

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa KELEŞ

**KATI DESTEĞE TUTTURULMUŞ FOSFİN LİGANDLARI
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI DESTEĞE TUTTURULMUŞ FOSFİN LİGANDLARI
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ**

Mustafa KELEŞ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 08/02/ 2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza **İmza** **İmza**
Prof.Dr.Osman SERİNDAĞ **Doç.Dr.Bilgehan GÜZEL** **Prof.Dr. Nevzat KÜLCÜ**
DANIŞMAN **ÜYE** **ÜYE**

İmza **İmza**
Prof.Dr. Hamit BOZTEPE **Prof.Dr. İsmail ÖZDEMİR**
ÜYE **ÜYE**

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2003D15

Not:Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**KATI DESTEĞE TUTTURULMUŞ FOSFİN LİGANDLARI
VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Yıl: 2008, **Sayfa:** 98

Jüri: Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL

[N,N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksolan] ligandının silikaya tutturulmuş katı destekli ve serbest haldeki bileşikleri Schlenk tekniğiyle azot atmosferinde sentezlenmiştir. Sentezlenen aminometilfosfin ligandının Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II), Rh(I), Ru(II), ve Au(I) kompleksleri sentezlenerek Atomik Absorbsiyon, FT-IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR Spektrofotometreleri ve Elementel Analiz tekniği kullanarak karakterize edilmiştir.

Katalitik tepkimeler için stiren, nitrobenzen, benzaldehit ve sinmalaldehitin hidrojenasyon tepkimeleri denenmiştir. Ru(II) kompleksleri ile asetofenonun transfer hidrojenasyonu incelenmiştir. Ayrıca Pd(II) kompleksleri ile metilakrilat ve iyodobenzenin Heck Reaksiyonu test edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: aminometilfosfin, silika, hidrojenasyon, Heck reaksiyonu

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS OF SOLID SUPPORTED PHOSPHINE LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES

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

Adviser: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Year: 2008, **Pages:** 98

Jury: Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Prof. Dr. Hamit BOZTEPE

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Assoc. Prof. Bilgehan GÜZEL

[N,N-bis(diphenylphosphinomethyl)aminopropyltriethoxysilane] ligand was synthesized and supported to the silica, and its Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II), Rh(I), Ru(II), Au(I) complexes were synthesized by Schlenk Technique under nitrogen atmosphere. All aminomethylphosphine ligands and their metal complexes were characterized using atomic absorption, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spectrophotometers and microanalytical method.

For catalytic reaction; styrene, nitrobenzene, benzaldehyde and cinnamaldehyde were tested by hydrogenation method. Transfer hydrogenation of acetophenon was investigated by using Ru(II) catalyst. Also Pd(II) catalysts was tested in Heck reaction between metylacrylate and iodobenzene compounds.

Keywords: aminomethylphosphine, silica, hydrogenation, Heck reaction

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca tecrübelerini, her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen danıőmanım Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ'a sonsuz teőekkürü bir borç bilirim.

Katalitik tepkimelerde yardımcı olan Doç.Dr. Bilgehan GÜZEL'e, kimyasal analizlerde yardımlarını esirgemeyen Arif HESENOV'a, rutenyum kompleksinin temini ve katalitik etkinliklerinin araştırılması konusunda desteğini esirgemeyen İnönü Üniversitesinden Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e, deneysel çalıőmalarım boyunca desteğini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarıma ve Uzman Serkan KARACA'ya teşekkür ederim. Ayrıca kimya bölümü öğretim üyeleri ve çalıőanlarına maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora eğitimim süresince beni motive eden, her türlü yardımlarını benden esirgemeyen eşim Hülya Keleş'e ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
EKLER DİZİNİ.....	IX
SİMGE VE KISALTMALAR.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Fosfinlerin Genel Özellikleri.....	2
1.2. Aminometilfosfinlerin Sentezlenmesi	3
1.3. Fosfin İçeren Metal Komplekslerin Katalitik Uygulanması.....	4
1.4. Heterojen iki fazlı sistemler	6
1.5. Katıya Tutuklanmış Fosfin Sistemleri	8
1.6. Katıya Tutuklanmış Fosfin Sistemlerinin Katalitik Uygulamaları.....	11
1.6.1. Hidrojenasyon Tepkimesi	11
1.6.2. Hidroformülasyon Tepkimesi.....	12
1.6.3. Heck Reaksiyonu.....	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	14
3. MATERYAL VE METOD.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	32
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	33
3.2. Metod.....	33
3.3. Sentezlenen Katı Destekli Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin İletkenlik Ölçümleri.....	44
3.4.Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Uygulamaları.....	45

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	47
4.1.1. Silikaya Tutturulmuş Amin (-NH ₂) Miktarının Tayini.....	47
4.1.2. Silika Destekli Aminometilfosfinin Fosfor Miktarı Tayini...	48
4.1.3. Atomik Absorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	49
4.2. Bileşiklerin Spektrofotometrik Yöntem ile Karakterizasyonu.....	50
4.2.1. SiO ₂)-(CH ₂) ₃ -NH ₂ Ligandının FT-IR Değerlendirilmesi.....	50
4.2.2. Fosfin Ligandının ve Metal Komplekslerinin FT-IR Değerlendirilmesi.....	51
4.2.3. ¹ H, ¹³ C, ve ³¹ P-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	53
4.2.3.1. (3) No'lu Ligandın ¹³ C NMR Değerlendirilmesi..	53
4.2.3.2. Metal Komplekslerinin ¹ H-NMR Değerlendirilmesi.....	54
4.2.3.3. Bileşiklerin ³¹ P - NMR Değerlendirilmesi	55
4.3. Komplekslerin Katalitik Uygulamaları.....	57
4.3.1. Stirenin Hidrojenasyonu.....	57
4.3.2. Sinnamaldehit, Benzaldehit ve Nitrobenzenin Hidrojenasyon	59
Tepkimesi.....	
4.3.2. Asetofenonun Transfer Hidrojenasyonu.....	62
4.3.4. Heck Reaksiyonu.....	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
Kaynaklar.....	68
Özgeçmiş.....	75
Ekler.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ**SAYFA**

Çizelge 2.1.	Farklı fosfin ligandlarının ^{31}P NMR değerleri	14
Çizelge 2.2.	Farklı iki ligand ile farklı çözücülerde hidrojenasyon sonuçları...	18
Çizelge 2.3.	Alüminalı ve serbest komplekslerin reaksiyon aktivitesinin azalması.....	19
Çizelge 2.4.	1-Asetonaftonun asimetric hidrojenasyon sonuçları.....	23
Çizelge 2.5.	Metanol varlığında PhNO_2 'i karbonillemenin $\text{PhNO}_2:\text{PhNH}_2$ molar çapına etkisi.....	25
Çizelge 2.6.	Farklı katı desteklerin enantioselektif dönüşümlerde katalitik etkinlikleri.....	28
Çizelge 4.1.	Sentezlenen metal komplekslerinin AAS'de ölçülen yüzde miktarları	49
Çizelge 4.2.	Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları (cm^{-1})	52
Çizelge 4.3.	Silikaya tutturulmamış metal komplekslerine ait ^1H -NMR değerleri	55
Çizelge 4.4.	Ligand ve Komplekslerine ait $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR değerleri	56
Çizelge 4.5.	Katı desteğe tutturulmuş ve katı desteğe tutturulmamış komplekslerin stirenin indirgenme sonuçları.....	58
Çizelge 4.6.	Sinnamaldehit, nitrobenzen ve benzaldehitin hidrojenasyonu sonuçları	61
Çizelge 4.7.	Farklı fonksiyonel grup içeren asetofenonun transfer hidrojenasyonu	63

ŞEKİLLER DİZİNİ**SAYFA**

Şekil 1.1.	Bazı fosfin ligandlarının yapıları	3
Şekil 1.2.	Aminometilfosfinin Sentezlenmesi.....	4
Şekil 1.3.	Rutenyum(PNP) kompleksi ve transfer hidrojenasyonda kullanımı.....	5
Şekil 1.4.	Stirenin hidroformülasyonu	6
Şekil 1.5.	İki fazlı sistemler	6
Şekil 1.6.	Suda çözünebilen fosfin içeren ligandlar	7
Şekil 1.7.	Suda çözünür Rh kompleksinin iki fazlı sistemlere uygulanması.....	8
Şekil 1.8.	Katı materyale fosfin içeren metal kompleksin tutturulması	9
Şekil 1.9.	Aktif karbona aminofosfin rodyum kompleksinin tutturulması	9
Şekil 1.10.	Katıya tutturulmuş difenilfosfin içeren ligandın farklı metaller ile tepkimeleri.....	10
Şekil 1.11.	Wilkinson katalizörünün bir SiO ₂ 'ye tutturulması	11
Şekil 1.12.	Hidrojenasyon reaksiyonu	11
Şekil 1.13.	Stirenin Hidroformülasyonu	12
Şekil 1.14.	Heck Reaksiyonu	13
Şekil 2.1.	(EtO) ₃ Si(CH ₂)PPh ₂ ligandının CPMAS ¹³ C NMR Spektrumu.....	15
Şekil 2.2.	(EtO) ₃ Si(CH ₂)PPh ₂ -PdCl ₂ kompleksinin CPMAS ³¹ P NMR Spektrumu.....	16
Şekil 2.3.	PAA ile PMM'nin DHU ile reaksiyonu.....	17
Şekil 2.4.	Prokiral olefinin hidrojenasyonu.....	17
Şekil 2.5.	Polistirene –fosfin bileşiğinden Pd katalizörünün sentezlenmesi.....	19
Şekil 2.6.	Rh(II) komplekslerinin sentezi ve silikaya tutturulması	20
Şekil 2.7.	Sinnamaldehitin hidrojenasyon tepkimesi.....	21
Şekil 2.8.	BINAP ile rutenyum kompleksinin silikaya tutturulmuş yapısı.....	22
Şekil 2.9.	Argojel katı desteğine tutturulmuş taç eter içeren aminofosfin kompleksinin yapısı.....	23
Şekil 2.10.	Nitrobenzen ve anilinın karbonillenmetepkimesi.....	24
Şekil 2.11.	Farklı yapıda silikalı aminofosfin ligandlarının sentezi.....	25

Şekil 2.12.	N-[3,5-bis-(difenil-fosfinilmetil)fenil]süksinamik asit-palladyum kompleksinin yapısı.....	25
Şekil 2.13.	İminofosfinin 32 'li dendrimer biçiminde sentezi ve yapısı.....	27
Şekil 2.14.	Silikaya tutturulmuş diamin-difosfin ile oluşturulmuş Ru(II) kompleksinin açık yapısı.....	28
Şekil 2.15.	Ketonik yapıların transfer hidrojenasyonu.....	29
Şekil 2.16.	Fosfin içeren rodyum kompleksinin silikaya tutturulması.....	29
Şekil 2.17.	Arsenik içeren silikaya bağlı Pd(0) kompleksinin sentezi	30
Şekil 2.18.	Polistirene tutturulmuş fosfin içeren Pd kompleksinin yapısı.....	30
Şekil 3.1.	Florisilin nitrik asit (aq.) ile yüzeyinin hidrolizi.....	34
Şekil 3.2.	Silikaya Amin grubunun (3' APTES) bağlanması.....	35
Şekil 3.3.	Aminlenmiş Silikaya difenilfosfinometil grubunun bağlanması.....	36
Şekil 3.4.	Aminometilfosfin içeren ligandın farklı metaller ile reaksiyonu.....	37
Şekil 3.5.	Aminopropiltrioksolanbisdimetilfosfin ligandının sentezi.....	40
Şekil 4.1.	Fosfatın Amonyummolibdat ile reaksiyonu.....	48
Şekil 4.2.	Katı Destekli ligandda yapılan fosfor tayininin absorbands-derişim grafiği.....	48
Şekil 4.3.	a) Silikaya 3' APTES bağlandıktan sonraki IR spektrumu b) Katı desteğe 3' Aminopropiltrioksolan aminometilfosfin bağlandıktan sonraki IR spektrumu.....	50
Şekil 4.4.	Silikaya ait FT-IR spektrumu.....	51
Şekil 4.5.	a) Silikaya etoksilerin bir oksijen köprüsü ile bağlanması b) Silikaya etoksilerin üç oksijen köprüsü ile bağlanması.....	54
Şekil 4.6.	Stirenin etilbenzene dönüşüm tepkimesi.....	57
Şekil 4.7.	Sinnamaldehitin hidrojen varlığında indirgenmesi.....	59
Şekil 4.8.	Nitrobenzenin hidrojen gazı ile aniline dönüşmesi.....	59
Şekil 4.9.	Benzaldehitin hidrojen gazı ile indirgenme tepkimesi.....	60
Şekil 4.10.	Asetofenonun transfer hidrojenasyon tepkimesi.....	61
Şekil 4.11.	Iyodobenzen ile Metilakrilatın Reaksiyonu (Heck Reaction).....	64

