakat sterik olarak kalabalık süstitüentler bozunma reaksiyonlarına engel olurlar (örn. t-BuP(NH₂)₂).¹

2. 3. 1. 1. AMİNOFOSFİN (AMP), AMİNO(DO)FOSFİN-FOSFİNİT (AMP-AMPP) VE BİSAMİNOFOSFİN (BAMP) TÜRÜ BİLEŞİKLER

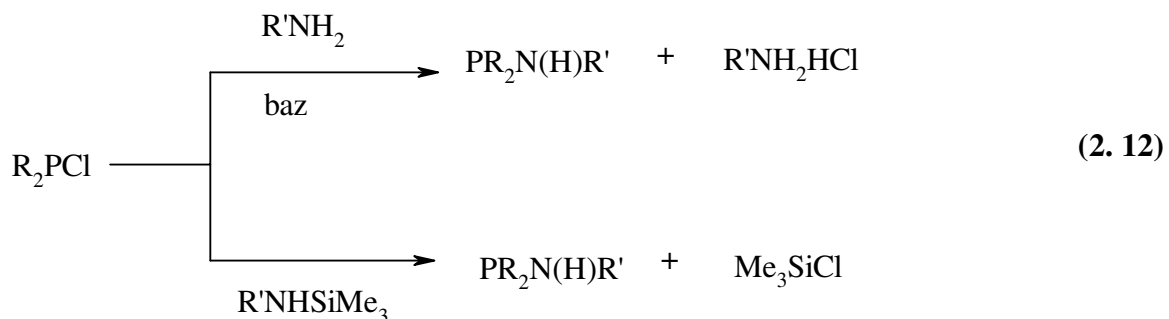
Fosfor ve azot içeren, bu iki element arasında doğrudan bağı bulunan bileşiklerin kimyası uzun yıllardan beri bilinmektedir, bu tür bileşiklere olan ilgi diğere alanlardaki uygulamalarının artmasıyla birlikte büyük bir önemle sürmektedir. Buna rağmen geleneksel fosfor kimyası P-C ve P-O bağıları içeren (genellikle tüm doğal fosfor bileşikleri P-O bağıları içerirler) bileşikler üzerine kurulmuştur, P-N bileşikleri ana grup kimyasında yeni baskın hale gelmeye başlamıştır. Fosfor-azot bileşikleri önemli yapısal çeşitlilikler sergilerler ve bağılarının teorik olarak akla yatkın hale getirilmesiyle ayrıntılı yapısal bilgiler düzenlenmiştir ve bu da bu alanın sağlamlaşmasında yardımcı olmuştur.

Tarihi bir perspektiften bakılırsa, P-N kimyası eskiden olduğu gibi şimdi de P-N tek bağı üzerinden iyi gelişmiştir. Buna karşın, P=N ve P≡N bağıları içeren P ve N içeren bileşikler kimyasındaki gelişmeler biraz egzotik olmasından ötürü göz önünde tutulmuştur. P-N tek bağı içeren bileşikler aminofosfinler veya fosfazanlar, P=N çift bağı iminofosfinler veya fosfazenler ve P≡N üçlü bağıları içerenler ise fosfazinler veya fosfor nitriller olarak adlandırılırlar.

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

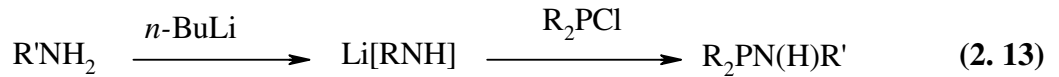


Monoaminofosfinler, $R_2PN(H)R'$ (R, R': alkil veya aril) kararlı olmaya eğilimlidirler ve genellikle kolaylıkla hazırlanırlar. Aminoliz reaksiyonları bir aminle bir klorofosfinin reaksiyonunu içerir ve çok yaygın olarak aminofosfin bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılırlar. Reaksiyon genellikle trietilamin gibi bir organik bazın varlığında, ayrılan HCl'in tutulmasıyla yürür. Alternatif bir reaksiyon olarak da; bir aminosilanın bir aminle yer değiştirmesiyle olur, burada trimetilklorosilan ayrılır ve burada kolaylıkla destilasyonla ayrılabilmesi bu reaksiyonun avantajıdır buna karşın bu reaksiyonlar aminosilan bileşiklerinin düşük verimleri nedeniyle sınırlandırılmıştır (2. 12).



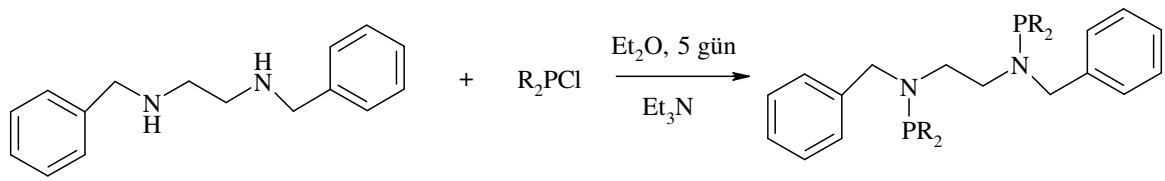
Bileşiklerin çok sınırlı orandaki verimlerine rağmen $R_2PN(H)R'$ bileşiklerinin diğer sentez yöntemleri de rapor edilmiştir. Örneğin; organik bir bazın yerine organometalik bir bazın yer almasına yönelik bir eğilim vardır, burada metallenmiş amit ara ürünleri ($M[\text{RNH}]$, R: alkil veya aril, M: Li, Na ve K) yer alır ve bunlar organik sentezlerde kullanılan önemli reaktiflerdir. Çeşitli metallenmiş tuzların, çok yaygınca lityumlanmış aminlerin yapısı tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır. Buna rağmen çok sayıda lityumlanmış türler düşük sıcaklıklarda dahi kararsızdırlar, bunlar genellikle dönüşümden hemen önce kullanılmak istenilen ürünler olarak oluşturulmuşlardır. Amitlerin güçlü bazlığı P-N bağının

hızlı bir şekilde oluşmasını sağlar. Genellikle bu metodoloji özellikle aminler ile hacimli sübstitüentler için yeterlidir, burada trietilamin gibi organik bazlar sentetik yararlılık bakımından yavaşlardır (2. 13).

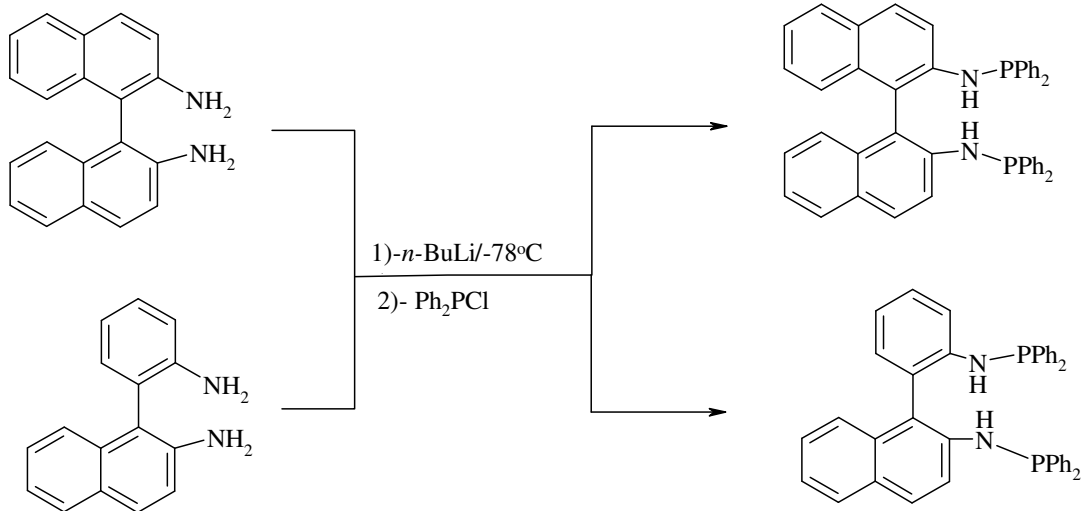


P-NH fonksiyonlu aminofosfinler kolay hazırlanırlar ve yaygınca kullanılırlar. Koordinasyon kimyasındaki ligand olarak uygulamalarına bağlı olarak örneğin metoksil, piridil ve asetil grubu içeren çok fonksiyonlu aminofosfinler hazırlanmış ve kiral merkezli aminofosfinlerin asimetrik katalizdeki uygulamaları bulunmuştur.⁵

WOOLLINS ve arkadaşları diaminlerden çıkarak yeni bis(aminofosfin) bileşiklerinin sentezini, oksidasyonunu ve koordinasyon kimyasını çalışmışlardır. Bu çalışmada; $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NPPH}_2$, ${}^i\text{Pr}_2\text{PN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}{}^i\text{Pr}_2$, $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{NHPPH}_2$, $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHPPH}_2$ bileşikleri sentezlenmiş ve hidroformilasyonda test edilmiştir. N,N'-dibenziletilediaminin iki ekivalent R_2PCl ile reaksiyonu **4** ve **5** nolu bileşikler vermiştir. **5**'in ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ NMR spektrumu $\delta(\text{P})$ 89,1 ppm de tekli pik vermiştir, bu pik **4** (${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ NMR $\delta(\text{P})$ 66,5 ppm) ile karşılaştırıldığında önemlice bir düşme gözlenmektedir, bu da fosfor merkezinin yakın çevresindeki izopropil sübstitüentinin yerini **4**'de fenil gruplarının almasından kaynaklanmaktadır. (S)-(-)-1,1'-binaftil-2,2'-diamin ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalin ile iki ekivalent Ph_2PCl 'nin $n\text{-BuLi}$ ile deprotonasyondan sonraki reaksiyonuyla sırasıyla $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{NHPPH}_2$ **6** (BDPAB) ve $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHPPH}_2$ **7** bileşikler hazırlanmıştır. **6** bileşiği ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ NMR'da $\delta(\text{P})$ 27,7 ppm de tekli pik vermektedir⁶ (2. 14).

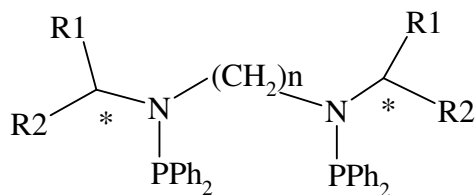
R= Ph **4**R= *i*Pr **5**

(2. 14)

**6****7**

4 ve **5** bileşikleri, iki ekivalent elementel selenyum ile toluen içerisinde reaksiyona sokulmuş ve $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **8** ve $\text{Pr}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})\text{Pr}_2$ **9** bileşikleri elde edilmiştir. **8** ve **9**'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumunda sırasıyla $\delta(\text{P})$ 70,8 ve $\delta(\text{P})$ 104,1 ppm de tekli pik gözlenmiştir.⁶

VOGT ve arkadaşları; kolaylıkla hazırlanabilen enantiyopure aminlerle ClPPh_2 nin Et_3N varlığında reaksiyonu ile kiral aminofosfinleri **10-13** iyi bir verimle elde etmişlerdir. Tüm bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumu δ 50 civarındaki bir kimyasal kayma ile tek bir pik vermiştir bu da önemli bir şekilde PPh_3 gibi trialkilfosfinlerden daha aşağı alandadır. Ayrıca **10** ve **11** bileşiklerinin selenit bileşikleri **14-15** hazırlanmıştır. Bunlarında ^{31}P NMR spektrumu sırasıyla δ 70,3 ppm ve 69,1 ppm de tek pik olarak gözlenmiştir⁷ (2. 15).



(2. 15)

ligand	n	R1	R2
10	2	Me	Ph
11	3	Et	Ph
12	2	Me	Np
13	2	Me	Cy

Np= 1-naftil, Cy= siklohegzil

Seçiciliği yüksek ve sentezlerde faydalı reaksiyonlar oluşturmak için etkili katalizörlerin keşfi organik kimya açısından oldukça önemlidir. Asimetrik kataliz optikçe aktif bileşiklerin sentezi için ideal bir metot olarak kabul edilebilir.⁸⁻¹⁰ Kiral katalitik sistemler oluşturmanın çeşitli olasılıkları vardır (organik bileşikler, enzimler ve antibadiler, inorganik bileşikler). Bununla birlikte organometalik komplekslerin homojen stereoselektif katalizör olarak kullanımı çok ilgi çekicidir, çünkü optikçe aktif katalizörün az bir miktarının kullanımı miktarca fazla optikçe aktif bileşiklerin oluşumuna neden olur. Bu yüzden, son otuz yıldan fazladır enantiyoseçici katalizörler çok sayıda seçici organik transformasyonu kapsar.¹¹⁻¹⁵ Genellikle geçiş metal kompleksleri organik reaksiyonların düzenlenmesinde koordinasyon küresinde kalıp rolü oynar.¹⁶

Fosfin-Rh(I) kompleksinin dehidro amino asitlerin asimetrik hidrojenasyonu ve fosfin-Ni katalizörlerinin olefinlerin kodimerizasyonunu katalizlemesinin keşfi¹⁷⁻¹⁸ enantiyoseçici katalizörlere kapıyı açmıştır. Bugün, şaşırtıcı enantiyoseçicilikleri hidroformilasyon, siklopropanasyon, alilik alkilasyon, aldehitlere organometalik katılma, olefin izomerizasyonu, aldol tipi reaksiyonlar, Diels-Alder reaksiyonları ve C-H, C-C, C-O, C-Si, C-N kiral bağlarının kurulmasına izin veren enantiyoseçici katalizörlüğü iyi bilinen çok sayıda reaksiyona ulaşılmıştır. Bu enantiyoseçici yöntemler özellikle farmasetikal, agrokemikal, çesni ve güzel koku endüstrisinde enantiyopure ürünlerin girmesine olan ihtiyaçtan dolayı önemlidir. Özellikle enantiyomerlerden biri biyolojik aktivitelerin düzenlenmesinden sorumlu olurken diğeri öldürücü veya tersi bir etki gösterebilir.¹⁹⁻²³

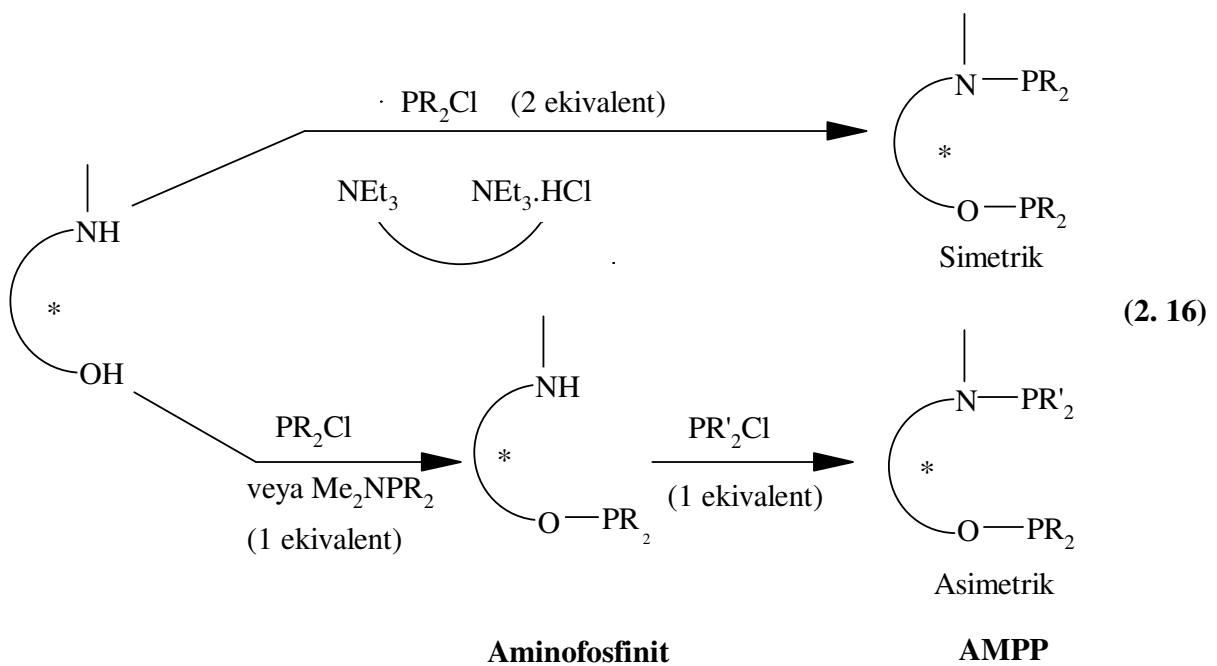
İlk AMPP ligandları başarılı bir şekilde dehidro amino asitlerin asimetrik hidrojenasyonunda kullanılmıştır. Daha ileriki gelişmeleri bu tip yeni ligandların başka enantiyoseçici katalitik yöntemlerdeki uygulamaları takip etmiştir.¹⁶

Amino(do)fosfin-fosfinit ligandları azot ve oksijen atomlarının her ikisinde de fosfor gruplarının varlığından dolayı disimetrik işlev görürler. Bu hibrit ligandların çeşitliliği kiral iskeletin doğasından olduğu kadar, fosfor atomlarındaki süstitüentlerin doğasına bağlı olarak da artmaktadır. Bugüne kadar yetmişden fazla AMPP ligandı, otuzdan fazla kiral maddenin çıkış maddesi olarak kullanılmasıyla sentezlenmiştir.

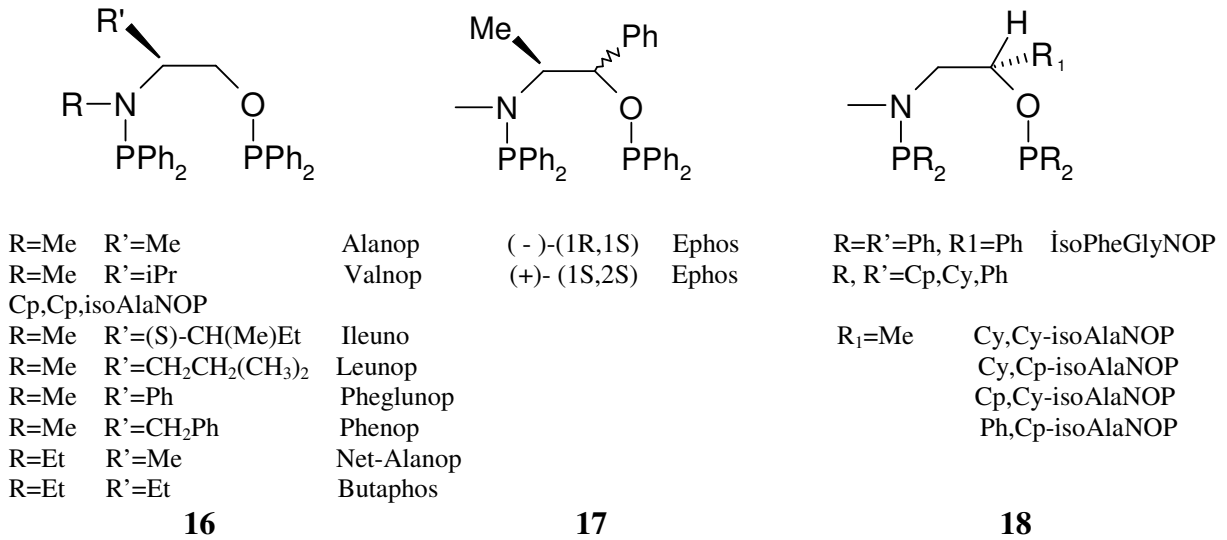
Aminoalkoller AMPP ligadlarının sentezinde yönetici görevini görür. Bu moleküllerin büyük bir kısmı ucuz ve proteinlerin temel yapıtaşı olan amino asitlerden kolaylıkla elde edilir. Daha da önemlisi AMPP ligandlarının sentezlenmesinde rol oynarlar. Adlandırmada da aminoasitlerden yararlanır.²⁴ Bununla birlikte, AlaNOP, ValNOP, ProNOP v.b.

ligandlara ek olarak üç kordinasyonlu ligandlar da (ThreoNOOP) aminoasitlerden yola çıkılarak elde edilmiş ve geliştirilmiştir.

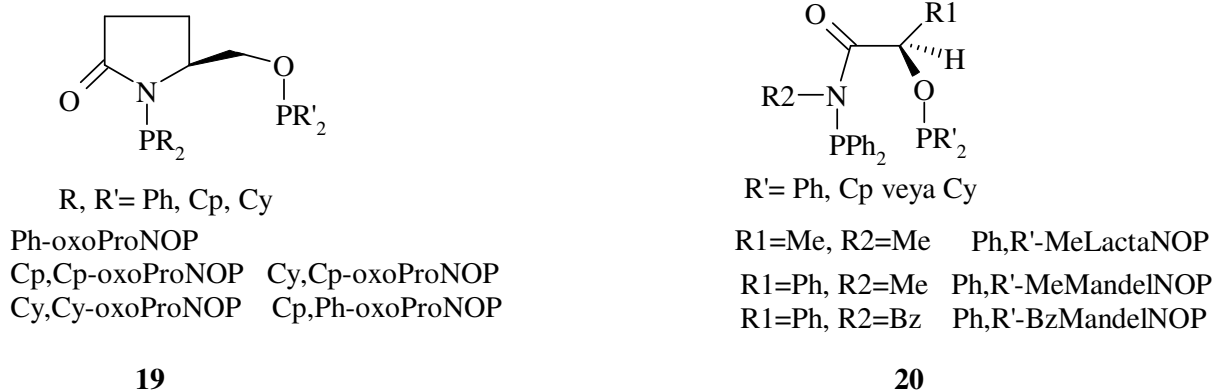
AMP, AMPP ve BAMP ligandları bir hidroksi ve/veya sekonder amin veya amit kiral organik giriş maddesinin tersiyer amin varlığında klorofosfin üzerine nükleofilik saldırısı esasına dayanır. Bu yöntem esas alınarak; AMPP ve BAMP ligandları, fosfor grubu üzerinde farklı ve aynı süstitüentleri içermesine göre simetrik veya karışık olarak sınıflandırılır. Klorofosfinin 1 mol ekivalentinin kullanılmasıyla reaksiyonun ara ürünü aminofosfinittir (2. 16).



Karışık AMPP ligandı elde edildiğinde ara ürün bir aminofosfin-fosfinittir. Aminofosfin-fosfinit (AMPP) ligandlarının sentezi için en uygun koşullar, klorofosfin ve organik reaktifin doğası dikkate alınarak sağlanabilir. Klorodifenilfosfin (Ph_2PCl) bir nükleofile karşı; klorodialkilfosfinlere (PR_2Cl , R= Me, iPr, siklopentil (Cp), siklohegzil (Cy) vb) göre daha aktiftir. Genellikle bir amin bir amide göre daha nükleofildir. Bir aminoalkolün Ph_2PCl ile reaksiyonu THF- NEt_3 ile oda sıcaklığında meydana gelirken klorodialkilfosfin ile bir amidoalkolün fosfinlenmesinde ise genellikle ısıtma gereklidir. Bu tür reaksiyonlarda verim % 70-90 arasında değişmektedir.^{25,26}



AGBOSSOU ve arkadaşları²⁵ yaptıkları çalışmada, (S)-N-benzilmandelamit, (S)-N-metilmandelamit, (S)-N-metillactaamit ve (S)-2-(hidroksimetil)-2-pirrolidinon bileşiklerinden yola çıkarak amidofosfin-fosfinit türü ligandları % 60-94 verimle sentezlemişlerdir.

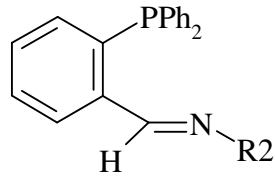
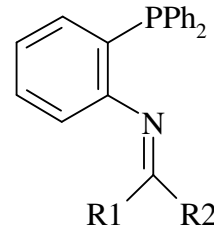


2.3.1.2. İMİNOFOSFİNLER

İminofosfinler, iminlerin zayıf π -akseptör niteliği ve fosfinlerin güçlü σ -donör özelliklerinin kombinasyonu nedeniyle ilgi çekici ligand sınıfındadırlar.²⁷ Son zamanlarda bu ligandların paladyum merkezli kullanımlarına ilişkin çok sayıda önemli makale vardır. Shirikawa iminofosfinlerin paladyum komplekslerinin organohalitler ile organostananların²⁸ kros kaplinginde, konjuge (stanil)eninlerin regio ve stereoselektif yapılarında başta gelen alkinlere alkinstanes katılması²⁹ ve arinlerin karbostanasyonunda³⁰ oldukça aktif katalizörler olduğunu göstermiştir.

İminofosfinin sterik hacminin regioselektiflik ve alkin alkinilstanasyonun ikisine de etkisi bulunmuştur, bunlar, imino sübstitüentlerin, hacimlisiyle yüksek verim ve regioselektifliği sağlamaktadır. Feringa, güçlü koordinasyonlu yumuşak fosfor-donör ve zayıf koordinasyonlu sert azot-donörlü iminofosfinlerin alkenlerin kapling reaksiyonlarında paladyum komplekslerinin reaktivitelerinin düzenlenmesinde kullanılabileceğini araştırmış, ligand sübstitüentlerinin doğası ile polar çözücüde etenin yüksek sıcaklık oligomerizasyonu, oligomer selektivitesiyle uzun zincirli alkenleri (C₆-C₁₆) verdiği bulunmuştur.³¹

İminofosfinlerin ilgi çekici özelliklerinden en önemlisi kolaylıkla sentezlenebilmeleridir, aşağıda sırasıyla **21** ve **22**' de 2-(difenilfosfino)benzaldehitin uygun bir aminle kondenzasyonu veya 2-(difenilfosfino)anilinle bir aldehit veya ketonun kondenzasyonu ile oluşacak iminofosfinler örnek olarak verilmiştir.

**21****22**

2. 3. 1. 3. PİRİDİLFOSFİNLER

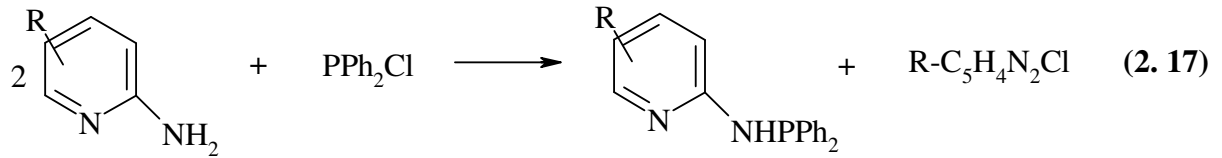
Hem yumuşak hem de sert donör atomuna sahip ligandlar hemilabil ligandlar olarak sınıflandırılmaktadır. Aslında bu kavram fosfin-amin ve fosfin-eter ligandları için kullanılmıştır. İzolasyona izin verecek kadar iyi bağlanmış ama sert donörün ucundaki parçaların kolayca ayrılabilceği ve bununla birlikte substratın bağlanabileceği boş bir kenar meydana getireceği de açıktır. Bundan dolayıdır ki bu tür ligandların sentezi ve kullanımına olan ilgi artarak devam etmektedir. Çünkü; her bir donör atoma yüklenen farklı özellikler onların metal komplekslerine eşsiz bir reaktivite kazandırmaktadır.

Hemilabil ligand ailesine ünlü bir örnek fosfor-azot bağlı ligandlardır. Bu ligandlar P-P ve N-N ligandları ile kıyaslandığında farklı bağlanma şekilleri içerir. Fosforun π -akseptör özelliği metal merkezinin düşük yükseltgenme basamağında kararlı kılarken, azotun σ -donör özelliği de metali daha yüksek yükseltgenme basamaklarında katılma reaksiyonlarına karşı

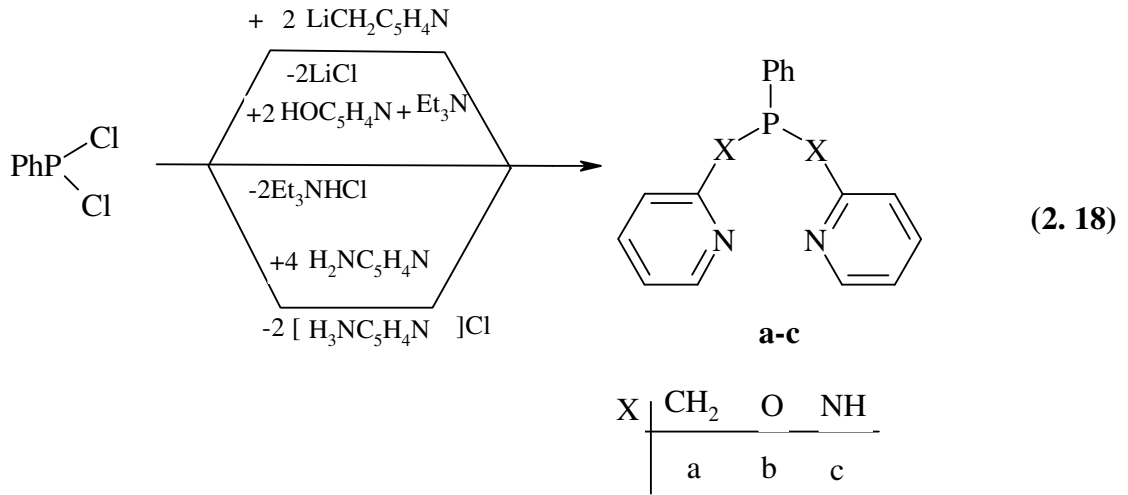
hassas kılar. Bu durum katalitik süreç boyunca ara yükseltgenme basamaklarının ve geometrinin kararlılığına yardımcı olur.³²

Hemilabil piridil fosfin ligandlar koordinasyon kimyasında, organometalik kimyada ve homojen katalizde geçtiğimiz son yirmi yılda elektronik farklılıklarının sert azot ve yumuşak fosfor donör atomlarınca yönlendirilen reaktiviteleri ve koordinasyon türleri ile birleştirilmesine bağlı olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır.³³

Fosfinoaminopiridinler, P-N-C-N iskelet yapısındadırlar, bunların gösterebileceği olası yapılar; a)- üç bazik merkezden yalnızca birini kullanarak tek dişli ligand, b)- P ve piridinin N atomunu kullanarak karışık iki dişli ligand, c)- iki N atomunu kullanarak iki dişli ligand oluşturabilirler.³⁴ Aşağıda fosfinoaminopiridinlerin 2:1 oranında Ph_2PCl kullanılarak gerçekleştirilen genel sentezi gösterilmiştir. Burada aminopiridinin iki kat alınmasının sebebi reaksiyon esnasında oluşan HCl'i tutmasıdır (2. 17).

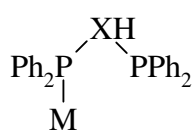


LINDNER ve arkadaşlarının³⁵ yaptıkları çalışmada; güçlü bazik, üç dişli (tri dentat) P-N ligandlarını $\text{PhP}(\text{XC}_5\text{H}_4\text{N})_2$ (X: CH_2 , O, NH), PhPCl_2 ile sırasıyla 2-pikolilyum, 2-hidroksi ve 2-aminopiridini, Et_3N ve 2-aminopiridin bazlarının varlığında -60 ile 0 °C arasında ki sıcaklıkta reaksiyona sokarak elde etmişlerdir (2. 18).

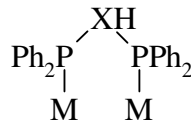


2. 3. 1. 4. BİS(DİFENİLFOSFİNO)AMİNLER, DİFOSFİNLER ve POLİDENTAT FOSFİNOAMİNLER

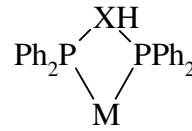
İnorganik ve organometalik bir çok ligand tersiyer, mono ve difosfinler gibi geniş olarak kullanılmıştır. Bis(difenilfosfino) etan en yaygın kullanılan difosfindir. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (dppe) molekülü beş üyeli şelat halka oluşturmaktadır. Geçen son yirmi yıldan fazla homolog bis(difenilfosfino) metan ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, dppm), artan bir şekilde ligand olarak kullanılmıştır.³⁶⁻³⁸ Dppm'in çok yönlülüğü bir veya her iki fosfor atomundaki bir çift elektronun metal merkezine doğru koordinasyona hazır oluşundan ileri gelmektedir, metilen grubunun güçlü bir baz tarafından deprotonasyonu ile bir üç dişli (tridentat) ligand [$\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2$] oluşur. $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P(E)Ph}_2$ ve $\text{Ph}_2\text{P(E)CH}_2\text{P(E)Ph}_2$ gibi yükseltgenmiş bileşikler (E= kalkojen (S, Se, Te) veya imin) ya dppm'in yükseltgenmesi ile yada küçük parçacıkların kondenzasyonu ile hazırlanmış mükemmel ligandlardır. Burada $\text{P}=\text{E}$, E'nin ortaklanmamış elektron çifti ile metale koordine olmuştur.



23



24

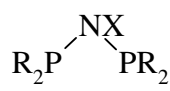


25

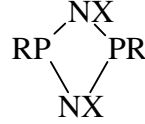
X: CH veya C

Bu yönde, difosfinoaminler ve siklodifosfazenlerde fosfor, bir veya iki azot atomuyla birleştirilmiştir. Dppm ile izoelektronik bis(difenilfosfino) amin ($\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$, dppa) nötral

ve anyon $[\text{Ph}_2\text{PNPPPh}_2]^-$ formunun her ikisinde de metilen bileşiğine benzer bir koordinatif çok yönlülük sergilerler.³⁹



26



27

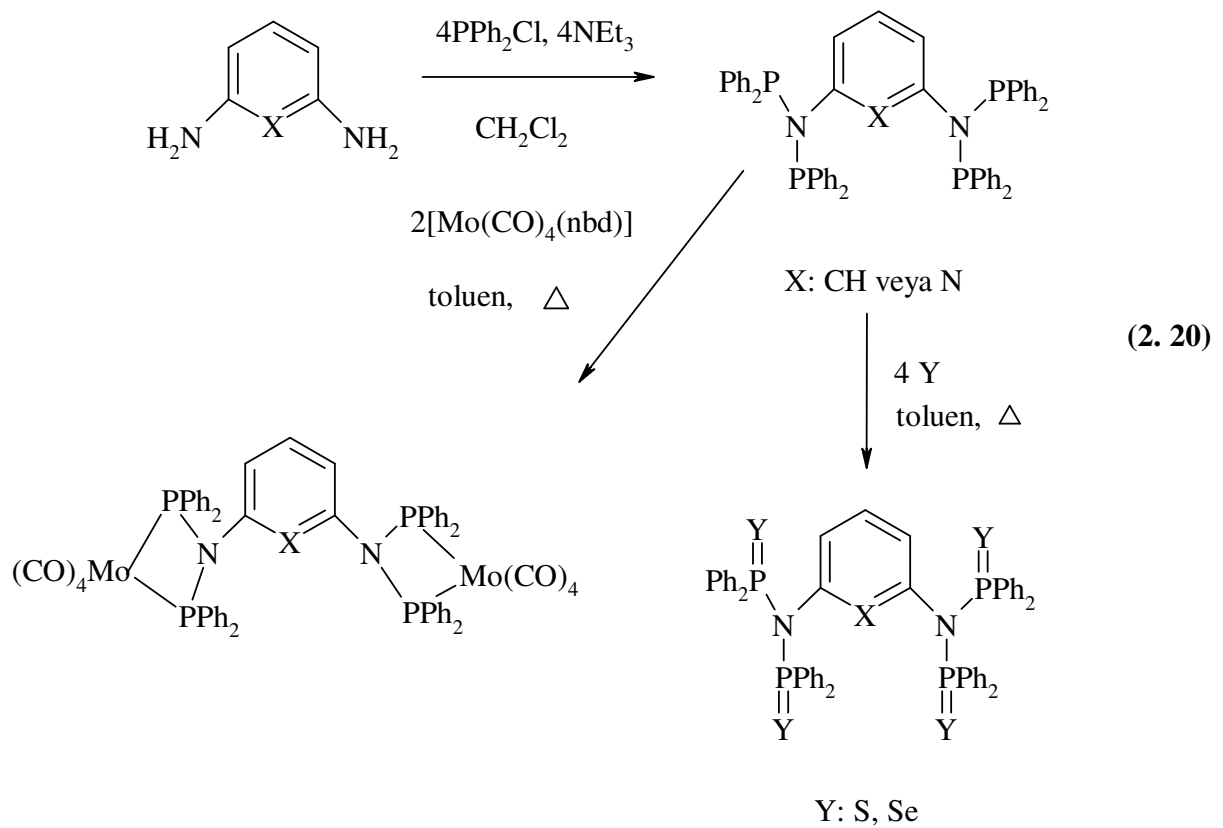
R: alkil, aril, halojen veya alkoksi;

X: alkil, aril ve H

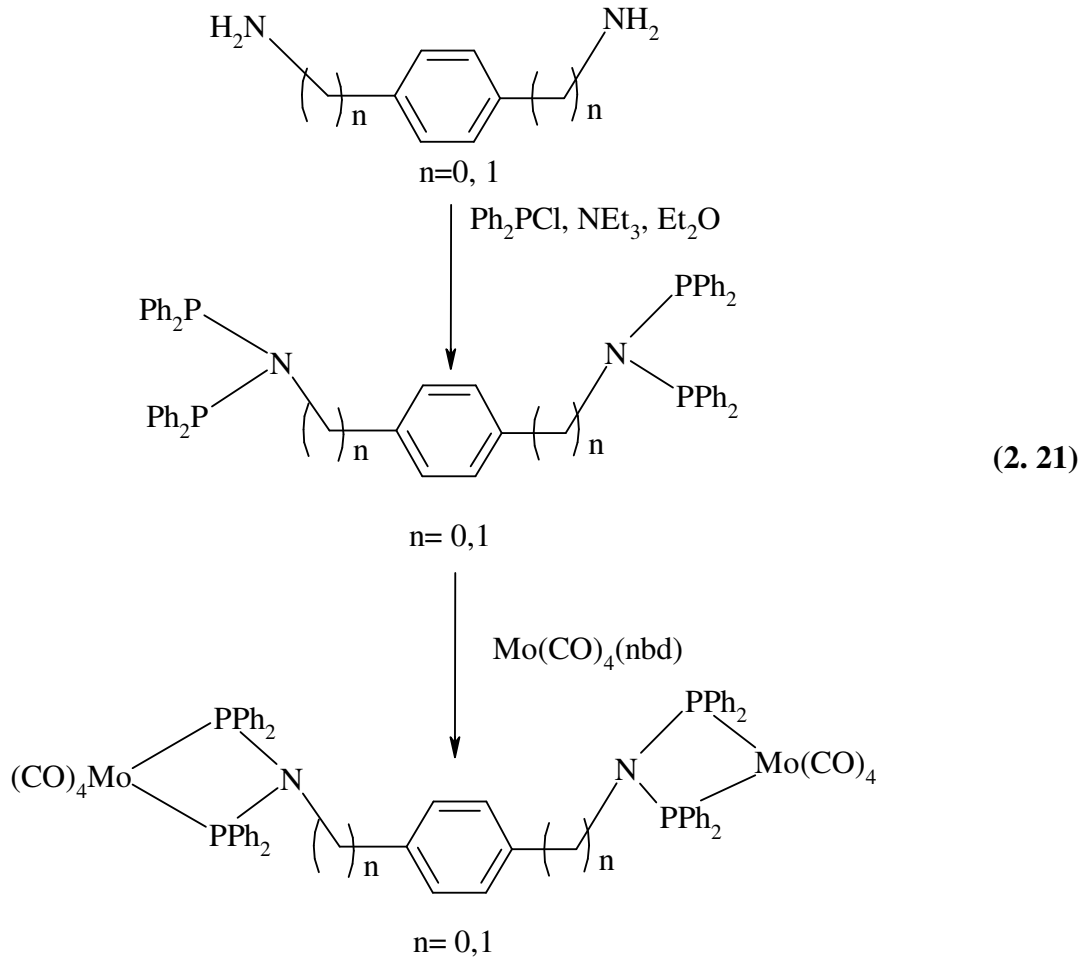
Hekzametildisilanın klorodifenilfosfin ile kondenzasyonu sonucunda iyi bir verimle dppa oluşur⁴⁰ (2. 19).