EKLER DİZİNİ**SAYFA**

Ek.1.1. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	76
Ek.1.2. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının ¹³ C NMR Spektrumu.....	76
Ek.1.3. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -AuCl ₂ Kompleksinin ¹³ C- NMR Spektrumu.....	77
Ek.1.4. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RuCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	77
Ek.1.5. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RuCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	78
Ek.1.6. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PdCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	78
Ek.1.7. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	79
Ek.1.8. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PtCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	79
Ek.1.9. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	80
Ek.1.10. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının ¹ P-NMR Spektrumu.....	80
Ek.1.11. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin ¹ P-NMR Spektrumu.....	81
Ek.1.12. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının ³¹ P-NMR Spektrumu.....	81
Ek.1.13. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -AuCl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	82
Ek.1.14. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RuCl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	82

Ek.1.15. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	83
Ek.1.16. SiO ₂ -Si(CH ₃ CH ₂ O) ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PdCl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	83
Ek.1.17. Si(CH ₃ CH ₂ O) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PtCl ₂ Kompleksinin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	84
Ek.2.1. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının FT-IR Spektrumu.....	85
Ek.2.2. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -NiCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	86
Ek.2.3. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	87
Ek.2.4. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PtCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	88
Ek.2.5. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RhCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	89
Ek.2.6. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PdCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	90
Ek.2.7. SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RuCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	91
Ek.2.8. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ Ligandının FT-IR Spektrumu.....	92
Ek.2.9. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -CoCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	93
Ek.2.10. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PtCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	94
Ek.2.11. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RuCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	95
Ek.2.12. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -AuCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	96
Ek.2.13. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -RhCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	97
Ek.2.14. Si(OCH ₂ CH ₃) ₃ -(CH ₂) ₃ -N-(CH ₂ PPh ₂) ₂ -PdCl ₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: aril
Et	: etil
3'APTES	: 3-Aminopropiltrietoksisilan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMSO-d ⁶	: Dötero-dimetilsülfoksit
CDCl ₃	: Dötero-kloroform
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
³¹ P-NMR	: Fosfor-31 nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
g	: Gram
mg	: Miligaram
mg	: Mikrogram
°C	: Santigrat derece
L	: Litre
mL	: Mililitre
δ	: Kimyasal kayma
ppm	: Milyonda bir birim
M _A	: Mol ağırlığı
R	: Direnç
Λ	: Molar İletkenlik

1. GİRİŞ

Geçiş metal kompleksleri endüstriyel açıdan önemli olan organik bileşiklerin sentezlenmesinde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Nicholas ve ark. 2002, Balue ve ark. 1999). Polimer kimyası, ilaç endüstrisi, gıda katkı maddeleri ve kozmetik gibi alanlarda kullanılan organik bileşiklerin sentezinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Ayrıca bazı organik bileşiklerin sentezinde de, örneğin alkenlerin polimerizasyonunda, hidrojenasyon ve hidroformilasyonda kullanılmaktadır (M.Keleş ve ark. 2007, W.A. Hermann ve ark. 2001). Katalitik tepkimeler homojen, heterojen, süperkritik ortamda olmak üzere farklı sistemlerde gerçekleştirilmektedir. Hidrojenasyon reaksiyonları genellikle heterojen katalizör ortamında yapılmaktadır (Örneğin Raney Nickel). Homojen sistemler ise genellikle farmakolojik çalışmalarda uygulanmaktadır (Susan ve ark. 1999). Son yıllarda enantiomerik saf komplekslerin elde edilmesinde asimetrik hidrojenasyon ve hidroformilasyonla ilgili araştırmalar reaksiyon maliyetini düşürmek için giderek artan bir ilgiyle çalışılmaktadır (I. Kostas 2001). Enantiomer saf bileşiklerin hazırlanması sentetik organik kimya açısından oldukça önemli ve ilgi çekici duruma gelmiştir. 1996 yılında 1200 ilacın üçte ikisi kiral ve % 51 tek enantiomer ilaçlardır. Homojen katalizlemede ve asimetrik sentezler gibi organik yapıların sentezlenmesinde etkin ligandların ve metal komplekslerini artan bir şekilde içine almaktadır.

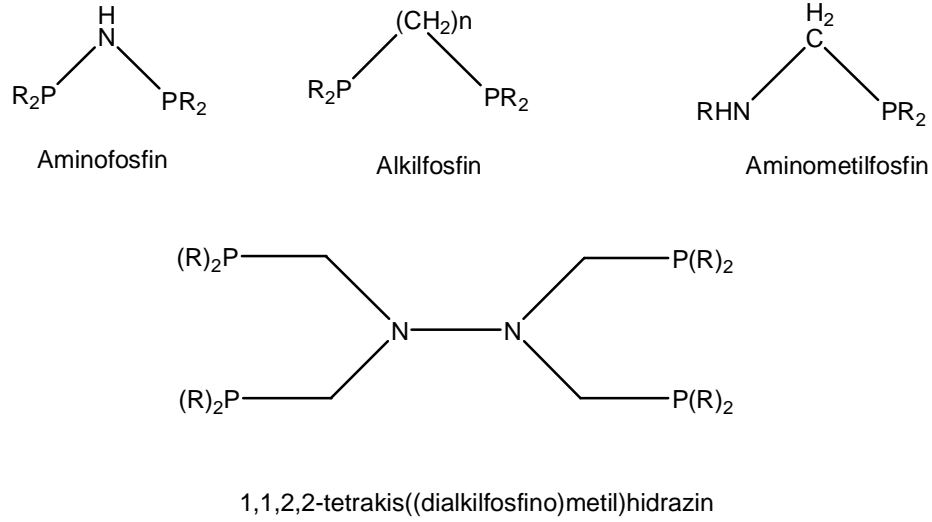
Hidrojenasyon, hidroformilasyon, Heck, Suzuki v.b. gibi yaygın uygulama alanları olan reaksiyonlarda ürünün saflaştırılması, metalin ortamdan ayrılması ekonomik açıdan yüksek maliyete, çevresel açıdan ise organik atıklardan dolayı istenmeyen sonuçlara neden olmaktadır. Destilasyon ile ayırma mümkün olmadığında, maliyeti düşürmek için metali ortamdan rahatlıkla ayırmada ve metal kompleksinin tekrar kullanılabilmesi doğrultusunda farklı stratejiler tasarlanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi katalizörün sulu ortamda çözünür hale getirilmesidir. Böylelikle oluşan ürün organik fazda, kompleks ise sulu fazda kalarak kolaylıkla birbirinden ayrılabilir. Suda çözünür metal kompleksler için genellikle komplekse polar bir grup bağlanarak çözünürlük kazandırılır. Suda

çözünebilir fosfin ligandlarının sentezi özellikle tıp alanında vücuda kolay alınabilmesi ve organik reaksiyonlarda reaksiyon ortamında faz farkı nedeniyle rahatlıkla alınabilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu tür bileşiklerin sentezinde, öncelikle yapıda varsa aril grubunun sülfolanması, liganda karboksil (-COOH), hidroksit (-OH) grubu bağlanması ve amin (-NH₂) grubu bağlanıp kuarterner amonyum tuzu (NHR₃⁺) oluşturularak veya taç eterli fosfinlerde taç eter içerisine toprak alkali metali yerleştirilerek suda çözünebilir fosfinler elde edilmektedir (James W. Ellis 1992). Diğer bir yöntem ise kompleksi bir katı desteğe tutturaktır. Bu tür uygulamalarda kompleks silika, alümina ve sentetik polimer gibi bir desteğe tutturularak çözünmez bir yapı elde edilmektedir. Katı destekli komplekslerde katalizör reaksiyon sonucu filtreden süzülerek kolaylıkla alınabilmekte ve reaksiyon ürünü rahatlıkla ortamdaki ayrılıp saflaştırılabilmektedir. Aynı katalizör aynı amaç için ve katalitik etkinliği bozulmadan tekrar kullanılabilir. Heterojene edilmiş sistemlerin homojen sistemlere göre daha avantajlı sistemler olmasına rağmen bazı dezavantajları da mevcuttur. Özellikle komplekslerin karakterizasyonu homojen katalizörlere göre daha zordur ve yapıları tam olarak aydınlatılamamaktadır. Ayrıca katalitik tepkime esnasında veya ligand katı desteğe tekli bağlandığı durumlarda ligand metal kompleksinden koparak ayrılabilir. Bu nedenle tekrarlanabilirliği çok uzun olmamakta ve kompleks aktifliğini yitirmektedir. Bu sorundan dolayı tek dişli ligandlar yerine çok dişli ligandlar ve bunların metal kompleksleri üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır (Keith ve ark. 2003, Amal Mansour ve ark. 2003). Diğer bir dezavantajı ise katalitik etkinlik sırasında tepkime mekanizmaları tam olarak belirlenmemektedir.

1.1. Fosfinlerin Genel Özellikleri

Fosfinlerin genel formülleri PR₃ olup R = alkil, aril ve hidrojendir (PH₃, (fosfin), PMe₃ (trimetilfosfin), PPh₃ (trifenilfosfin)), fosfitlerin genel formülleri ise P(OR)₃ olup her iki yapıda olduğu gibi fosfor üzerindeki bir çift ortaklanmamış elektron (dönör elektronlar) ile metale koordine olmaktadır. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi farklı yapıda çok sayıda fosfor içeren çok dişli ligandlarda örnek verilebilir (A. M.

LaPointe 1999). Bir geçiş metaline bir fosfin ligandının bağlanabilme yeteneği genellikle onun sterik ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Sterik ve elektronik özellikleri değiştirilerek bir fosfin ligandının geçiş metalleri ile oluşturacağı komplekslerinin, katalitik reaksiyonlardaki aktivitesi ve seçiciliği artırılabilir. Bu kompleksler tek dişli ligandlara göre daha kararlı kompleksler olup belirli bir ürünün katalizlenmesi açısından stereogenik ve stereospesifik katalizörlerdir.



R=CH₃, -Ph,

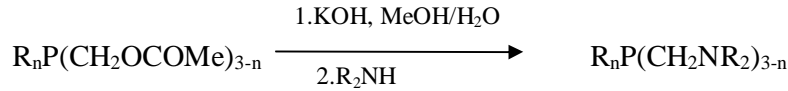
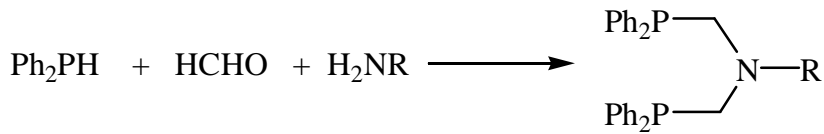
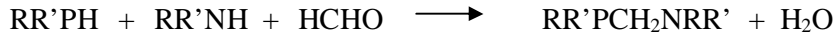
Şekil 1.1. Bazı fosfin ligandlarının yapıları

1.2. Aminometilfosfinlerin Sentezlenmesi

Coates & Hoye ve Maier tarafından uygulanan Mannich reaksiyonu ile aminometilfosfinlerin metal komplekslerinin sentezinde yeni bir kapı açmıştır. P-C-N bağı içeren bu aminometilfosfinler, formaldehitin sekonder fosfin ile (RR'PH) ile reaksiyonundan elde edilmektedir (Şekil 1.2.).