1,3- $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve 2,6- $\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ gibi polidentat fosfinoamin ligandlar, **DYSON** ve arkadaşları tarafından sırasıyla 1,3- $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve 2,6- $(\text{NH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ile Ph_2PCl 'nin Et_3N varlığındaki tek basamaklı reaksiyonuyla elde edilmiştir. Elde edilen polidentat fosfinoamin ligandlar elementel kükürt ve selenyum ile toluen içerisinde reaksiyona sokularak iyi bir verimle tetrasülfit ve tetraselenit bileşikleri elde edilmiştir. Ayrıca bu ligandların toluen içerisinde $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ ile reaksiyonuyla molibden kompleksleri de hazırlanmış ve yapıları tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir⁴¹ (2. 20).

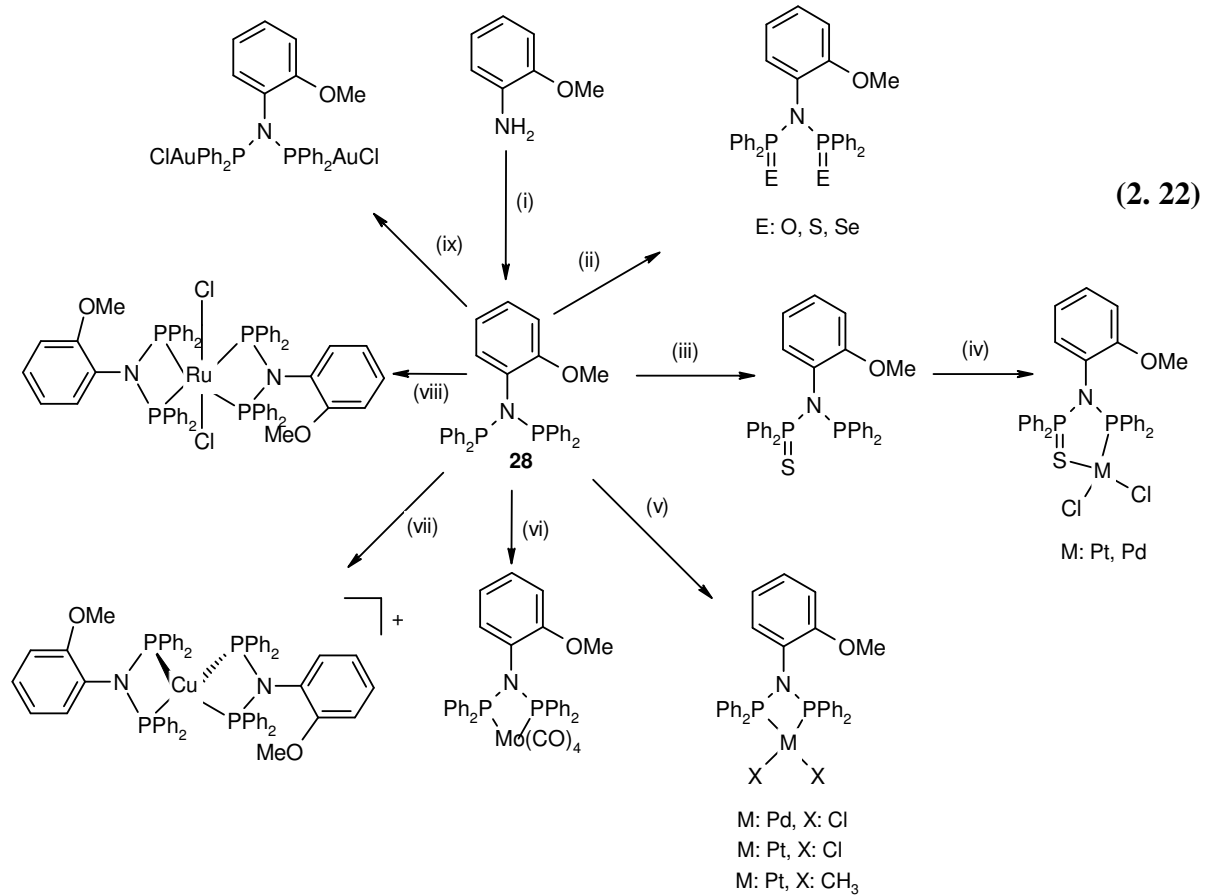


STEED ve arkadaşları tetradentat (fosfino)amin bileşiklerini $1-4\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ve $1-4\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ bir basamakta primer aminin dietiler içerisinde Et_3N varlığında Ph_2PCl ile reaksiyonuyla % 96 verimle hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu ligandları stokiometrik oranda $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nb})]$ ile reaksiyona sokarak binükleer P, P'-şelat komplekslerini elde etmişlerdir⁴² (2. 21).



SMITH ve arkadaşları; *o*-H₂NC₆H₄OMe ve 2 ekivalent Ph₂PCl'nin dietileterde 0 °C'de reaksiyonuyla yeni bir bis(fosfino)aminin Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂ **28** sentezini ve karakterizasyonunu çalışmışlar, hazırlanan ligandın **28** oksidasyonu sulu H₂O₂, elementel S₈ ve gri Se ile yapılmış ve fosfor(V) bileşikleri Ph₂P(E)N(*o*-C₆H₄OMe)P(E)Ph₂ (E= O, S, Se) elde edilmiştir. **28** ligandı *n*-hegzanda 1 ekivalent S₈ ile reaksiyonuyla P(III)/P(V) Ph₂P(E)N(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂ türü bileşik elde edilmiştir. **28** ligandının [MX₂(cod)] (M= Pd, Pt, X= Cl, CH₃) ile reaksiyonuyla her bir *cis*-[MX₂{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] (M= Pd, X= Cl; M= Pt, X= Cl; M= Pt, X= CH₃) veya nötral beş üyeli şelat kompleksler [MCl₂{Ph₂P(S)N(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] (M= Pt, Pd) P,P'- veya P,S- şelasyonu sırasıyla gözlenmiştir. Ayrıca **28** ligandının [Mo(CO)₄(nbd)] veya [Cu(MeCN)₄]PF₆ ile reaksiyonu *cis*-[Mo(CO)₄{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] veya [Cu{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}₂]PF₆ bileşikleri elde edilmiştir. [{RuCl₂(*p*-cym)}₂] (*p*-cym: *p*-cymene) aren eliminasyonu ve klor-köprü ayrılması ile **28** ligandı (1:2, metal:ligand oranı) iyi bir verimle oktahedral bis şelat rutenyum(II) kompleksi *trans*-[RuCl₂{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}₂] oluşur. Buna karşın **28**

ligandının 2 ekivalent $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (tht: tetrahidrotiyofen) reaksiyonuyla dinükleer $[(\text{ClAu})\text{Ph}_2\text{PN}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2(\text{AuCl})]$ kompleksi oluşur. Sentezlenen yeni bileşikler multinükleer NMR (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$), IR ve element analizi ile karakterize edilmiştir (2. 22).



(i) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$, Et_2O ; **(ii)** H_2O_2 veya S_8 veya Se ; **(iii)** 1 ekiv. S_8 ; **(iv)** $[\text{MCl}_2(\text{cod})]$ (M= Pd, Pt); **(v)** $[\text{MX}_2(\text{cod})]$ (M= Pd, Pt, X= Cl, CH_3); **(vi)** $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$; **(vii)** $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$; **(viii)** $[\{\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\}_2]$; **(ix)** 2 ekiv. $[\text{AuCl}(\text{tht})]$.

$\text{Ph}_2\text{PN}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ **28** ligandının $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu $\delta(\text{P})$ 65,6 da tek pik göstermiştir. Benzer şekilde önceki çalışmalarda substitüentsiz ligand $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PPh}_2$ $\delta(\text{P})$ 68,8 tekli pik vermiş ve bir metoksi grubunun yapıya girmesiyle pikin değiştiğini göstermiştir. Hazırlanan ligandın **28** fosfor(V) bileşiklerinin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{N}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ (E= O, S, Se) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleride sırasıyla $\delta(\text{P})$ 26,0; 67,9; 65,8 ($J_{\text{PSe}}783$ Hz) olarak bulunmuştur. **28**'in CDCl_3 'deki çözeltisi anaerobik koşullarda hazırlanmış

ve yaklaşık 5 günlük bir sürede kararsız ve bozunmuş $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ve $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ gibi ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir.⁴³

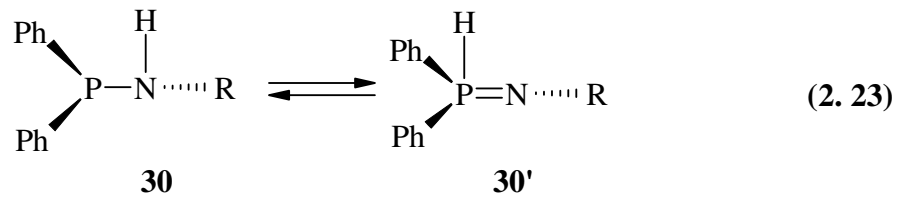
DYSON ve arkadaşları, RNH_2 [R: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{CN})$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}-\text{CN})$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{m}-\text{CN})$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_5)$, C_6F_5 ve $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{CF}_3)$] gibi anilin türevleri ile Ph_2PCl reaksiyonlarını inorganik ve organik bazlarda farklı stokiometri ve farklı çözücüler kullanarak çalışmışlardır. Sübstituent gruplarının elektronik özellikleri ve sterik etkileri, kullanılan baz, çözücüler ve stokiometrinin reaksiyon sonucunu etkilediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmada; bir seri aminofosfin, difosfinoamin ve iminobifosfin bileşikleri izole ve karakterize edilmiştir. Difosfinoaminlerin 64-70 ppm civarında tek bir pik verdikleri gözlenmiştir (örn. $\text{PhN}(\text{PPh}_2)_2$ 67,7 ppm, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ 65,6 ppm). Diklorometanda anilin türevlerinin **29(a-f)** 2 ekivalent Et_3N varlığında 2 ekivalent Ph_2PCl ile olan reaksiyonları 1:1:1 oranındakilerin reaksiyonundan daha basittir. Aminofosfin **30** oluşumundan kaçınıla bilirse de difosfinoamin **31** ve iminobifosfin **32** oluşumu arasında hala bir yarış devam etmektedir. **29a**'da iminobifosfin **32a** ana ürün olarak oluşurken difosfinoamin **31a** çok düşük bir verimle oluşmuştur. Buna karşın **29b** ile **29d** difosfinoaminleri **31b-31d**'yi ana ürün olarak oluştururken **32b** ve **32d** çok düşük bir verimle gözlenmiştir. Aynı koşullarda **29c**'den başlanıldığında difosfinoamin **31c** kantitatif verimle elde edilmiştir. **29e**'de ise hem **31e** hem de **32e** oluşurken burada ana ürün **32e**'dir ve rekristalizasyon ile izole edilebilir. **29f**'de ise iminobifosfin **32f** kantitatif verimle elde edilmiştir, tüm bu sonuçlar **Tablo 2. 1**'de özetlenmiştir.

Tablo 2. 1 Anilin türevlerinin **29(a-f)** diklorometanda Ph_2PCl ve Et_3N ile 1:2:2 oranında ki reaksiyonlarında oluşan ürünlerin ^{31}P -NMR'a dayalı relatif oranları.

29: RNH_2	31: $\text{RN}(\text{PPh}_2)_2$ (%) [$\delta(\text{P})$]	32: $\text{RN}=\text{PPh}_2\text{-PPh}_2$ (%), [$\delta(\text{P})$]
29a: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{CN})\text{NH}_2$	31a: ~5	32a: 95
29b: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{p}-\text{CN})\text{NH}_2$	31b: 98 [68,50 ppm]	32b: ~2 [7,50 (d) ppm]
29c: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{m}-\text{CN})\text{NH}_2$	31c: 100 [69,50 ppm]	32c: 0
29d: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$	31d: 98 [68,20 ppm]	32d: ~2 [1,60 (d) ppm]
29e: $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	31e: 20	32e: 80 [10,05 (d) ppm]
29f: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o}-\text{CF}_3)\text{NH}_2$	31f: 0	32f: 100 [5,35 (d) ppm]

Yukarıdaki sonuçlarda Et_3N baz olarak kullanıldığında anilinin Ph_2PCl ile reaksiyonun inorganik bir baz kullanıldığında ki durumdan çok farklı olduğu görülüyor. Et_3N

lityumlanmış anilinden çok daha zayıf bir baz olduğundan aminofosfinin deprotonlanması daha az etkilidir. Böylece difosfinoamin **31** veya iminobifosfin **32** oluşumu aminofosfin **30** üzerinden olur. Bununla birlikte aminofosfinler prototropizm reaksiyonlarına uğrayabildiklerinden çözeltilerde aminofosfin **30**, iminofosfin izomeri **30'** ile denge halinde bulunabilirler (2. 23). **30'**'nin Ph_2PCl ile reaksiyonu difosfinoamini **31** verirken **30'**'nün Ph_2PCl ile reaksiyonu iminobifosfini **32** oluşturur.



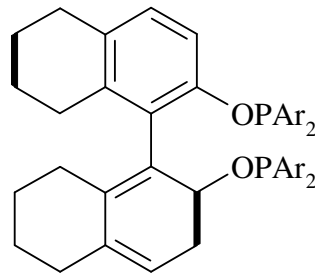
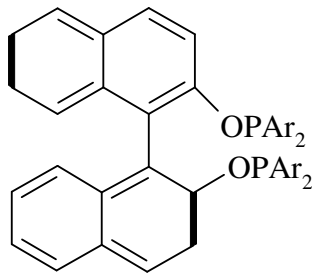
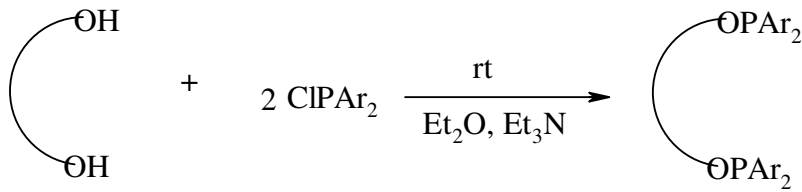
Diklorometanda yapıldığında aminoliz yönteminde uygun stokiyostride reaktifler kullanıldığında difosfinoamin **31** ve iminobifosfin **32** bileşikleri oluşur. İki farklı ürünün oluşumu fonksiyonel grubun sterik ve elektronik özellikleri tarafından belirlenir. Anilinin *orto*- konumundaki substitüentinin sterik etkisi ve elektron çekici özelliği arttıkça iminobifosfinin **32** verimi artar. Bu durum **29a** ile **29f**'nin (her ikisinde de *orto*- substitüent) 2 ekivalent Ph_2PCl ve Et_3N ile reaksiyonunda açıkça gözlenmiştir. Her ikisinde de yaklaşık olarak kantitatif verimle iminobifosfini **32a** ve **32f**'yi verirler. Buna karşın **29a**'nın *meta*- ve *para*- izomerleri olan **29b** ve **29c** difosfinoaminler **31b** ve **31c**'yi ana ürün olarak verirler. *Orto*- konumunda ki hacimli fenil halkasına rağmen **29d**'deki fenil grubunun elektron çekici özelliği zayıftır ve difosfinoamin **31d** ana üründür. C_6F_5 çok güçlü bir elektron çekici grup ise de **29e** durumunda sterik engel yoktur, bu yüzden hem **31e** hem de **32e** oluşur. Yeni bidentat difosfinoaminler **31b**, **31c**, **31d** ve iminobifosfinler **32e**, **32f** yüksek verimle izole edilebilirler. **31a** ve **31e** çok düşük bir verimle oluştuğu için bunların sentezinin bu yolla uygun olmadığı gözlenmiştir.⁴⁴

2. 3. 1. 5. FOSFİNİTLER

Fosfinitler ligand olarak 1975 yılından beri çoğunlukla rodyum katalizli hidrojenasyonda kullanılmaktadırlar.⁴⁵ Asimetrik katalitik hidroformilasyon $\text{C}=\text{C}$ çift bağının fonksiyonilasyonunun da en etkili ve geniş bir orandaki enantiyomerik saf bileşiklerin hazırlanması için güvenilir metotlardan biridir. Özellikle moleküler kiralitenin kontrolü kimyada, yaşam ve materyal bilimlerinde önemli bir rol oynar. Yüksek aktivite, seçicilik,

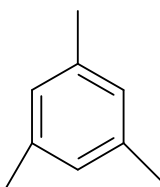
kararlılık, kolaylıkla faydalanabilirlik ve enzim benzeri stereo kontrol asimetrik sentez için ideal bir katalizörün karakteristik özellikleri arasındadır. Fosfor içerikli ligandlar ile modifiye edilmiş geçiş metal katalizörlerinin aktivitesini ve seçiciliğini kontrol eden önemli iki faktör vardır, bunlar; sterik ve elektronik etkilerdir. Son zamanlarda hidrojenasyonda, hidrosiyantasyonda, dietil çinko katılmasında, epoksidasyonda ve hidroformilasyonda enantioselektif katalizörlerin performansları yayınlanmış, kiral ligand uygun elektronik düzeni ile yukarıdaki işlemlere destek olabilir. Rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyondaki elektronik ve sterik etkiler araştırılmıştır. Elektronik ve sterik olarak modifiye edilmiş, bir seri (S)-BINOL ve (S)-H₈-BINOL ligandları sentezlenmiş ve katalitik etkileri çalışılmıştır⁴⁶ (2. 24).

Yapılan başka bir çalışmada ise **GRAY** ve arkadaşları klorodifenilfosfin ile 2-hidroksi-2'-(1,4-bisokso-6-hekzanol)-1,1'-bifenil'i reaksiyona sokmuş ve yeni bir polieter ligand olan 2-Ph₂PO(CH₂CH₂O)₂-C₁₂H₈-2'-OPPh₂ bileşiğini iyi bir verimle sentezlenmişlerdir⁴⁷ (2. 25).

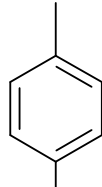


(2. 24)

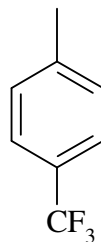
Ar=



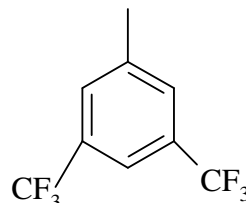
a



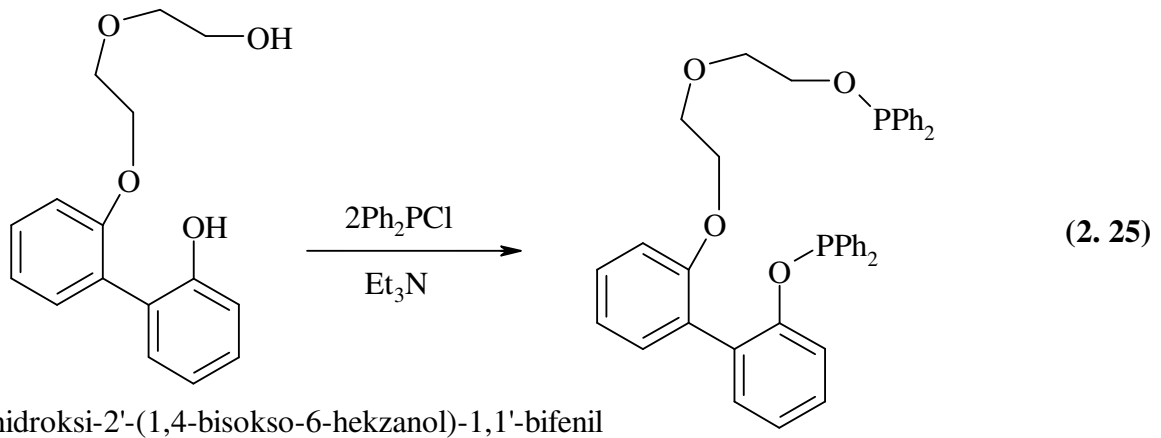
b



c

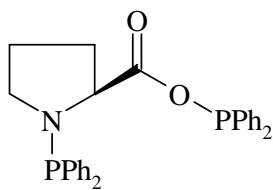


d



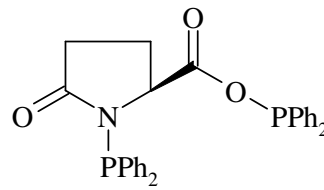
2. 3. 1. 6. AMİNOFOSFİN KARBOKSİFOSFİNİT (AMPCP) LİGANDLAR

Bugüne kadar önceki bölümlerde belirtildiği gibi bir çok AMPP ligandı sentezlenmiştir, prolin, piroglutamik asit ve indoline karboksilik asit türevleri siklik kiral iskeletleri ile asimetrik hidrojenasyona başarıyla uygulanmışlardır.²⁵ **AGBOSSOU** ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, bir klorodifenilfosfin ile organik giriş maddeleri kullanılarak sentez yapılmıştır. Bu çalışmada, ticari (S)-prolin, (S)-2-pirrolidinon-5-karboksilik ve (S)-indoline-2-karboksilik asit klorodifenilfosfin ile reaksiyona sokularak, (S)-Ph,Ph-ProliNOP, (S)-Ph,Ph-oksoProliNOP ve (S)-Ph,Ph-İndoliNOP bileşikleri % 91-95 verimle izole edilmiştir.⁴⁸



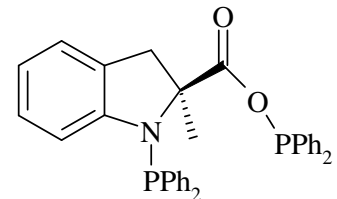
(S)-Ph,Ph-ProliNOP

33



(S)-Ph,Ph-oksoProliNOP

34



(S)-Ph,Ph-İndoliNOP

35

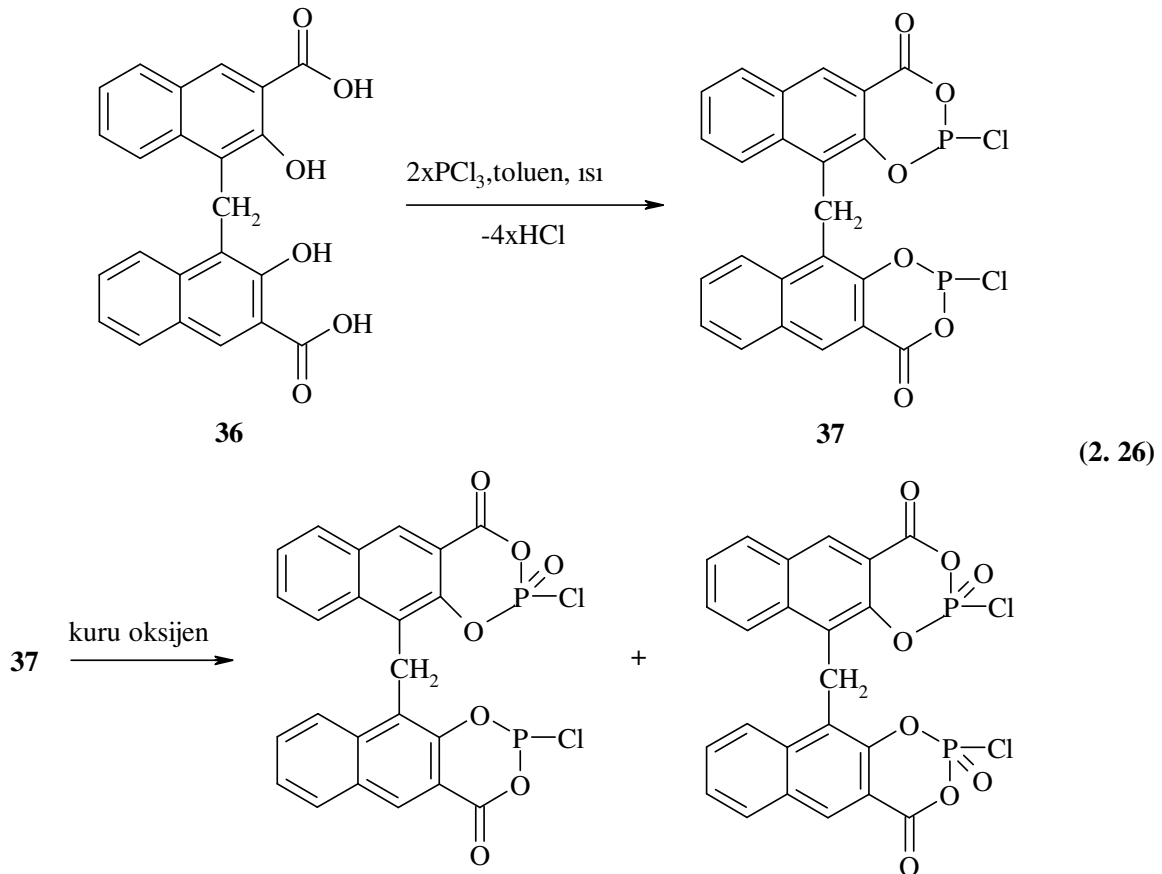
2. 3. 2. FOSFOR TRİKLORÜR TÜREVLERİ

Fosfor triklorürdeki (PCl₃) klorların tümünün veya bir kısmının alkol veya amino grupları ile yer değiştirmesinden kaynaklanan çok sayıda yapısal olasılıklar vardır, bu

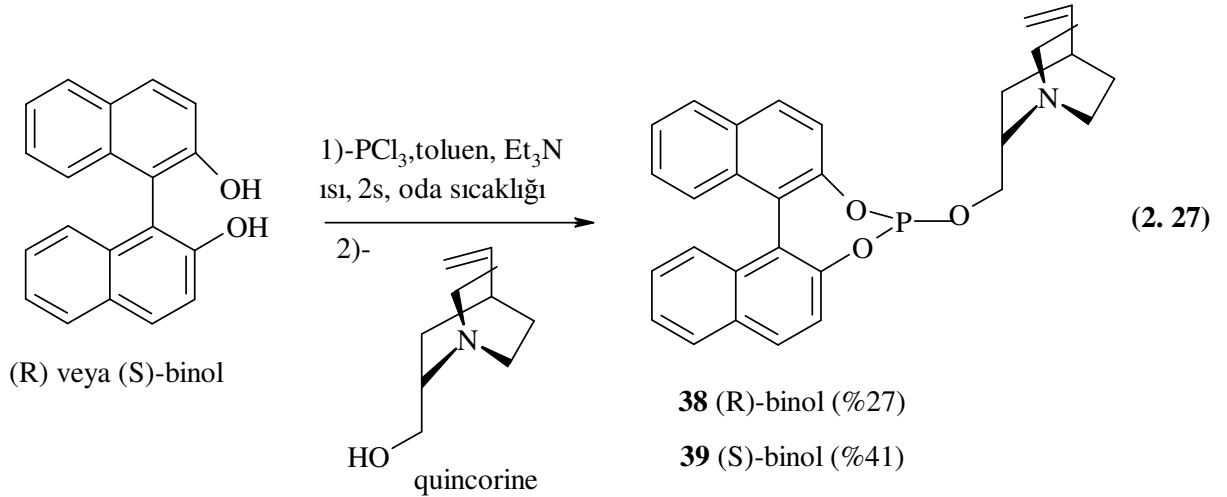
sübstitüentlerin çeşitli kombinasyonlarında fosfor triklorürün 3-koordinasyonlu yer değiştirme ürünleri etrafında çok zengin bir kimya gelişmektedir. Bu geniş alanı her detayıyla açıklamaya imkan yoktur.¹

Çok sayıda simetrik difosfinleri taşıyan özdeş fosfor içerikli heterosiklik yapı sentezlenmiştir. Pamoik asit iyi bilinen ve çok ucuz bir endüstriyel madde olmasına karşın bu bileşikler içeren fosfor kimyası detaylarıyla çalışılmamıştır. Pamoik asidin *n*-bütil aminle reaksiyonun mono ve di-sübstitüe amitleri verdiği bilinmektedir. Pamoik asidin karboksilik OH gruplarından bir veya ikisinin bir aminle yer değiştirme reaksiyonu ilgi çekicidir, ilgili amitleri hazırlamak için bunlar metalosuper-moleküler kimyadaki gibi süper moleküller için bloklar inşa etmeye potansiyel adaylardır.⁴⁹⁻⁵¹ Amitlerin fosfor triklorür ile reaksiyonu bis-P-Cl türleri için birçok sentez yolu sunacaktır. Bunlar yaygın olarak bidentat ligandların sentezinde yararlıdır. Bir molekülde iki aktif P-Cl grupları ile bunlar bis-P-Cl türevleri fosfor içerikli makrosikliklerin sentezinde siklokondenzasyon için potansiyel bileşikler gibi de kullanılabilirler.⁵²

Pamoik asit temelli yeni bis fosfinler pamoik asit ve fosfor triklorürün reaksiyonuyla sentezlenmiştir⁵³ (2. 25).



Yapılan başka bir çalışmada (2. 27)' de gösterilen **38** ve **39** nolu monofosfitler quincorine üzerinden Takaya' ya göre hazırlanmıştır. (R)- ve (S)-binol -40°C'de trietil amin varlığında fosfor triklorür ile fosfoklorite dönüştürülmüş daha sonra quincorine ilave edilmiştir. **38** ve **39** nolu fosfitler sırasıyla % 27 ve % 41 verimle elde edilmişlerdir.⁵⁴

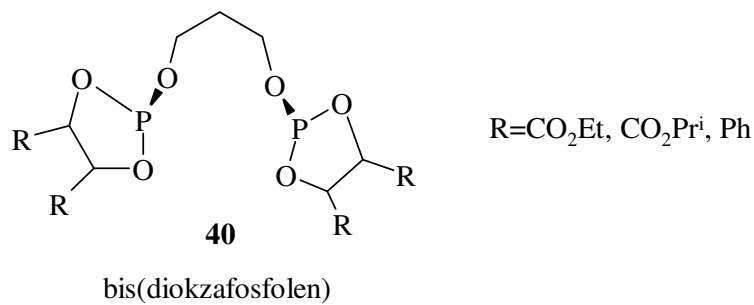
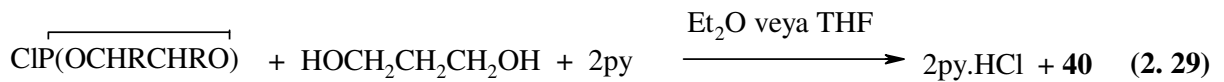


2. 3. 2. 1. FOSFİTLER

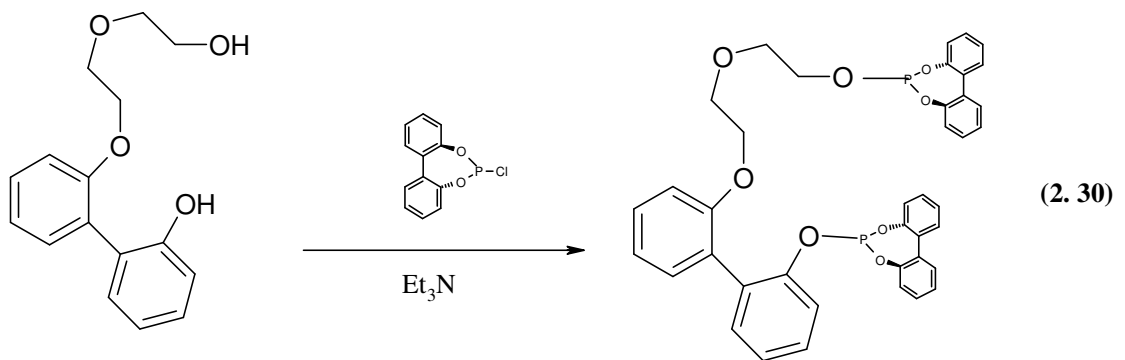
Başlıca mono ve difosfor bileşiklerinin gelişimi, onların doğal fiziksel özellikleri veya katalizdeki uygulamaları (özellikle asimetric kataliz) ile birlikte sentetik fosfor araştırmaları önemli bir alan olarak sürmektedir. Aril veya alkilfosfin türevlerinin çoğu katalitik uygulamalar için geliştirilmiştir, fosfitler ve ilişkili türler gibi elektronca daha az zengin ligandlar ile şaşırtıcı bir şekilde az sayıda çalışma yapılmıştır. Burada kataliz için bileşiklerin çok cezbedici bir grubu vardır, oksijenli fosfor ligandları metali çok elektrofilik yapmasıyla bir katalizörün seçiciliğinde veya reaktivitesinde heyecanlandırıcı değişmelere neden olabilmektedirler. Buna ilaveten uygun fonksiyonlu kiral alkoller özellikle kiral dioller, hızlı bir şekilde sentezce çeşitli yollar oluşturur, yeni kiral yapılar sentezlenir. Sonuç olarak, bir liganda ki P-C bağının yokluğu katalizörün sentezine izin verebilir, bu oksidatif P-C bağının kesilmesiyle alçalmaz.

Bu avantajlar biraz önemli problemlerle dengelenmektedirler. Daha az elektronca zengin metal merkez, oksidatif katılma reaksiyonlarına katılmayabilir, bu küçük molekülün aktivasyonu için çok önemlidir. Bununla beraber P-O bağı basit oksidatif katılma reaksiyonlarında çok kararlı olabilir, bu hidrolize, alkolize, veya Arbuzov tipi yan reaksiyonlara tamamen duyarlıdır. **WINK** ve arkadaşlarını yaptıkları çalışmada, kiral dioller

PCl_3 ile bir baz varlığında reaksiyona sokularak klorodiokzafosfalen tek stereoizomer olarak elde edilmiştir (2. 28), daha sonra bu bileşik 1,3-propandiolla reaksiyona sokularak yağımsı difosforlu ürün olan diokzafosfalen ligandı % 71-90 verimle elde edilmiştir⁵⁵ (2. 29).



Fosfitlerle ilgili bir başka çalışmada **GRAY** ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, 2,2'-bifenililenfosforokloridit, 2-hidroksi-2'-(1,4-bisokso-6-hekzanol)-1,1'-bifenil ile reaksiyona sokularak 2-(2,2'- $\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8$) $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-2'-P}(2,2'\text{-O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$ ligandı % 91,6 verimle sentezlenmiştir⁴⁷ (2. 30).



2-hidroksi-2'-(1,4-bisokso-6-hekzanol)1,1'-bifenil

2. 4. FOSFINLERİN ÖNEMLİ ÖZELLİKLERİ

Fosfin kimyası, fosfor atomundaki ortaklanmamış elektron çifti ve onun yeni bağlar oluşturabilme yeteneği üzerine kurulmuştur.

Fosfinlerin benzer azotlu aminlerden yapı farklılıkları vardır, her iki grup da piramidal yapıya sahiptirler fakat oda sıcaklığında aminlerde piramidal inversiyon hızlıdır, fosfinlerde öyle yavaştır ki düzenli piramidal yapı verirler. Üç farklı sübstitüent ve siklik sistemlerde fosfordaki sübstitüent altı üyeli halkada aksial ve ekvatoryal gibi uygun konumda tutulduğunda fosfinler optikçe aktiflik gösterebilirler. Bilindiği gibi tersiyer fosfinlerdeki bağ açıları bağlı olan grupların büyümesi ile artmaktadır. En küçük değer $98,6^\circ$ ile trimetilfosfine aittir, en son bildirilen en büyük açılı bileşik ise $109,7^\circ$ ile trimesitilfosfin ve $109,9^\circ$ tri-tert-butilfosfine aittir. H-P-C açısı primer ve sekonder fosfinlerde 95° ile 97° arasındadır. Piramidin tepesindeki bir orbitalde yatan bir elektron çiftini göz önünde bulundurarak fosfinlerle pratik çalışmak uygundur, s ve p karakterlerinin karışımına sahip olması bu durumu çok kolaylaştırmaktadır.

Fosfinlerle aminlerin karakteristik ortaklanmamış elektron çiftlerinin karşılaştırılmasıyla bulunan doymamış gruplar ile olağan üstü iç etkileşim delokalizasyonu göreceli önemlidir. Her ne kadar amino grupları çift veya üçlü bağa, aromatik halkalara, karbonil gruplarına ve diğer gruplara konjuge olduğu zaman delokalizasyon geniş ve kritik bir öneme sahipse de fosfin kimyasında ki önemi küçüktür. Bu konu, büyük ölçüde çeşitli yapısal örneklerle incelenmiş ve genel kanı geniş fosfor atomu üzerinde ki ortaklanmamış elektron çifti orbitali ile küçükçe karbon atomu üzerindeki bitişik p orbitali arasındaki bindirmenin çok az etkili olduğudur (fakat yok değildir). Bununla birlikte etkili bindirme için ortaklanmamış elektron çifti daha çok p karaktere sahip olmalıdır. Söylenmek istenen; fosfor piramidi yassılaştırmış olmalı ve tercihen fosfor düzlemselliğe ulaşmalıdır. Bu yassılaştırma sürecinde delokalizasyonun yararını dengeleyen bir enerji bariyeri vardır.

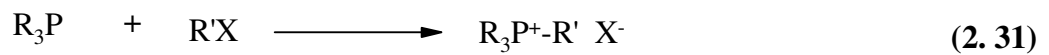
Yaygın olan önemli bir özellik, tersiyer fosfinlerin aminlerle bazlığının karşılaştırılmasıdır, fosfinler amin eşdeğerlerine göre oldukça zayıf bazlardırlar. Trietilfosfinin pK_b değeri 5,4'dür ve diğer basit tersiyer fosfinlerin pK_b değerleri 4,5 ile 6 arasındadır. Karşılaştırma için trietilaminin pK_b değeri 3,2'dir. Aril sübstitüsyonu bazlığı düşürmektedir fakat bu etki aminlerdekinden daha zayıftır. 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 aminlerin içerisindeki rezonans kavramıyla uyumludur.

Hidrojenin fosfindeki alkil ile yer değiştirmesinde bazlık azalmaktadır. Buna göre sekonder alkilfosfinin pK_b değeri 9,5 ile 10,5 arasındaki değerleri alırken primer fosfin 13,5-14 değerlerini alır. Bunda aminin bazlığı üzerindeki etkiler önemlidir çünkü azot üzerindeki bir alkil grubunun hidrojen ile yer değiştirmesinin küçük bir etkisi (hatta küçük bir artma) vardır. Buna göre; dietilaminin pK_b değeri 2,9 etilaminin ise 3,2'dir.

Fosfinler Lewis bazı olarak sınıflandırılabilirler ve çeşitli Lewis asitleri ile (BF_3 , bor türevleri ve $AlCl_3$ gibi) katılma ürünleri oluştururlar. Bunlardan en önemlileri iyonik ve sıfır yükseltgenme basamağındaki metallere elde edilen fosfin Lewis bazları ile değişik Lewis asitlerinden elde edilenlerdir. Büyük yapısal farklılıklarda binlerce fosfin kompleksi bilinmektedir ve bunların bir çoğu katalizde büyük bir öneme sahiptirler.

Primer ve sekonder fosfinler zayıf asitlerdir ancak bunlar aminlerden daha kuvvetlidirler. Bu durum özellikle sodyum ve potasyum gibi metalik amitler ile reaksiyonlarından metalik türevlerin oluşmasını mümkün kılar.

Tersiyer fosfinler birçok reaksiyonda güçlü nükleofil olarak davranırlar. Trialkil fosfinlerde nükleofilik gücü en kuvvetlidir, nükleofilik gücü sekonder ve primer fosfinlerde azalır çünkü alkil gruplarının azalmasıyla elektron ayrılması gerçekleşir. Fenil sübstitüsyonu nkleofilliği azaltır bununla beraber trifenil fosfin trifenil aminin aksine hala kullanılabilir bir nkleofildir¹ (2. 31).



BÖLÜM III.

ALKOKSİ VE (VEYA) AMİNO TÜREVLİ FOSFİN, FOSFİNİT VE FOSFİT BİLEŞİKLERİNİN KOORDİNASYON DAVRANIŞLARI

Organik kimya açısından sentezlerde kullanılan yararlı reaksiyonlar oluşturmak için seçiciliği ve etkisi yüksek katalizörler geliştirmek önemlidir. Bundan dolayı asimetric kataliz, optikçe aktif bileşiklerin sentezi için ideal bir metot olarak kabul edilebilir. Farmakolojik uygulamaları ve sentetik peptitleri içermesinden dolayı optikçe aktif asimetric bileşiklerin sentezi için metotların geliştirilmesi büyük araştırmalara konu olmaktadır. Bu tür bileşiklerin enantiyoseçici sentezinde çeşitli yöntemler arasında kiral bidentat fosfin ligandları içeren rodyum kompleksleri ile homojen asimetric hidrojenasyon katalizi, asimetric sentezde çok pratik olan yöntemlerden başlıcasıdır. Geçen son on yılda asimetric hidrojenasyon için kiral aminofosfin-fosfinit ligandların geliştirilmesi fosfin veya fosfinitlere göre daha az başarılı olmuştur. En iyi kiral fosfin veya fosfinit ligandlara benzer, yüksek enantiyoseçicilik veren kiral olmayan aminofosfin-fosfinit ligandlar kolayca sentezlenmektedir, bundan dolayı aminofosfin-fosfinitler çok ilgi çekicidir.

Ayrıca ekonomik ve teknolojik sebeplerden dolayı asimetric hidrojenasyon için etkili olan kiral aminofosfin-fosfinitlerdeki gelişmeler oldukça ilgi çekicidir.⁵⁶

Bidentat ve polidentat ligandlar koordinasyon kimyası ve homojen kataliz için önemli ligandlardır. DIOP, CHIRAPHOS ve BINAP gibi optikçe aktif fosfin ligandları asimetric katalizde çok önemli bir role sahiptirler. Son yıllarda optikçe aktif azot bileşiklerinin enantiyoseçici katalizde etkili ligandlar oldukları kanıtlandı ve birden fazla kiral donör azot atomu taşıyan Ir, Rh ve Ru kompleksleri ile asimetric hidrojenasyonda büyük başarı elde edilmiştir. Kiral fosfin ve azot ligandların önemi ve uygulaması fosfor merkezlerinin ve azot atomlarının PN, NPN, PNP, PNNP şeklinde bileşik oluşturmasıyla daha fazla gelişmiştir.⁵⁷

Kiral P, N şelat ligandlar içeren metallokompleksler, ilginç yapısal, kimyasal ve katalitik özellikler sergilemelerinden dolayı büyük dikkat çekmektedirler. Bu komplekslerin büyük çoğunluğu karbon ve bazen fosfor atomunun katılmasıyla kiraliteye sahip olur. Azot atomu sp^2 hibritleşmesi yaptığında veya bütünüyle aynı olan süstitüentler taşıdığında sonuç olarak kiral olamaz. Bilindiği gibi bir amino grubunda ki azot atomu çok hızlı konfigürasyon devrilmesine uğramaktadır ve bununla beraber ortaklanmamış elektron çiftinin bir metale verilmesi devrilmeyi geciktirir ve koordine olmuş azot stereojenik olur. Yumuşak geçiş metallere N-donörlerine doğru birleşme eğiliminin genellikle fosfora doğru olanından

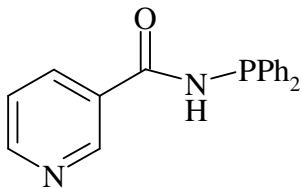
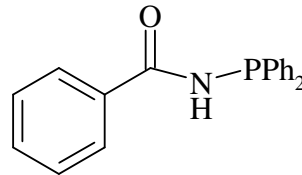
düşük olduğu düşünülür, buna karşın metal-azot (M-N) bağının kuvveti daha çok sterik etki nedeniyle bu bağa karşılık olan metal-fosfor (M-P) bağından daha etkilidir. Sonuç olarak, N-sübstitüentlerinin sterik çevresine bağlı olarak aminofosfinitler şelat, monodentat veya köprülü ligandlar olarak davranabilirler.⁵⁸

3. 1. NİKEL (Ni) KOMPLEKSLERİ

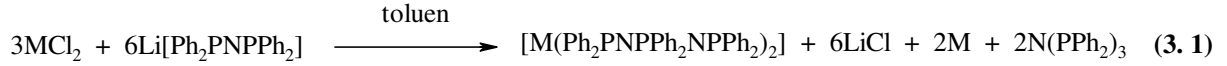
Son yıllarda, geçiş metal katalizli organik sentez alanında seçici karbon-karbon bağı oluşumu reaksiyonlarına büyük ilgi duyulmuştur. Buna bağlı olarak nikelli katalizörler, dienlerin dimerizasyonu ve dien-olefin kodimerizasyonu reaksiyonlarında yüksek performans sergilemişlerdir. AMP, AMPP, BAMP ligandları benzer reaksiyonlarda değerlendirilmiş ve tipik kimyasal ve bölgesel seçicilikler göstermişlerdir.

Nikelli katalizörler, uygulanacak ligandların bir veya iki ekivalenti ile sıfır değerlikli nikel kompleksinin (Ni(COD)₂) karışımı ile hazırlanır. Bazı durumlarda sıfır değerlikli nikel katalizörleri doğrudan nikel tuzunun ligand varlığında bir alkil veya alkoksidialkılalüminyum ile indirgenmesiyle elde edilir.¹⁶

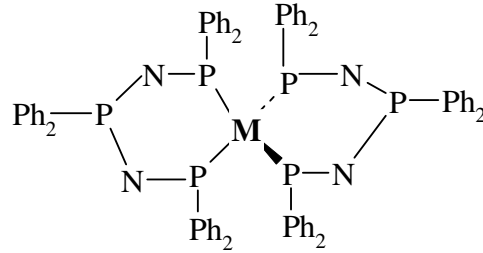
WOOLLINS ve arkadaşların yapmış oldukları çalışmada, 3-NC₅H₄CONHPPH₂ L¹ **41** ve C₆H₅CONHPPH₂ L² **42** gibi N-(difenilfosfino)arilamid ligandların NiCl₂.6H₂O ile kompleksleri hazırlanmış ve X-ray kristalografik incelemesi yapılmıştır. Ni(II) için, L^{1,2} ile P, O- şelasyonu bis(bidentat) kompleksler [NiCl₂L₂] kristal yapısının gösterdiği gibi [NiCl(EtOH)L₂²].Cl.[NiCl₂L₂²] sergiler, beş üyeli Ni-O-C-N-P şelat halkaları, aşağı yukarı dikloro kompleksindeki fosfor atomu ile düzlem *trans* olur, oysa katyondaki düzenlenmesi *cis*'tir. Ni(II)-L² kompleksi için solvatokromizim (etanol ve asetonda yeşil, klorlu çözücülerde kahverengi) amit oksijen atomunun çözücüye bağlı hemilabilitesi üzerinden artar buna karşın Ni(II)'nin L¹ kompleksi bu davranışı göstermez.⁵⁹

L¹ **41**L² **42**

Yapılan bir başka çalışmada; Li[Ph₂PNPPh₂] ile NiCl₂/PMe₃ reaksiyonu sonucunda klor köprülü dimer bileşik [Ni₂(Ph₂PNPPh₂)₂(μ-Cl)₂] elde edilmiştir. Uzun süreli geri soğutucu altında ısıtma Li[Ph₂PNPPh₂] ile susuz metal klorürün (MCl₂) (M: Co, Ni, Pd) reaksiyonu başlıca ürünü verir^{60,61} (3. 1).



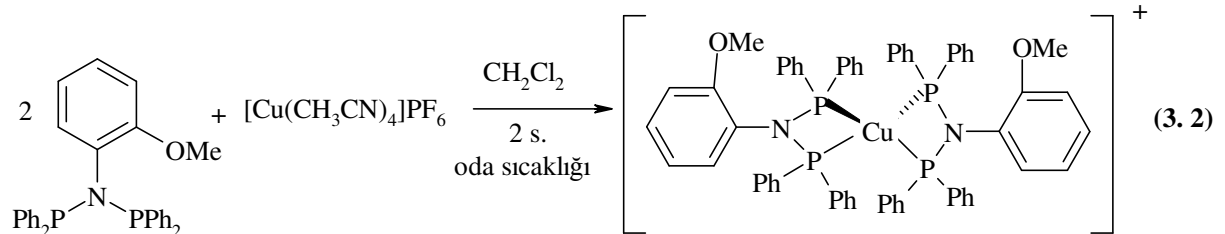
Kristalografik analiz nikel ve paladyum için [Ph₂PNPPh₂NPPh₂] şelat ligandlarının uçta bulunan fosfor atomları ile bükülerek metalde kare düzlem yapıyı ve altı üyeli metalosiklik yapıyı oluşturduğunu göstermiştir.



M: Ni 43 veya Pd 44

3. 2. BAKIR(I) (Cu) KOMPLEKSLERİ

SMITH ve arkadaşları sentezledikleri yeni bis(fosfino)amin Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂ ligandını 2:1 oranında [Cu(MeCN)₄]PF₆ bileşiğiyle diklorometanda reaksiyona sokmuş ve reaksiyon sonucunda d¹⁰ katyonik bakır [Cu{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}₂]PF₆ kompleksini elde etmişlerdir (3. 2).



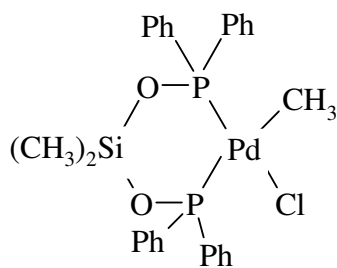
Elde edilen kompleks bileşiğin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumunda $\delta(\text{P})$: 89,1 ppm'de tek bir pik verdiği ve $[\text{PF}_6^-]$ iyonuna bağlı fosfor için $\delta(\text{P})$: -144 ppm (110 Hz) civarında pikler gözlenmiştir.⁴³

3. 3. PALADYUM(II) (Pd) KOMPLEKSLERİ

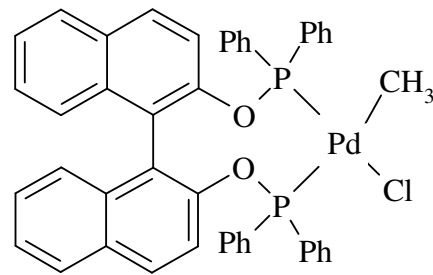
Fosfinitler, fosfinlerden daha güçlü bir *trans* etkiye sahiptirler. Bu yüzden fosfinit modifiye paladyum kompleksleri kopolimerizasyon reaksiyonlarında görüldüğü gibi liganda *trans* bir grubun göçünü içerirler. Bununla beraber genellikle fosfinlerle karşılaştırıldığında fosfinitlerin düşük bazik karakteri ilk bakışta bu reaksiyon için onların daha az uygun olduğunu göstermiştir.

Dppp türevleri ile altı üyeli şelat halkalarıyla kurulan paladyum kompleksleri oldukça aktif poli-keton katalizörleri oldukları kanıtlanmıştır. Bununla birlikte **45** nolu ligand daha önceki çalışmalarda yayınlanmış olan $[(\text{dppp})\text{Pd}(\text{Me})\text{Cl}]$ fosfinit kompleksinde ki benzer yol izlenerek sentezlenmiştir.

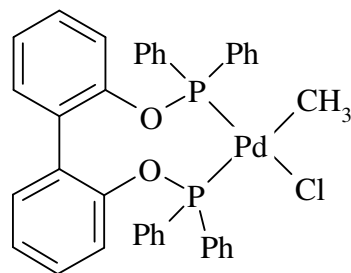
Fosfinitler neme karşı duyarlı ve Arbuzov düzenlenmelerine eğilimlidirler, buradaki çalışmalar daha kararlı olan fenol türevli fosfinitlere yoğunlaşmıştır. Divalent alkollerin türevlerinden hazırlanan ligandlar, ligand iskeletinin artan esnekliğiyle kompleksleri **46-48b** elde edilmiştir.⁶²



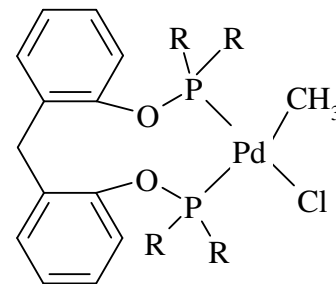
45



46

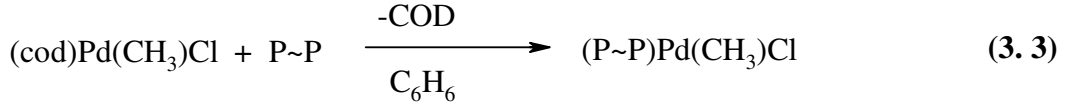


47

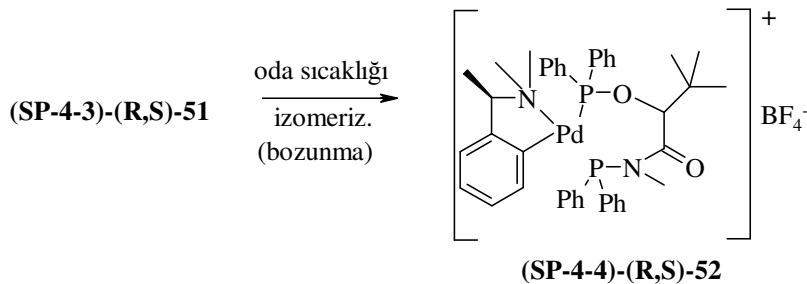
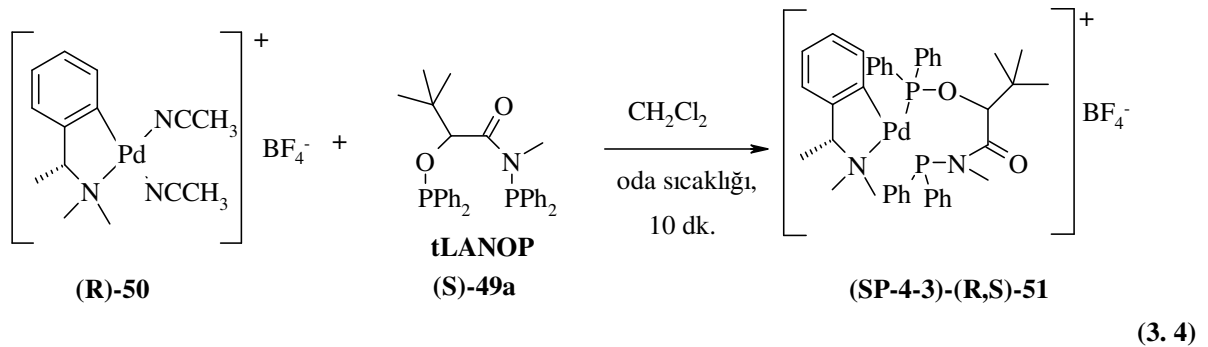


48a: R=Ph, 48b: R= m-kisilil

Bu ligandların nötr paladyum-metil kompleksleri aşağıda ki eşitlikte gösterildiği gibi sentezlenmiştir (3. 3).



SCALONE ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; **(S)**-49a ile **(R)**-50 [Pd((R)-dmphea)(N(Me)₂)]BF₄ (dmphea= η^2 -Me₂NCHMe-CC₅H₄) diklorometandaki reaksiyonu daha önce yayınlamış literatürlerden yararlanılarak hazırlanmıştır. Reaksiyon süresi kısa tutulduğunda (10 dk) kinetik ürün yüksek bir verimle elde edilmiştir. -30 °C’de büyütülen kristalin X-ışınları analizi bu kompleksin **(R,S)**-51, (SP-4,3) geometriye sahip olduğunu göstermiştir. Uzun reaksiyon süresinin **(R,S)**-51’i (SP-4,4) **(R,S)**-52’ye dönüştürdüğü gözlenmiştir. Daha sonra, bununla beraber bozunma yavaş olmuş ve izole edilememiştir⁶³ (3. 4).

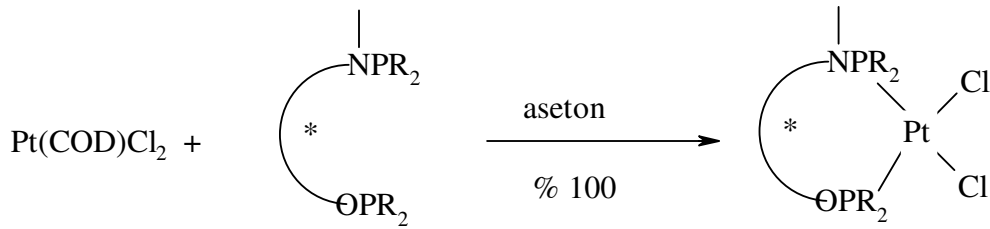


3. 4. PLATİN(II) (Pt) KOMPLEKSLERİ

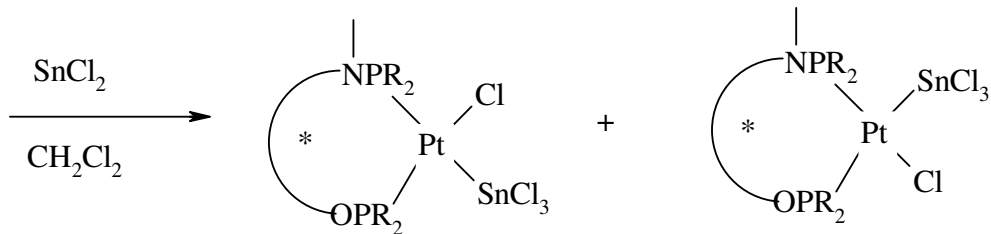
Genel formülü PtCl₂(AMPP) olan optikçe aktif platin kompleksleri, aminofosfinofinit ligandların doğrudan ya Zeise’s tuzu K[Pt(C₂H₄)Cl₃] yada Pt(COD)Cl₂ ile doğrudan reaksiyonu sonucu yüksek bir verimle hazırlanır. Ligandların tamamının havaya duyarlı

olmasına karşın platin kompleksleri $\text{PtCl}_2(\text{AMPP})$ kararlı beyaz renkli katılar halindedirler ve havada uzun süreli saklanabilirler. Bu kompleksler iki fosfor atomuna ($J(\text{P}(\text{O}), \text{P}(\text{N})) \sim 10 \text{ Hz}$) bağlı olarak ayrı yoğunluktaki iki grup ikili pik içeren tipik ^{31}P NMR spektrumu ve ^{195}Pt de ($J(\text{Pt}, \text{P}(\text{N})), J(\text{Pt}, \text{P}(\text{O})) \sim 3800\text{-}4000 \text{ Hz}$) oluşmuş iki dubletin dubletini verirler.

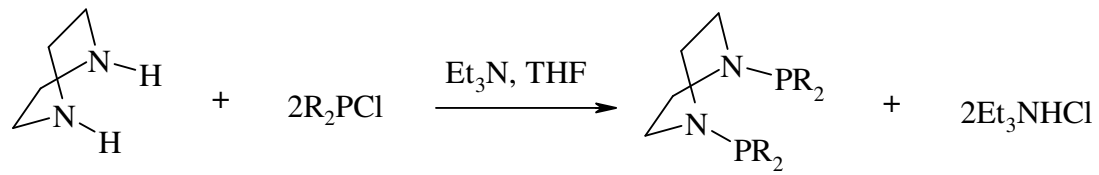
$\text{PtCl}_2(\text{AMPP})$ komplekslerinde Pt-Cl bağına kalay klorürün eklenmesi reaksiyonunda klorlu çözücülerde oda sıcaklığında kolaylıkla yer değişimi olur ve $\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)\{\text{AMPP}\}$ kompleks bileşiği oluşur (3. 5). AMPP ligandlarının fonksiyonel P(N)/P(O) disimetrisine bağlı olarak ^{31}P NMR kullanılmasıyla iki izomerik kompleksin oluşmasında triklorokalay ligandının ya P(N) atomuna trans yada P(O) grubuna trans durumunda olduğu gözlenmiştir.¹⁶



(3. 5)



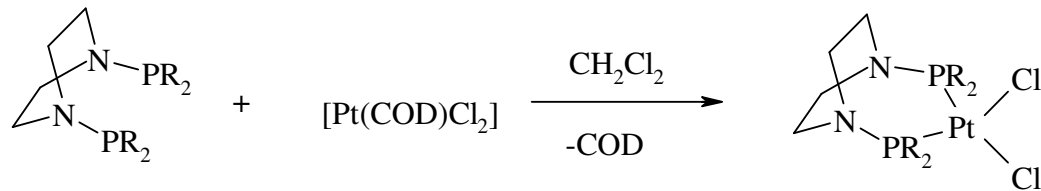
WOOLLINS ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada piperazinin ve homopiperazinin R_2PCl (R_2 : Ph_2 , $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$) ile reaksiyonunda yeni altı tane bidentat fosfin ligand elde edilmiş ve bunların **53** ve **54** numaralı ligandları ekimolar miktarda $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ ile diklorometanda reaksiyona sokulmuş ve yedi üyeli P, P' şelatlı **56** ve **57** numaralı kompleksleri elde etmişlerdir⁶⁴ (3. 6).



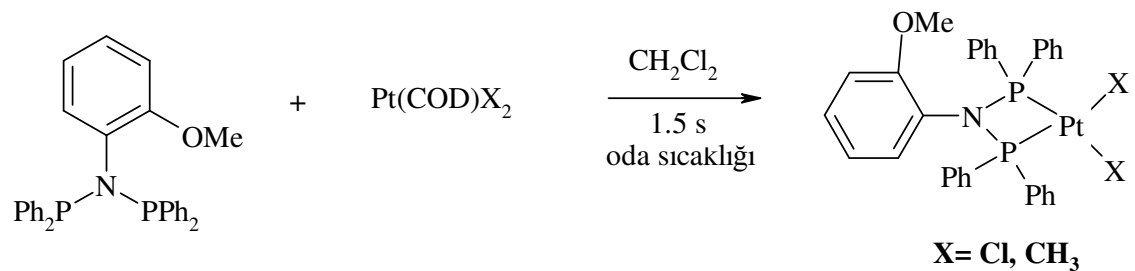
Piperazin

 $\text{R}_2: \text{Ph}_2$ **53**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ **54**, $\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}$ **55**

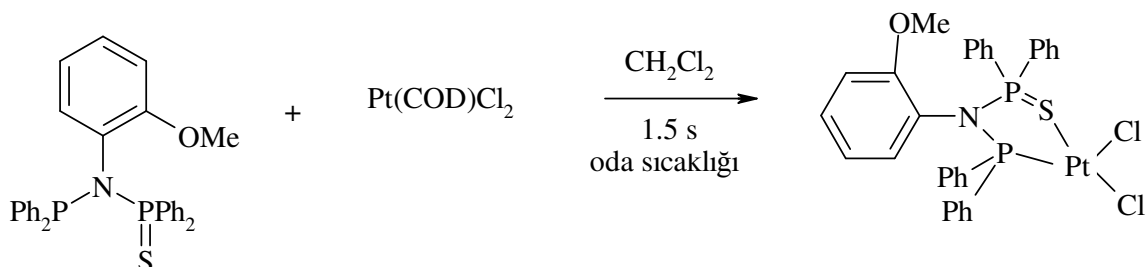
(3. 6)

 $\text{R}_2: \text{Ph}_2$ **56**, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ **57**

SMITH ve arkadaşları sentezledikleri yeni bis(fosfino)amin $\text{Ph}_2\text{PN}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ ligandını $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ ve $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{cod})$ ile sırasıyla diklorometan ve toluende reaksiyona sokmuş, $[\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{PN}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2\}]$ ve $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\{\text{Ph}_2\text{PN}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2\}]$ kompleks bileşiklerini elde etmişleridir. Daha sonra bis(fosfino)amin ligandını 1:1 orandaki kükürt (S_8) ile reaksiyona sokmuş ve $\text{P}^{(\text{III})}/\text{P}^{(\text{V})}$ türü karışık $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2$ ligandını elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu karışık tür ligandı diklorometanda $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ ile reaksiyona sokmuş ve $[\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{PPh}_2\}]$ kompleks bileşiğini elde etmişlerdir (3. 7).



(3. 7)

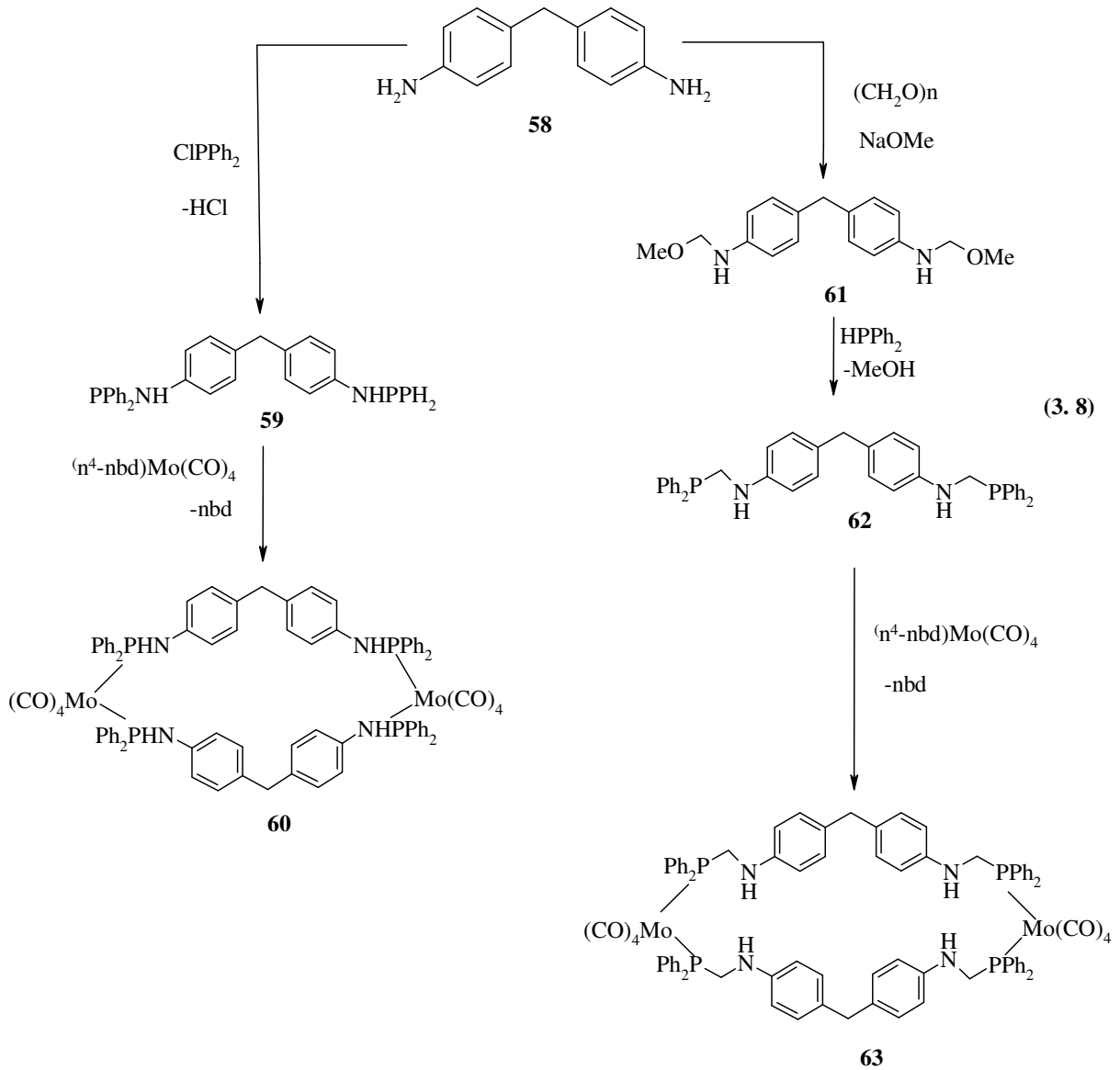


PtCl₂{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] bileşiğinin ³¹P-¹H}NMR spektrumunda δ(P): 22,6 ppm'de (J(PtP)=3343 Hz) pik verdiği, [Pt(CH₃)₂{Ph₂PN(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] bileşiğinin ³¹P-¹H}NMR spektrumunda δ(P): 52,0 ppm'de (J(PtP)=1607 Hz) pik verdiği ve [PtCl₂{Ph₂P(S)N(*o*-C₆H₄OMe)PPh₂}] bileşiğinin ise δ(P): 73,4 ppm ve δ(PS): 73,4 ppm de (J(PP)=57,0 Hz) (¹J(PtP)=3384 Hz, ²J(PtP)=110 Hz) pik verdiği gözlenmiştir.⁴³

3. 5. MOLİBDEN (Mo) KOMPLEKSLERİ

LİNDNER ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ditopik aminodifosfinler (CH₂(4,4'-Ph₂PNHC₆H₄)₂) **59** ve (CH₂(4,4'-Ph₂PCH₂NHC₆H₄)₂) **62** sırasıyla 4,4'-diaminodifenilmetan ile ClPPh₂ ve (i) (CH₂O)_n /NaOMe/ (ii) HPPPh₂ reaksiyonuyla hazırlanmış ve bunların molibden kompleksleri çalışılmıştır. **60** ve **63** numaralı (3. 8) dinükleer dimolibdasiklofanların oluşumunda iki ön koşul belirlemiştir. İ)- **59** ve **62** numaralı ligandların çeşitli özellikleri tam olarak koordinasyon geometrisinin ön düzenlenmesi metal fragmentlerinin bir araya gelmesini gerektirmektedir. İİ)- kullanılan **59** ve **62** numaralı ligandların termal labilitesi olası çevre sıcaklığında hızlıca reaksiyona girecek bir yardımcı reaktantı gerektirmektedir. Her iki ön gereksinim (η⁴-nbd)Mo(CO)₄ bileşiğinin kullanılması ile en iyi şekilde karşılanmaktadır.

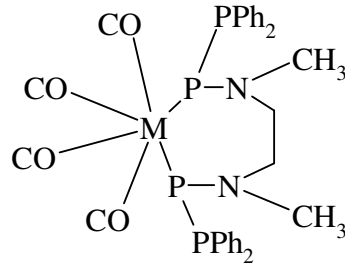
Sırasıyla **59** ve **62** numaralı ligandların (η⁴-nbd)Mo(CO)₄ ile reaksiyonu diklorometan da oldukça seyreltik koşullarda gerçekleşmektedir. **60** ve **63** numaralı dinükleer molibdosiklofanların oluşumunu şu şekilde açıklayabiliriz. İlk basamakta difosfin ligand nükleofil olarak (η⁴-nbd)Mo(CO)₄ bileşiğine saldırır, bir açık-zincir mononükleer ara ürün ile bir fosfin ve bir (η²-nbd)Mo(CO)₄ bileşiklerinden oluşan her bir grubu verir. **59** ve **62** numaralı difosfinlerin sterik şartları sebebiyle her iki fosforun donörleri tek bir geçiş metaline koordine olamazlar. Sonuç olarak, halka kapanması ve siklik mononükleer türlerin oluşumu maalesef bu basamakta mümkün olmamaktadır. Bir ikinci S_N-tipi reaksiyonunda iki mononükleer ünite birbirleriyle reaksiyona girerek bir dinükleer açık-zincir ile yukarıda belirtilen benzer grupları verir. Prensipte olarak bu dinükleer türler, bir intramoleküler siklizasyon veya sırasıyla ya daha fazla difosfin ve (η⁴-nbd)Mo(CO)₄ molekülü ile moleküler içi olarak ya da kendi kendisi ile açık-zincir ürünü vererek gerçekleşebilir (3. 8).



59 ve **62** numaralı ligandlardan farklı olarak **60** ve **63** numaralı dimolibdasiklofanlar, renksiz, oksijen ve neme karşı oldukça kararlıdır, sırasıyla diklorometan ve kloroformda yavaş bir şekilde çözünürler, çözeltilerin ışığa karşı duyarlılıkları çok azdır.⁶⁵

BALAKRISHNA ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; N, N'-dimetiletilediamin bileşiği klorodifenilfosfin ile reaksiyona sokulmuş ve N, N'-dimetil, N, N'-bis(difenilfosfino)etilendiamin **64** bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu ligand $[M(CO)_4L^2]$ (M: Cr, Mo, L^2 : norbornadien), M: W, L^2 : (piperidin)₂, tipi Grup 6 tetrakarbonil türevleri ile reaksiyona sokulmuş ve iyi bir verimle *cis*-şelat tetrakarbonil türevlerini **65-67** vermiştir. Oluşan yedi üyeli metallosiklikler element analizi, IR ve NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. İnfrared spektroskopisinde güçlü $\nu(CO)$ absorpsiyon piki 1980-2071 cm^{-1} arasında

gözlenmiştir, karakteristik bis(fosfin) bağı $[M(CO)_4]$ grubunda *cis* şeklindedir. **65-67** numaralı kompleksler ^{31}P -NMR spektrumunda bir tekli rezonans verir, bu serbest ligandla karşılaştırma açısından önemlidir.⁶⁶



M: Cr **65**, M: Mo **66**, M: W **67**

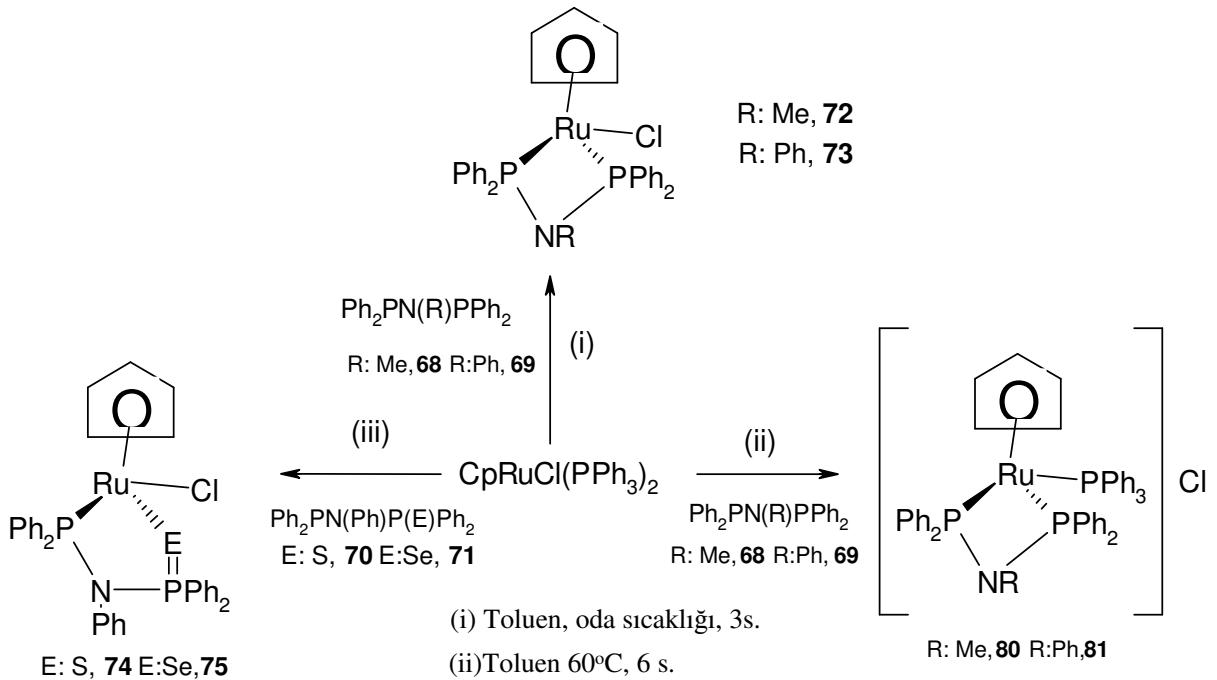
3. 7. RUTENYUM (Ru) KOMPLEKSLERİ

Şelat bis(fosfin) ligandlar, metal reaktivitesi ve seçiciliği düzenlemede kullanılabilirliklerinden, organometalik kimya ve homojen katalizde yaygın olarak kullanılırlar. Bu ligandları içeren rutenyum kompleksleri C-H, NH ve OH bağlarını oluşturmak veya kırmak için, indirgeyici eliminasyon ve yükseltgeyici katılma gibi işlemlerde kullanıldıklarından çok ilgi çekmişlerdir. Yine hidrojenasyon, izomerleşme ve dekarbonilasyon vb. klasik katalitik işlemlerde kullanımları da ihmal edilemez. Bu bağlamda bis(fosfino)aminler fosfor merkezine ve köprü azot merkezine değişik süstituentlerin takılmasıyla donör-akseptör özelliklerinin değiştirildiğinde çok değişik koordinasyon davranışları gösterir.