Alkil veya aril eklentili fosfinlerin, R₃P, (R = alkil, aril) sentezlenmesi için PH₃ veya Ph₂PH'deki H ile yerdeğiştirme veya PCl₃ ve Ph₂PCl gibi klorlu fosfinlerin stokiometrik miktarda LiR ile tepkimesi sonucu elde edilebilir. Böylelikle mono, di ve tri fosfinler sentezlenebilir.

P-CH₂-P bağı ya da aminometilfosfin P-C-N bağı içeren fosfinler hakkında günümüzde oldukça fazla sentez yapılmıştır. Aminometilfosfin, yaygın olarak diklormetan, tetrahidrofuran veya toluen çözücülerini kullanarak Ph₂PH, amin ve formaldehitin aşırısı ile tepkimeye sokularak elde edilir (Şekil 1.2).

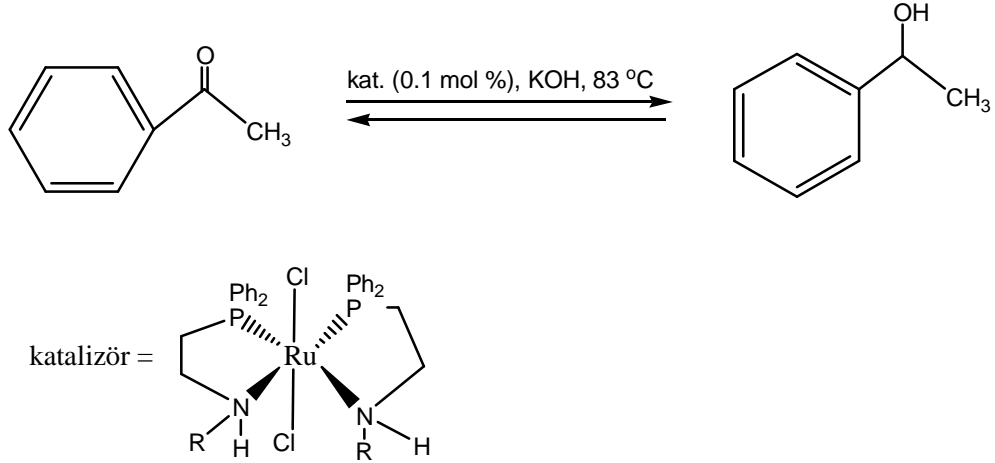


Şekil 1.2. Aminometilfosfinin sentezlenmesi

1.3. Fosfin İçeren Metal Komplekslerin Katalitik Uygulanması

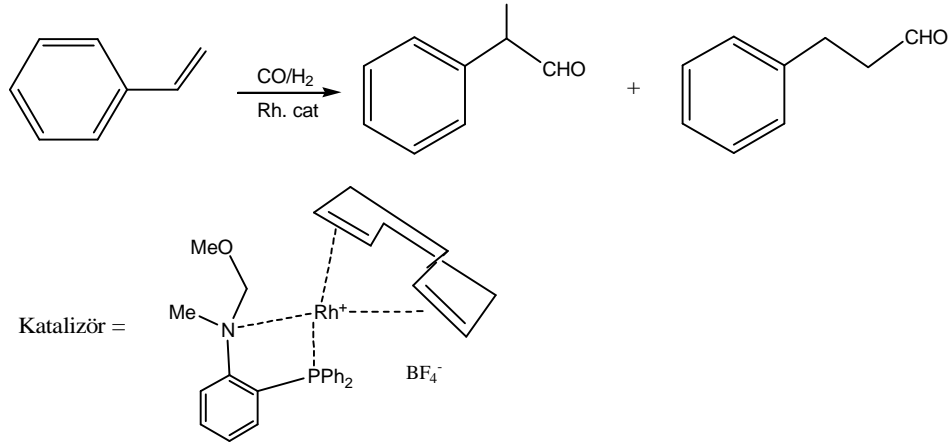
Fosfin içeren ligandların metal komplekslerinin katalitik etkinliği artırdığı yapılan çalışmalarda görülmektedir. Özellikle şelat yapıda bulunan fosfinlerin metal kompleksine kararlılık verdiği, organik tepkimelerde aktiviteyi artırdığı ve enantioselektif ürünlerin oluşumunda yüksek verim elde edildiği bilinmektedir. Bu nedenle fosfin ligandları çeşitlendirilerek günümüzde oldukça fazla çalışılmaktadır. M.S. Rahman ve ark. 2002 yılında PNP içeren üç dişli ve PNH içeren iki dişli ligandlar ile rutenyum kompleksini sentezlemiş ve rutenyum komplekslerinin keton türevi organik yapıların hidrojenasyonunda oldukça iyi etkin katalizör özellikleri bilindiğinden asetofenonun 2-propanol ile transfer hidrojenasyonunu çalışmışlardır. Sentezlenen Ru(PNP) kompleksinin katalitik etkinliğini RuCl₂(PPh₃)₃ kompleksi ile kıyaslamışlardır. RuCl₂(PPh₃)₃ kompleksi % 41 verim elde etmişlerdir. R grubu olarak n-propyl, i-propyl, n-butyl ve benzil içeren komplekslerde (Şekil. 1.3.) reaksiyon verimini sırası ile % 67, 59, 88 ve 39 bulmuşlardır. Bu sonuca göre fosfin

ve aminofosfin içeren komplekslerin katalitik etkinliğinin yüksek çıktığı ve R grubunun değiştirilerek daha etkin hale getirilebileceği tespit edilmiştir.



Şekil 1.3. Rutenyum(PNP) kompleksi ve transfer hidrojenasyonda kullanımı

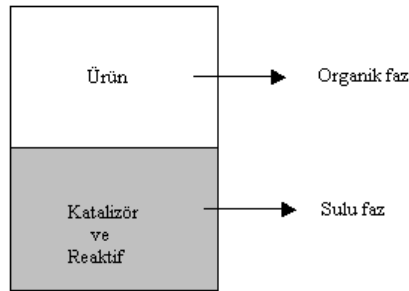
Hidroformilasyonlar karbonmonoksit ve hidrojen gazı varlığında organik yapıların karbonillenmesinde endüstriyel boyutta kullanılan reaksiyonlardır. Bu tür ürünlerin biyolojik aktif kimyasallar olması nedeniyle günümüzde oldukça fazla çalışılmaktadır. Fosfin içeren kompleksler potansiyel olarak bu özelliklere sahiptir ve istenilen ürünün sentezi yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir. I. Kostas ve C.G.Screttas 1999 yılında P,N-ligandı içeren pozitif yüklü rodyum kompleksi ile stirenin hidroformilasyonunu çalışmışlardır (Şekil 1.4.). 100 bar basınç altında (CO/H₂) ve 4 saat sonunda % 55.3 22 saat sonunda ise % 100 verim elde etmişlerdir. Kimyasal seçicilik %100 olarak bulunmuş ve yer seçicilik ise % 95 olarak bulunmuştur.



Şekil 1.4. Stirenin hidroformilasyonu

1.4. Heterojen iki fazlı sistemler

İki fazlı sistemlerde metal kompleksleri organik grup içeren polar yapılar olduğundan aynı zamanda reaktiflerle de etkileşime girmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan ürün organik faza geçerek kompleksle aynı fazda bulunmamaktadır ve Şekil 1.5.'den anlaşılacağı gibi ürün ile katalizör faz farkı oluşturarak basit yöntemlerle ayrılabilir. Böyle sistemlerde ürün ve reaktif destile edilmeden ayrılabilirdiği için enerji ve maliyet bakımından kazanç sağlamaktadır (B.Cornils ve W.Hermann 2003).

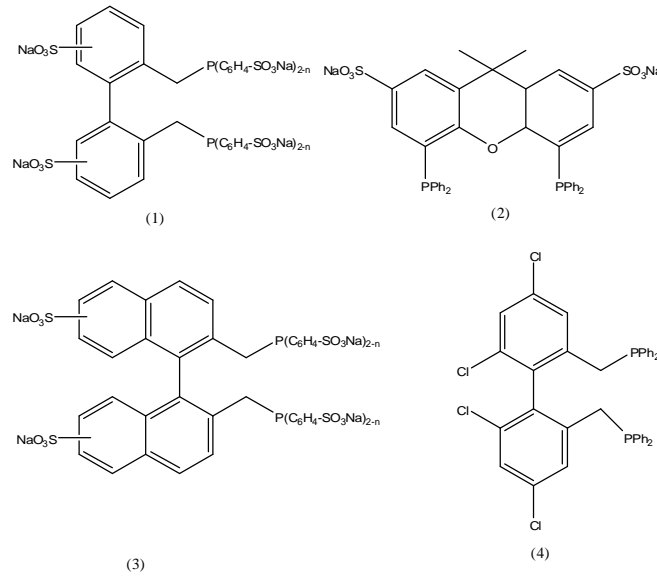


Şekil 1.5. İki fazlı sistemler

1958' de Chatt fosfin ligandını ilk defa sülfolayarak iki fazlı sistemler için birçok bilim adamına öncülük etmiştir.

Sülfolanmış fosfin ligandlarının katalitik uygulamalarına oldukça fazla örnek verilebilir. Parmar ve ark. 2004 yılında suda çözünebilir $\text{CoCl}_2(\text{TPPTS})$ ile 1-hekzenin hidroformilasyonunda % 90 verim elde etmiştir ve % 68'nin istenilen aldehit olduğunu tespit etmişlerdir. Toby Jackson ve ark. 2003'de trifenilfosfin içeren taç eter ile 7-benziloxycoumarin ve 3-fenilakrilik metil esterinin ayrı ayrı katalitik etkinliğini incelemiş ve trifenilfosfin ile kıyaslamışlardır. Trifenilfosfin ile % 91 ve % 95 verimlerini elde ederken fosfin içeren taç eterli yapıda ise % 95 verimle reaksiyonu katalizlediğini deneylerin sonucunda rapor etmişlerdir. Taç eterli yapılar oksijen içerikleri fazla olduğu için suda kısmen çözünmektedir. Katalitik tepkime sonucunda oluşan ürün miktarında pek fark gözlenmemesine rağmen iki fazlı sistemlerde ürün su fazından kolaylıkla ayrılabilirdiği için avantaj sağlamaktadır.

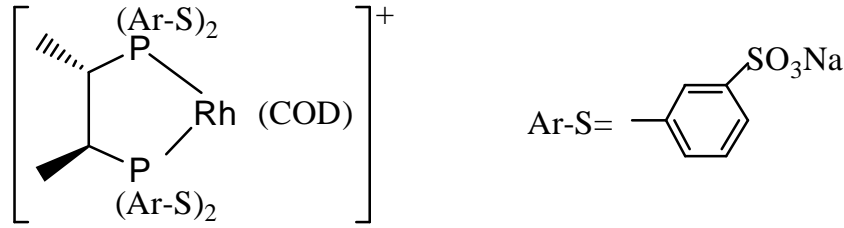
A. Aghmiz ve ark. 2003 yılında -sülfolanmış fosfin ligandları ve klor içeren fosfin ligandları ile rodyum kompleksinin vinilaren bileşiklerinin hidroformilasyonunu test etmişlerdir (Şekil.6).



Şekil.1.6. Suda çözünebilir fosfin içeren ligandlar

Reaksiyonda stiren türevi organik yapıların hidroformilasyonunda verimi % 99 ve oluşan ürünün enantiyoseçiciliği % 85 olarak bulunmuştur. Sonuçta fosfin içeren katalizörün reaksiyonu iyi katalizlediği ve ürünün katalizörden kolaylıkla ayrılabilirdiği belirlenmiştir.

Amrani ve ark. 1989 Rodyum (I) siklooktadienden ($[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}_2]$) bileşiğinden yola çıkarak sentezlenen suda çözünür fosfin kompleksi ile (asetilamino)sinamik asitin hidrojenasyon tepkimesini incelenmiştir.