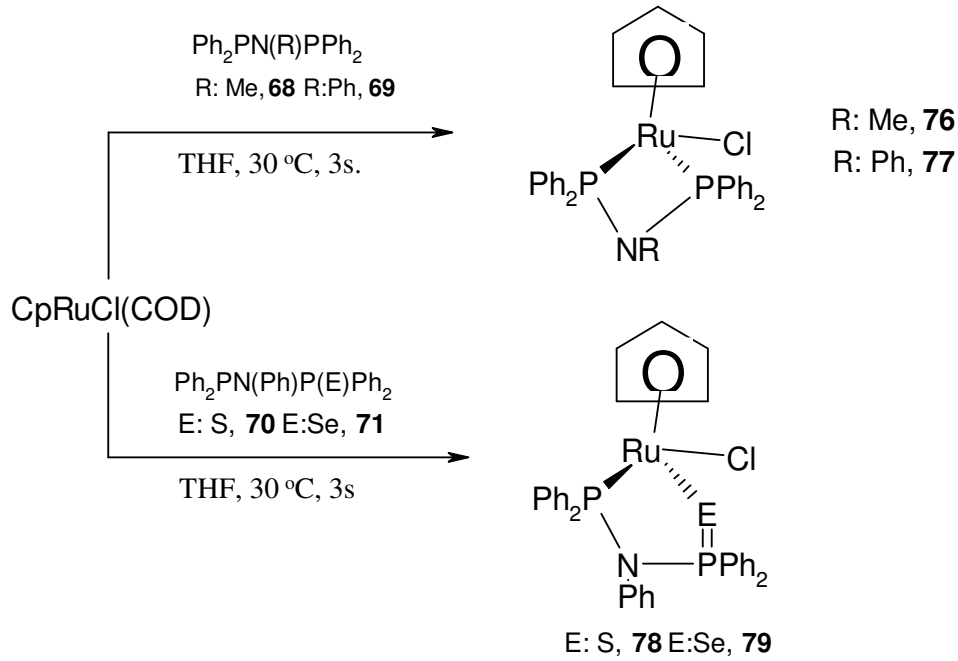
Homojen katalitik işlemlerde metal üzerindeki ligand etkisini tam olarak anlamada önemli rol oynayan faktörler şunlardır; 1). Sistemin entropisi, 2). Metal-ligand bağ kırılma entalpi değeri. Bağ kırılma entalpi değeri, kararlaştırıcı metal-P etkileşiminin ve şelat sistemlerindeki metalosiklik oluşumu nedeni ile kararsızlaştırıcı gerginlik enerjisinin net bir etkisidir.

BLAKRISHNA ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; $CpRuCl(PPh_3)_2$ ile $Ph_2PN(R)PPh_2$ (R: Me **68**, R: Ph **69**)'nin 1:1 oranda oda sıcaklığında 3 saat reaksiyonu sırasıyla **72** ve **73** nolu nötral komplekslerinin sarı renkli çözünmeyen mikrokristallerini oluşturdu. ^{31}P - $\{^1H\}$ NMR spektrumu **72** için 54,0 ppm, **73** için 49,0 ppm'de tek pikler göstermiştir, bu durum her iki PPh_3 ligandının bir bidentat şelat ligand olarak davranan $Ph_2PN(R)PPh_2$ ile yer değiştirdiğini gösteriyor. Aynı reaksiyonlar 60 °C'de 6 saat

yürütüldüğünde, katyonik **80** ve **81** nolu kompleksleri ana ürün olarak ele geçer. **80** nolu ürünün $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumu $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$ için 80,5 ppm'de bir ikili pik ve PPh_3 için 45,2 ppm'de $^2\text{J}_{\text{P-P}}$ değeri 34,9 Hz olan bir üçlü pik verir. $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2$ (R: Me **68**, R: Ph **69**) ile $\text{CpRuCl}(\text{COD})$ reaksiyonu sırasıyla **76** ve **77** nötral komplekslerini bis(fosfino)amin ligandının varlığında bile yüksek verimle oluştururlar. **76** ve **77** komplekslerinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumu sırasıyla 87,9 ve 90,8 ppm'de tekli pikler vermesi dienin (COD) bis(fosfino)aminle yer değiştirdiğini gösterir. **70** ve **71** bileşiklerinin $\text{CpRuCl}(\text{COD})$ ile eşdeğer molar miktardaki reaksiyonları sırasıyla tek çekirdekli **78** ve **79** komplekslerini vermiştir. **78**'in $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumu beklenildiği gibi P^{III} ve P^{V} merkezleri için sırasıyla her ikisi için $^2\text{J}_{\text{P}^{\text{III}}}$ 70,0 Hz olan 117,9 ppm ve 76,2 ppm'de 2 keskin ikili pik vermiştir. **79**'nin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumu $^2\text{J}_{\text{P}^{\text{III}}}$ değeri 80,9 Hz olan 121,8 ve 62,5 ppm'de iki keskin ikili ve P^{V} merkezi ise 682 Hz olan $^1\text{J}_{\text{P}^{\text{Se}}}$ değeri verir. Heterodifonksiyonel ligandlar olan **70** ve **71** $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ ile sırasıyla **74** ve **75** şelatlarını vermek üzere reaksiyona girerler. Bu bileşiklerin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumları önerilen şelat yapılarla uyumlu olduğu gözlenmiştir⁶⁷ (3. 9).



(3. 9)



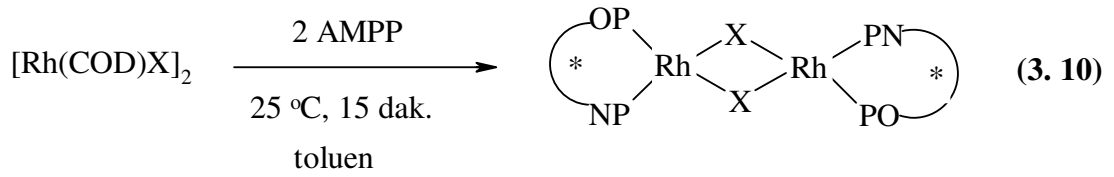
(3. 9)

3. 6. RODYUM (Rh) KOMPLEKSLERİ

Bir çok rodyum-AMPP kompleksi sentezlenmiş ve enantiyoseçici katalizde kullanılmıştır. Katyonik Rh-AMPP kompleksleri Schrock ve Osborn metodlarının kullanılmasıyla $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-NaClO}_4$ kombinasyonu veya $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$) bileşiğinde ki COD ligandlarının doğrudan uygulanacak ligandla yer değiştirmesiyle hazırlanır. Her iki metot da amino(do)fosfin-fosfinit ligandların $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{AMPP}\}]\text{X}$ tipi komplekslerinin iyi bir verimle hazırlanmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hazırlanan bu kompleksler dehidroaminoasitlerin asimetrik hidrojenasyonunda kullanılmaktadırlar.

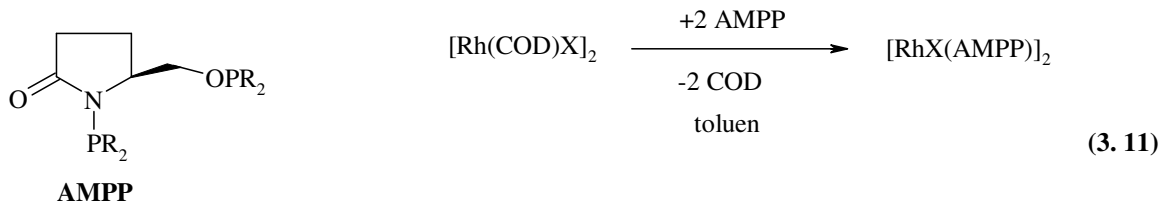
Nötral Rh-AMPP komplekslerinin hazırlanmasında kullanılan yaygın bir yol $[\text{Rh}(\text{COD})\text{X}]_2$ deki COD ligandının ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCOR}$) AMPP ligandıyla doğrudan yer değiştirmesidir. Buna göre; AMPP ligandının iki ekivalentinin oda sıcaklığında toluen içerisinde $[\text{Rh}(\text{COD})\text{X}]_2$ ile muamelesiyle kırmızı-turuncu renkli $[\text{Rh}\{\text{AMPP}\}\text{X}]_2$ bileşiği iyi bir verimle elde edilmektedir (3. 10). Katı fazdaki doğrudan klor köprülü dinükleer yapının korunduğu kütle spektrometresiyle olduğu kadar X-ışınları çalışmalarıyla da kanıtlanmıştır. Mononükleer nötral Rh-AMPP kompleksleri farklı yollarla elde edilmiştir. Buna göre; $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{(S)-Cy,Cy-ProNOP}\}]$ kompleksi % 93 verimle klororodyum kompleksinin

$[\text{Rh}\{\text{AMPP}\}\text{X}]_2$ sodyum siklopentadienil ile şiddetlice karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Asetilasetonato kompleksi $[\text{Rh}(\text{acac})\{(\text{S})\text{-Cy,Cy-ProNOP}\}]$ % 86 verimle $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$ bileşiğindeki COD'nin doğrudan yer değiştirmesiyle elde edilmiştir. Buna ilaveten, bir Cu-AMPP kompleks ara ürünü (CuCl ile AMPP ligandının karıştırılmasıyla kolaylıkla elde edilir) ve $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ arasında transmetallasyon yöntemi $\text{Rh}(\text{COD})(\text{Propraphos})$ gibi 18 elektronlu mononükleer klororodyum komplekslerinin hazırlanmasına olanak verir.¹⁶



X: Cl, OCOR,...

CARPENTIER ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; okzoprolinolden ((S)-2-(hidroksimetil)-5-pirrolidinon) ve P(N) ve P(O) gruplarının her ikisinde de siklohegzil (Cy) ve siklopentil (Cp) gruplarının bağlı olduğu AMPP ligandları seçilmiştir (3. 11). Rodyum katalizörleriyle ilgili tüm çabaları nötral kloro- ve trifloroasetato komplekslerine yoğunlaşmıştır, katalizörler sırasıyla kloro- ve trifloroasetato(1,5-siklooktadien)rodyum dimerik kompleksleri üzerinden hazırlanmış ve bunların farklı katalitik özellikler gösterdikleri kanıtlanmıştır.⁶⁸



R: C_6H_{11} (S)-Cy,Cy-oxoProNOP (Cy) **82**

R: C_5H_9 (S)-Cp,Cp-oxoProNOP (Cp) **83**

X: Cl

X: OCOCF_3

Cl-[Cy veya Cp]

TFA-[Cy veya Cp]

BÖLÜM IV.

MATERYAL VE METOT

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı duyarlı olduklarından maddeler, cam malzemeler ve çözücüler kurutulmuş olarak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (THF, dietil eter, vb) sodyum-benzofenon ile diklorometan ise P_2O_5 (*di*-fosforpentaoksit) ile destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH_2 (kalsiyum hidrür) ile destillenerek ve metalik sodyum ile etkileştirilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır.

3. 1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Monoklorodifenil fosfin | ($C_{12}H_{10}PCl$) |
| 2. Trietilamin | ($C_6H_{15}N$) |
| 3. Potasyum tetrakloroplatinat | (K_2PtCl_4) |
| 4. $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ | ($C_8H_{12}N_4CuPF_6$) |
| 5. 2,3-Dimetilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 6. 2,4-Dimetilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 7. 2,5-Dimetilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 8. 2,6-Dimetilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 9. 2-Etilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 10. 4-Etilanilin | ($C_8H_{11}N$) |
| 11. Etilendiamin | ($C_2H_8N_2$) |
| 12. Hidrojenperoksit | (H_2O_2) |
| 13. Kükürt | (S_8) |
| 14. Selenyum | (Se) |
| 15. Kloroform | ($CHCl_3$) |
| 16. Döterokloroform | ($CDCl_3$) |
| 17. Diklorometan | (CH_2Cl_2) |
| 18. Tetrahidrofuran | (C_4H_4O) |
| 19. n-Hegzan | (C_6H_{14}) |
| 20. Dietileter | ($C_4H_{10}O$) |
| 21. 1,5-Siklooktadien | (C_8H_{12}) |

Bu maddeler Merk, Fluka ve Aldrich firmalarından sağlanmıştır.

3. 2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

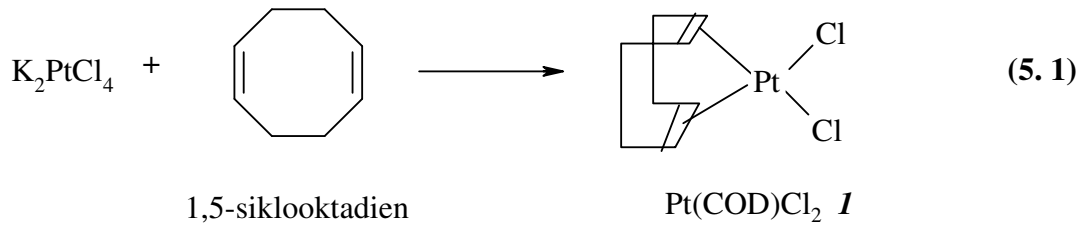
- 1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)**
- 2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)**
- 3. NMR (Bruker 400 MHz)**
- 4. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)**
- 5. X- Işınları Difraktometresi (Enraf-Nonius CAD4 Difraktometre (Hacettepe Üniversitesi) ve Oxford Diffraction KM4 Sapphire CCD (İsviçre Federal Bilim Enstitüsü))**

BÖLÜM V.

DENEYSEL VERİLER

5. 1. *Dikloro(1,5-siklooktadien)platın(II) [Pt(COD)Cl₂] 1 Kompleksinin Hazırlanması.*

Potasyum tetrakloroplatinat (K_2PtCl_4 , 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 eter ile yıkandı. Sonra 60 dakika boyunca 100 °C sıcaklıkta etüvde kurutuldu. E.n. 250-280 °C arasında bozunma⁶⁹ (5. 1).



5. 2. *N, N-Bis(difenilfosfino)2,3-dimetilanilin 2 Ligandının Sentezi*

2,3-Dimetilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ve daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. NMR ile yapılan kontrolde reaksiyonun tamamlandığı, fakat ortamda az miktarda safsızlık olduğu tespit edildi, ürün karışımı saf su ve eter ile yıkandıktan sonra ³¹P-¹H-NMR spekturmunda tek pik gözlemlendi, böylelikle safsızlıktan kurtulmuş oldu. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Et₃NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkayıp tuz uzaklaştırıldı, diğer organik safsızlıkları gidermek için hızlıca eterle yıkandı ve ürün açık havada kurutuldu. 3,50 g (% 87 verim) kirli beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 120-123 °C (5. 2).

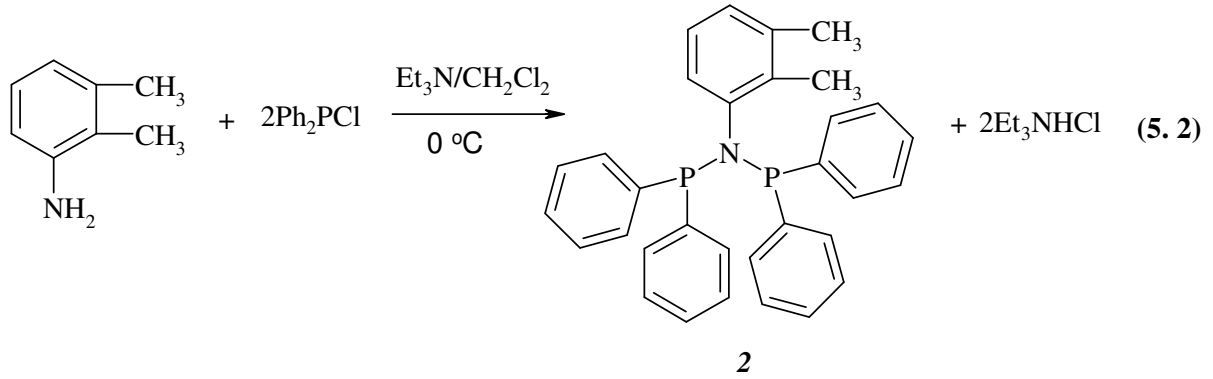
Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,66; H 5,75; N 3,01.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 61,67 (s) (Spektrum 1)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 6,51-7,7 (m, Ar H); 2,12 (s, 3H, CH_3); 1,53(s, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): (C_{Ar} , 146,7; 139,9; 137,7; 136,1; 134,6; 132,5; 129,9; 128,2; 127,7; 125,2), (C_{CH_3} , 20,81; C_{CH_3} ,15,07)

IR (KBr tablet, cm^{-1})($\nu_{\text{N-P-N}}$): 882



5. 2. 1. *N, N-Bis(difenilfosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2a*

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3$ -(2,3-dimetil) **2** 10 mL THF’de çözüldü ve üzerine 0,0278 g (0,818 mmol, 0,083 mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,124 g (% 58,2 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 96-98 °C (5. 3).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{O}_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 71,59; H 6,78; N 2,041

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 24,30(s) (Spektrum 1)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 6,74-7,87 (m, Ar H); 2,14 (s, 3H, CH_3); 1,89 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 961; 1220

5. 2. 2. *N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2b*

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3$ -(2,3-dimetil) **2** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,135 g (% 59,67 verim), E.n. 191-192 °C (5. 3).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan; C 69,53; H 5,41; N 2,48; S 11,02.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 68,20 (s) (Spektrum 1.)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,75-8,11 (m, Ar H); 1,89 (s, 3H, CH_3); 1,77(s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 876; 637

5. 2. 3. *N, N-Bis(difenilselenofosfinil)2,3-dimetilanilin Ligandının Sentezi 2c*

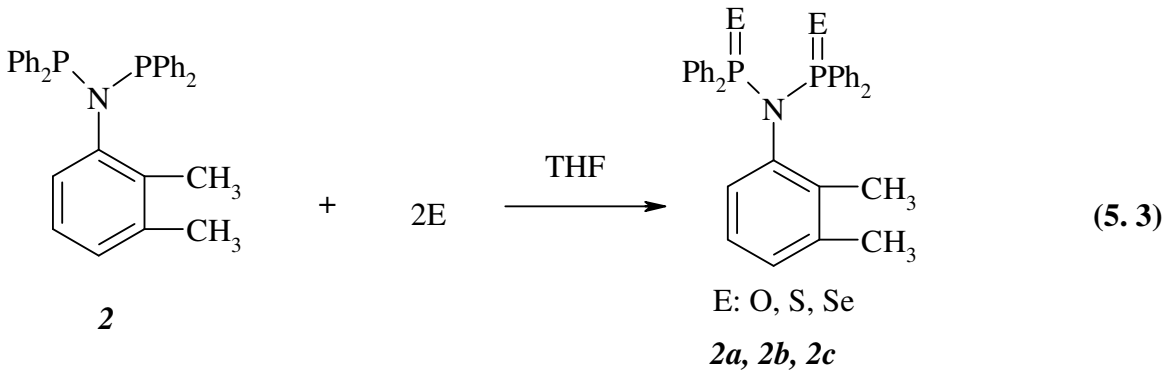
0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,3-dimetil)}$ **2**, 0,064g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek kirli sarı renkte ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,181 g (% 68,40 verim), E.n. 202-203 °C (5. 3).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 59,29; H 4,61; N 2,31.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 67,16, $J_{(\text{PSe})}$: 394 Hz (Spektrum 1)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,75-8,14 (m, Ar H); 1,90 (s, 3H, CH_3); 1,72 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$), ($\nu_{\text{P-Se}}$): 876; 565



5. 2. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,3-CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 2d

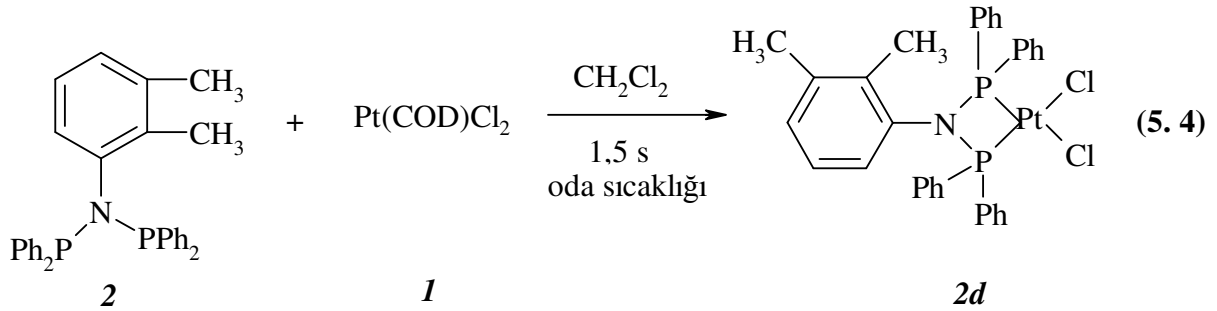
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{-(2,3-dimetil)}$ **2** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,06 g (% 92 verim), E.n. 348-350 °C (5. 4). Elde edilen kompleks bileşiği CDCl_3 te çözümlü dietil eter içerisinde yavaş difüzyon yöntemiyle 72 saatte tek kristali elde edildi. (Spektrum 17)

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2PtCl_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 49,95; H 3,68; N 1,78.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 21,32; $J_{(PtP)}$: 1670 Hz (Spektrum 2)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,58-7,94 (m, Ar H); 2,01 (s, 3H, CH_3); 0,73 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 881



5. 2. 5. $[Cu\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(2,3-CH_3)\}_2]PF_6$ Kompleksinin Sentezi 2e.

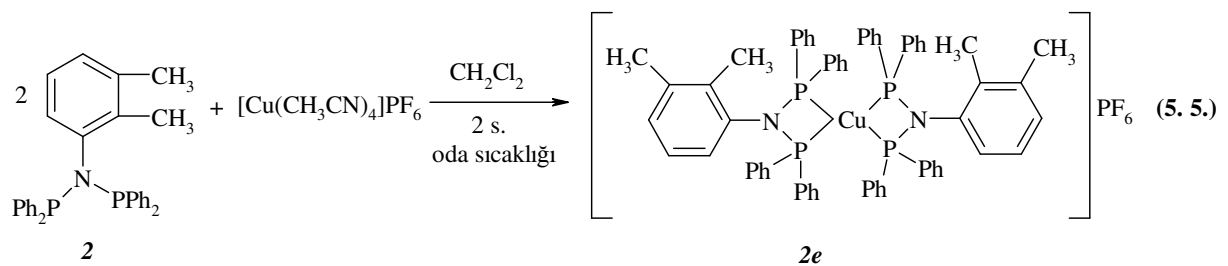
$(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(2,3-dimetil)$ 2 ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,20 g (% 91 verim), E.n. 225-227 °C (5. 5).

Element Analizi $C_{64}H_{58}N_2P_5F_6Cu$ için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,82; H 4,88; N 2,28.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 86,23(s); $\delta_{(PF_6)}$: -144,28(m); $J_{(PF_6)}$: 712 Hz (Spektrum 2)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,60-7,49 (m, Ar H); 1,86 (s, 3H, CH_3); 0,53 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 835



5. 3. *N, N*-Bis(difenilfosfino)2,4-dimetilanilin 3 Ligandının Sentezi

2,4-Dimetilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ve daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. Reaksiyon ortamından alınan örneğin NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı ve ürün karışımı saf su ile yıkandıktan sonra ise ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda tek pik gözlemlendi. Daha sonra reaksiyonun çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı, Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkayıp tuz uzaklaştırıldı ve ürün hızlıca dietil eterde yıkanarak açık havada kurutuldu. 3,72 g (% 92 verim) kirli beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 147-149 °C (5. 6).

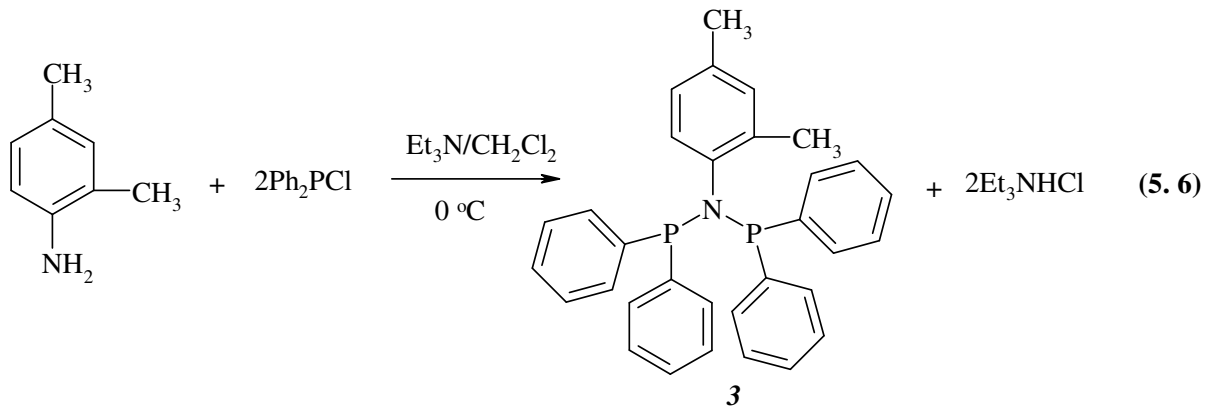
Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,10; H 5,55; N 2,93

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 61,40 (s) (Spektrum 3)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,47-7,52 (m, Ar H); 2,25 (s, 3H, CH_3); 1,68 (s, 3H, CH_3)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): (C_{Arom} , 144,7; 139,9; 136,9; 135,6; 134,7; 132,4; 129,9; 128,4; 127,7; 126,8), (C_{CH_3} , 20,91; C_{CH_3} , 19,39)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 889



5. 3. 1. *N, N*-Bis(difenilfosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3a

0,241 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3$ -(2,4-dimetil) 3 10 mL THF'de çözüldü ve üzerine 0,0336 g (0,988 mmol, 0,1mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,148 g (% 57,63 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 192-193 °C (5. 7).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{O}_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 71,76; H 4,59; N 2,15

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 24,37(s) (Spektrum 3)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,57-7,91 (m, Ar H); 2,23 (s, 3H, CH_3); 2,08 (s, 3H, CH_3)
IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 938; 1200

5. 3. 2. *N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3b*

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3$ -(2,4-dimetil) **3** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,122 g (% 53,98 verim), E.n. 199-200 °C (5. 7).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan; C 69,04; H 5,35; N 2,26; S 12,14

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl_3): 68,06(s) (Spektrum 3)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,55-8,15 (m, Ar H); 2,23 (s, 3H, CH_3); 1,88 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 849; 650

5. 3. 3. *N, N-Bis(difenilselenofosfinil)2,4-dimetilanilin Ligandının Sentezi 3c*

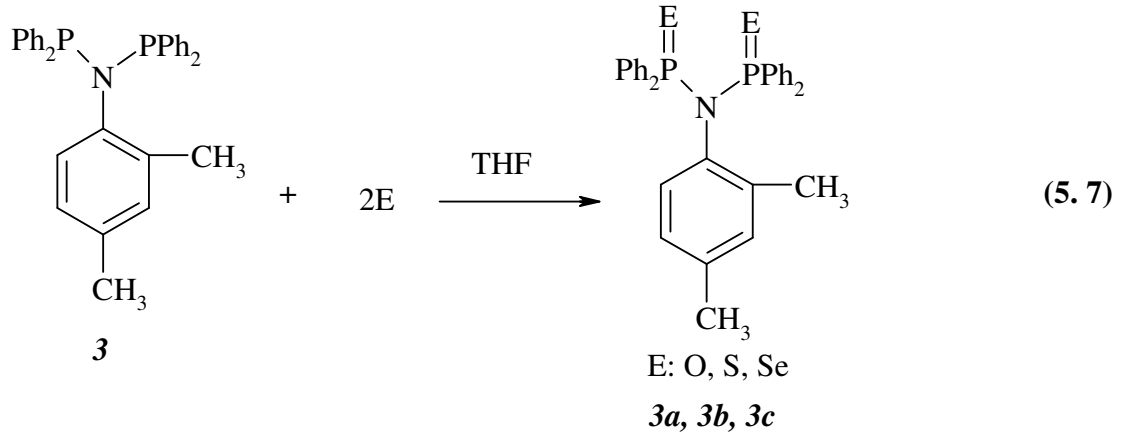
0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3$ -(2,4-dimetil) **3** ve 0,064 g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,163 g (% 61,74 verim), E.n. 203-204 °C (5. 7).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 59,28; H 4,379; N 2,14.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl_3): 66,83; $J_{(\text{P-Se})}$:394 Hz (Spektrum 3)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,58-8,18 (m, Ar H); 2,16 (s, 3H, CH_3); 1,85 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$), ($\nu_{\text{P-Se}}$): 849; 552



5. 3. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,4-\text{CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 3d

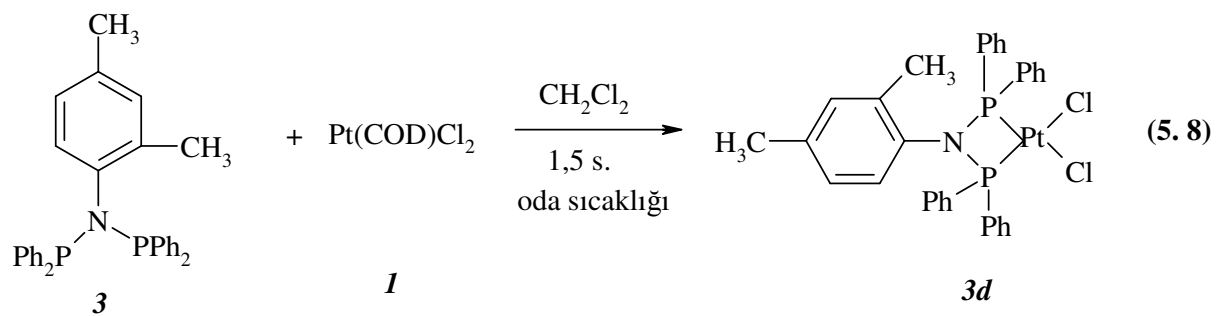
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,4-\text{dimetil})$ **3** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,058 g (% 89 verim), E.n. 316-317 °C (5. 8).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 50,92; H 3,98; N 1,81.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 21,57; $J_{(\text{PtP})}$:1673 Hz (Spektrum 4)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,56-7,95 (m, Ar H); 2,26 (s, 3H, CH_3); 0,79 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 892



5. 3. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,4-\text{CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 3e

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,4-\text{dimetil})$ **3** ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz

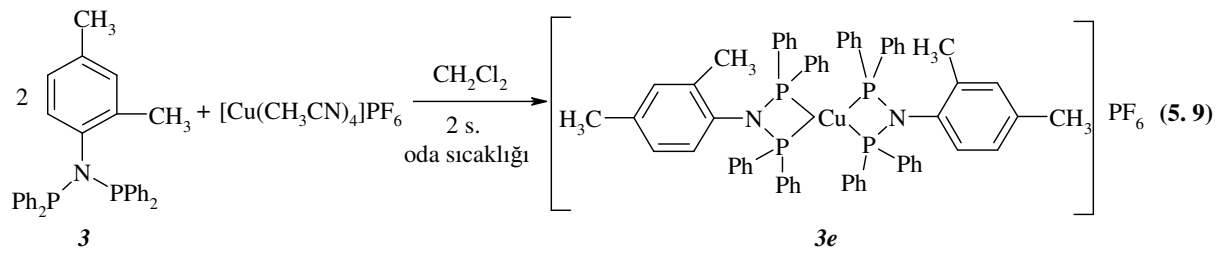
renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,21 g (% 95 verim), E.n. 215-216 °C (5. 9).

Element Analizi $C_{64}H_{58}N_2P_5F_6Cu$ için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,61; H 4,74; N 2,27.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm)($CDCl_3$): 86,86 (s); $\delta_{(PF_6)}$: -144,28(m); $J_{(PF_6)}$:712 Hz (Spektrum 4)

1H -NMR (δ ppm): 6,53-7,50 (m, Ar H); 2,19 (s, 3H, CH_3); 0,67 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 842



5. 4. N, N-Bis(difenilfosfino)2,5-dimetilanilin 4 Ligandının Sentezi

2,5-Dimetilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ilave edildi, daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. Reaksiyon ortamından alınan örneğin NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı ve ürün karışımı saf su ile yıkandıktan sonra ise $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrumunda tek pik gözlemlendi. Daha sonra reaksiyonun çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı, Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkanıp tuz uzaklaştırıldı ve ürün hızlıca dietil eterde yıkanarak açık havada kurutuldu. 3,65 g (% 91,5 verim) beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 164-165 °C (5.10).

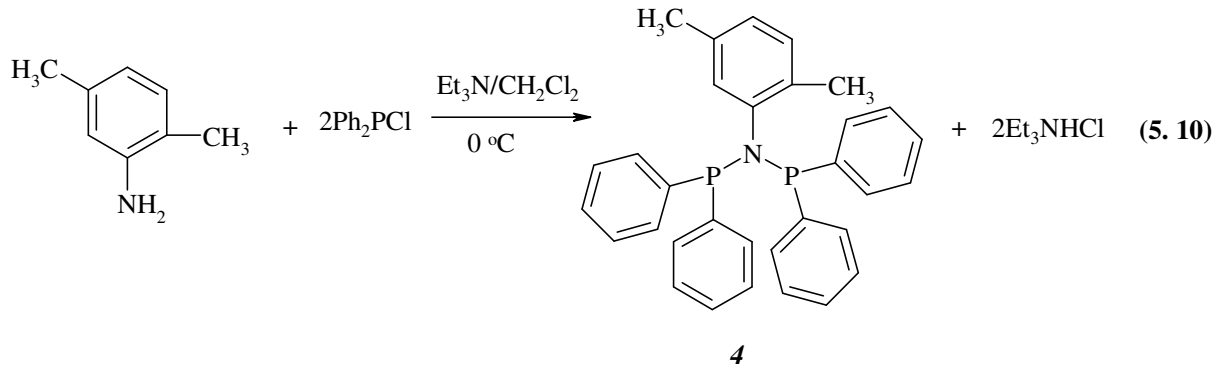
Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,34; H 6,14; N 2,94

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 60,2(s) (Spektrum 5)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 7,16-7,65 (m, Ar H), 2,201 (s, 3H, CH_3), 1,76(s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): (C_{Arom} , 146,7; 139,9; 135,5; 134,5; 133,8; 131,2; 130,6; 128,2; 127,8; 126,7), (C_{CH_3} , 20,75; C_{CH_3} ,19,05)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 909



5. 4. 1. *N, N*-Bis(difenilfosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi 4a

0,241 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-$ (2,5-dimetil) **4** 10 mL THF'de çözüldü ve üzerine 0,0336 g (0,988 mmol, 0,1mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,1 g (% 39 verim) kirli beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 59-60 °C (5. 11).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{O}_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 71,86; H 6,23; N 2,48

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 24,32(s) (Spektrum 5)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,64-7,90 (m, Ar H), 2,25 (s, 3H, CH_3), 2,12 (s, 3H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 941; 1200

5. 4. 2. *N, N*-Bis(difeniltiyofosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi 4b

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-$ (2,5-dimetil) **4** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,149 g (% 65,92 verim), E.n. 183-184 °C (5. 11).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan; C 69,66; H 5,01; N 2,06; S 10,99.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 67,82(s) (Spektrum 5)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,62-8,11 (m, Ar H), 2,03 (s, 3H, CH_3), 1,64 (s, 3H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 868; 650

5. 4. 3. *N, N*-Bis(difenilselenofosfinil)2,5-dimetilanilin Ligandının Sentezi **4c**

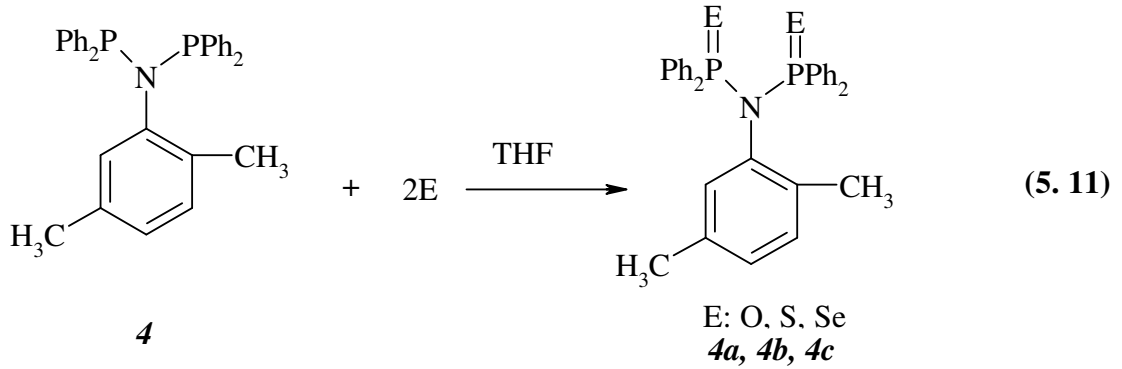
0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,5\text{-dimetil})$ **4** ve 0,064 g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,179 g (% 67,80 verim) E.n. 192-194 °C (5. 11).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 59,07; H 4,01; N 1,95.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 66,54; $J_{(\text{PSe})}$: 394 Hz (Spektrum 5)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,65-8,16 (m, Ar H), 2,05 (s, 3H, CH_3), 1,84 (s, 3H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$), ($\nu_{\text{P-Se}}$): 862; 558



5. 4. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,5\text{-CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi **4d**

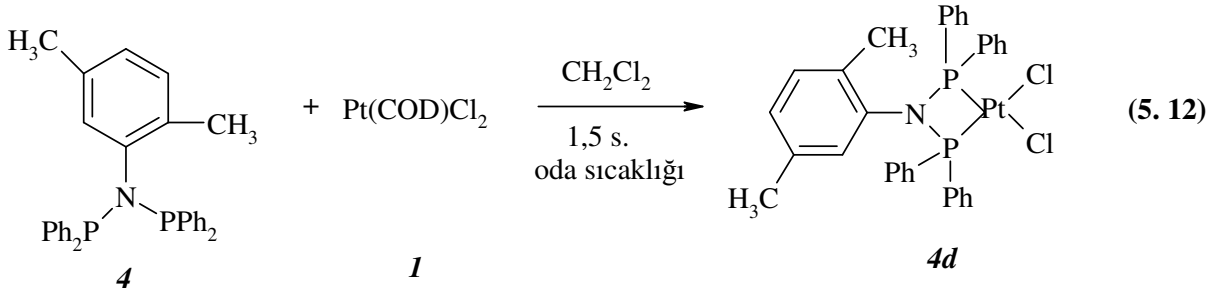
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,5\text{-dimetil})$ **4** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,054g (% 83 verim), E.n. 320-321 °C (5. 12). Elde edilen kompleks bileşiği CDCl_3 te çözülüp dietil eter içerisinde yavaş difüzyon yöntemiyle 48 saatte tek kristali elde edildi.