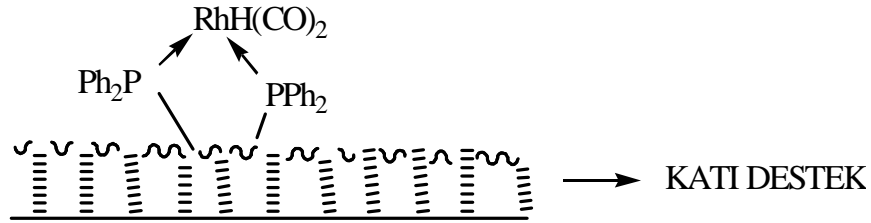
Şekil 1.7. Suda çözünür Rodyum kompleksinin iki fazlı sistemlere uygulanması

Deney sonucunda (asetilamino)sinamik asit CH_2Cl_2 / H_2O çözücüleri kullanıldığında oluşan iki fazlı sistemde (R) izomeri (S) izomerinden daha fazla oluşmaktadır. Reaksiyonun sonucu fosfinin tekli, ikili ve üç dişli olmasına göre değişmektedir. Ligantda bulunan fosfine bağlı fenil halkalarından birinin sülfolanması ile elde edilen katalizörün etkinliği % 70-80 civarındadır (R izomeri). Şekil.1.7’de gösterilen rodyum kompleksinin metanolde çözülerek uygulanan hidrojenasyon tepkimesinde optikçe aktif olan üründen % 88 verim, sulu ortamda ise % 90 verim elde edilmiştir. Aynı çalışmada hekzen ve stirenin hekzan ve etilbenzene dönüşümü de çalışılmış ve katalitik etkinliğin beklenildiği gibi yüksek çıkmıştır (% 100). Hekzenin sulu ortamda hekzana dönüşmesi ile elde edilen ürün su ve su/dietileter ortamında çözünmemektedir. 3 atm. basınçta gerçekleştirilen reaksiyon 3 saatte gerçekleştirilmiş ve % 89 verim elde edilmiştir.

1.5. Katıya Tutturulmuş Fosfin Sistemleri

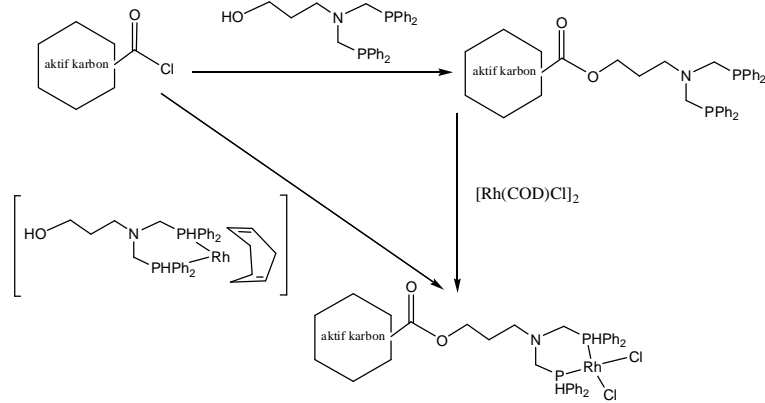
Homojen katalizörler ılımlı koşullara bağlı olarak yüksek seçicilikten dolayı oldukça avantajlıdır. Kompleksin aktifliği ve seçiciliği farklı ligandların metale bağlanması ve çözücü etkileşimi ile mümkün olmaktadır. Heterojen katalizlemede metal veya metal oksitler, düşük aktivitede ve seçicilikte olup kararlıdır ve ürün

reaktiflerden kolaylıkla ayrılabilir. Her iki katalizlemede avantajları birleştirmek ve dezavantajlardan kaçınmak gerekmektedir. Bunun yollarından biri kompleksi bir polimere tutturaktır (Pitmann 1997).



Şekil 1.8. Katı materyale fosfin içeren metal kompleksin tutturulması.

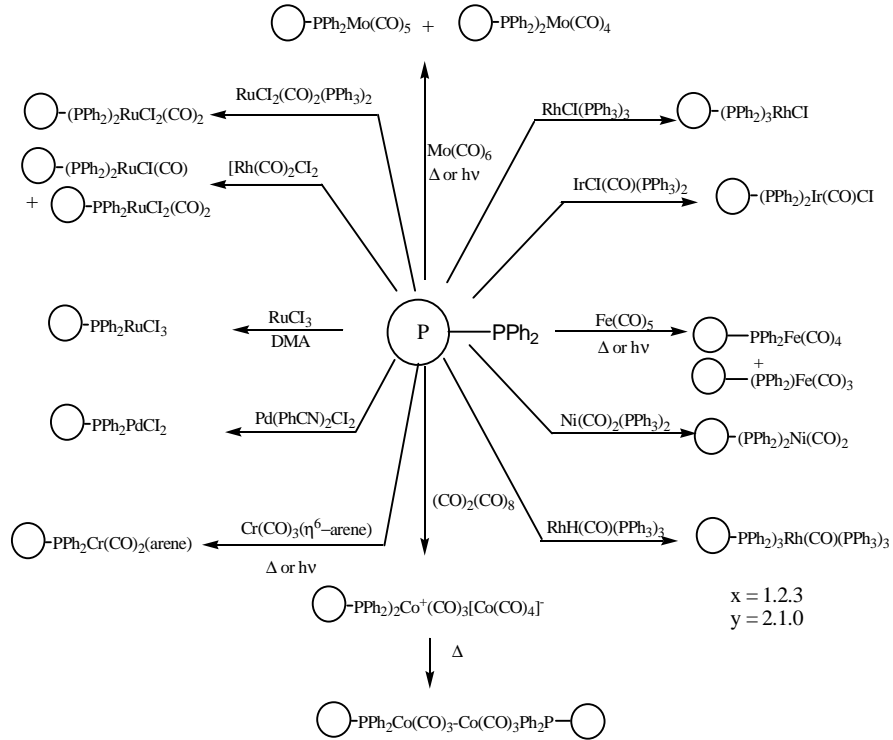
Kompleksi polimere tutturmanın iki yöntemi bulunmaktadır. Birinci yöntemde ligand polimere tutturulur ve daha sonra metal bu katıyla tepkimeye sokularak gerçekleştirilir. İkinci yöntemde ise metal kompleksi sentezlenir ve daha sonra katı desteğe tutturulur. Bu konuda M.C.Roman ve ark 2004 yılında aktif karbonu nitrik asit ile hidroliz ederek SOCl ile -OCl bağlamış ve iki farklı yöntemle aminofosfin bağlamışlardır (Şekil.1.9.). İlk sentezde aktif hale gelmiş karbona aminofosfin bağlamış ve daha sonra Rh(COD) kompleksini oluşturmuşlardır. İkinci yöntemde ise aminofosfinin Rh(COD) kompleksini aktifleştirilmiş kömüre bağlayarak kompleks oluşturmuşlardır. Birinci yöntemle yapılan sentezde daha iyi sonuç alınmış ve katalitik etkinliği ikinci tepkimeye göre daha yüksek çıkmıştır.



Şekil 1.9. Aktif karbona aminofosfin rodyum kompleksinin tutturulması

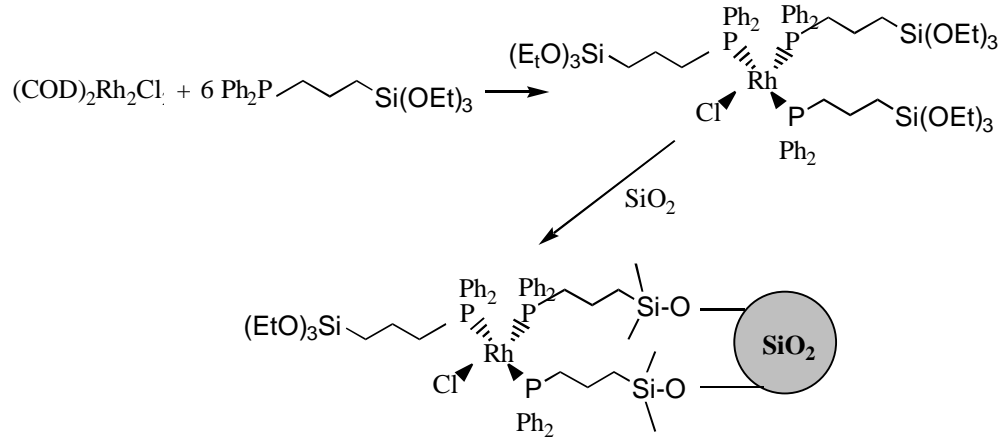
Katı desteğe (silika, alümina, sentetik polimer v.b.) metal kompleksleri tutturmakla homojen sistem heterojenize edilerek katalitik uygulamalarda yaygın bir şekilde çalışılmaktadır.

Metal komplekslerinden bazılarının destek ortamına tutuklanması ile ilgili reaksiyonlara örnekler aşağıdaki şekilde verilmiştir (Capka ve ark. 1971).



Şekil 1.10. Katıya tutturulmuş difenilfosfin içeren ligandın farklı metaller ile tepkimeleri

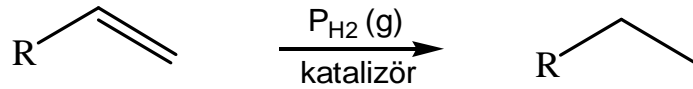
Kullanılan polimerler içerisinde en yaygın olanı silikatlardır. Bunun nedeni silikanın doğada çok fazla bulunmasından dolayı fiyatının ucuz olması ve sentezlerde kovalent bağ oluşturarak kararlı kompleksler oluşturmasıdır. Bu tür komplekse örnek Fetouaki ve ark. tarafından 2006 yılında sentezlenmiştir. Mono ve difosfin içeren etoksisilan gruplarını silikat yüzeyine tutturmuşlardır. Karakterizasyonu zor olan katı destekli kompleksler için en yaygın karakterizasyon yöntemi katı NMR ve yüzey analizidir (XRD, SEM v.b.). Fetouaki bu çalışmada kompleksi ayrıntılı bir şekilde iki boyutlu ^{31}P -NMR ile karakterize etmiş ve yapıya ligandın mono olarak tutturulduğunu tespit etmiştir.



Şekil 1.11. Wilkinson katalizörünün bir SiO₂ 'de tutturulması

1.6. Katıya Tutuklanmış Fosfin Sistemlerinin Katalitik Uygulamaları

1.6.1. Hidrojenasyon Tepkimesi

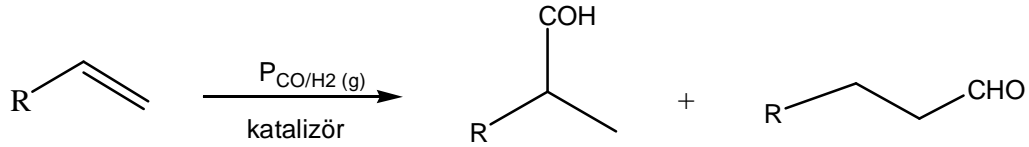


Şekil 1.12. Hidrojenasyon reaksiyonu

Hidrojenasyon, hidrojen gazının bir reaktörde doymamış bir hidrokarbonla etkileşmesi sonucu meydana gelmektedir. Reaksiyon ılımlı koşullarda (düşük basınç ve sıcaklık) oluşabilmektedir. Ancak verim düşük olabildiğinden uygun katalizörler tasarlanmaktadır. Fosfin ligandları ve bunların metal komplekslerinin bu tür tepkimelerde katalitik olarak etkin olduğu bilinmektedir. Merckle ve ark. 2001 yılında Şekil 1.11.'da gösterilen rodyum katalizörü ile 1-dodeken, sikloheksanon ve bromstireninin hidrojenasyonunu yüksek verimle gerçekleştirmektedir. Reaksiyon sonucunda dodeken ve sikloheksanon 100 % bromstiren ise % 79 verimle indirgenmiştir.

1.6.2. Hidroformilasyon Tepkimesi

Hidrojenasyon gibi endüstriyel açıdan önemli olan bir başka konu ise hidroformilasyondur ve mekanizması hidrojenasyona benzemektedir. Hidroformilasyon sonucu karbon sayısı artmaktadır ve kolaylıkla indirgenerek farklı fonksiyonel grup oluşturulabilmektedir. Aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi stirenin hidroformilasyonunda farklı iki izomer elde edilmektedir. Ana ürünün oluşması kullanılan katalizörün aktiflik ve seçiciliğine bağlı olarak değişmektedir.