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 50,79; H 3,81; N 1,82.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 21,10; $J_{(\text{PtP})}$: 1672,3 (Spektrum 6)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,30-7,95 (m, Ar H); 2,04 (s, 3H, CH_3); 0,88 (s, 3H, CH_3)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 862



5. 4. 5. [Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,5-CH₃)₂}]₂PF₆ Kompleksinin Sentezi 4e

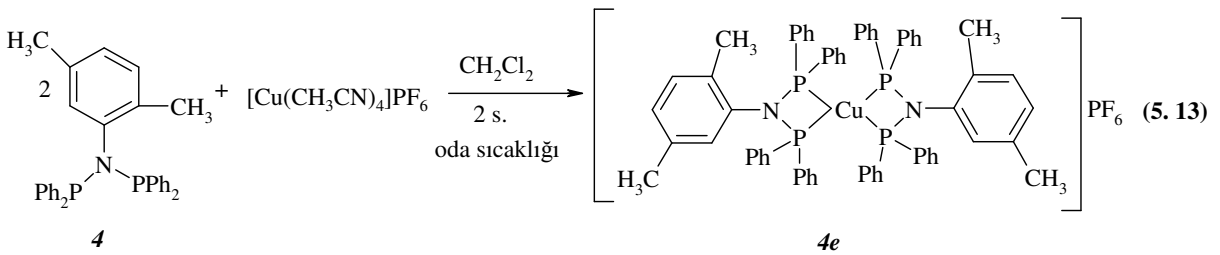
(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(2,5-dimetil) **4** ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,20 g (% 91 verim), E.n. 182-183 °C (5. 13).

Element Analizi C₆₄H₅₈N₂P₅F₆Cu için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,89; H 4,93; N 2,21.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 86,91(s); δ_(PF₆): -144,29(m); J_(PF₆):712,3 Hz (Spektrum 6)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,25-7,51 (m, Ar H); 1,92 (s, 3H, CH₃); 0,78 (s, 3H, CH₃)

IR (KBr tablet, cm⁻¹) (ν_{N-P-N}): 843



5. 5. N, N-Bis(difenilfosfino)2,6-dimetilanilin 5 Ligandının Sentezi

2,6-Dimetilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ilave edildi, daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. NMR ile yapılan kontrolde reaksiyonun tamamlandığı, ürün karışımı saf su ile

yıkandıktan sonra $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda tek pik gözlemlendi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkanıp tuz uzaklaştırıldı ve ürün açık havada kurutuldu beyaz renkli ürün elde edildi. Bir gün sonra ürünün bozunmaya başladığı ancak iki gün sonra tamamen bozunduğu (viskoz madde oluştu) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR'la yapılan kontrolde ürün pikinin kaybolduğu ve başka pikler oluştuğu gözlemlendi. 3,8 g, (% 88 verim) beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 100-101°C (5. 14).

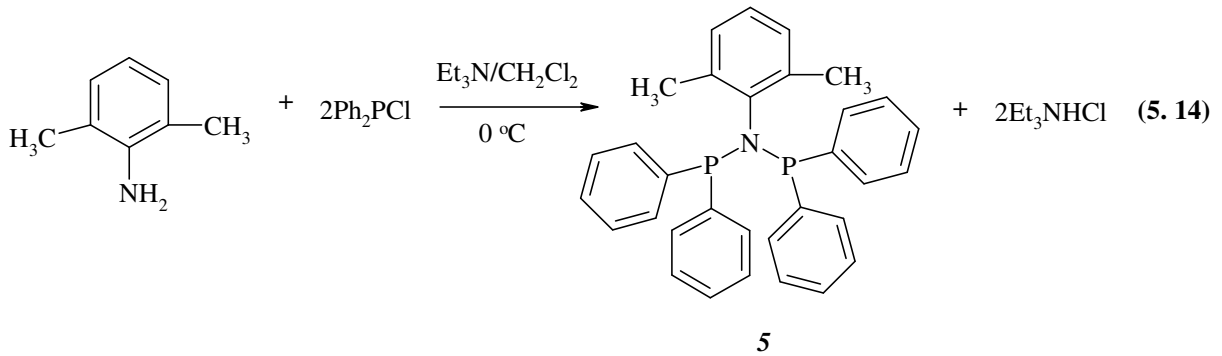
Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,03; H 5,85; N 2,35

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 56,8(s) (Spektrum 7)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,9-7,82 (m, H, Ar H), 1,607 (s, 6H, CH_3).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): (C_{Ar} , 145,7; 139,6; 138,5; 135,2; 134,3; 134,2 129,3; 128,9; 127,9; 126,2), (C_{CH_3} , 20,50)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 878



5. 5. 1. N, N-Bis(difenilfosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5a

0,241 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_3\text{(2,6-dimetil)}$ **5** 10 mL THF'de çözüldü ve üzerine 0,0336 g (0,988 mmol, 0,1mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,173 g (% 68,36 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 141-142 °C (5. 15).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{O}_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 71,91; H 6,551; N 2,51

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 25,55(s) (Spektrum 7)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,75-7,74 (m, H, Ar H), 2,43 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 900;1195

5. 5. 2. *N, N*-Bis(difeniltiyofosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5b

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6\text{-dimetil})$ **5** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,125 g ürün (% 55,31 verim). E.n. 215-217°C (5. 15).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan; C 68,95; H 4,98; N 1,95; S 10,74

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 67,57(s) (Spektrum 7)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,82-7,79 (m, H, Ar H), 2,22 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 895; 650

5. 5. 3. *N, N*-Bis(difenilselenofosfinil)2,6-dimetilanilin Ligandının Sentezi 5c

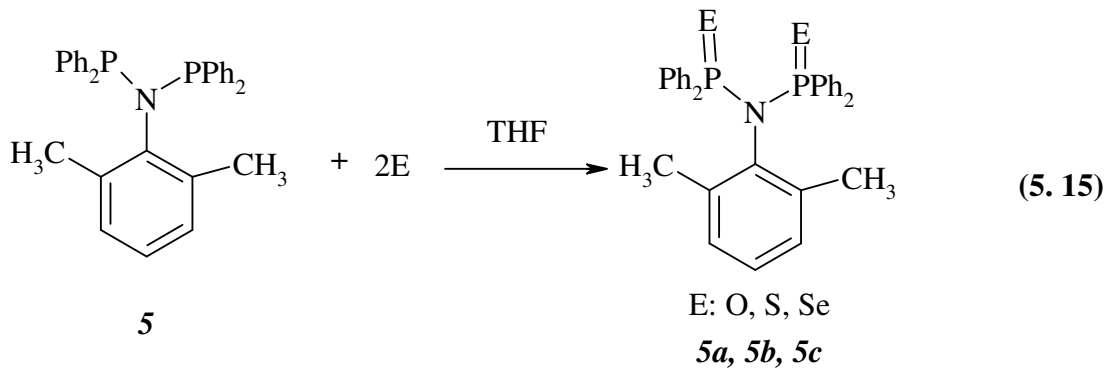
0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6\text{-dimetil})$ **5** ve 0,064 g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek gri renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,19 g ürün (% 71,97 verim). E.n. 187-189 °C (5. 15).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{Se}_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 60,01; H 4,10; N 2,24.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 64,50; $J_{(\text{PSe})}$:389 Hz (Spektrum 7)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,86-7,80 (m, H, Ar H), 2,24 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$), ($\nu_{\text{P-Se}}$): 873; 566



5. 5. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6-\text{CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi **5d**

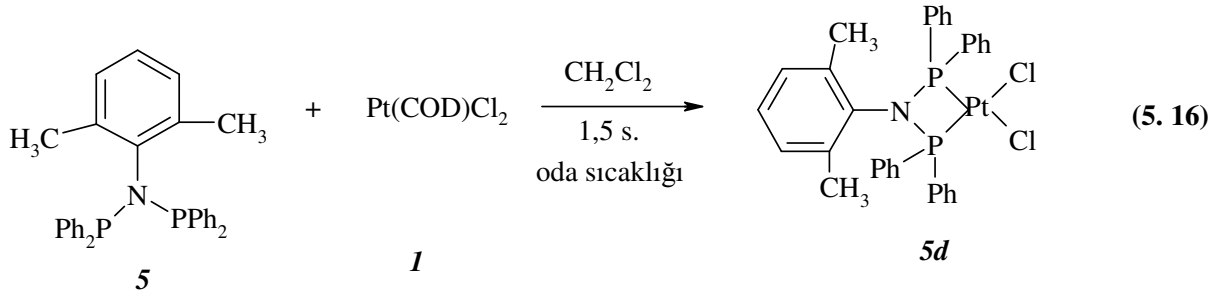
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6-\text{dimetil})$ **5** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,057 g (% 88 verim), E.n. 335-336 °C (5. 16).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 50,78; H 3,75; N 1,66.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 20,16; $J_{(\text{PtP})}$:1679,6 (Spektrum 8)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,90-8,08 (m, H, Ar H), 0,98 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 873



5. 5. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6-\text{CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi **5e**

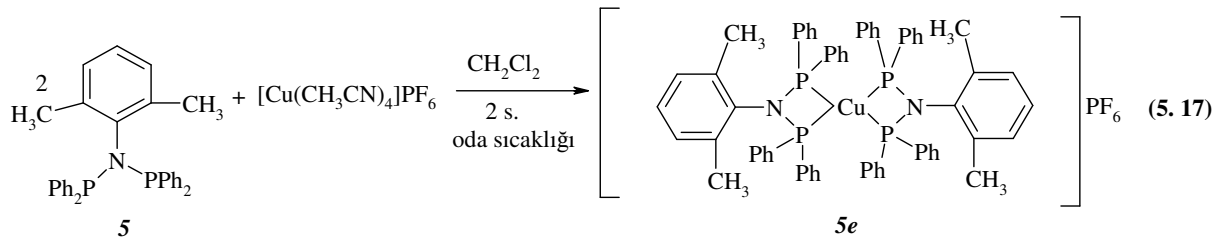
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2,6-\text{dimetil})$ **5** ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,21 g (% 95 verim), E.n. 203-204 °C (5. 17).

Element Analizi $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_5\text{F}_6\text{Cu}$ için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,91; H 4,93; N 2,45.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 84,37(s); $\delta_{(\text{PF}_6)}$: -144,29(m); $J_{(\text{PF}_6)}$:712,1 Hz (Spektrum 8)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,85-7,49 (m, H, Ar H), 1,18 (s, 6H, CH_3).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 842



5. 6. *N,N*-Bis(difenilfosfino)4-etilanilin 6 Ligandının Sentezi

4-Etilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ve daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. Reaksiyon ortamından alınan örneğin NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı ve ürün karışımı saf su ile yıkandıktan sonra ise $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda tek pik gözlemlendi. Daha sonra reaksiyonun çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı, Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkanıp tuz uzaklaştırıldı ve ürün hızlıca dietil eterde yıkanarak açık havada kurutuldu. 3,42 g (% 85 verim) beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 104-107 °C (5. 18).

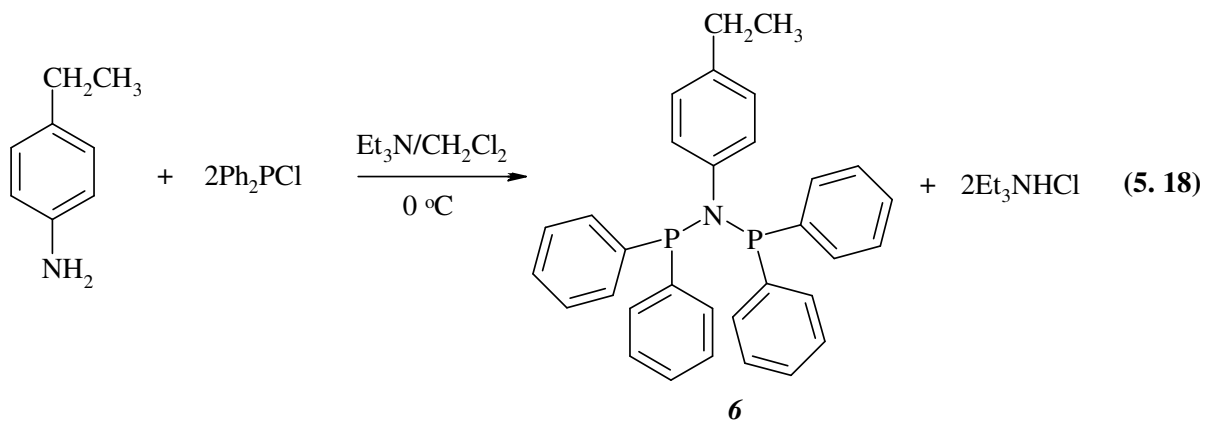
Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,07; H 5,89; N 2,69

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 68,48 (s) (Spektrum 9)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6.55-7.38 (m, H, Ar H), 2.47-2.53 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 1.11-1.15(t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): (C_{Arom} , 145,06; 141,1; 140,5; 139,4; 13,3; 131,2; 133,3; 129,0; 128,5; 127,6), (C_{CH_2} , 27,99; C_{CH_3} , 15,55)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 895



5. 6. 1. *N, N-Bis(difenilfosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6a*

0,241 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-etil})$ **6** 10 mL THF’de çözüldü ve üzerine 0,0336 g (0,988 mmol, 0,1mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,180 g (% 70,31 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 215-217 °C (5. 19).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{O}_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 71,84; H 5,16; N 2,19.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 24,27(s) (Spektrum 9)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,74-7,88 (m, H, Ar H), 2,32-2,38 (q, 2H, CH_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,8$ Hz), 0,96-1,00(t, 3H, CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.6$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 909; 1213

5. 6. 2. *N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6b*

0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-etil})$ **6** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,132 g (% 58,40 verim), E.n. 196-197 °C (5. 19).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{S}_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan; C 69,11; H 5,30; N 2,24; S 11,41.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 68,82(s) (Spektrum 9)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,68-8,09 (m, H, Ar H), 2,32-2,34 (q, 2H, CH_2 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7,8$ Hz), 0,97-1,00(t, 3H, CH_3 , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.43\text{Hz}$).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 882; 658

5. 6. 3. *N, N-Bis(difenilselenofosfinil)4-etilanilin Ligandının Sentezi 6c.*

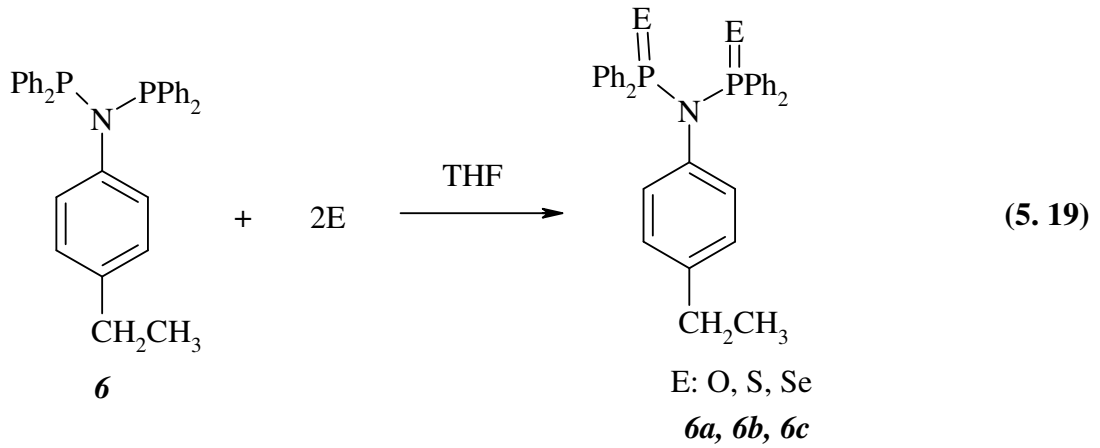
0,2 g (0,420 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(4\text{-etil})$ **6** ve 0,064 g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF’de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek açık sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,176 g (% 66,66 verim), E.n. 182-184 °C (5. 19).

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2Se_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 59,48; H 4,53; N 2,07.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 69,58; $J_{(PSe)}$: 396 Hz (Spektrum 9)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,68-8,19 (m, H, Ar H), 2,32-2,35 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,45$ Hz), 0,96-1,00(t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,5$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}), (ν_{P-Se}): 876; 565



5. 6. 4. $PtCl_2\{(Ph_2P)_2N-C_6H_3-(4-CH_2CH_3)\}$ Kompleksinin Sentezi **6d**

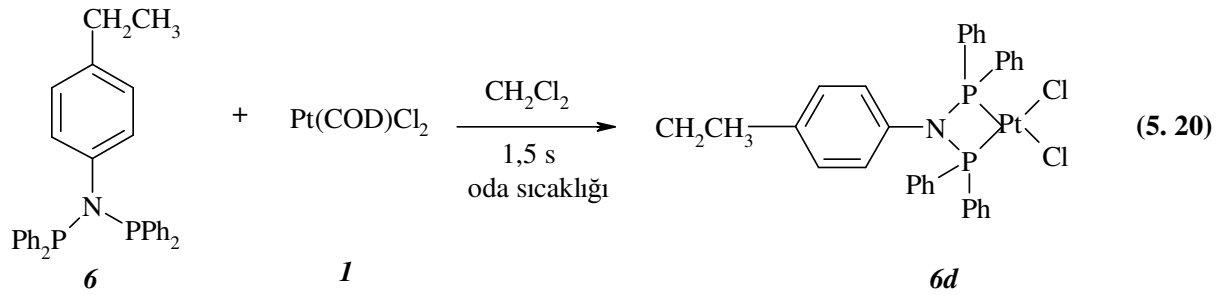
$PtCl_2(COD)$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(Ph_2P)_2N-C_6H_4-(4-etil)$ **6** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,057 g (% 88 verim), E.n. 339-340 °C (5. 20). Elde edilen kompleks bileşiği $CDCl_3$ te çözümlenip dietil eter içerisinde yavaş difüzyon yöntemiyle 72 saatte tek kristali elde edildi.

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2PtCl_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 50,41; H 3,78; N 1,76.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 20,64; $J_{(PtP)}$: 1662 Hz (Spektrum 10)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,36-7,90 (m, H, Ar H), 2,51-2,56 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,54$ Hz), 1,14-1,17(t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,54$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 906



5. 6. 5. [Cu{(Ph₂P)₂N-C₆H₃-(4-CH₂CH₃)₂}]₂PF₆ Kompleksinin Sentezi 6e

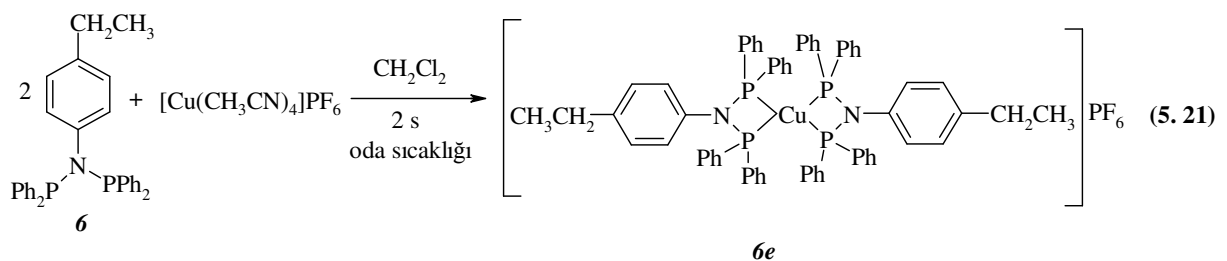
(Ph₂P)₂N-C₆H₄-(4-etil) **6** ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş [Cu(MeCN)₄]PF₆ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltilisine inert atmosferde oda sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltilinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,20 g (% 91 verim), E.n. 339-340 °C (5. 21). Elde edilen kompleks bileşiği CDCl₃ te çözümlüp dietil eter içerisinde yavaş difüzyon yöntemiyle 72 saatte tek kristali elde edildi. (Spektrum 18)

Element Analizi C₆₄H₅₈N₂P₅F₆Cu için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,79; H 4,95; N 2,41.

³¹P-¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 88,20(s); δ(PF₆): -144,28(m); J(PF₆):712 Hz (Spektrum 10)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 6,68-8,19 (m, H, Ar H), 2,45-2,51 (q, 2H, CH₂, ³J_{HH} = 7,66 Hz), 1,08-1,12 (t, 3H, CH₃, ³J_{HH} = 7,55 Hz).

IR (KBr tablet, cm⁻¹) (ν_{N-P-N}): 848



5. 7. *N, N*-Bis(difenilfosfino)2-etilanilin 7 Ligandının Sentezi

2-Etilanilin (1 g, 8,25 mmol) 25 mL diklorometanda çözüldü, ortama trietilamin (1,669 g, 2,28 mL, 16,5 mmol) ve daha sonra monoklorodifenilfosfin (3,74 g, 16,5 mmol) 0 °C de ortama damla damla ilave edildi. Reaksiyon 0 °C de bir saat sürdürüldü. Reaksiyon ortamından alınan örneğin NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı ve ürün karışımı saf su ile yıkandıktan sonra ise ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda tek pik gözlemlendi. Daha sonra reaksiyonun çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı, Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı saf suyla yıkayıp tuz uzaklaştırıldı ve ürün hızlıca dietil eterde yıkanarak açık havada kurutuldu. 3,42 g (% 85 verim) beyaz renkli ürün elde edildi. E. n.: 128-129 °C (5. 22).

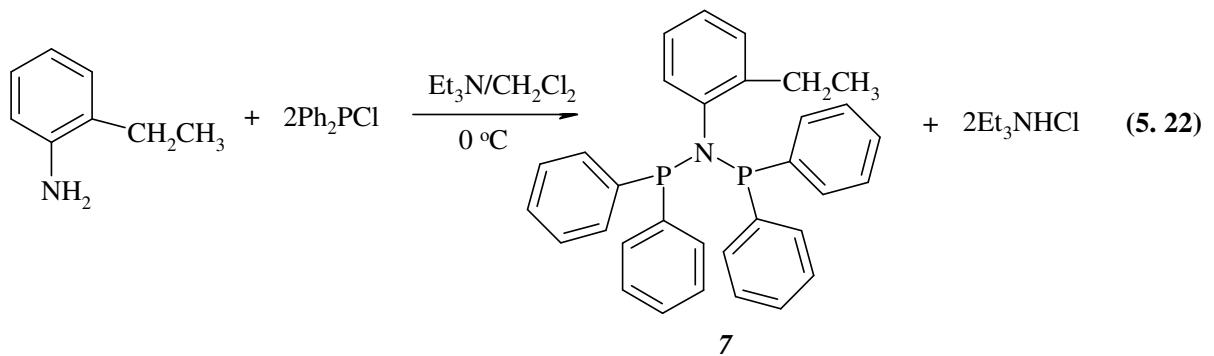
Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2$ için hesaplanan; C 78,51; H 5,97; N 2,86; bulunan; C 78,19; H 6,15; N 2,92

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 61,6(s) (Spektrum 11)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,65-7,66 (m, H, Ar H), 2,62-2,56 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz), 1,27-1,24(t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz).

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): (C_{Ar} , 146,67; 142,6; 135,00; 132,4; 131,2; 130,4; 129,99; 128,46; 126,3; 125,8), (C_{CH_2} , 23,86; C_{CH_3} , 13,64)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 895



5. 7. 1. *N, N*-Bis(difenilfosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7a

0,241 g (0,494 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_4$ -(2-etil) 7 10 mL THF'de çözüldü ve üzerine 0,0336 g (0,988 mmol, 0,1mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,065 g (% 25,4 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. 180-181 °C (5. 23).

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2O_2$ için hesaplanan; C 73,70; H 5,56; N 2,68; bulunan; C 72,04; H 5,47; N 2,06.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 23,64(s) (Spektrum 11)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,85-7,89 (m, H, Ar H), 2,72-2,78 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,38$ Hz), 0,90-0,94(t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,28$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}); (ν_{P-O}): 901; 1219

5. 7. 2. *N, N-Bis(difeniltiyofosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7b*

0,2 g (0,420 mmol) $(Ph_2P)_2N-C_6H_4$ -(2-etil) **7** ve 0,027g (0,840 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,117 g (% 51,77 verim), E.n. 172-174 °C (5. 23).

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2S_2$ için hesaplanan; C 69,44; H 5,24; N 2,53; S 11,57; bulunan C 70,04; H 4,96; N 2,73; S 12,25.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 68,32(s) (Spektrum 11)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,85-8,13 (m, H, Ar H), 2,43-2,48 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,41$ Hz), 0,85-0,89(t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,46$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}); (ν_{P-S}): 862; 650

5. 7. 3. *N, N-Bis(difenilselenofosfinil)2-etilanilin Ligandının Sentezi 7c*

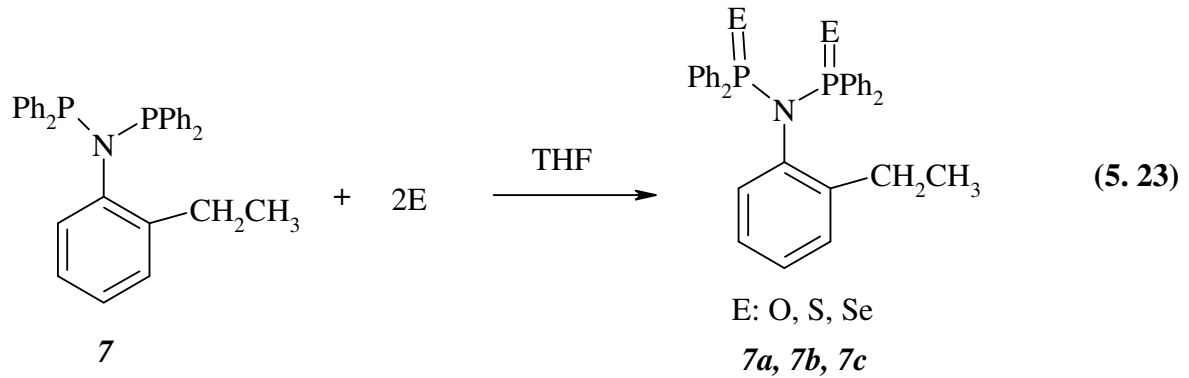
0,2 g (0,420 mmol) $(Ph_2P)_2N-C_6H_4$ -(2-etil) **7** ve 0,064 g (0,840 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek kirli sarı renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,155 g (% 58,71 verim), E.n. 174-175 °C (5. 23).

Element Analizi $C_{32}H_{29}NP_2Se_2$ için hesaplanan; C 59,35; H 4,48; N 2,16; bulunan; C 59,34; H 4,22; N 2,03.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 67,48; $J_{(PSe)}$: 394 Hz (Spektrum 11)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,87-8,15 (m, H, Ar H), 2,38-2,44 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,36$ Hz), 0,88-0,91(t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,42$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}); (ν_{P-Se}): 855; 579



5. 7. 4. $\text{PtCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2-\text{CH}_2\text{CH}_3)\}$ Kompleksinin Sentezi 7d

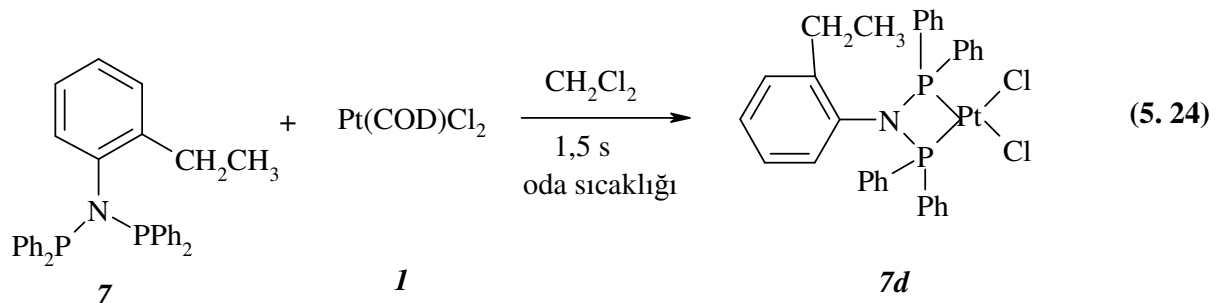
$\text{PtCl}_2(\text{COD})$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ve $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(2\text{-etil})$ **7** (0,0875 mmol, 0,0427 g) 10 mL diklorometanda çözüldü ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Çözeltinin hacmi vakumda 1-2 mL'ye indirildi ve üzerine 20 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli katı elde edildi, katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,056 g (% 86 verim), E.n. 339-341 °C (5. 24). Elde edilen kompleks bileşiği CDCl_3 te çözümlü dietil eter içerisinde yavaş difüzyon yöntemiyle 48 saatte tek kristali elde edildi (Spektrum 19).

Element Analizi $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NP}_2\text{PtCl}_2$ için hesaplanan; C 50,861; H 3,841; N 1,854; bulunan; C 50,84; H 3,53; N 1,67.

$^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 22,33; $J_{(\text{PtP})}$: 1674,4 Hz (Spektrum 12)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 6,48-7,93 (m, H, Ar H), 1,21-1,25(q, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,48$ Hz), 0,23-0,27(t, 3H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7,23$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 900



5. 7. 5. $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-(2-\text{CH}_2\text{CH}_3)\}_2]\text{PF}_6$ Kompleksinin Sentezi 7e

$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(2\text{-etil})$ **7** ligandı (0,380 mmol, 0,185 g), 20 mL diklorometanda çözülmüş $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (0,191 mmol, 0,071 g) çözeltisine inert atmosferde oda

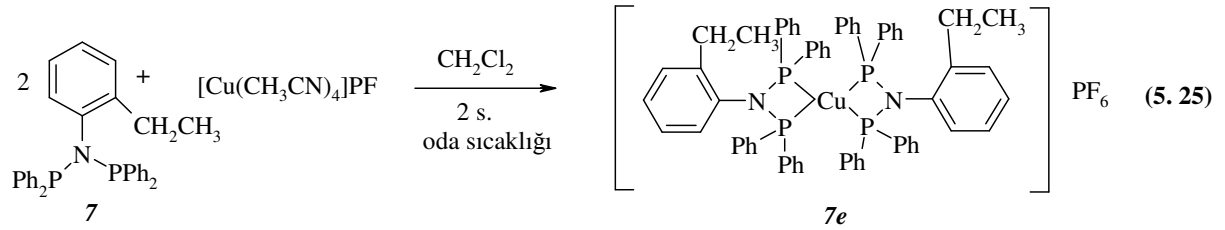
sıcaklığında ilave edildi, reaksiyon 2 saat sürdürüldü. Sonra çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücüsü vakumda uzaklaştırılıp, üzerine 15 mL dietil eter ilave edildi. Beyaz renkli ürün elde edildi, ürün vakumda süzülerek ayrıldı. 0,183 g (% 83 verim), E.n. 204-205 °C (5. 25).

Element Analizi $C_{64}H_{58}N_2P_5F_6Cu$ için hesaplanan; C 64,728; H 4,888; N 2,359; bulunan; C 64,69; H 5,02; N 2,11.

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 87,73(s); $\delta_{(PF_6)}$: -144,28(m); $J_{(PF_6)}$: 712,5 Hz (Spektrum 12)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 6,87-8,15 (m, H, Ar H), 1,21-1,27 (q, 2H, CH_2 , $^3J_{HH} = 7,62$ Hz), 0,02-0,05 (t, 3H, CH_3 , $^3J_{HH} = 7,05$ Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{N-P-N}): 843



5. 8. $Ph_2P(O)NHCH_2CH_2NHP(O)Ph_2$ 8a Ligandının Sentezi

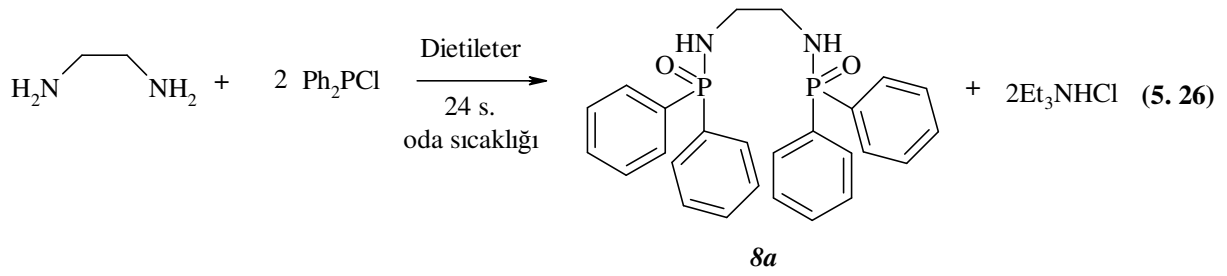
Ph_2PCl (1,4 g, 5,2 mmol) dietil eterdeki (60 mL) etilendiamin (0,16 g, 2,66 mmol) ve Et_3N (0,51g, 5,0 mmol) karışımına -10 °C'de damla damla ilave edildi. Oluşan beyaz renkli karışım oda sıcaklığına getirilerek argon atmosferinde 24 saat karıştırılmaya devam edildi. Et_3NHCl tuzu vakumda süzülerek ayrıldı. Oluşan katı açık havada etilasetatta kristallendirildi. 0,8 g ürün (% 66,1 verim) elde edildi. E. n. 156-158 °C (5. 26).

$^{31}P\{-^1H\}$ -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 22,32 (s) (Spektrum 13)

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 7,00-8,00 (m, H, Ar H), 3,00 ((s)2H, CH_2), 4,2 (s, H, NH).

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): (C_{Arm} , 133,41, 132,51, 132,41, 132,19, 132,17, 128,99, 128,87), (C_{CH_2} , 43,25)

IR (KBr tablet, cm^{-1}) (ν_{P-N}), ($\nu_{P=O}$), (ν_{N-H}): 906, 1182, 3191



5. 9. (Ph₂P(O))₂NCH₂CH₂NHP(O)Ph₂ **9a** Ligandının Sentezi

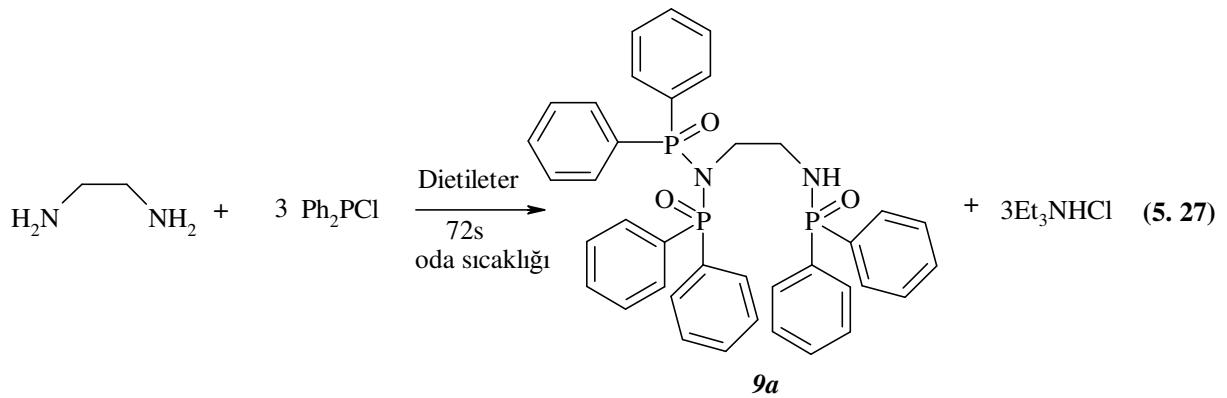
Ph₂P(O)Cl (6,98 g, 31,7 mmol), dietil eterdeki (80 mL) etilendiamin (0,89 g, 14,8 mmol) ve Et₃N (4,70 g, 46,45 mmol) karışımına oda sıcaklığında yavaşça ilave edildi. Oluşan beyaz renkli karışım argon atmosferinde 72 saat karıştırılmaya devam edildi. Et₃NHCl tuzu vakumda süzülerek ayrıldı. Oluşan katı açık havada etilasetatta kristallendirildi ve tek kristallerin oluştuğu gözlemlendi. X-ışınları spektrumu Spektrum 20’de verilmiştir. 5,9 g ürün (% 84,7 verim) elde edildi. E. n. 178-180 °C (5. 27).

³¹P-¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 23,39; 31,56 (Spektrum 14)

¹H-NMR (δ ppm, CDCl₃): 2,86 (t, J = 6 Hz, 2 H, (Ph₂P(O))₂NCH₂CH₂NH(P(O)Ph₂)), 4,97 (m, 2H, (Ph₂P(O))₂NCH₂CH₂NH(P(O)Ph₂)), 5,26 (t, J=6Hz, 1H, (Ph₂P(O))₂NCH₂CH₂NH(P(O)Ph₂)), 7,28 – 7,84 (m, 30 H arom.)

¹³C-NMR (δ ppm, CDCl₃): 40,64, 48,50, 128,5, 128,22, 128,29, 128,36, 128,48, 129,97, 131,23, 131,57, 131,82, 131,91, 132,12, 132,35, 132,66, 132,71, 132,76, 133,62

IR (KBr tablet, cm⁻¹) (ν_{N-P-N}), (ν_{PO}), (ν_{N-H}): 906, 1182, 3198



5. 10. *N, N, N', N'*-Tetrakis(difenilfosfino)etilendiamin **10** Ligandının Sentezi

Ph_2PCL (2,62 g, 11,88 mmol), THF deki (75 mL) etilendiamin (0,18 g, 2,99 mmol) ve Et_3N (1,20 g, 11,86 mmol) karışımına $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yavaşça ilave edildi. Oluşan beyaz renkli karışım argon atmosferinde 72 saat karıştırılmaya devam edildi. Katı kısım (Et_3NHCl tuzu ve ürün karışımı) vakumda süzülerek ayrıldı. Oluşan beyaz renkli katı saf su ile yıkanarak Et_3NHCl tuzu ve diğer safsızlıklar ayrıldı, elde edilen ürünün $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spekturumundan saf olarak elde edildiği anlaşıldı ve ürün vakumda kurutuldu. 1,46 g ürün (% 60,1 verim) elde edildi. E. n. $203\text{-}205\text{ }^\circ\text{C}$ (5. 28).