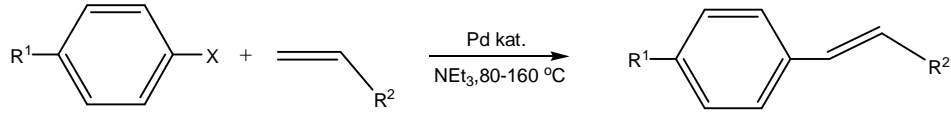


Şekil 1.13. Stirenin Hidroformilasyonu

Polimere tutturulmuş sülfolanmış Rh(I) fosfin kompleksinin hidroformilasyon için kullanıldığında yüksek verimle dallanmış aldehit oluşturmaktadır. Oluşan ürünün kimyasal seçiciliği % 98 olup yer seçiciliği (regioselektif) % 85 olarak bulunmuştur.

1.6.3. Heck Reaksiyonu

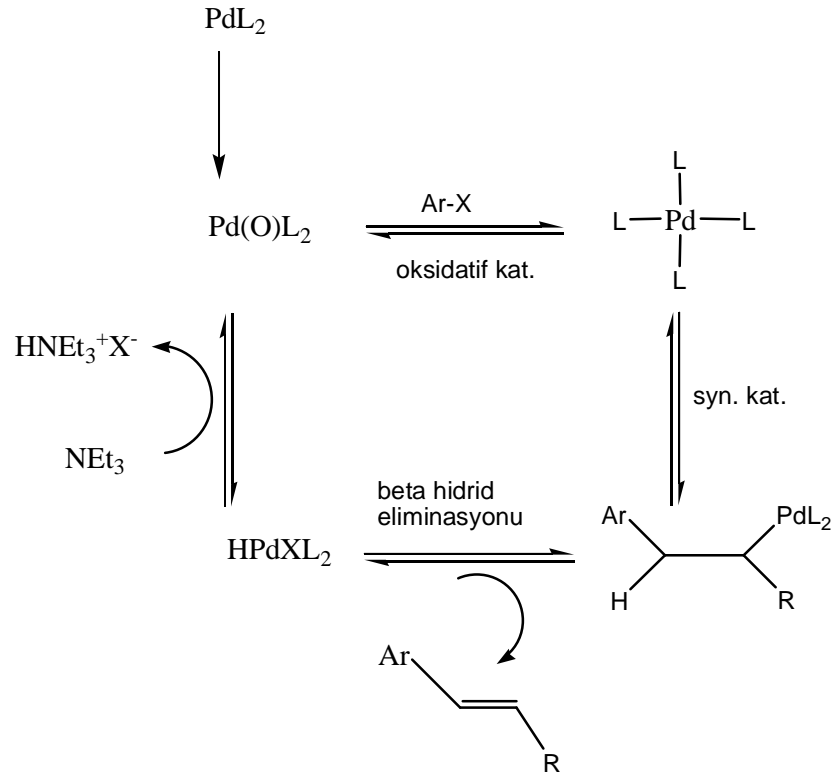
C-C bağ oluşumu ile oluşan Heck reaksiyonuna alkil veya aril halojenür ile $\text{CH}_2=\text{CHR}$ yapısındaki bileşikler tepkimeye sokularak farklı yapıda organik yapılar elde edilmektedir. C-C bağının oluşması için gerçekleşen tepkimede kuvvetli bir baz ve yüksek sıcaklık gerekmektedir (Şekil 1.14). Reaksiyon Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenmesiyle gerçekleşmektedir. Katalizör varlığında gerçekleşen tepkimede özellikle verimin yüksek olması sebebiyle Palladyum ile elde edilen katalizörler kullanılmaktadır.



X=I, Br, Cl

Şekil 1.14. Heck Reaksiyonu

Palladyum bileşiklerinin katalizör olarak kullanılması ekonomik olmadığından dolayı farklı metaller Heck reaksiyonu için kullanılabilir. Örneğin Ni(II) kullanıldığında reaksiyon gerçekleşmektedir fakat reaksiyon ortamına çok fazla koyulması gerekmektedir ve reaksiyonun verimi palladyum kompleksleri kadar yüksek olmamaktadır. Kullanılan alkil halojenürde halojenin cinsi de önemli olup iyot içeren halojen en reaktif kimyasaldır, klor içeren bileşiklerde bu oran çok daha düşüktür. İyodobenzenin fiyatının yüksek olması nedeniyle araştırmacılar farklı fonksiyonel grup içeren bromlu veya klorlu bileşikler üzerine çalışmaya hız vermişlerdir (V. Polshettiwar 2007).



Şekil 1.15. Heck reaksiyonu tepkime mekanizması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

L. Bemi ve ark. (1982) farklı yapıda fosfin içeren ligandlar sentezleyerek 2 farklı yöntem ile ^{31}P -NMR ölçümlerini almış (CP/MAS ve çözeltide) ve kimyasal kaymalarını kıyaslamışlardır. PEt_3 ve $(\text{PMePh}_2)_2$ ligandları ile Pt(II) kompleksini oluşturarak cis ve trans izomerlerini elde etmişlerdir (Çizelge 2.1.).

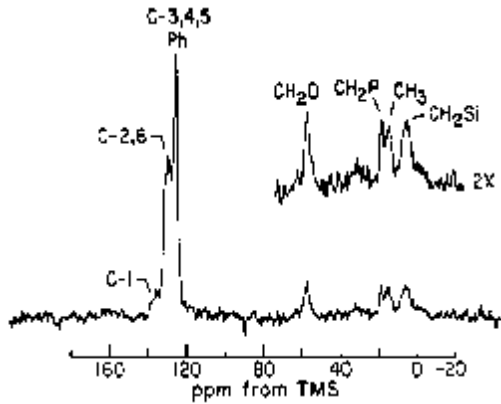
Çizelge 2.1. Farklı fosfin ligandlarının ^{31}P NMR değerleri

Bileşik	CP / MAS ^{31}P NMR			Çözelti ^{31}P NMR δ
	δ	$\nu_{1/2}$ Hz	$\Delta\sigma$, ppm	
PPh_3	-7.2	78	50	-5.4 ile -8.0
$\text{P}\{\rho\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}_3$	-10.2	75	35	-8.0
$\text{P}\{\rho\text{-FC}_6\text{H}_4\}_3$	-10.7	80		-8.8 ile -9.4
$\text{P}\{\rho\text{-MeOC}_6\text{H}_4\}_3$	-13.7	83		-9.8 ile -10.2
$\text{P}\{\text{c-FC}_6\text{H}_{11}\}_3$	7.5	78		7 ile 11.3
PMePh_2				-28.0
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$	-23.3	127		-23.6
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	-12.6	146		-13.2
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{AsPPh}_2$	-11.5	98		-12.6
$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$				-10.25
OPh_3	29.2	145	200	23 ile 27
$\text{OP}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_3$	51.5	107	190	48.55

İzomerlerin ^{31}P -NMR'ları incelendiğinde Pt(II) metal kompleksinin trans durumunda olduğunda Pt-P bağının polaritesi değiştiğinden cis formuna göre kimyasal kaymasının farklı çıktığı gözlenmiştir. Aynı çalışmada $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3)$ ile serbest ve silikaya bağlı bileşikler sentezleyerek Pd(II) metal kompleksini sentezlemişlerdir. Silikaya tutturulmuş Pd(II) kompleksinin ^{31}P -NMR değeri 37.0 ppm'de çıkmış homojen olan kompleksin ise 40.2 ppm'de çıktığı tespit edilmiştir. Çalışmada anlatılan ^{31}P -NMR sonuçları ligandların ve metal komplekslerinin farklı bölgelerde pikler verdiği ve farklı iki yöntemde sonuçların azda olsa farklı olmasıdır. Ayrıca Pt(II) ile elde edilen kompleksin silikaya

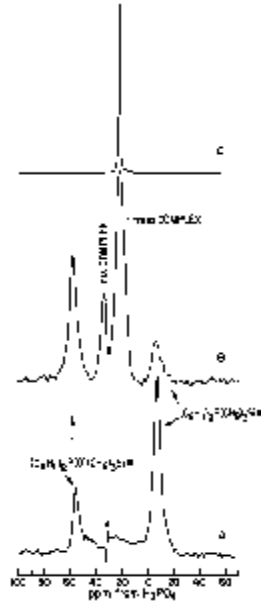
tutturulmamış olan ile kıyaslandığında ^{31}P -NMR piklerinin serbest kompleksin aksine yayvan çıktığını gözlemlemesidir.

Komoroski ve ark. 1986 yılında $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ligandını ve türevlerini sentezleyerek silikaya tutturmuş ve aynı ligandın Pd(II) kompleksini sentezleyerek katı NMR analizi yapmışlardır (Şekil.2.4.). NMR verilerine dayanarak katı destekli ligand ve metal kompleksi ile atıya tutturulmadan sentezlenen ligandın ve bu ligandın metal kompleksini kıyaslamışlardır. Sentezledikleri komplekslerin hem cis hem de trans formunun olduğu NMR sonucunda tespit etmişlerdir. Serbest liganda ait ^{31}P -NMR piki -10.3 ppm metal kompleksine ait NMR piki ise 21.1 ppm de gözlenmiştir. Çalışmada özellikle katı destekli komplekslerde oksitlenmemiş katı ligandların eldesinin çok zor olduğu ve NMR çalışmalarında oksitlenmiş piklerin görüldüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 2.1. $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ ligandının CPMAS ^{13}C NMR Spektrumu

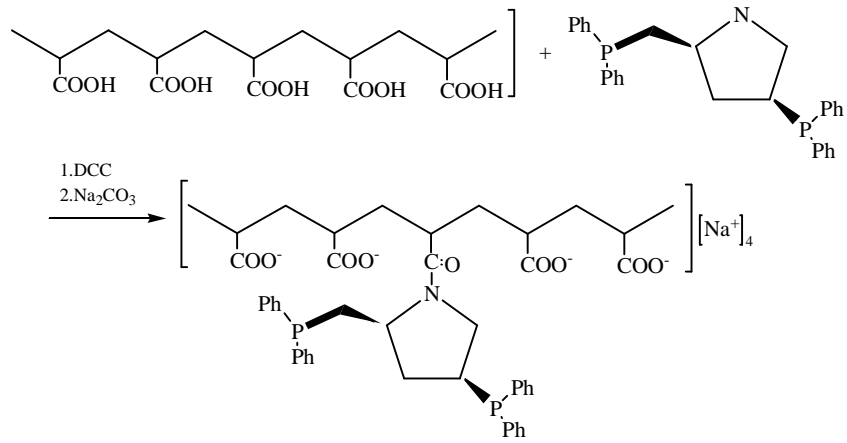
Aynı ligandın palladyum kompleksinin ^{31}P -NMR verilerine dayanarak cis ve izomer yapılarını tayin etmişlerdir. Trans formunun 20.3 cis formunun 29.9 ppm'de pik verdiğini tespit etmişlerdir (Şekil.2.15.).