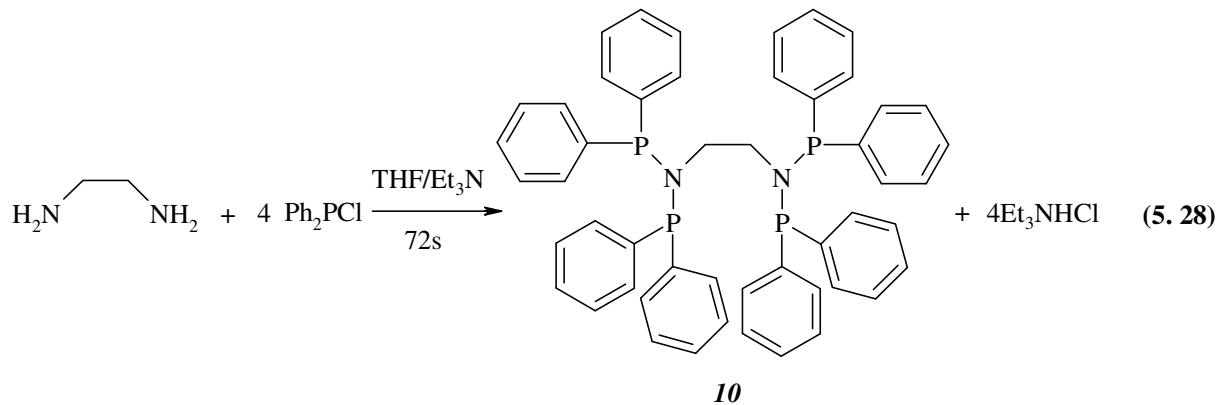
Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4$ için hesaplanan; C 75,38; H 5,53; N 3,52; bulunan; C 75,941; H 5,803; N 3,11

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 61,29 (s) (Spektrum 15)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 3,10 (s, 4 H), 7,19 – 7,31 (m, 40 $\text{H}_{\text{arom.}}$)

^{13}C -NMR (δ ppm, CDCl_3): 45,81, 127,97, 128,03, 128,57, 132,61, 132,82, 139,23, 139,40

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 889



5. 10. 1. *N, N, N', N'*-Tetrakis(difenilfosfinil)etilendiamin Ligandının Sentezi **10a**

0,05 g (0,072 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ **10** ligandı 10 mL THF de çözüldü ve üzerine 0,0095 g (0,28 mmol, 0,03mL) H_2O_2 beş dakikalık sürede damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında iki saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. 0,025 g (% 44,6 verim) beyaz renkli ürün ele geçti. E. n. $248\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ (5. 29).

Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4\text{O}_4$ için hesaplanan; C 69,76; H 5,12; N 3,266; bulunan; C 68,98; H 5,503; N 2,851

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 31,96 (s) (Spektrum 15)

^1H -NMR (δ ppm, CDCl_3): 3,69 (s, 4 H), 7,25 – 7,62 (m, 40 $\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 45,80, 127,85, 127,92, 127,98, 131,73, 131,96, 132,53, 132,59, 132,64.

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-O}}$): 931; 1221

5. 10. 2. *N, N, N', N'*-Tetrakis(difeniltiyofosfinil)etilendiamin Ligandının Sentezi 10b

0,05 g (0,0628 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ **10** ligandı, 0,008g (0,251 mmol) elementel kükürt ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücüsü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,033 g (% 56,9 verim), E.n. 250-300°C arasında bozunma (5. 29).

Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_4$ için hesaplanan; C 64,93; H 4,76; N 3,03; S 13,85; bulunan; C 64,41; H 4,31; N 2,83; S 12,79

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 69,56 (s) (Spektrum 15)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7,18-7,68 (m, H, Ar H), 3,66 (s, 4H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-S}}$): 881; 650

5. 10. 3. *N, N, N', N'*-Tetrakis(difenilselenofosfinil)etilendiamin Ligandının Sentezi 10c

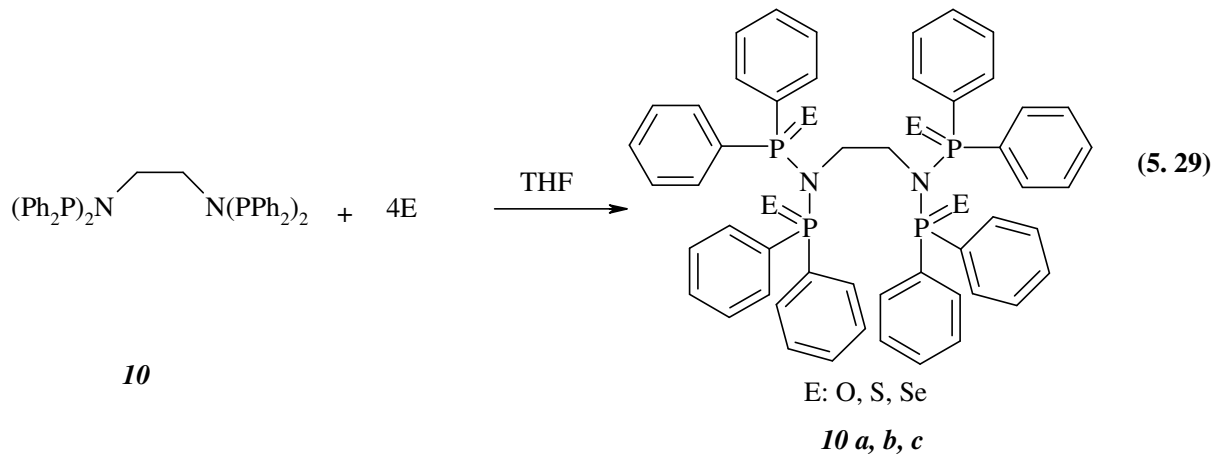
0,05 g (0,0628 mmol) $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ **10** ligandı, 0,0198 g (0,251 mmol) elementel selenyum ile birlikte 20 mL THF'de çözüldü ve inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon bittiğinde çözücü vakumda 1-2 mL kalınca kadar uzaklaştırıldı ve üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek beyaz renkli ürün elde edildi. Katı vakumda süzülerek ayrıldı. 0,038 g (%54,4 verim), E.n. 156-158 °C (5. 29).

Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4\text{Se}_4$ için hesaplanan; C 53,65; H 3,96; N 2,52; bulunan; C 53,17; H 3,48; N 1,98

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, CDCl_3): 68,81; $J_{(\text{PSe})}$: 392 Hz (Spektrum 15)

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 7,19-7,75 (m, H, Ar H), 3,70 (s, 4H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$); ($\nu_{\text{P-Se}}$): 887; 567



5. 10. 4. $\text{Pt}_2\text{Cl}_4\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ Kompleksinin Sentezi **10d**

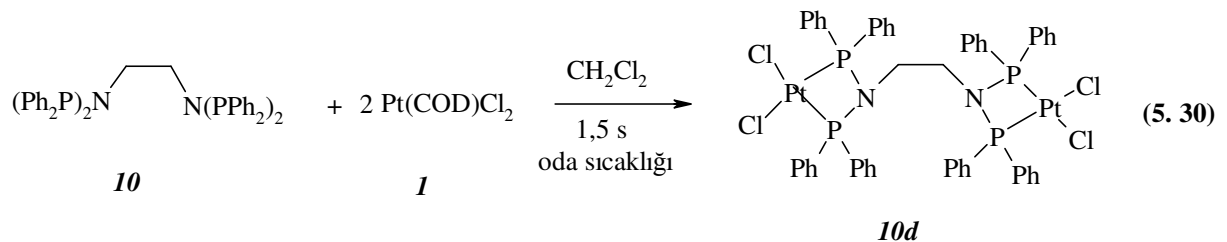
$(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ **10** ligandı (0,0437 mmol, 0,035 g) 20 mL diklorometanda çözüldü ve üzerine 5 mL diklorometanda çözülmüş $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ **1** (0,0860 mmol, 0,034 g) ilave edildi ve inert atmosferde oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. 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. 0,039 g (% 67,6 verim), E.n. $>330^\circ\text{C}$ (5. 30).

Element Analizi $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_4\text{Pt}_2\text{Cl}_4$ için hesaplanan; C 45,18; H 3,31; N 2,11; bulunan; C 44,698; H 2,899; N 1,769

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (δ ppm, DMSO-D₆): 16,53; $J_{(\text{PtP})}$: 1646 Hz (Spektrum 16)

^1H -NMR (δ ppm, DMSO-D₆): 7,39-8,32 (m, H, Ar H), 3,60 (s, 4H, CH₂).

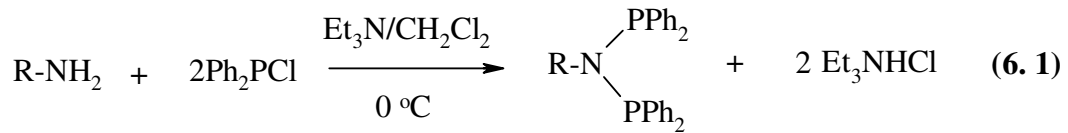
IR (KBr tablet, cm^{-1}) ($\nu_{\text{N-P-N}}$): 887



BÖLÜM VI.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Aminofosfinlerin ve difosfinoaminlerin sentezlerinde kullanılan bir çok yöntem vardır fakat aminofosfinler ve difosfinoaminlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem aminoliz yöntemidir.⁷⁰ Bu çalışmada aminoliz yöntemi kullanılarak anilin türevi altı yeni bis(difenilfosfino)anilin ligandı (6. 1) ve bunların P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) ile Pt(II) ve Cu(I) kompleksleri hazırlanmıştır. Ayrıca etilen diamin türevli yeni aminofosfin oksit ve bis(fosfino)amin ligandları ve bis(fosfino)amin ligandının P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) ile Pt(II) kompleksi sentezlenmiştir.



R-NH₂: 2,3-dimetilanilin;

R-NH₂: 2,4-dimetilanilin;

R-NH₂: 2,5-dimetilanilin;

R-NH₂: 2,6-dimetilanilin;

R-NH₂: 4-etilanilin;

R-NH₂: 2-etilanilin

2-7

Anilinler ile monoklorodifenilfosfinin trietilamin varlığındaki reaksiyonu hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir ve oluşan ürünlerin tümü diklorometanda çözünmektedir, bu durum ³¹P NMR ile reaksiyon takibini kolaylaştırmaktadır. Son zamanlarda birkaç anilin türevi ile monoklorodifenilfosfinin trietilamin varlığındaki reaksiyonu doğrudan çalışılmış giriş maddelerinin oranına, aromatik halka üzerindeki elektron çekici grupların pozisyonuna ve dietil eter ile diklorometan gibi çözücülerin kullanılmasına bağlı olarak farklı ürünler gözlenmiştir. Aminofosfinler (RNHPPH₂) başlıca ürün olarak bulunmuştur, reaksiyon koşulları değiştirildiğinde difosfinoaminler (R-N(PPh₂)₂) veya iminodifosfinler (R-N=PPh₂-PPh₂) başlıca ürün olarak elde edilmiştir.⁴⁴

Bu çalışmada metil ve etil grupları içeren anilin türevlerinin monoklorodifenilfosfin ve trietilamin varlığında (1:2:2 molar oran) diklorometandaki aminoliz reaksiyonuna aril halkasındaki elektron verici grupların etkisi incelenmiştir. Reaksiyon karışımından elde edilen ³¹P NMR verileri tüm reaksiyonların bir saat içerisinde tamamlandığını ve beklenen bis(difenilfosfino)anilinlerin 2-7 oluştuğunu göstermiştir. ³¹P NMR spektrumu sonuçları 56-

69 ppm arasındaki karakteristik bis(difenilfosfino)amin piklerini vermiştir. Bu sonuçlar, önceki çalışmalarda benzer fonksiyonel gruplar içeren yapıların spektrumları ile (60-70 ppm) uyum içerisindedir.^{5, 42} **2** Bileşiğinin reaksiyon karışımının ³¹P NMR spektrumunda 61,67 ve 29,0 ppm de iki pik gözlemlendi, 61,67 ppm deki ana pik N-bis(difenilfosfino)-2,3-dimetilanilin **2** bileşiğine aitti, diğer küçük pik ise (29,0 ppm) 2,3-dimetilanilinodifenilfosfin bileşiğine aitti, ürün sırasıyla su ve dietil eter ile yıkandıktan sonra 29,0 ppm de gözlenen küçük pikin kaybolduğu ve spektrumda sadece ana pikin (61,67 ppm) olduğu gözlemlendi. Böylelikle **2** bileşiği saf olarak elde edildi. Sonuçlar önceki çalışmalardaki arilaminodifenilfosfinlerin 25 ile 35 ppm arasındaki kimyasal kayma değerleriyle uyum içerisindedir.⁴⁴ Ayrıca yaptığımız tüm reaksiyonlarda +10 ile -20 ppm arasında iki ikili pik halinde gözlenen iminobifosfin oluşumuna rastlanılmamıştır.⁷¹

3 ve **4** bileşiklerinin reaksiyon karışımlarından bir saat sonra alınan ³¹P-¹H-NMR spektrumları sırasıyla 61,4 ve 60,2 ppm de tekli rezonans gösterdiklerini ve başka yan ürünlerin oluşmadığını göstermiştir. **5** bileşiğinin özelliğinin **2-4** ile karşılaştırıldığında oldukça ilginç olduğu gözlenmiştir, şöyleki; ³¹P-¹H-NMR spektrumu 56,8 ppm de gözlenmiştir bu da diğer ligandlardan yaklaşık olarak 4 ppm daha düşük frekanstadır. Bu durum **5** ligandının 2 ve 5 konumlarındaki metil gruplarının sterik etkisiyle açıklanmaktadır. Çözücünün vakumda ve Et₃NHCl tuzunun suyla yıkayıp uzaklaştırılmasından sonra **5** bileşiği yüksek bir verimle elde edilmiştir. **2-4** ligandlarının suya, havaya ve organik çözücülere karşı kararlı olmalarına karşın **5** ligandı havaya karşı duyarlıdır. **5** ligandının havada 2 gün içerisinde tamamen bozunduğunu ³¹P-¹H-NMR spektrumunda bozunma ürünlerine ait olan 35,8-34,5 ppm de ikili, 19,9 ppm de tek, -22,5-(-23,9) ppm ikili tanımlanamayan fosfor türlerine ait pikler gözlenmiştir.

6 ligandının ³¹P-¹H-NMR spektrumu 68,48 ppm de tek pik olarak gözlenmiştir bu da **7** ligandından yaklaşık olarak 7 ppm daha büyük bir değerdir. *para*- pozisyonundaki etil grubunun sterik etkisi **6** ligandının frekansını **7** ligandından daha yüksekte olmasına sebep olmuştur. Bu da birkez daha aminofosfinler için aromatik halka üzerindeki süstituentlerin elektronik ve sterik etkilerinin önemli olduğunu göstermiştir. Sentezlenen bütün bileşikler renksiz ve klorlu çözücüler, Et₂O ve THF de çözünürler, fakat klorlu çözücülerde yavaş bir bozunma gözlenebilir.⁶⁵ **5** ligandı hariç **2-7** ligandları hava ve neme karşı dayanıklıdır. Sentezlenen tüm ligandların ¹³C NMR ve ¹H NMR değerleride yapıyla uyumludur.

Aminofosfin ligandların ve koordinasyon bileşiklerinin P-N-P bağlarının tespitinde IR spektroskopisinden de faydalanılmaktadır.⁷² Sentezlenen bütün ligandlar 900-700 cm⁻¹ arasında

ν_{P-N-P} titreşimine ait karakteristik değerleri vermiştir, bu da sentezlenen ligandların yapılarını desteklemektedir. Ayrıca element analiz verileride yapılarla uyum içerisindedir.

2-7 ligandlarının kalkojenleri (O, S, Se) **2-7a,b,c** THF de H_2O_2 , elementel kükürt ve selenyumun reaksiyonuyla hazırlanmış ve $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR ile kontrol edilmiştir. **2-7a,b,c** ligandlarının $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrumunda P^V tipi kalkojenlerin olduğu gözlenmiştir. Oksijenli **2-7a** ligandlarının $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrum değerleri 23,54 ile 25,55 (s) ppm arasında değişmektedir. IR spektrumlarında **2-7** ligandlarına ait ν_{N-P-N} gerilme titreşimi değerlerinin **2-7a** ligandlarında yüksek frekansa ($900-941\text{ cm}^{-1}$) kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, fosfor atomlarının boş “d” orbitalleri ile azotun ortaklanmamış elektron çiftinin olası konjugatif rezonansı ile ilgilidir. Fosfor atomu üzerindeki süstitüentlerin etkisi aşağıdaki etkenlere bağlıdır; 1- İndüktif etki; elektronegatif süstitüentler fosforun “d” orbitallerinin enerjisini düşürür ve azot ile π -bağı yapmasına yardımcı olur, 2- Fosfor atomları ile süstitüentlerin olası konjugasyonu azotun ortaklanmamış elektron çiftlerinin geri dönmesini zorlaştırabilmesidir.⁷³ Ayrıca IR spektrumlarında yapıda su olduğu gözlenmiş ve element analizi sonuçları da bunu doğrulamıştır. Yapıdaki su vakumda uzaklaştırılmaya çalışılmış fakat uzaklaştırılamamıştır. Kükürtlü **2-7b** ligandların $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrum değerleri 67,57 (s) ile 68,82 (s) ppm arasında değişmektedir. Selenyumlu **2-7c** ligandlarının $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrum değerleri 64,50 ile 69,50 ppm ($J=389-396$) arasında değişmektedir. **5c** ligandının diğerlerinden 2-3 ppm daha düşük, **6c** ligandı ise daha yüksek frekansta kimyasal kayma değeri verdiği diğerlerinin ise yaklaşık değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen tüm P^V tipi ligandların 1H NMR değerleride yapılarıyla uyumludur.

Hazırlanan ligandların **2-7** koordinasyon kimyası ise bu ligandların Pt(II) ve Cu(I) kompleks bileşiklerinin hazırlanmasıyla incelenmiştir. Platin kompleksleri **2-7d**, ligandların **2-7** diklorometanda $Pt(COD)_2Cl_2$ **1** (1:1 mol oranı) ile reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin **2-7d** $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrum değerleri 20,16 ile 22,33 ppm ($J=1662-1679$) arasında değişmektedir. Bu kayma değeri fosfor atomunun boş “d” orbitalleri ile platinin “d” orbitallerinin π etkileşimi (geri bağlanma) ile açıklanabilir. **2d** ve **7d** kompleks bileşiklerinin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle aydınlatılmıştır (Spektrum 17 ve 19). Element analizi ve 1H NMR verileri yapılarla uyum içerisindedir. Cu(I) kompleksleri **2-7e** ise, **2-7** ligandlarının $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ ile diklorometanda (2:1 mol oranı) reaksiyonlarıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin **2-7e** $^{31}P\{-^1H\}$ -NMR spektrum değerleri 84,37 ile 88,20 ppm arasında değişmektedir ayrıca spektrumda PF_6^- iyon merkezine ait piklerde ($-144,28$ ppm, $J=712$ Hz) rastlanılmıştır. Böylelikle d^{10} tipi katyonik Cu(I) kompleks bileşikleri

2-7e elde edilmiş oldu. *6e* kompleks bileşiğinin X-ışınları kırınımı yöntemiyle alınan spektrumuda yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 18). Sentezlenen tüm komplekslerin ^1H NMR değerleri ve element analizi sonuçları yapılarıyla uyumludur. Hazırlanan tüm P^{III} tipi *2-7* ligandların, P^{V} tipi kalkojenlerin *2-7a, b, c* ve kompleks bileşiklerinin *2-7d,e* NMR ve IR sonuçları aşağıda tablolar halinde verilmiştir, tüm bu sonuçlar literatür verileriyle uyum içerisindedir.⁴³

Tablo 6. 1. 2 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	δ_{P}	$\delta_{\text{PE}}^{\text{a}}$	$\text{J}_{\text{(PSe)}}$	$\text{J}_{\text{(PtP)}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$
<i>2</i>	61,67	-	-	-	1,53; 2,12
<i>2a</i>	-	24,3	-	-	1,89; 2,14
<i>2b</i>	-	68,20	-	-	1,77; 1,89
<i>2c</i>	-	67,16	394	-	1,72; 1,90
<i>2d</i>	21,32	-	-	1670	0,73; 2,01
<i>2e</i>	86,23 ^c	-	-	-	0,53; 1,86

^a(E: O, S, Se); ^b 3- CH_3 (s); 2- CH_3 (s) rezonans; ^c PF_6^- iyonu için $\delta_{\text{P}}:-144,28$, $\text{J}= 712$ Hz

Tablo 6. 2. 2 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{P-N-P}}$	$\nu_{\text{(PO)}}$	$\nu_{\text{(PS)}}$	$\nu_{\text{(PSe)}}$
<i>2</i>	882	-	-	-
<i>2a</i>	961	1220	-	-
<i>2b</i>	876	-	637	-
<i>2c</i>	876	-	-	565
<i>2d</i>	881	-	-	-
<i>2e</i>	835	-	-	-

Tablo 6. 3. 3 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{(P)}$	$\delta_{(PE)}^a$	$J_{(PSe)}$	$J_{(PtP)}$	δ_H^b
<i>3</i>	61,40	-	-	-	1,68; 2,25
<i>3a</i>	-	24,37	-	-	2,08; 2,23
<i>3b</i>	-	68,06	-	-	1,88; 2,23
<i>3c</i>	-	66,83	394	-	1,85; 2,16
<i>3d</i>	21,57	-	-	1670	0,79; 2,26
<i>3e</i>	86,86 ^c	-	-	-	0,67; 2,19

^a(E: O, S, Se); ^b 4-CH₃(s); 2-CH₃(s) rezonans; ^c PF₆⁻ iyonu için $\delta_{(P)}$:-144,28, J= 712 Hz

Tablo 6. 4. 3 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

Bileşik	ν_{P-N-P}	$\nu_{(PO)}$	$\nu_{(PS)}$	$\nu_{(PSe)}$
<i>3</i>	889	-	-	-
<i>3a</i>	938	1200	-	-
<i>3b</i>	849	-	650	-
<i>3c</i>	849	-	-	552
<i>3d</i>	892	-	-	-
<i>3e</i>	842	-	-	-

Tablo 6. 5. 4 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{(P)}$	$\delta_{(PE)}^a$	$J_{(PSe)}$	$J_{(PtP)}$	δ_H^b
<i>4</i>	60,20	-	-	-	1,76; 2,20
<i>4a</i>	-	24,32	-	-	2,12; 2,25
<i>4b</i>	-	67,82	-	-	1,64; 2,03
<i>4c</i>	-	66,54	394	-	1,84; 2,05
<i>4d</i>	21,10	-	-	1672	0,88; 2,04
<i>4e</i>	86,91 ^c	-	-	-	0,78; 1,92

^a(E: O, S, Se); ^b 5-CH₃(s); 2-CH₃(s) rezonans; ^c PF₆⁻ iyonu için $\delta_{(P)}$:-144,28, J= 712 Hz

Tablo 6. 6. 4 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu_{\text{P-N-P}}$	$\nu_{\text{(PO)}}$	$\nu_{\text{(PS)}}$	$\nu_{\text{(PSe)}}$
<i>4</i>	909	-	-	-
<i>4a</i>	941	1200	-	-
<i>4b</i>	868	-	650	-
<i>4c</i>	862	-	-	558
<i>4d</i>	862	-	-	-
<i>4e</i>	843	-	-	-

Tablo 6. 7. 5 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{\text{(P)}}$	$\delta_{\text{(PE)}}^{\text{a}}$	$J_{\text{(PSe)}}$	$J_{\text{(PtP)}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$
<i>5</i>	56,8	-	-	-	1,607
<i>5a</i>	-	25,55	-	-	2,43
<i>5b</i>	-	67,57	-	-	2,22
<i>5c</i>	-	64,50	389	-	2,24
<i>5d</i>	20,16	-	-	1679	0,98
<i>5e</i>	84,37 ^c	-	-	-	1,18

^a(E: O, S, Se); ^b2-6-CH₃(s); rezonans; ^cPF₆⁻ iyonu için $\delta_{\text{(P)}}$:-144,28, J= 712 Hz

Tablo 6. 8. 5 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu_{\text{P-N-P}}$	$\nu_{\text{(PO)}}$	$\nu_{\text{(PS)}}$	$\nu_{\text{(PSe)}}$
<i>5</i>	878	-	-	-
<i>5a</i>	900	1195	-	-
<i>5b</i>	895	-	650	-
<i>5c</i>	873	-	-	566
<i>5d</i>	873	-	-	-
<i>5e</i>	842	-	-	-

Tablo 6. 9. 6 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{(P)}$	$\delta_{(PE)}^a$	$J_{(PSe)}$	$J_{(PtP)}$	δ_H^b
6	68,48	-	-	-	2,47; 1,11
6a	-	24,27	-	-	2,32; 0,96
6b	-	68,82	-	-	2,32; 0,97
6c	-	69,58	396	-	2,32; 0,96
6d	20,64	-	-	1662	2,51; 1,14
6e	88,20 ^c	-	-	-	2,45; 1,08

^a(E: O, S, Se); ^bCH₂(q); CH₃(t); rezonans; ^cPF₆⁻ iyonu için $\delta_{(P)}$:-144,28, J= 712 Hz

Tablo 6. 10. 6 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

Bileşik	ν_{P-N-P}	$\nu_{(PO)}$	$\nu_{(PS)}$	$\nu_{(PSe)}$
6	895	-	-	-
6a	909	1213	-	-
6b	882	-	658	-
6c	876	-	-	565
6d	906	-	-	-
6e	848	-	-	-

Tablo 6. 11. 7 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{(P)}$	$\delta_{(PE)}^a$	$J_{(PSe)}$	$J_{(PtP)}$	δ_H^b
7	61,6	-	-	-	2,56; 1,24
7a	-	23,64	-	-	2,72; 0,90
7b	-	68,32	-	-	2,43; 0,85
7c	-	67,48	394	-	2,38; 0,88
7d	22,33	-	-	1674	1,21; 0,23
7e	87,73 ^c	-	-	-	1,21; 0,02

^a(E: O, S, Se); ^bCH₂(q); CH₃(t); rezonans; ^cPF₆⁻ iyonu için $\delta_{(P)}$:-144,28, J= 712 Hz

Tablo 6. 12. 7 Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm⁻¹)

Bileşik	$\nu_{\text{P-N-P}}$	$\nu_{\text{(PO)}}$	$\nu_{\text{(PS)}}$	$\nu_{\text{(PSe)}}$
<i>7</i>	895	-	-	-
<i>7a</i>	901	1219	-	-
<i>7b</i>	862	-	650	-
<i>7c</i>	855	-	-	579
<i>7d</i>	900	-	-	-
<i>7e</i>	843	-	-	-

8a Ligandı etilen diamin ile monoklorodifenilfosfinin trietilamin varlığında (1:2:2 mol oranı) dietil eter içerisinde -10 °C de ki reaksiyonu sonucu oluşan ürünün açık havada etilasetatta kristalendirilmesi sonucu beklenen P^{III} tipi aminofosfin bileşiği yerine P^V tipi aminofosfin oksit bileşiği elde edilmiştir. ³¹P -{¹H}-NMR spektrumunda ki 22,32 ppm kayma değeri ve IR spektrumunda gözlenen P-N, P-O, N-H bağlarının sırasıyla 906, 1182, 3191 cm⁻¹ deki değerleri yapıyı doğrulamaktadır. Sentezlenen ligandın ¹³C NMR ve ¹H NMR değerleride yapıyla uyumludur.

9a Ligandı etilen diamin ile monoklorodifenilfosfinin trietilamin varlığında dietil eter içerisinde oda sıcaklığındaki reaksiyonuyla hazırlandı, açık havada etilasetatta kristalendirilmesiyle tek kristali elde edildi, X- ışınları kırınımı yöntemiyle yapı aydınlatıldı (Spektrum 20) ayrıca ³¹P -{¹H}-NMR spektrumundaki 23,39 ve 31,56 ppm deki kayma değerleri ve IR spektrumundaki P-N-P, P-O, N-H bağlarına ait sırasıyla 906, 1182, 3198 cm⁻¹ deki titreşim değerleri yapıyı desteklemektedir. Yapının açık havada kristallendirme esnasında oksit bileşiğine dönüştüğü tahmin edilmektedir. Sentezlenen ligandın ¹³C NMR ve ¹H NMR değerleride yapıyla uyumludur.

10 Ligandı etilen diamin ile Ph₂PCI'nin trietilamin varlığında (1:4:4 mol oranı) THF içerisinde -10 °C de ki reaksiyonuyla hazırlandı. ³¹P -{¹H}-NMR spektrumunda 61,29 ppm ve ¹³C NMR ile ¹H NMR da ki kayma değerleri yapıyı doğrulamaktadır. IR spektrumunda P-N-P bağına ait 889 cm⁻¹ değeri ve element analiz sonuçları yapıyı desteklemektedir.

10a Ligandı, *10* ligandının THF içerisinde oda sıcaklığında H₂O₂ ile (1:4 mol oranı) reaksiyonu sonucu hazırlanmıştır. ³¹P -{¹H}-NMR spektrumunda 31,96 ppm ve ¹³C NMR ile ¹H NMR da ki kayma değerleri, IR spektrumundaki 1221 cm⁻¹ de ki P=O bağına ait pik yapıyı

doğrulamaktadır. Ayrıca IR spektrumunda yapıda su olduğu gözlenmiş ve element analizi sonuçları da bunu doğrulamıştır. Yapıdaki su vakumda uzaklaştırılmaya çalışılmış fakat uzaklaştırılamamıştır. **10b,c** ligandları ise **10** ligandının sırasıyla elementel kükürt ve selenyum ile geri soğutucu altında ısıtılmasıyla altı saatte elde edilmiştir. **10b** ligandı ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumunda 69,56 ppm, **10c** ligandı ise 68,81 ppm kayma değeri göstermiştir. **10b,c** ligandlarının ^1H NMR kayma değerleri yapılarıyla uyum içerisinde. Ayrıca tüm yapıların IR spektrumları ve element analiz sonuçları yapılarıyla uyum içerisinde.

10d Kompleks bileşiği **10** ligandının diklorometanda $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ **1** ile (1:2 mol oranı) oda sıcaklığındaki reaksiyonuyla hazırlandı. Hazırlanan kompleks bileşiğin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumundaki 16,53 ppm kimyasal kayma değeri yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca ^1H NMR kayma değerleri ve IR verileri yapıyı desteklemektedir. Oluşan yapının çift çekirdekli (dinükleer) olduğu düşünülmektedir ve element analiz sonuçları bunu desteklemektedir. **10** ligandı, kalkojenleri ve Pt kompleksine ait NMR ve IR verileri aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 6. 13. **10** Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin NMR Verileri

Bileşik	$\delta_{\text{(P)}}$	$\delta_{\text{(PE)}}^{\text{a}}$	$\text{J}_{\text{(PSe)}}$	$\text{J}_{\text{(PtP)}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$
10	61,29	-	-	-	3,10
10a	-	31,96	-	-	3,69
10b	-	69,56	-	-	3,66
10c	-	68,81	392	-	3,70
10d	16,53	-	-	1646	3,60

^a (E: O, S, Se); ^b $\text{CH}_2(\text{s})$ rezonans

Tablo 6. 14. **10** Ligandı, Kalkojenleri ve Komplekslerinin Seçilmiş IR Verileri (cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{P-N-P}}$	$\nu_{\text{(PO)}}$	$\nu_{\text{(PS)}}$	$\nu_{\text{(PSe)}}$
10	889	-	-	-
10a	931	1221	-	-
10b	881	-	650	-
10c	887	-	-	567
10d	887	-	-	-

BÖLÜM VII.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, P-N-P iskeletine sahip anilin türevi, N,N-Bis(difenilfosfino)2,3-dimetilanilin, N,N-Bis(difenilfosfino)2,4-dimetilanilin, N,N-Bis(difenilfosfino)2,5-dimetilanilin, N,N-Bis(difenilfosfino)2,6-dimetilanilin, N,N-Bis(difenilfosfino)2-etilanilin, N,N-Bis(difenilfosfino)4-etilanilin ligandları **2-7** (%85-92 verim) ve N,N,N',N'-tetrakis(difenilfosfino)etilendiamin **10** (%60 verim) ligandları sentezlenmiştir.

Hazırlanan yeni bis(difenilfosfino)amin ligandların P^V tipi kalkojenleri (O, S, Se) bis(difenilfosfinil)amin, bis(difeniltiyofosfinil)amin, bis(difenilselenofosfinil)amin **2-7a,b,c** ve **10a,b,c** hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

Ayrıca etilendiamin türevi P^V tipi Ph₂P(O)NHCH₂CH₂NHP(O)Ph₂ **8a** ve (Ph₂P(O))₂NCH₂CH₂NHP(O)Ph₂ **9a** ligandları sentezlenip karakterize edilmiştir.

Sentezlenen P-N-P iskeletli anilin türevi bis(difenilfosfino)amin ligandlarının **2-7** Pt(II) ve Cu(I) kompleks bileşikleri **2-7d,e** hazırlanmıştır. Elde edilen platin komplekslerinin PtLCl₂ (L: **2-7** ligandları) formülüne sahip ve kare düzlem yapıda oldukları tespit edilmiştir. Bakır kompleksleri ise [CuL₂]PF₆ (L: **2-7** ligandları) formülüne sahip d¹⁰ yapısında ve düzgün dört yüzlü geometriye sahip oldukları gözlenmiştir. Her iki kompleks bileşik gurubunda da sentezlediğimiz ligandlar çift dişli (şelat) ligand özelliği göstermişlerdir. **10** ligandının platin kompleksi Pt₂LCl₄ (L: **10** ligandı) formülüne sahip çift çekirdekli (dinükleer) bir yapı gösterdiği tespit edilmiştir. Hazırlanan tüm kompleks bileşikler diamanyetik özelliğe sahiptir.

Birden fazla N(PR₂)₂ grubu içeren polidentat aminofosfin ligandlar daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir.^{41, 42, 43} P-C-P iskeletine sahip difosfinlerle, P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino)aminlerin karşılaştırılması bunların çok yönlü ligandlar olabileceklerini kanıtlamıştır. Anilin türevleri, kolay sentezlenebilmeleri ve yüksek kararlılıkları nedeniyle çok sık kullanılan başlangıç maddeleridir.^{43,44} Aminofosfin ligandların geçiş metal kimyası bunların organik sentezlerdeki uygulamaları nedeniyle oldukça önem kazanmaktadır. Aminofosfinlerin reaksiyonları sonucunda çeşitli fosfin oksit türevleri oluşur ve bunlarda herbisidal, antimikrobiyal ve nöroaktif maddeler olarak kullanılabilirler.⁷⁴

P-N-P yapılu ligandlar çok yönlülük sergilerler, her iki fosfor atomunun ve azot üzerindeki süstitüentlerin çeşitliliği P-N-P açısının ve fosfor merkezinin çevresindeki konformasyonun değişmesine neden olur.^{75, 76} Bu ligandların yapısındaki küçük bir değişme

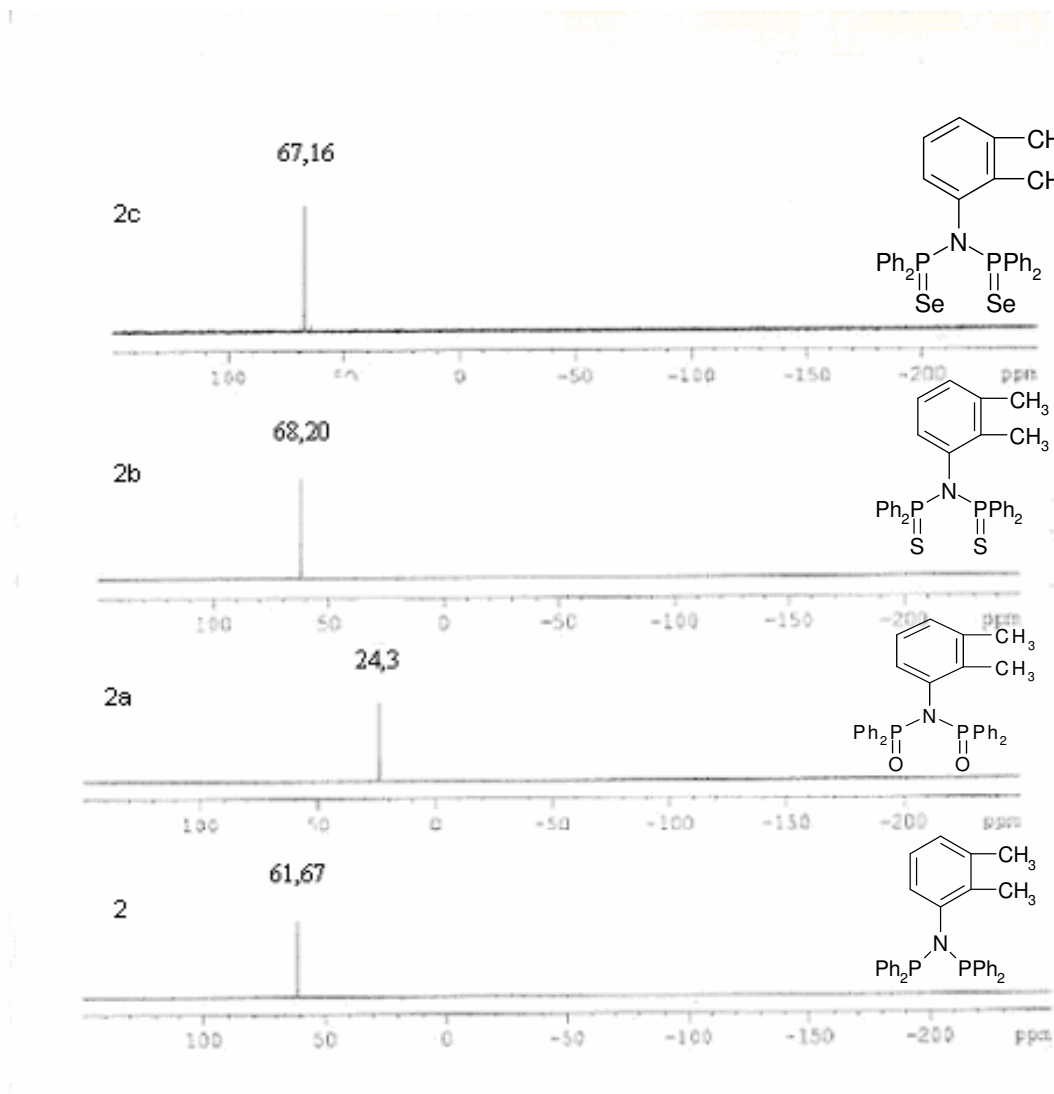
elde edilecek kompleksin yapısal özellikleri ve koordinasyon davranışlarında önemli değişikliklere neden olacaktır.³⁹ Bu tür ligandların yapısal bir karakteristiği, fosforların, üzerlerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini birbirilerine doğru yönlendirmeleridir, buda bu tür ligandların bidentat-şelat bağlanmayı tercih ettiklerini göstermektedir.⁴² Bu özellik Pd, Pt, Mo, Cu, Ni ve Ru gibi geçiş metalleri içeren dört üyeli halka sistemlerinin yaygın bir şekilde sentezlenmesini sağlamaktadır ve bunlar katalizde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bis(fosfino)aminlerin oksitlenmiş formları $RN(P(:E)R_2)_2$ (E: O, S, Se) özellikle az üyeli halka sistemlerinin sentezinde oldukça ilgi çekici ligandlardır.^{77,78}

Fosfor atomları içeren ligandlarla çalışmak inorganik kimya ve organik kimya açısından oldukça ilgi çekicidir. Bu ligandlar otuz yıldan bu yana çalışılmaktadır ve çok sayıda katalitik reaksiyonu içeren endüstriyel yöntemlerin gelişmesi için organometalik kimyadaki geniş orandaki uygulamalarına bağlı olarak bu ligandlara büyük ilgi duyulduğu bulunmuştur.⁷³

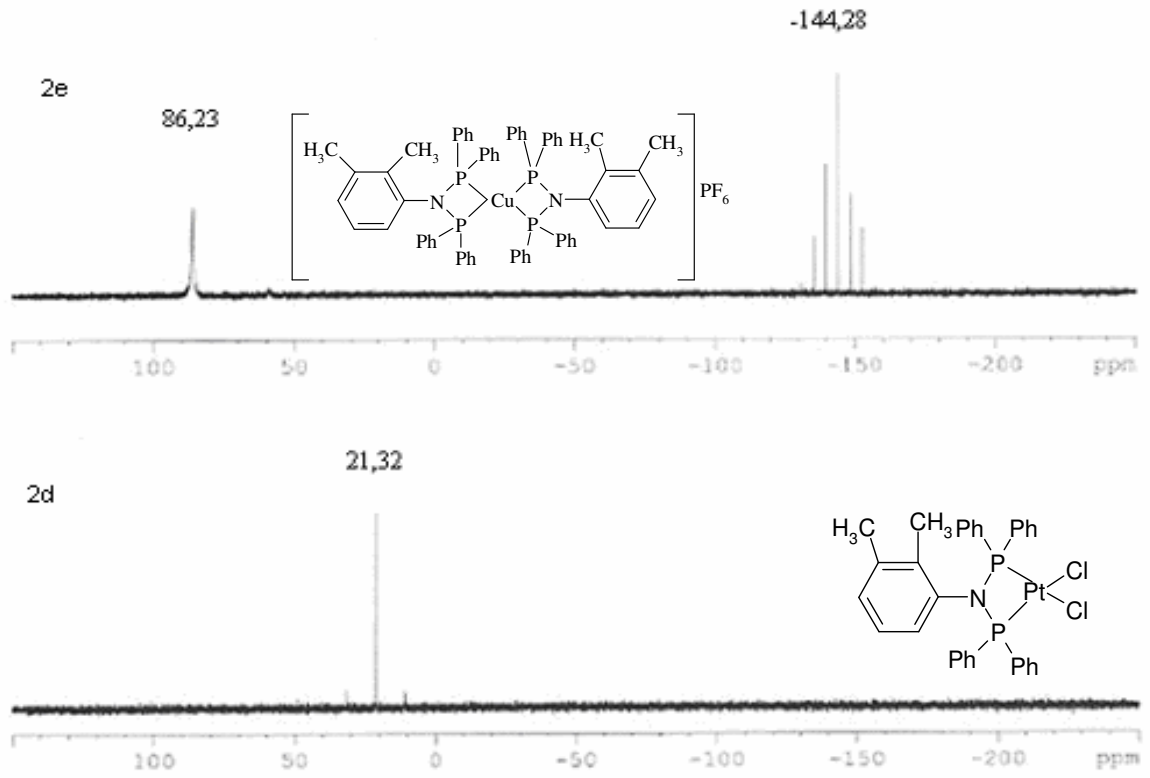
Aminofosfinlerin kimyasal ve yapısal çevrelerine bağlı olarak enantiyoseçici katalizde yaygın kullanımları nedeniyle bu ligandlara olan ilgi son yıllarda oldukça artmıştır.⁷⁹ Hidroformilasyon, siklopropanasyon, alilik alkilasyon, aldehitlere organometalik katılma, olefin izomerizasyonu, aldol tipi reaksiyonlar ve Diels-Alder reaksiyonları vb uygulamalarda enantiyoseçiciliği iyi bilinen çok sayıda reaksiyona ulaşılmıştır.¹⁶

P-N-P iskeletli ligandların yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanları olduğu görülmektedir. Bu çalışmada hazırlanmış olduğumuz ligandların, ayrıca Pd, Mo, Ru ve Ni gibi geçiş metalleriyle kompleks bileşikleri hazırlanıp koordinasyon kimyası çalışılabilir. Bu kompleks bileşiklerin hazırlanması ileriye yönelik planlarımız içerisinde. Ayrıca hazırladığımız tüm P^{III} ve P^V tipi ligandlar ile kompleks bileşiklerin kataliz, organometalik kimya, endüstriyel vb alanlardaki uygulamalarının incelenebileceği düşünülmektedir.

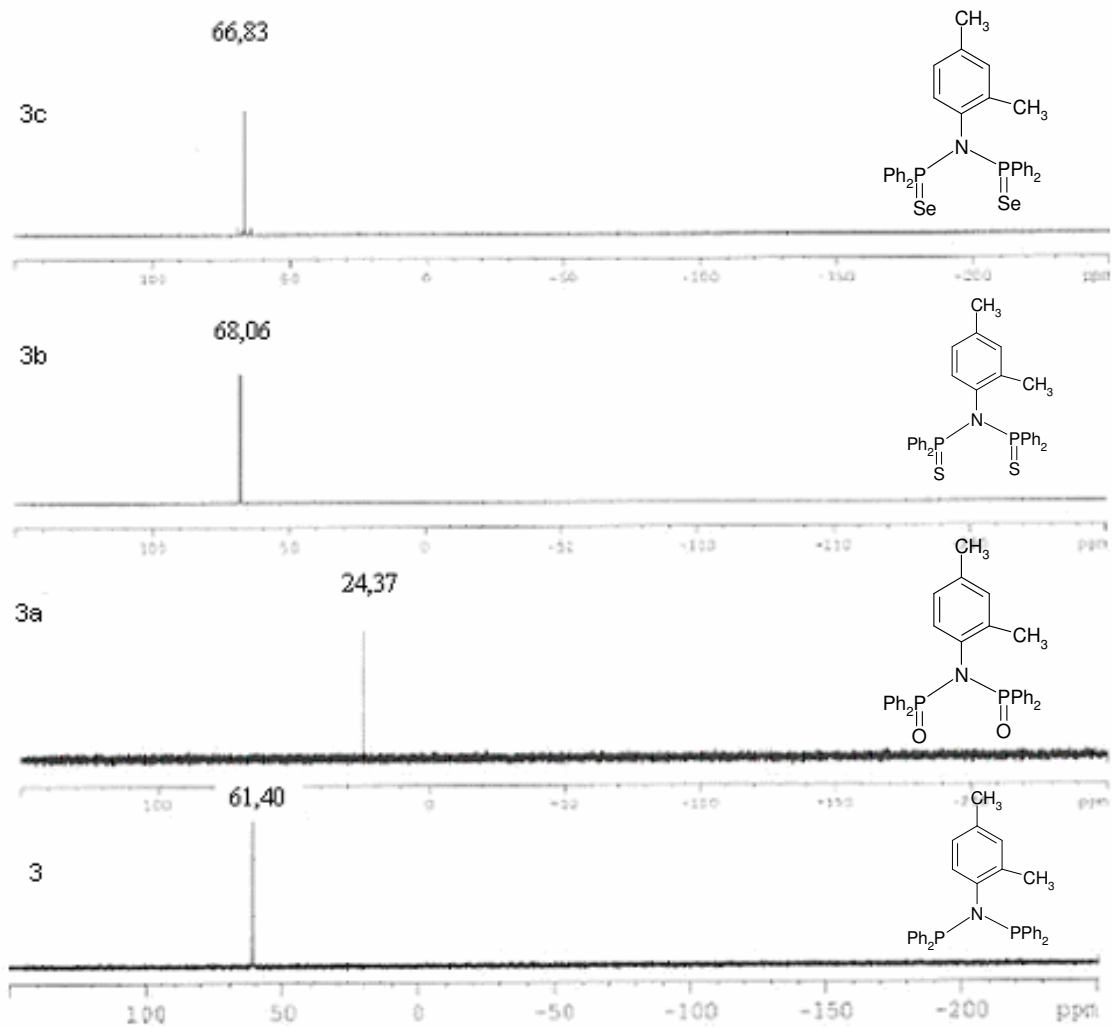
SPEKTRUMLAR



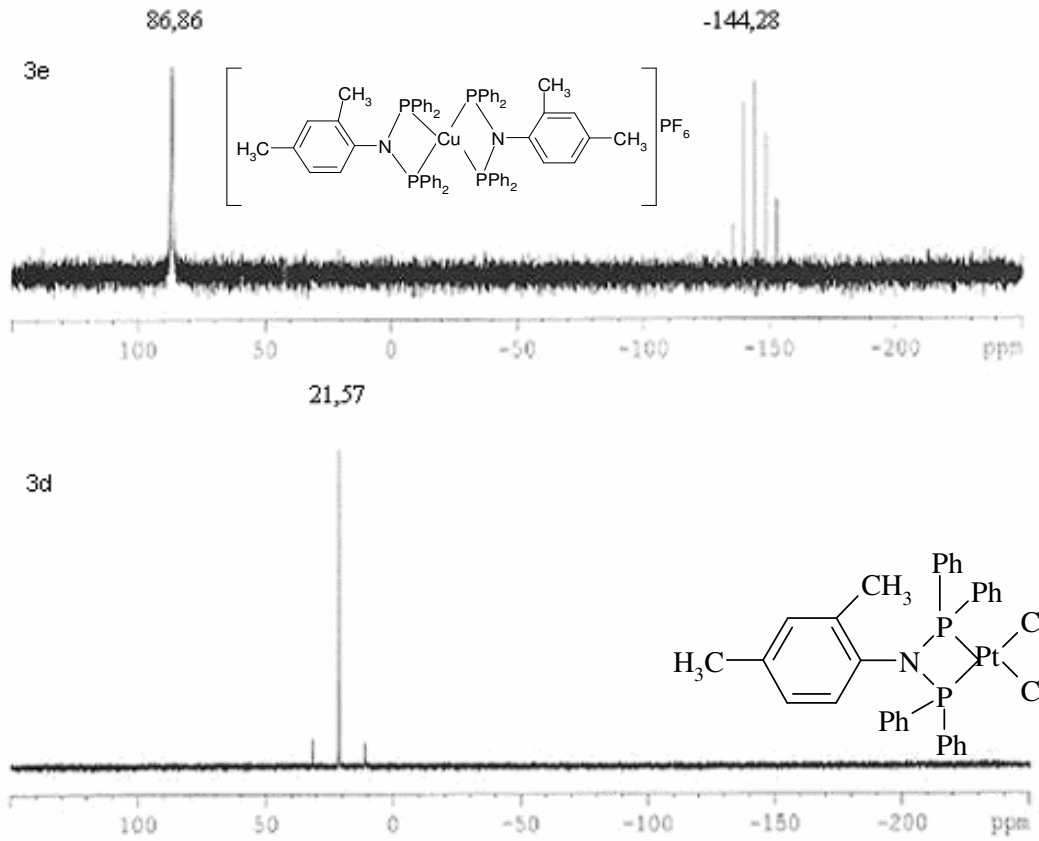
Spektrum 1. 2, 2a, 2b, 2c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



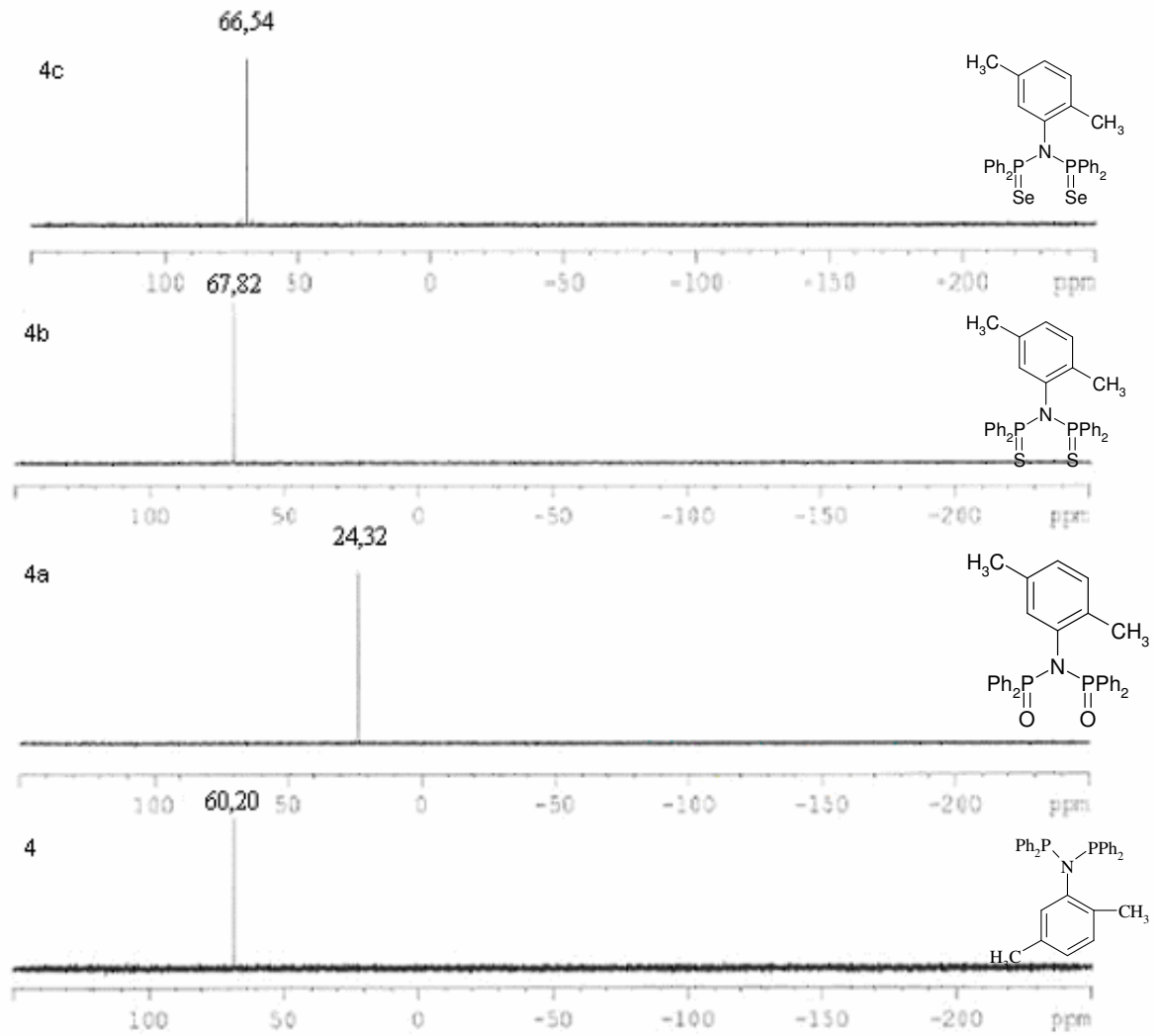
Spektrum 2. *2d*, *2e* Kompleks Bileşiklerinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



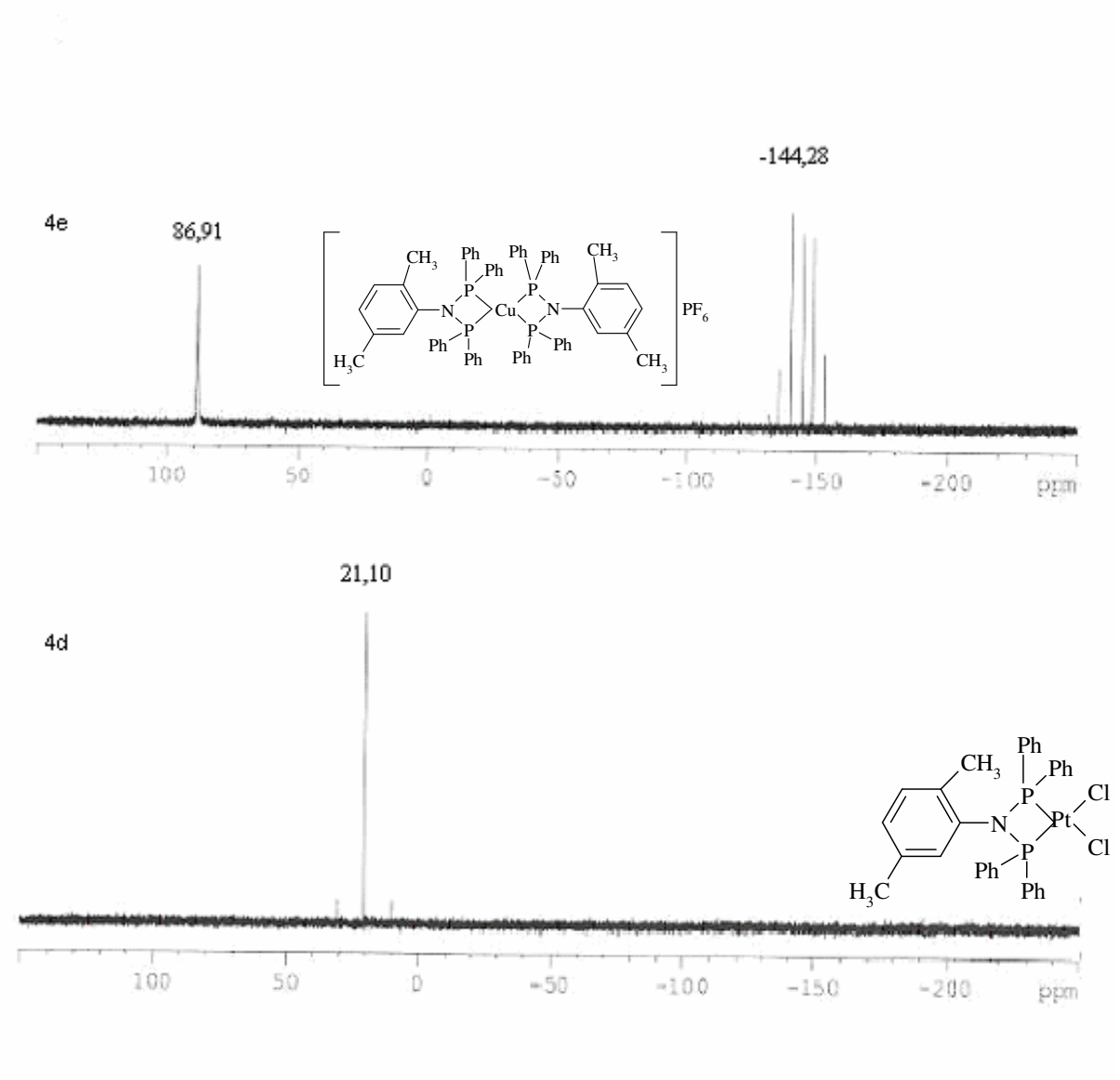
Spektrum 3. 3, 3a, 3b, 3c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



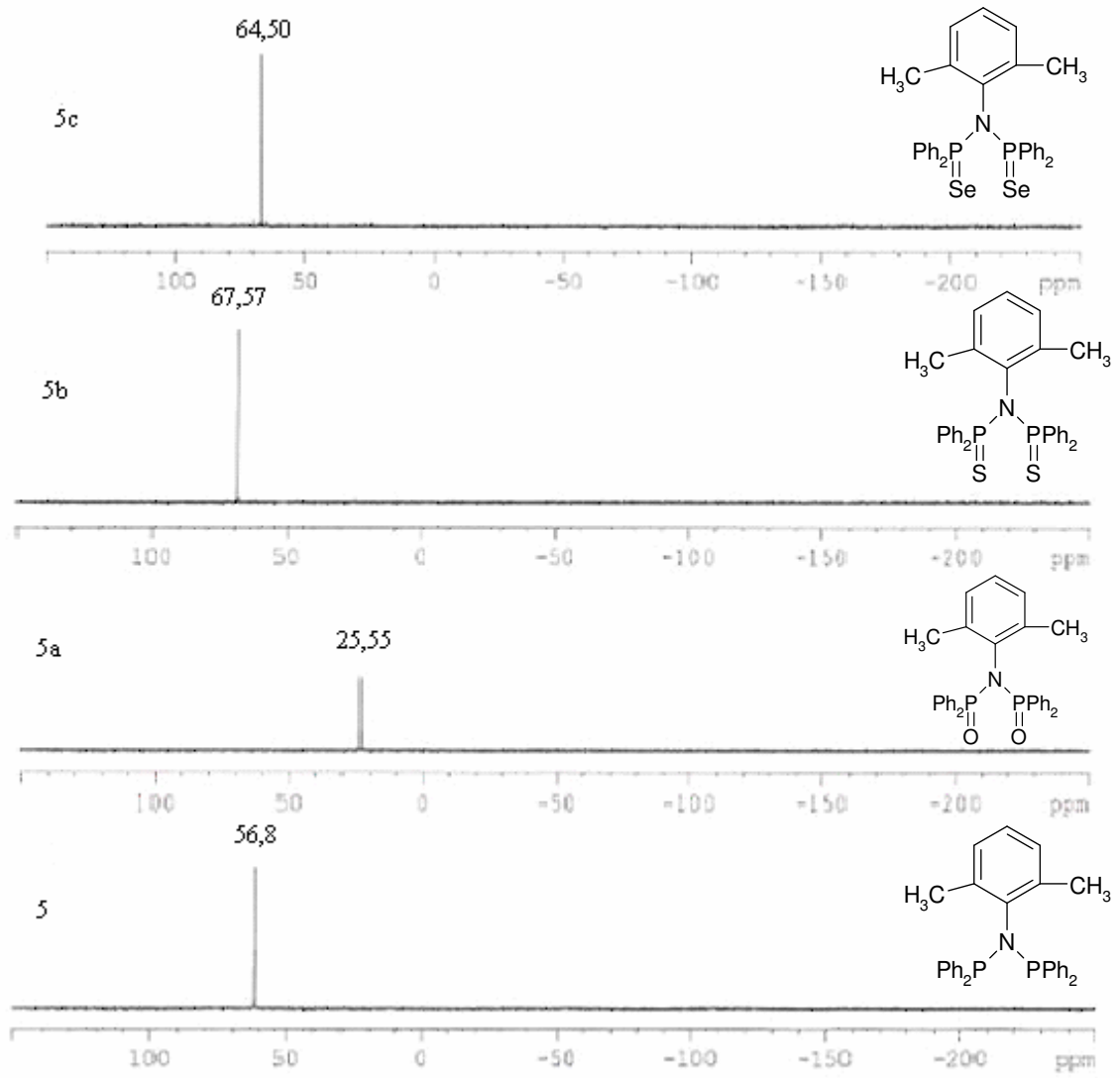
Spektrum 4. *3d*, *3e* Kompleks Bileşiklerinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



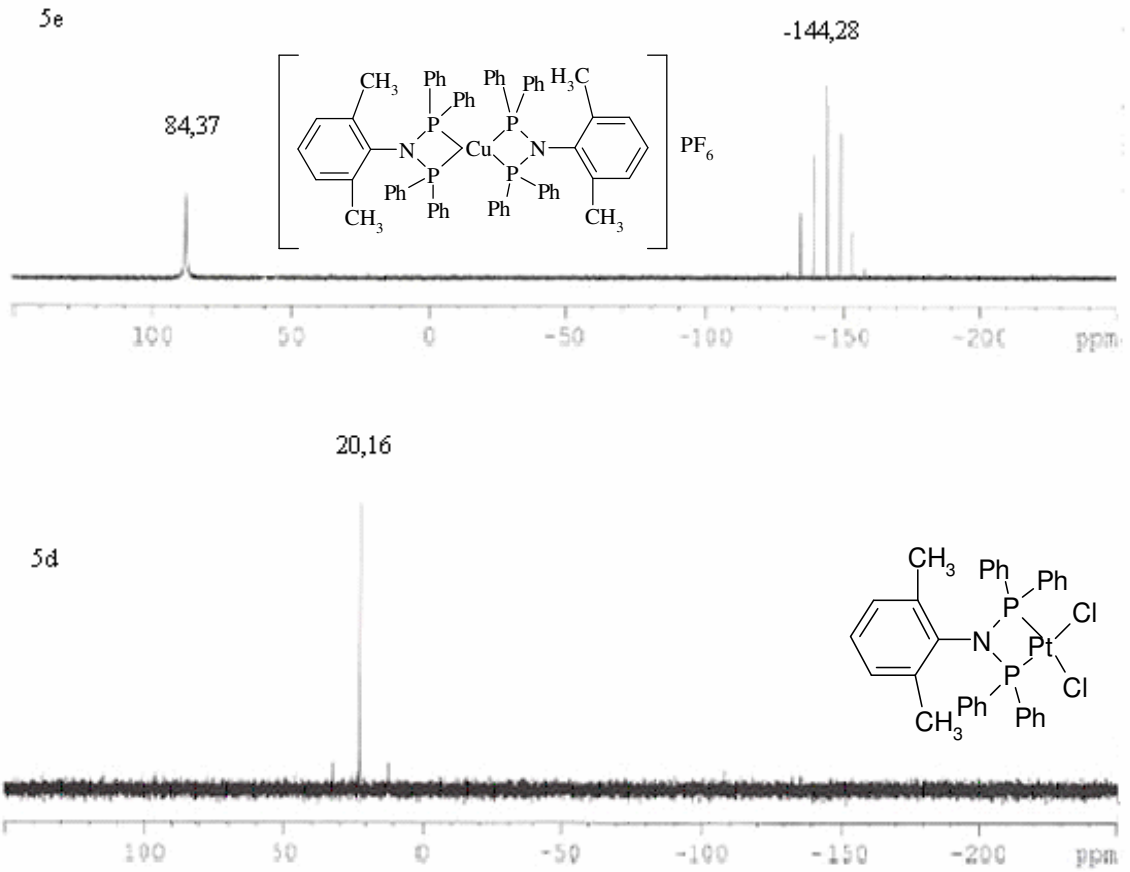
Spektrum 5. 4, 4a, 4b, 4c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



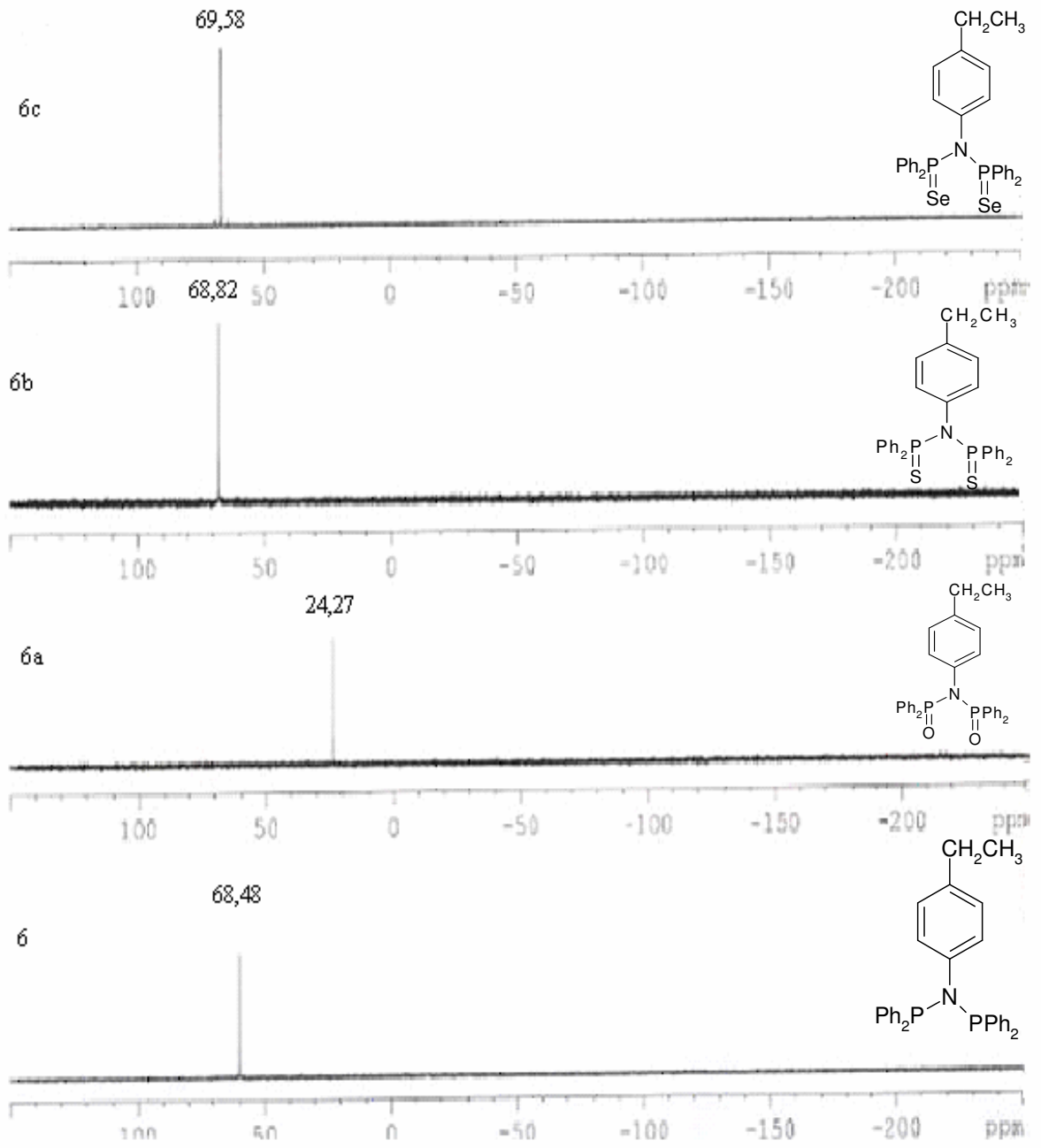
Spektrum 6. *4d*, *4e* Kompleks Bileşiklerinin ³¹P-¹H-NMR Spektrumları



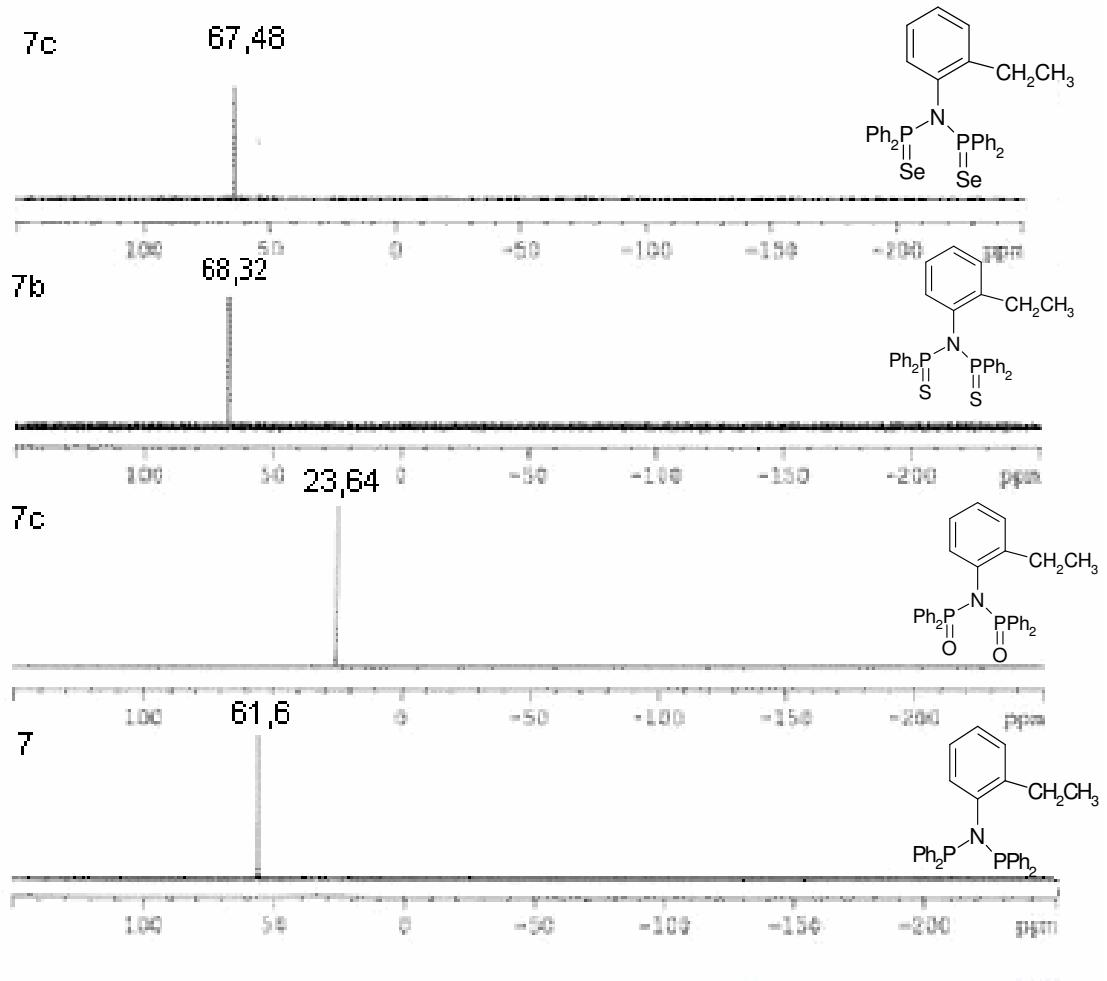
Spektrum 7. 5, 5a, 5b, 5c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



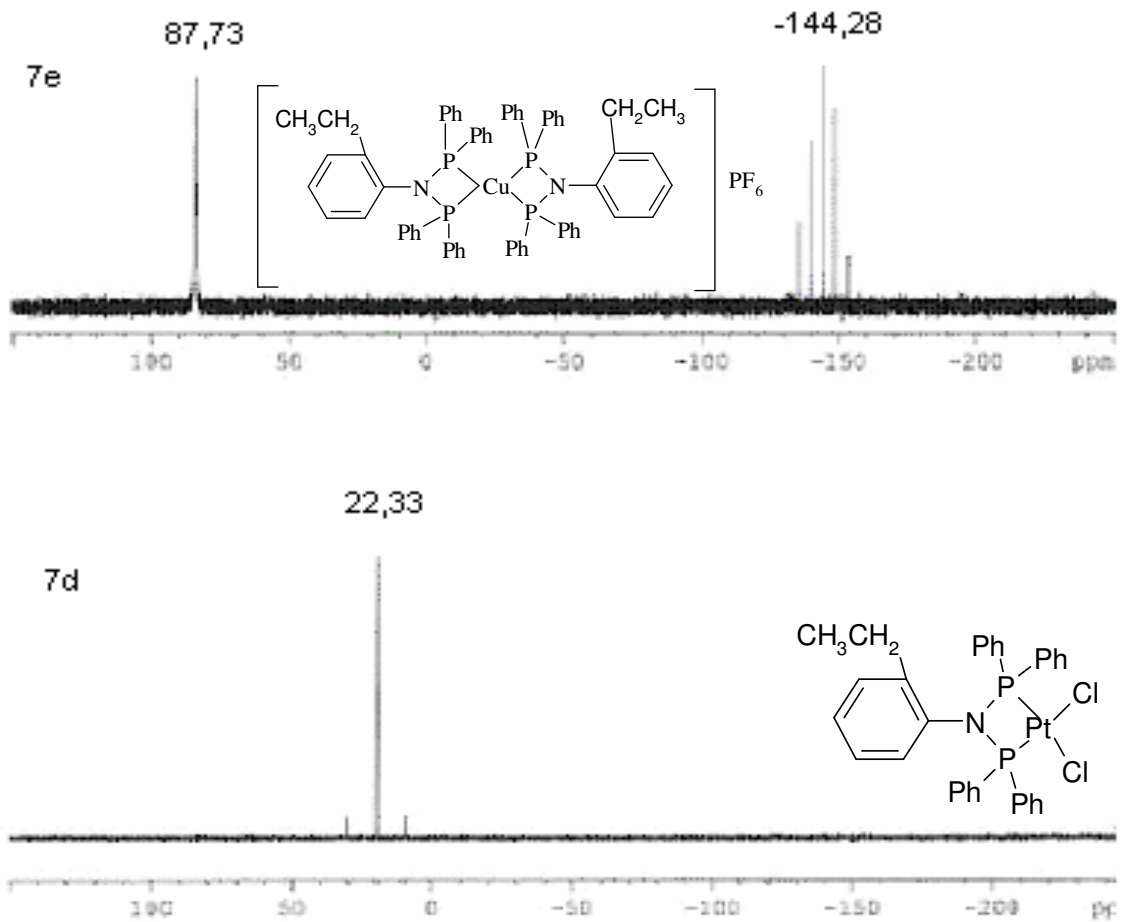
Spektrum 8. 5d, 5e Kompleks Bileşiklerinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