Şekil 2.2. $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2\text{-PdCl}_2$ kompleksinin CPMAS ^{31}P NMR Spektrumu

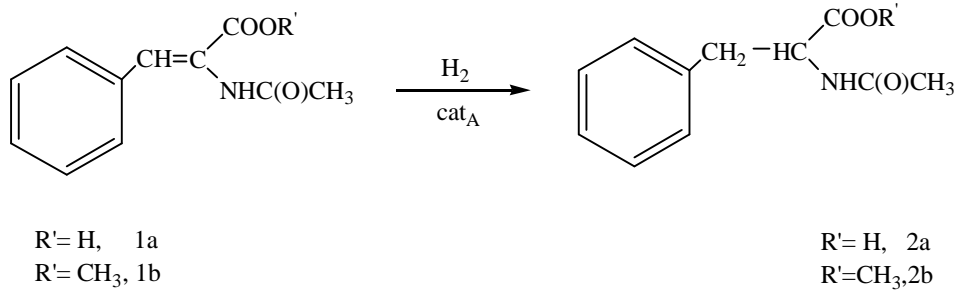
Malmström ve ark. 1998 (2S, 4S)-4-difenilfosfin-2-difenilfosfino-metilpirolidin (PPM) ligandının poliakrilik asit katısına tutturarak, suda çözünebilir eş ligand türevlerinin hazırlanmasında kolay uygulanabilir olması açısından yol göstermişlerdir. Ligandın polimere bağlanması ise % 63 suda çözünmüş poliakrilik asit (PAA) THF’ de çözümlenerek ve yine THF’de çözünen makromoleküler ligandın (PPM), disikloheksil karbodiimid (DCC) ile 30 dakika karıştırılmış ve Na_2CO_3 ile ortam nötrleştirildikten sonra filtre edilmiştir (beyaz çökelek). $[\text{Rh}(\text{NBD})_2]\text{Otf}$ kompleksi ile ligand 30 dk. karıştırılarak destek kompleksi ($[(\text{L-L})\text{Rh}(\text{NBD})]^+\text{Otf}^-$) elde etmişlerdir (Şekil 2.6.). Destek katalizörü ile hidrojenasyon reaksiyonları yapılmış ve sonuçları rapor edilmiştir aşağıdaki Çizelge 2.2.’de rapor edilmiştir.

Sentezlenen rodyum kompleksi, suda veya iki fazlı ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOAc}$) ortamlarda enantioseçici hidrojenasyon tepkimesinde oldukça aktif olduğu belirlenmiştir. Farklı prokiral enamid başlatıcılarının hidrojenasyonu ile daha iyi ee:s için uygun aminoasit türevleri elde edilmektedir. N-asetil-(R)-fenilalanin vermek üzere α -asetamido sinamik asit en iyi enantioseçici (% 89) olarak tespit edilmiştir. Kullanılan katalizörün seçiciliği H_2 basıncının artmasıyla azalmakta, 22 bardan sonra sabit kalmaktadır.



Şekil 2.3. PAA ile PMM'nin DHU ile reaksiyonu

Yukarıdaki katalizör ile aşağıdaki doymamış prokiral olefinin hidrojenasyonu incelenmiş basit yöntemlerle aynı katalizörü saflaştırılarak tekrar kullanılmıştır.



Şekil 2.4. Prokiral olefinin hidrojenasyonu

Çizelge 2.2. Farklı iki ligand ile farklı çözücülerde hidrojenasyon sonuçları
(Ligand A: 1.25 g PAA, 600 mg PPM; Ligand B: 1.35 g PAA,500 mg PPM)

Giren Madde	Rh:Olefin	Çözücü	Ligand	Dönüşüm (zaman, saat)	Konfigürasyon ee %
1 (1a)	1:100	MeOH	B	100 (4)	21 (R)
2 (1a)	1:100	H ₂ O	B	78 (18)	62 (R)
3 (1a)	1:100	H ₂ O/EtOAC	B	100 (6.5)	76 (R)
4 (1a)	1:100	H ₂ O/EtOAC	B	100 (5)	81 (R)
5 (1a)	1:100	H ₂ O/EtOAC	B	100(8)	71 (R)
6 (1a)	1:100	H ₂ O/EtOAC	B	100(8)	54 (R)
7 (1a)	1:50	H ₂ O/EtOAC	B	100(18)	53 (R)
8 (1a)	1:50	H ₂ O/EtOAC/C ₆ H ₆	B	100(18)	58 (R)
9 (1b)	1:50	H ₂ O	B	100(13)	24 (R)
10 (1b) ^c	1:50	H ₂ O	B	100 (16)	27 (R)
11 (1b)	1:50	H ₂ O/EtOAC/ C ₆ H ₆	B	100(8)	27 (R)
12 (1b)	1:50	"	B	100(8)	30 (R)
13 (1a)	1:100	H ₂ O	A	100 (15)	61 (R)
14 (1a)	1:70	H ₂ O/EtOAC	A	100 (6)	72 (R)

M.E.Quiroga ve ark. 1999 pahalı olan [RhCl(PPh₃)₃] [PdCl₂(TDA)₂] [NiCl₂(TDA)₂] komplekslerinin hidrojenasyon tepkimelerinde kükürt içeren ve hidrokarbon varlığında kükürdün ortamdan uzaklaştırılması ve katalizörün tekrar kullanılması önemli bir sorun olduğu için kompleksi γ -Al₂O₃ katı desteğine tutturmuş ve bileşiği karakterize etmişlerdir. Destek katalizörü için % 0.3 Rh, % 0.3 Pd, % 2 Ni komplekslerini ayrı ayrı 773 K'de 3 saat karıştırarak elde etmişlerdir. Daha sonra siklohekzenin sikloheksana tetrahidrotiofen varlığında indirgenmesini ve reaksiyonda kükürt açığa çıkmasını incelemişlerdir. Deneyler sonucunda destek katalizörün kükürt içeren komplekslerin varlığında açığa çıkan kükürdün destek katalizörün yüzeyinde tutunduğunu ve reaksiyonu inhibe etmesini engellediği için serbest katalizöre göre katı destekli kompleksin daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Kükürt açığa çıkmasıyla serbest kompleksin tekrar saflaştırıldığında

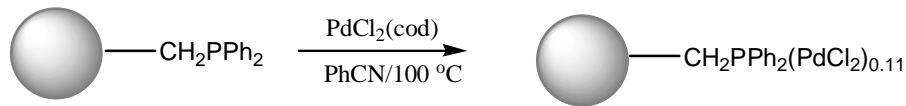
aktivitesinin düştüğü ancak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e tutturulmuş kompleksin ikinci denemede aktivitesinde azalma olmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 2.3. Alüminalı ve serbest komplekslerin reaksiyon aktivitesinin azalması

Metal Kompleksi	Destek	Giren Ürünler	$K(*10^5)(s^{-1})$	R_{tht} (%)
[RhCl(PPh ₃) ₃]	Serbest kompleks	PF	5.30	-
		THT	1.38	74
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	PF	6.79	-
		THT	1.90	72
[PdCl ₂ (TDA) ₂]	Serbest kompleks	PF	4.20	-
		THT	1.45	65
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	PF	5.42	-
		THT	1.87	65
[NiCl ₂ (TDA) ₂]	Serbest kompleks	PF	2.80	-
		THT	0.45	84
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	PF	3.75	-
		THT	0.91	76

* Reaksiyon sıcaklığı: 353 K; Hidrojen basıncı: 500 kPa; R_{THT} : zehirlenmeden sonra bağıl aktivite azalması

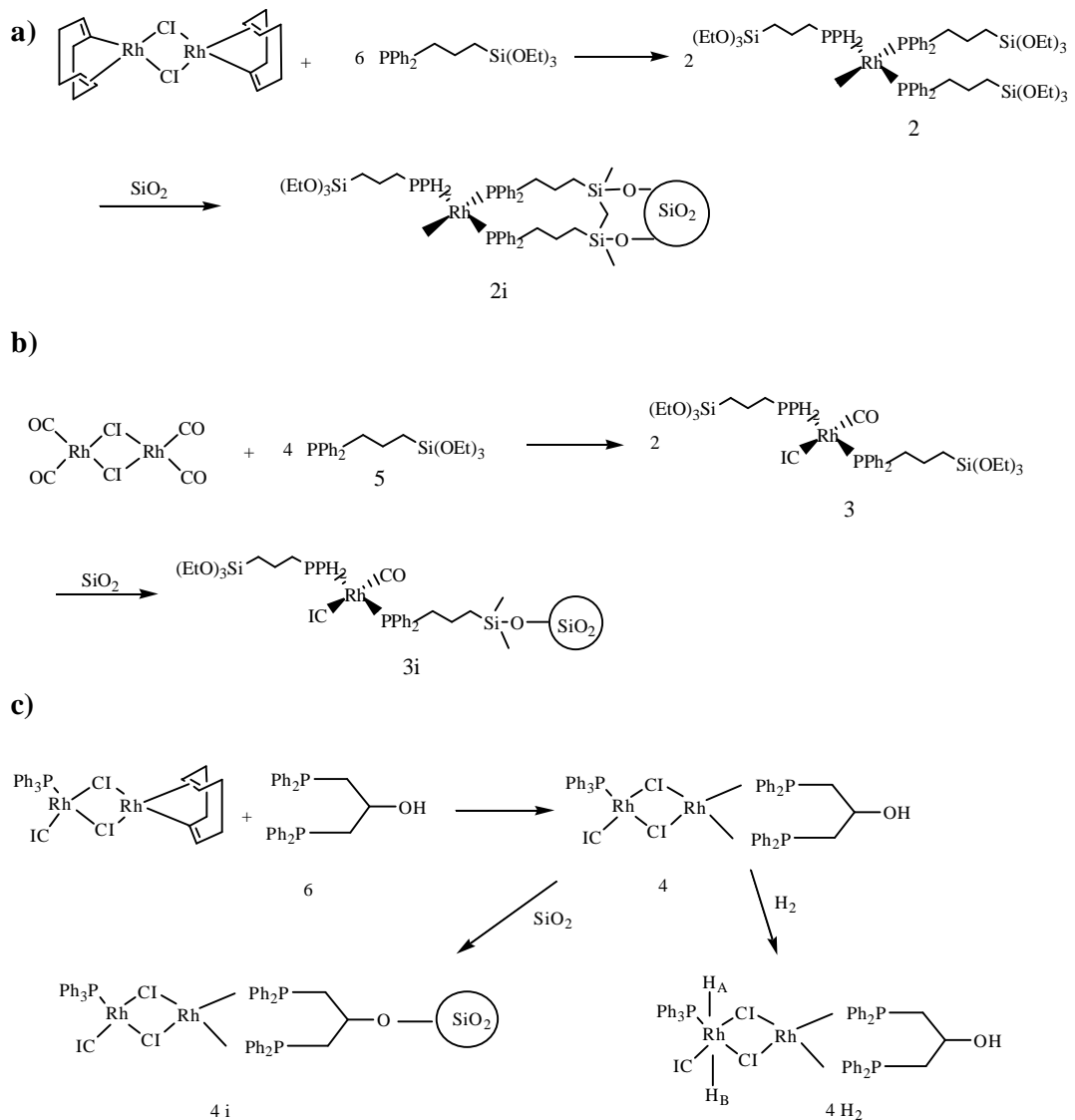
Kaoru Inada ve ark. 2000, yılında polistirene CH_2PPh_2 ligandını bağlamış ve PdCl_2 ile kompleksini oluşturmuşlardır.



Şekil 2.5. Polistirene –fosfin bileşiğinden Pd katalizörünün sentezlenmesi

Elde edilen palladyum katalizörü ile 4-tolil-B(OH)₃ ve klor içeren piridinli yapıların katalitik etkinliğini araştırmışlardır. Katalizör % 3 mol alınmış ve 80 °C, 16 saat tepkimeye sokulmuştur. Farklı çözücüler ile inceledikleri reaksiyonda Na_2CO_3 baz olarak kullanılmış ve toluen ile en yüksek verimi elde etmişlerdir (% 58). Bu değer aynı bazık ortamda asetonitrilde %30 olarak görülmüştür. Yine kullanılan bazın tepkimeye etki ettiği bilindiği için aynı işlemleri K_3PO_4 kullanarak denemişler ve %87 verim elde etmişlerdir.

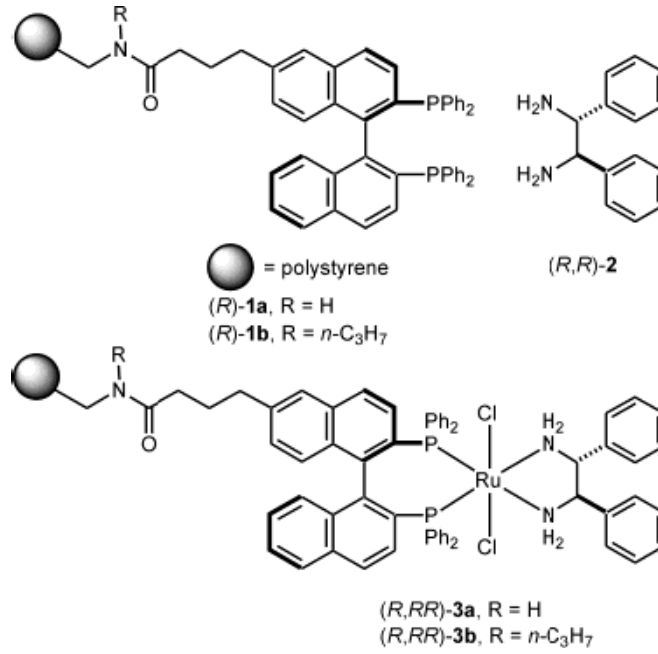
Christof ve ark. 2000 yılında Wilkinson türevi katalizörler ile serbest ve polimere tutturulmuş fosfin ligandının metal komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Aynı kompleksi dodeken, sikloheksanon ve bromstirenin hidrojenasyon uygulamalarında test etmişlerdir. Sentezledikleri metal kompleksler $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ (1), $\text{ClRh}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_3$ (2), $\text{ClRh}(\text{CO})[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ (3) ve şelat $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{PPh}_2]$ (4)'dir. Kompleks 2,3 ve 4'ü silika desteğine tutturularak katı NMR ile karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.6. Rh komplekslerinin sentezi ve silikaya tutturulması.

edilememiştir. Brom kompleksi ile dönüşüm % 3 iyot kompleksi ile % 6 verim gerçekleşmiştir. Deneyler sonucunda iyot ve brom içeren komplekslerde hidrojenasyon tepkimesi verimli bir şekilde gerçekleştirilememiştir.

Takeshi Ohkuma ve ark. 2001 yılında BINAP ligandını aminlenmiş silikaya tutturarak $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benzene})]$ kompleksi ile 80 °C'de 24 saat tepkimeye sokarak Şekil 2.17'de gösterilen katı destekli kompleksi elde etmişlerdir.



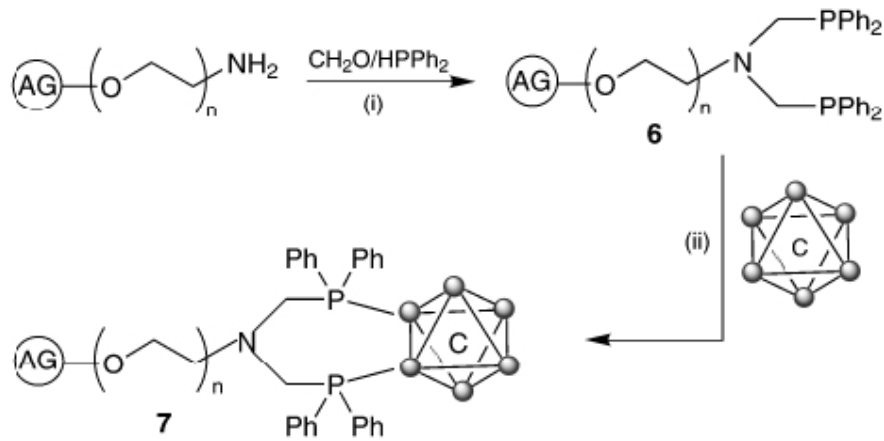
Şekil 2.8. BINAP ile rutenyum kompleksinin silikaya tutturulmuş yapısı

Sentezlenen kompleksin 8 atm. H₂ (g) ve 25 °C'de asetonafonun transfer hidrojenasyonunda etkinliğini test etmişlerdir. Elde edilen katalitik sonuçlar bu kompleksin yüksek verim ve tekrar kullanılabilirliği nedeniyle pratik bir kompleks olduğunu göstermiştir.

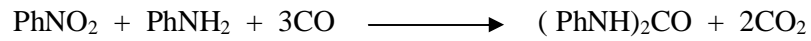
Çizelge 2.4. 1-Asetonaftonun asimetric hidrojenasyon sonuçları

Tekrar kullanma döngüsü	Zaman (saat)	Dönüşüm %	Enantiyoselektif ürün
1	26	99	98
2	20	100	97
3	27	100	97
4	24	100	97
5	24	100	97
6	25	100	98

Judkins C.M.G. ve ark. 2001, rutenyum kluster parçacığı olan, $[Ru_6C(CO)_{17}]$ kompleksi ile Argojel polimeri üzerine amonyum tuzu ile fonksiyonelleştirilmiş taç eter ve desteklenmiş aminometilfosfin ligandını sentezleyerek siklohekzenin hidrojenasyonunda test etmişlerdir. % 99 ($TOF= 6520 s^{-1}$) verimle gerçekleşen reaksiyonda iyi bir rutenyum ve ligandın etkin bir katalizör olduğu görülmüş ve saflaştırılarak tekrar kullanılabilirliği kolay olduğundan katalizörlerinde temiz kimyasal dönüşümler için ümit verici sonuçlar olarak rapor edilmiştir.

**Şekil 2.9.** Argojel katı desteğine tutturulmuş taç eter içeren aminofosfin kompleksinin yapısı

D.K. Mukherjee ve ark. 2002, yüksek katalitik aktivite gösteren [RhA(Ph₂P-CH₂-polistiren)CO] kompleksini sentezleyerek nitro aromatikleri yüksek CO (g) basıncı altında karbonillemeye çalışmışlardır (Şekil 2.8.). Kompleksi sentezlemek için [RhA(CO)PPh₃ ile polistiren klormetil içeren divinil benzen tepkimeye sokulmuştur. Aynı polimer THF’de çözülmüş litiodifenil ile tepkimeye sokulduğunda kompleksteki bir fenil ile yer değiştirerek klor üzerinden kompleksin polimere bağlanması sağlanmış ve daha sonra dikarbonilantranilitonun fazlası ile 2 hafta boyunca bekletilmiştir.



Şekil 2.10. Nitrobenzen ve anilinın karbonillenmesi tepkimesi

Bu çalışmada amaç çevresel açıdan sakıncası olmayan fosgenlerin nitroaminleri karbonilleme de homojen katalizör olarak davranmasıdır. Kullanılan katalizörler IR ve ESCA ile karakterize edilmiştir. Elde edilen ürünlerin dönüşümü ve seçicilik aşağıdaki Çizelge 2.4.’de verilmiştir.

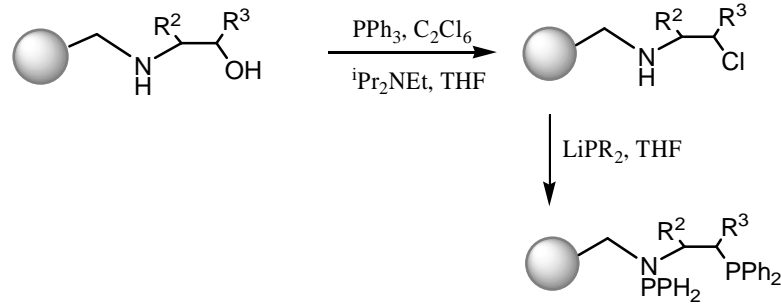
Çizelge 2.5. Metanol varlığında PhNO₂’i karbonillemenin PhNO₂: PhNH₂ molar çapına etkisi

S.No	Molar çap PhNO ₂ :PhNH ₂	Dönüşüm ^b (%)	Seçicilik			
			DPU	MPC	PhNH ₂	NPF
1	1:0	100	59 (53)	16(20)	9(13)	10(10)
2	0:1	40	74(66)	4(16)	-	17(15)
3	1:0.5	100	69(60)	9(15)	7(10)	12(10)
4	1:1	100	70(62)	9(14)	8(10)	13(10)
5	1:2	100	71(62)	13(15)	-(0.8)	14(12)
6	1:4	100	70(60)	13(16)	-(0.8)	14(12)

(DPU: N,N’-Difenil üre; MPC: Metil-N-fenil karbamat; NPF: N-fenil formamid)

Amal Mansour ve ark. 2003, farklı alkol türevleri içeren aminofosfin sentezleyerek silikaya tutturmuşlardır. Pd(OAc)₂ ve katı destekli ligand ile bromobenzen ve metilakrilatın 1 mL NMP içerisindeki çözeltisini, 110 °C’de 18 saat

süresince tepkimeye sokarak GC ile analiz etmişlerdir. Reaksiyon başlangıçta Pd(OAc)₂ ile denenmiş daha sonra aminofosfin ligandı ekleyerek aktiviteyi kıyaslamışlardır. Aminofosfin ligandı eklendiğinde aktivitenin arttığını ve % 63 verim elde ettiklerini rapor etmişlerdir.



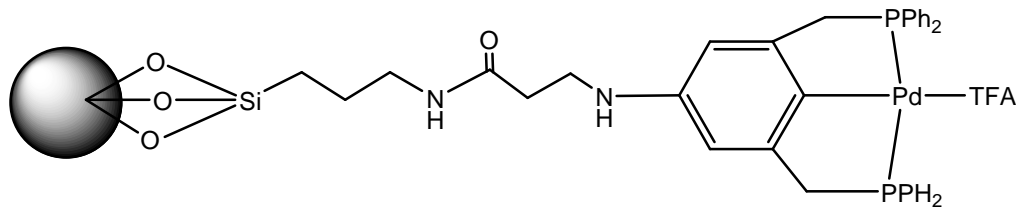
R²= H, CH₃, CH₂OH, CH(CH₃)₂

R³= H

Şekil 2.11. Farklı yapıda silikalı aminofosfin ligandlarının sentezi

Aynı grubun bromobenzen ile yaptığı çalışmada Pd(OAc)₂ varlığında ortama aminofosfin içeren ligand koyulduğunda verimin pek değişmediğini gözlemlemişlerdir.

Ratana ve ark. 2003 yılında Silisyum katısına suksinamik içeren aminofosfini tutturmuş ve palladyum(II) kompleksini sentezlemişlerdir (Şekil 2.14).

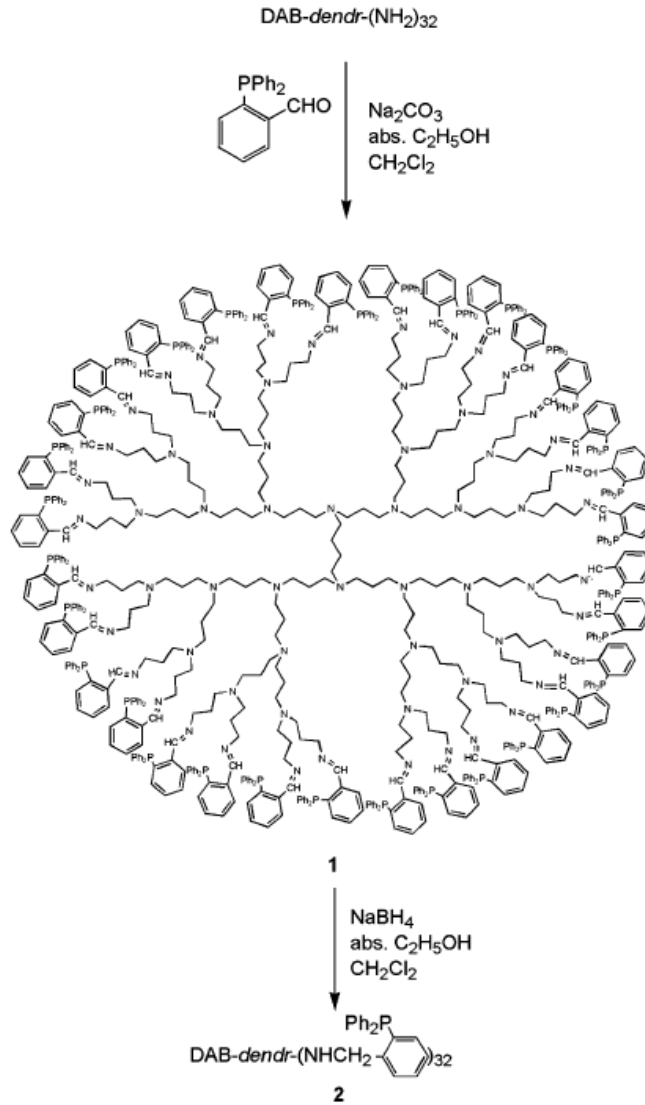


Şekil 2.12. N-[3,5-bis-(difenil-fosfinilmetil)fenil]suksinamik asit-palladyum kompleksinin yapısı

Pd(II) kompleksinin 140 °C'de NMP çözücüsü ile ve baz olarak sodyum karbonat kullanarak iyodobenzen ile butilakrilatin C-C bağ oluşumunu (Heck reaksiyonu) etkinliğini test etmişlerdir. Katı desteğe tutturulmamış palladyum kompleksi ile inceledikleri Heck reaksiyonunda 88 saat sonunda % 88 verim elde etmişlerdir. Katı

desteğe bağladıktan sonra ise yine aynı verimi elde etmişlerdir. Katı destekli kompleksinde yüksek çıkmasının sebebi reaktif/katalizörün mol oranı düşük alınmıştır. Serbest komplekste TON 108000 çıkmışken katı destekli komplekste bu değer 2611 çıkmıştır. Ancak çalışmada katı destekli kompleks süzülüp saflaştırıldıktan sonra 2 defa aynı reaksiyon için kullanılmıştır ve sonuçlar % 88 ve % 70 çıkmıştır.