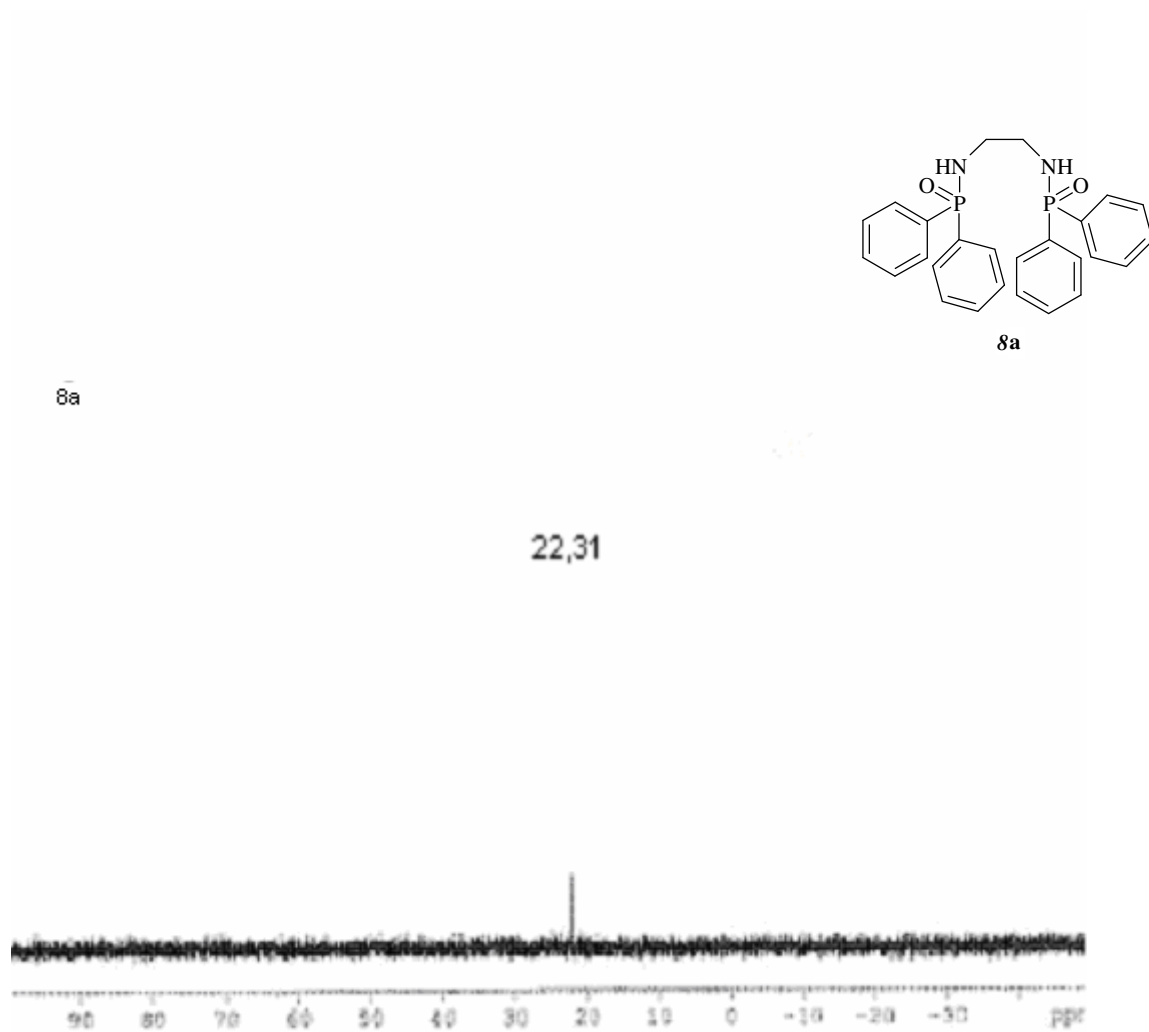
Spektrum 9. 6, 6a, 6b, 6c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



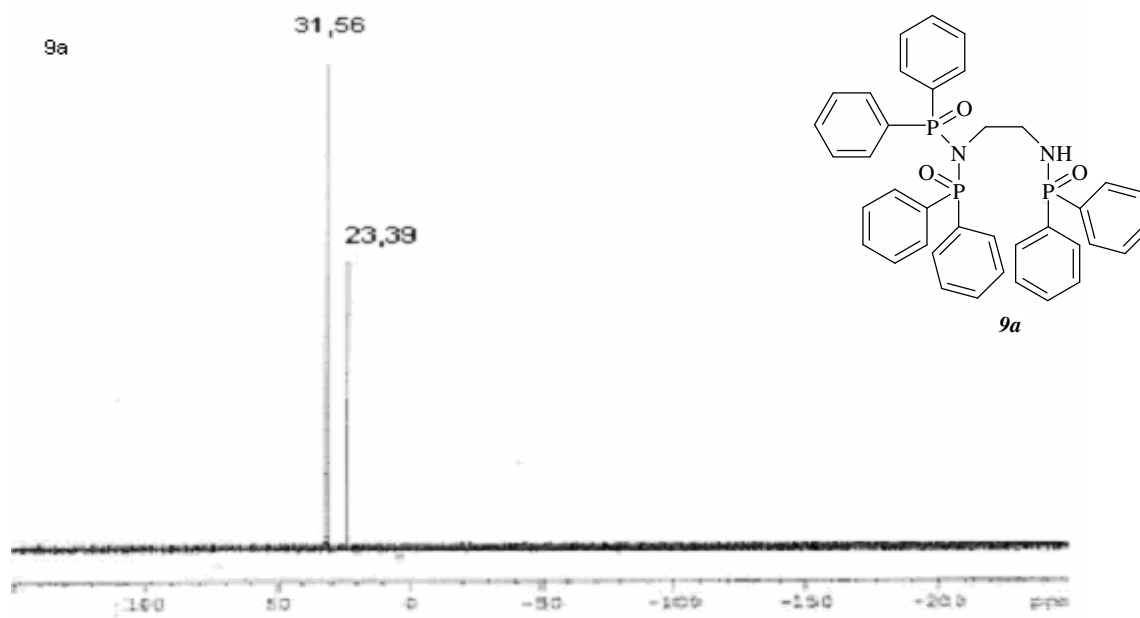
Spektrum 11. 7, 7a, 7b, 7c Ligandlarının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



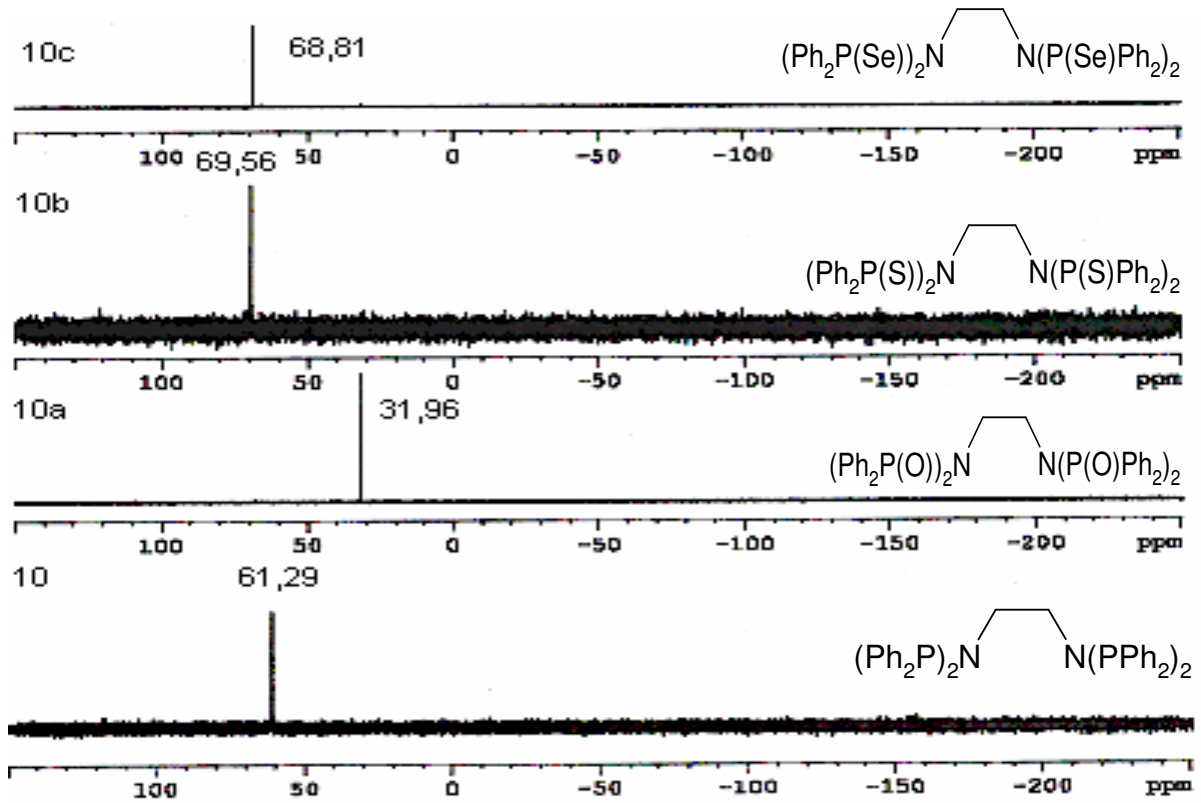
Spektrum 12. *7d*, *7e* Kompleks Bileşiklerinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumları



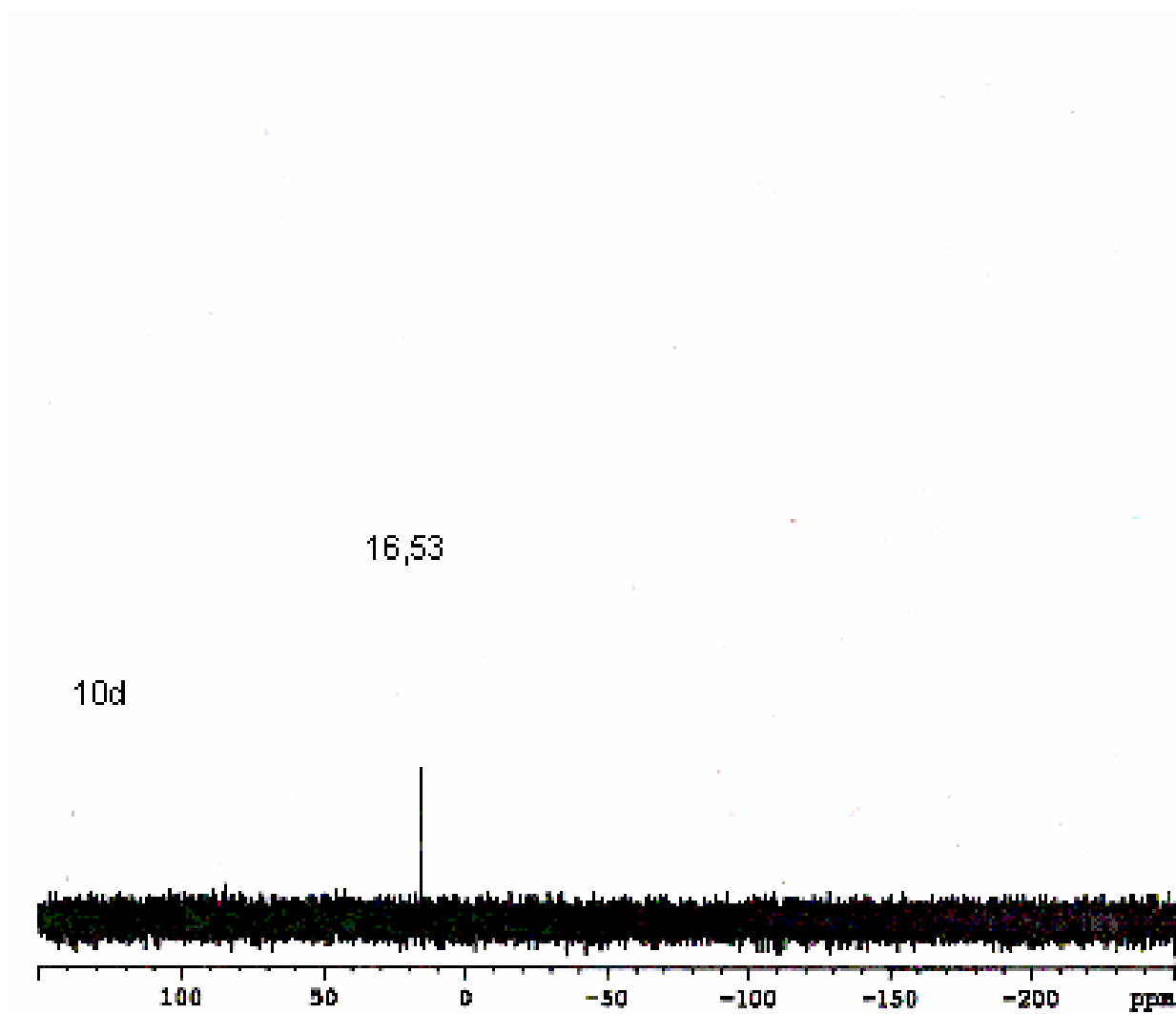
Spektrum 13. *8a* Ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu



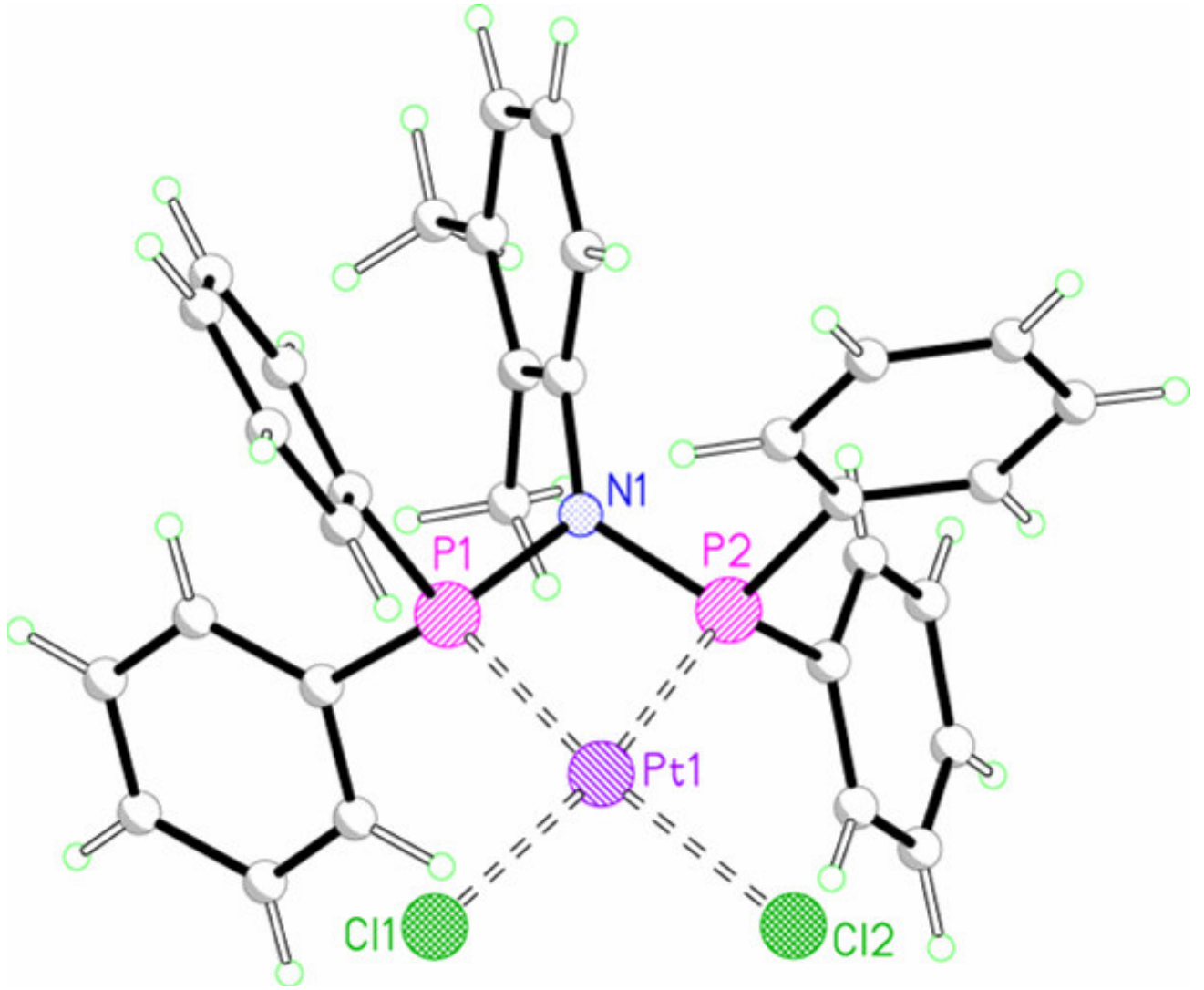
Spektrum 14. *9a* Ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu



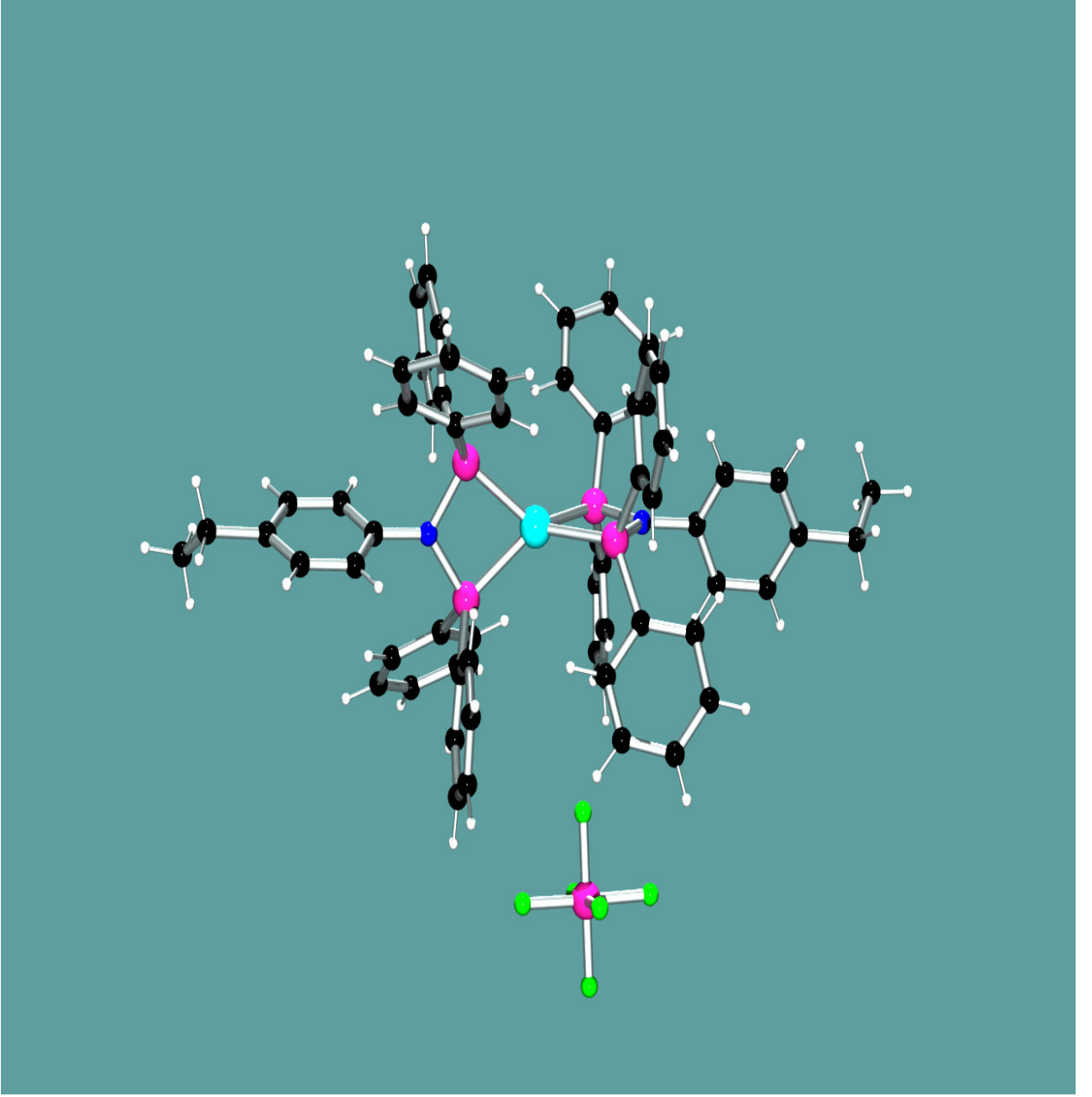
Spektrum 15. *10,10a, 10b,10c* Ligandlarının $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu



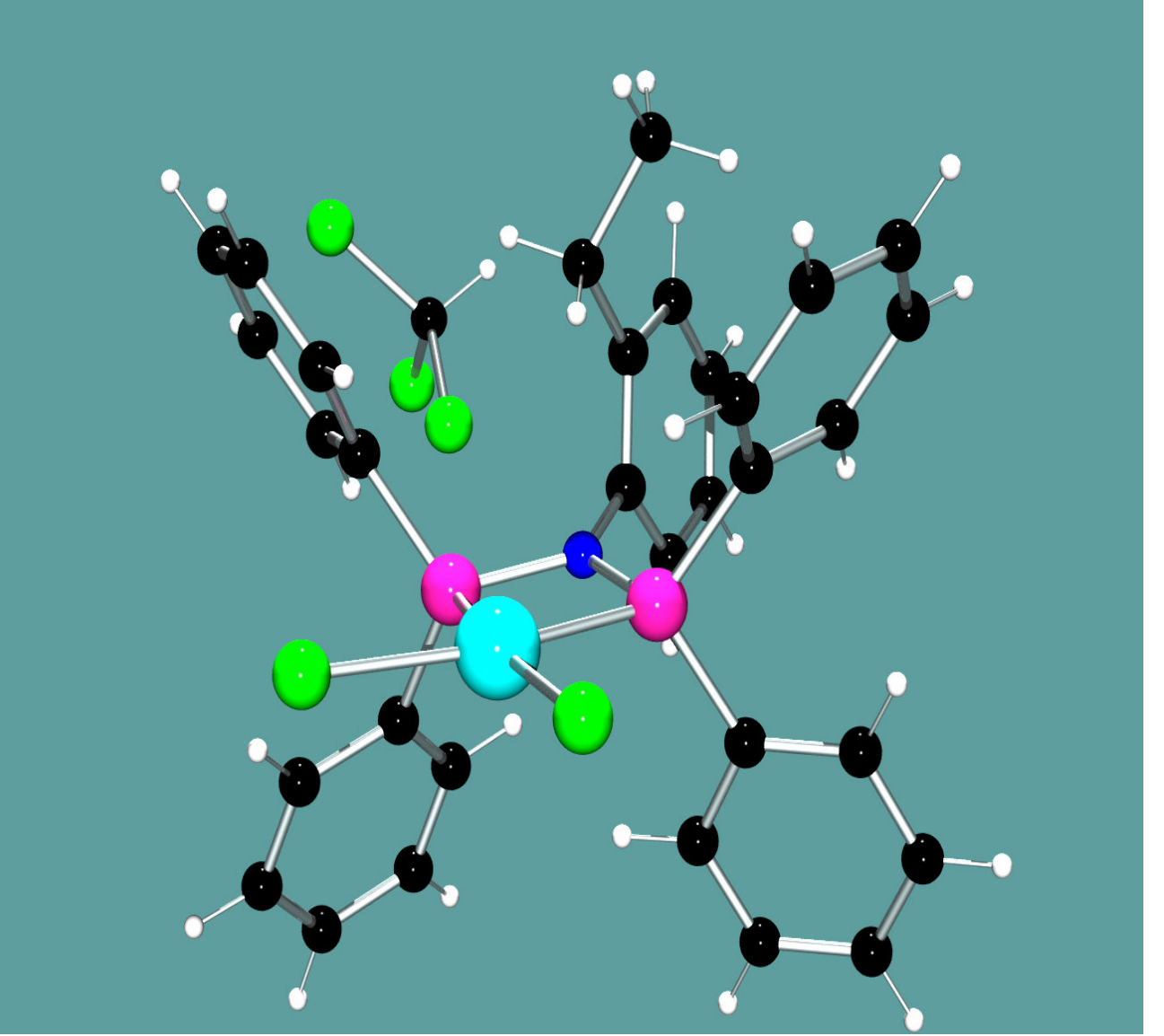
Spektrum 16. 10d Kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrumu



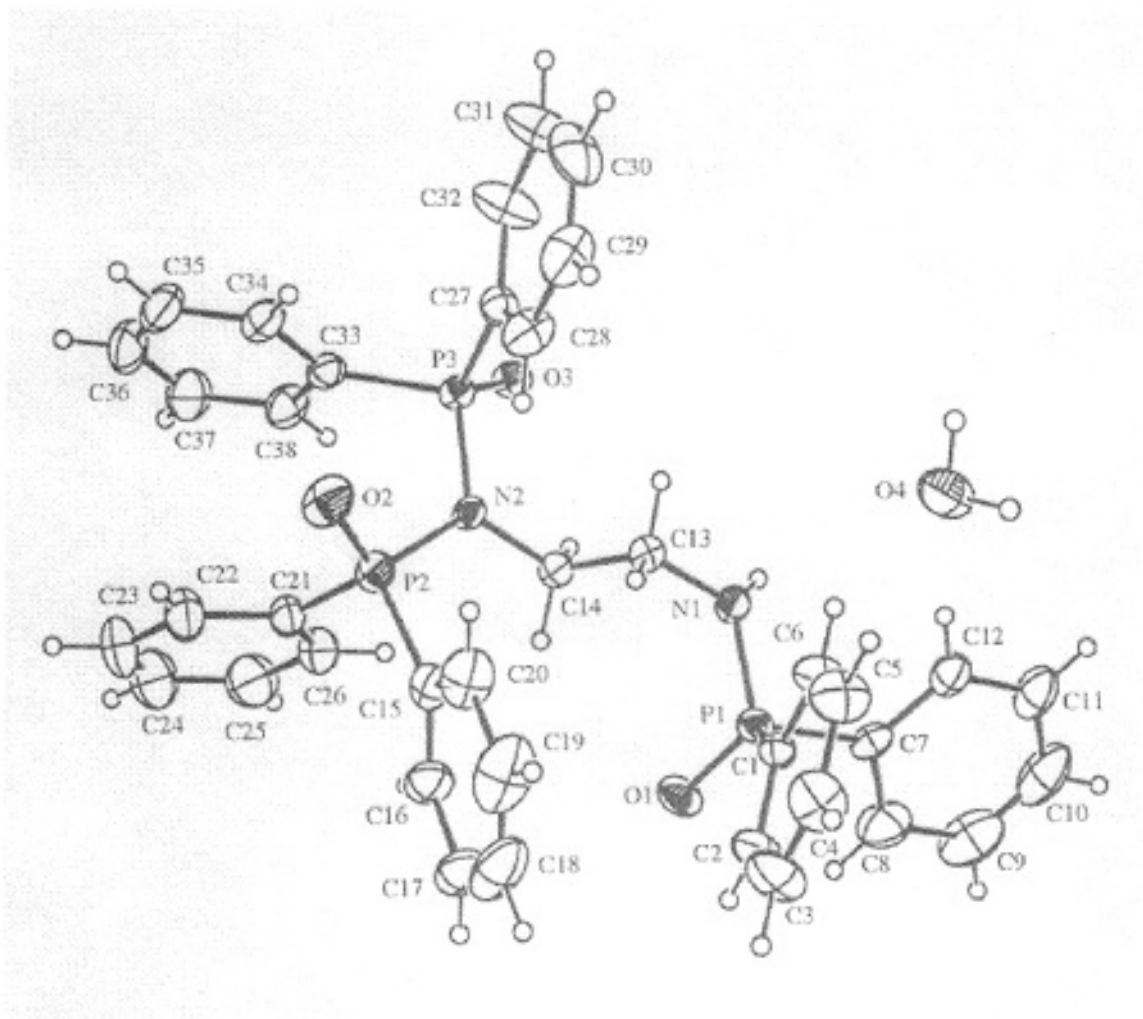
Spektrum 17.2d Bileşığının X-Işınları Kristal Yapısı.



Spektrum 18. 6e Bileşğinin X-Işınları Kristal Yapısı



Spektrum 19. 7d Bileşğinin X-Işınları Kristal Yapısı



Spektrum 20. *9a* Ligandının X-Işınları Kristal Yapısı

KAYNAKLAR

1. LOUIS D. QUIN, GYONGYI SZAKAL QUIN; **2000** “A Guide to Organophosphorous Chemistry” WILEY-INTERSCIENCE.
2. ROBERT ENGEL, **1988**; “Synthesis of Carbon-Phosphorous Bonds” CRC pres.
3. “Organic Syntheses”; **1993**; Coll. Vol. VIII, 57.
4. TH. C. KLEBACH, R. LAURENS, F. BICKELHAUPT; **1978**; *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886.
5. Z. FEI, P. J. DYSON, **2005**; *Coor. Chem. Rev.*, 249, 2056-2074.
6. M. R. I. ZUBIRI, H. L. MILTON, D. J. COLE-HAMILON, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2004**; *Polyhedron*, 23, 693-699.
7. E. J. ZIJP, J. I. van der VLUGT, D. M. TOOKE, A. L. SPEK, D. VOGT, **2005**, *Dalton Trans.*, 512-517.
8. I. OJIMA (ED.), **1993**; *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York,.
9. J.D. MORRISON (ED.), **1985**; *Asymmetric Synthesis*, vol. 5, Academic Press, New York,.
10. M. NOGRADI, **1987**; *Stereoselective Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim,.
11. H.B. KAGAN, IN: G. WILKINSON, F. A. G. STONE (EDS.), **1982**; *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 8, Pergamon, Oxford, p. 463.
12. R. NOYORI, **1994**; *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York.
13. H. BRUNNER, **1988**; *Top. Stereochem.*, 18, 129.
14. I. OJIMA, N. CLOS, C. BASTOS, **1989**; *Tetrahedron*, 45, 6901.
15. J. M. BROWN, S. G. DAVIES, **1989**; *Nature*, 342, 631.
16. F. AGBOSSOU, J-F. CARPENTIER, F. HABIOT, et al., **1998**; *Coor. Chem. Rev.*, 178-180, 1615-1645.
17. B. BAGDANOVIC, **1973**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 954.
18. B. BAGDANOVIC, B. HENC, B. MEISTER, H. PAULING, G. WILKE, **1972**; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11, 1023.
19. J. W. SCOTT, **1989**; *Top. Stereochem.*, 19, 209.
20. W. A. NUGENT, T. V. RAJANBABU, M. J. BURK, **1993**; *Science*, 259, 479.
21. W. S. KNOWLES, **1983**, *Acc. Chem. Res.*, 16, 106.
22. R. NOYORI, H. TAKAYA, **1990**; *Acc. Chem. Res.*, 23, 345.
23. R. NOYORI, **1990**; *Science*, 248, 1194.

24. A. MORTREUX, F. PETIT, G. BUONO, G. PEIFFER, **1987**; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 631.
25. F. AGBOSSOU, J.-F. CARPENTIER, C. HATAT, N. KOKEL, A. MOTREUX, et al., **1995**; *Organometallics*, 14, 2480.
26. A. ROUCOUX, L. THIEFFRY, J.-F. CARPENTIER, M. DEVOCELLE, C. MELIET, et al., **1996**; *Organometallics*, 15, 2440.
27. E. DRENT, P. ARNOLDY, P. H. M. BUDZELAAR, **1993**; *J. Organomet. Chem.*, 455, 247.
28. E. SHIRIKAWA, H. YOSHIDA, H. TAKAYA, **1997**; *Tetrahedron Lett.*, 38, 3759.
29. E. SHIRIKAWA, H. YOSHIDA, T. KURAHASHI, Y. NAKAO, T. HIYAJAMA, **1998**; *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 2975.
30. H. YOSHIDA, Y. HONDA, E. SHIRIKAWA, T. HIYAMA, **2001**; *Chem. Commun.*, 1880.
31. S. DOHERTY, J. G. KNIGHT, T. H. SCANLAN, M. R. J. ELSEGOOD, W. CLEGG, **2002**; *J. Organomet. Chem.*, 650, 231-248.
32. P. ESPINET, K. SOULANTICA, **1999**; *Coord. Chem. Rev.*, 193-195, 499-556.
33. HAI-BIN SONG, ZHENG-ZHI ZHANG, THOMAS C. W. MAK, **2002**; *Inorganic Chem. Commun.*, 5, 442-445.
34. B. W. AINSCOUGH, L. K. PETERSON, **1970**; *Inorganic Chemistry*, 9, 12, 2699.
35. E. LINDNER, H. RAULEDER, W. HILLER, **1983**; *Z. Naturforsch.*, 38b, 417-425.
36. R. J. PUDDEPHATT, **1983**; *Chem. Soc. Rev.*, 99.
37. I. HAIDUC, I. SILAGHI-DUMITRESCU, **1986**; *Coord. Chem. Rev.*, 74, 127.
38. B. CHAUDRET, B. DELAVALUX, R. POILBLANE, **1988**; *Coord. Chem. Rev.*, 86, 191.
39. P. BHATTACHARYYA, J. D. WOOLLINS, **1995**; *Polyhedron*, 14, 23-24. 3367-3388.
40. H. NOETH, L. MEINEL, **1967**; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 349, 225.
41. N. BIRICIK, Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *Helvetica Chimica Acta*, 86, 3281-3287.
42. K. G. GAW, M. B. SMITH, J. W. STEED, **2002**; *J. Organomet. Chem.*, 664, 294-297.
43. K. G. GAW, M. B. SMITH, A. M. Z. SLAWIN, **2000**; *New J. Chem.*, 24, 429-435.
44. Z. FEI, R. SCOPELLITI, P. J. DYSON, **2003**; *Dalton Trans.*, 13, 2772-2779.
45. TANAKA, M.; OGATA, I., **1975**; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, 735.

46. GERGELY, I., HEGEDUS, C., SZOLLOSY, A., MONSEES, A., REIRMEIR, T., BAKOS, J., **2003**; *Tetrahedron Lett.*, 44, 9025.
47. M. HARIHARASARMA, C. H. LAKE, C. L. WATKINS, G. M. GRAY, **1999**; *J. Organomet. Chem.*, 580, 328-338.
48. MORIMOTO, T, CHIBA, M., ACHIWA, K., **1989**; *Tetrahedron Lett.*, 30, 735.
49. CASALNUOVO, A. L., RAJANBABU, T. V., AYERS, T. A., WARREN, T. H., **1994**; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 9869.
50. CASEY, M., SMYTH, M. P., **2003**; *Synlett*, 1, 102.
51. JACOBSEN, E. N., ZHANG, W., GULER, M. L., **1991**; *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 6703.
52. RAJANBABU, T. V., AYERS, T. A., **1994**; *Tetrahedron Lett.*, 35, 4295.
53. Z. FEI, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, 2001; *Polyhedron*, 20, 3355-3360.
54. C. SALUZZO, J. BREUZARD, S. PELLET-ROSTAING, M. VALLET, F. LE GUYADER, M. LEMAIRE, **2002**; *J. Organomet. Chem.*, 643-644, 98-104.
55. D. J. WINK, T. J. KWOK, A. YEE, **1990**; *Inorg. Chem.*, 29, 5006-5008.
56. R. LOU, A. MI, Y. JIANG, Y. QIN, Z. LI, F. FU, A. S. C. CHAN, **2000**; *Tetrahedron*, 56, 5857-5863.
57. J-X. GAO, X-D. YI, P-P. XU, C-L. TANG, H-L. WAN, T. IKARIYA, **1999**; *J. Organomet. Chem.*, 592, 290-295.
58. V. F. KUZNETSOV, G. A. FACEY, G. P. A. YAP, H. ALPER, **1999**; *Organometallics*, 18, 4706-4711
59. P. BHATTACHARYYA, T. Q. LY, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **2001**; *Polyhedron*, 20, 1803-1808.
60. J. ELLERMANN, J. SUTTER, F. A. KNOCH, M. MOLL, **1993**; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 32, 700.
61. J. ELLERMANN, J. SUTTER, C. SCHELLE, F. A. KNOCH, M. MOLL, **1993**; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619, 2006.
62. W. KEIM, H. MAAS, **1996**; *J. Organomet. Chem.*, 514, 271-276.
63. E. A. BROGER, W. BURKART, M. HENNING, M. SCALONE, R. SCHMID, **1998**; *Tetrahedron: Asymmetry*, 9, 4043-4054.
64. M. R. ZUBIRI, A. M. Z. SLAWIN, M. WAINWRIGHT, J. D. WOOLLINS, **2002**; *Polyhedron*, 21, 1729-1736.

65. E. LINDNER, M. MOHR, C. NACHTIGAL, R. FAWZI, G. HENKEL, **2000**; *J. Organomet. Chem.*, 595, 166-177.
66. M. S. BALAKRISHNA, M. G. WALAWALKER, **2001**; *J. Organomet. Chem.*, 628, 76-80.
67. M.S. BALAKRISHNA, R. PANDA, D. C. SIMITH Jr., A. KLAMAN, S. P. NOLAN, **2000**; *J. Organomet. Chem.*, 599, 159-165.
68. JEAN-FRANÇOIS CARPENTIER, ANDRE MORTREUX, **1997**; *Tetrahedron: Asymmetry*, 8, 7, 1083-1099.
69. J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE, G. M. WHITESIDES, **1976**; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6521.
70. (a) EWART, G.; LANE, A.P.; McKECHNIE, J.; PAYNE, D.S J, **1964**; *Chem Soc Sect A*, 1543-1547. (b) LANE, A.P.; MORTON-BLAKE, D.A.; PAYNE, D.S J, 1967; *Chem Soc Sect A*, 1492-1496.
71. FEI, Z.; BİRİCİK, N.; SCOPELLITI, R.; DONGBIN, Z.; DYSON, P. J., **2004**; *Inorg Chem*, 43(7), 2228-2230.
72. NECAS, M.; FOREMAN, M.R.St.; MAREK, J.; SLAWIN, A.M.Z.; WOOLLINS J.D.; NOVOSAD, J., **2001**; *New J Chem*, 25, 1256-1263.
73. M. R. ZUBURI, J. D. WOOLLINS, **2003**; *Comments on Inorganic Chemistry*, 24, 189-252.
74. S. PRIYA, M.S. BALAKRISHNA, J.T. MAGUE, S. M. MOBIN, **2003**, *Inorg. Chem.*, 42(4), 1272-1279.
75. R. KEAT, L. M. MUIR, K. W. MUIR, D. S. RYSCROFT, **1972**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2189.
76. H. -J. CHEN, J. M. BARENDT, R. C. HALTIWANGER, T. G. HILL, A. D. NORMAN, **1986**, *Phosphorus, Sulfur*, 26, 155.
77. T. Q. LY, A. M. Z. SLAWIN, J. D. WOOLLINS, **1998**, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37, 2501.
78. A. M. Z. SLAWIN, M. B. SMITH, J. D. WOOLLINS, **1998**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1537.
79. F. AGBOSSOU-NIEDERCORN, I. SUISSE, **2003**, *Coord. Chem. Rev.*, 242 (1-2), 145-158.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Diyarbakır'ın Çermik ilçesinde doğdum. İlk, Orta ve Lise öğrenimimi Diyarbakır'da tamamladım. 1994 yılında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenim görmeye hak kazandım. Aynı bölümden 1998 yılından Kimyager olarak mezun oldum. 2001 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.

Feyyaz DURAP
Diyarbakır, 2005