Dimitrios ve ark. 2003, yılında iminofosfininin 32 'li dendrimer sentezlemişlerdir. Tek bir molekül gibi davranan ama geniş yüzeyi olan bir bileşik olup miçele benzemektedir (Şekil 2.18.). Katalitik etkinlik gösterdiği tespit edilmiş ve reaksiyondan sonra nano filtrelerle tekrar süzüp kullanılması da ayrı bir kazanç sağlamıştır. Dendrimer iminofosfin ile Pd(OAc)₂'ı 3'e 1 oranında kullanarak p-anisil bromürün stiren ile farklı bazik ortamlarda Heck reaksiyonunu incelemiş ve etkinliğin iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Lityum asetat ve Bu₃N-AsOH'lı ortamda % 66 verim ile hiç baz koymadıkları zaman ise % 92 verim ile reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir.



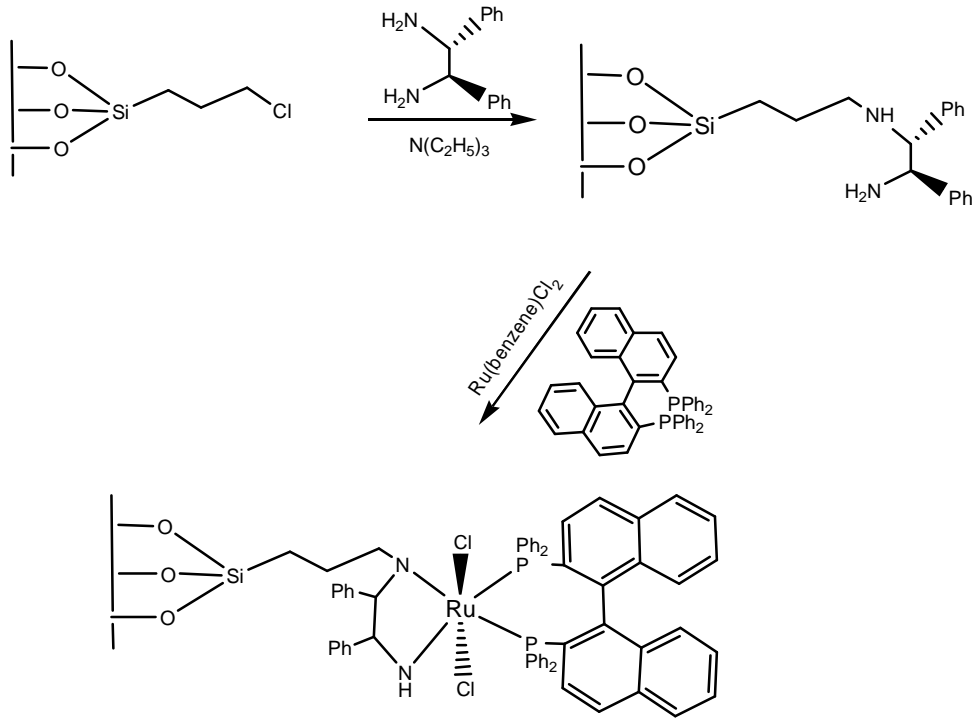
Şekil.2.13. İminofosfinin 32 'li dendrimer biçiminde sentezi ve yapısı

Scott R. Gilbertson ve ark. 2004, Bir ligandın veya metal kompleksin katı bir desteğe tutturulurken çözücünün etkisi çok fazladır ve iyi seçilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada 7 farklı katı desteğe (SynPhase, Rink amide, JandaJel, ArgoPore, NovaGel, NovaSyn, NovaSyn TGR) 6 farklı çözücü ile peptit içeren bir ligand tutturulmaya çalışılmış ve çözücünün etkisi rapor edilmiştir. Daha sonra bu liganda palladyum metali bağlayarak trimetilsilil asetamid, TBAF ve dimetilmalonat'n tepkimelerinde aynı çözücülerin etkisini irdelemişlerdir.

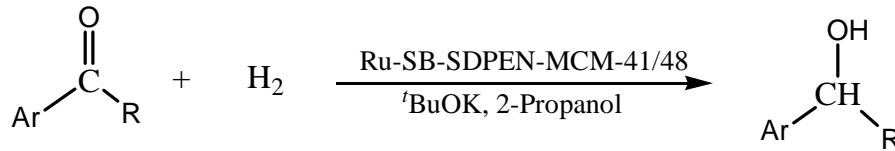
Çizelge 2.6. Farklı katı desteklerin enantiyoselektif dönüşümlerde katalitik etkinlikleri

Katı Destek	CH ₂ Cl ₂	Toluen	THF	CH ₃ CN	1,4-Dioxane	Aseton
SynPhase	34/60	14/44	26/42	38/56	44/56	26/59
Rink amide	35/60	32/16	48/68	26/28	38/15	37/27
JandaJel	55/53	33/42	31/37	31/45	59/66	37/39
ArgoPore	64/63	78/47	86/53	63/55	78/55	71/51
NovaGel	70/59	58/61	52/61	60/64	64/60	65/46
NovaSyn TGR	58/74	71/64	49/68	72/69	74/62	66/68
Çözelti	100/68	100/63	100/69	100/67	53/57	88/66

Anirban Ghosh ve Rajiv Kumar 2004, Binaftil içeren Rutenyum(II)-phosphine-diamininin diklormetan çözeltisini bazik ortamda MCM-41 ve MCM-48 kodlu silika materyali ile 24 saat azot atmosferinde karıştırarak homojen kompleksi heterojen sisteme dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.12.). Kompleksin karakterizasyonunu XRD, infrared (1086 cm⁻¹ P-Ph, 3303 cm⁻¹ -NH₂) ve ³¹P NMR (³¹P sinyali 40 ve 71 ppm) ile karakterize etmişlerdir.

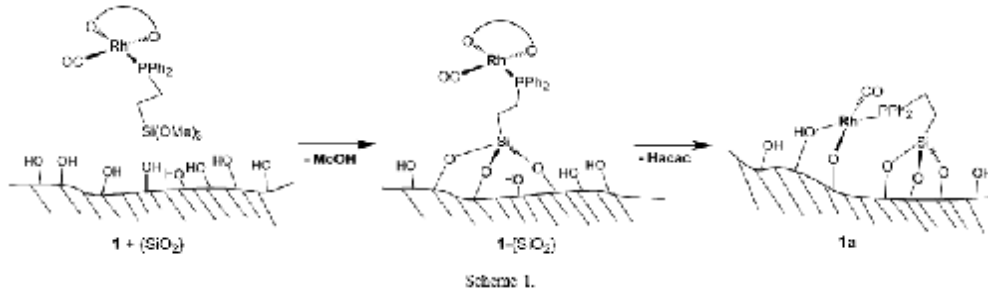
**Şekil 2.14.** Silikaya tutturulmuş diamin-difosfin ile oluşturulmuş Ru(II) kompleksinin açık yapısı

Hidrojenasyon sistemlerinde aktif olduğu bilinen rutenyum kompleksinin karbonil içeren yapıların transfer hidrojenasyonda katalitik etkinliğine bakmışlardır (Şekil 2.13). 12 farklı yapıya uyguladıkları katalizör sisteminde 2 yapı hariç 10 yapıda % 90'ın üzerinde verim elde etmişler ve metal kompleksinin aktivitesini yitirmediğini gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.15. Ketonik yapıların transfer hidrojenasyonu

C.M.Standfest-Hauser ve ark. 2004, yılında $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ kompleksi ile $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ bileşiğini tepkimeye sokarak fosfin içeren rodyum kompleksini sentezlemiş ve metanollü ortamda silikaya tutturmuşlardır. Tek dışı olan bu metal kompleksini asetik asitli ortamda karıştırarak şelat yapı oluşturmuşlardır (Şekil 2.15.).

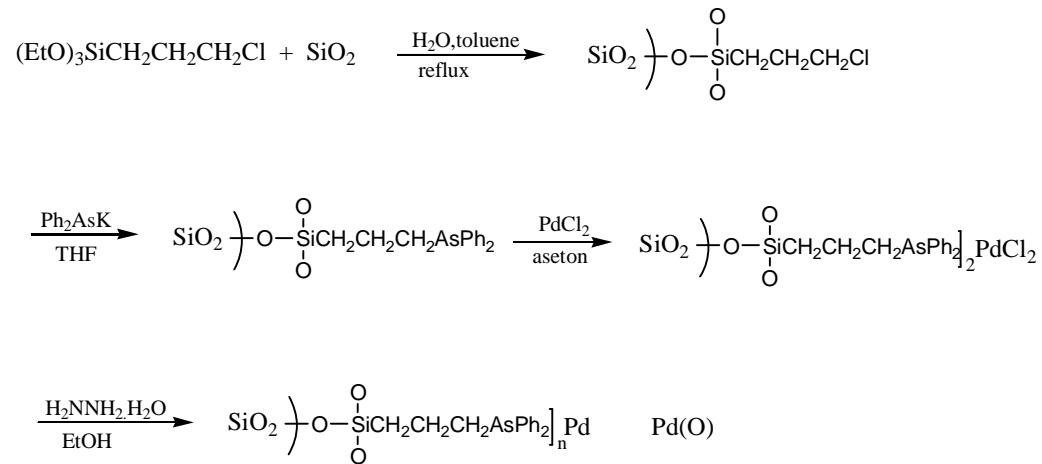


Şekil. 2.16. Fosfin içeren rodyum kompleksinin silikaya tutturulması

Katı destekli kompleksi 80 °C'de 10 atm. H_2/CO 1-hekzenin/toluen çözeltisinin hidroformülasyonunda tekrar saflaştırıp kullanılmak üzere 3 defa test etmişlerdir ve % 70, 97, 96 verim elde etmişlerdir. Fosfinlerin elektron sağlayıcı grup oldukları bilindiği için aynı reaksiyonu ortama PPh_3 ekleyerek test etmişlerdir. Reaksiyon sonucunda 2-hekzen ve aldehit elde etmişlerdir. Trifenilfosfin eklendikten sonra farklı olarak verimin biraz arttığını ve aldehit/2-hekzen oranlarının değiştiğini

gözlemlemişlerdir. En yüksek verim % 98 bulunmuşken en düşük ise % 46 bulmuşlardır.

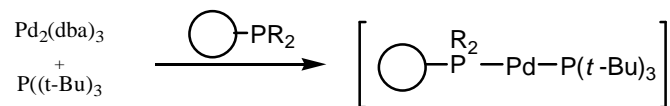
Mingzhong Cai ve ark. 2004, silikaya poli-difenil-arsinopropilsiloksan bağladıktan sonra aynı komplekse palladyum (II) klorür bağlamış ve hidrazin ile palladyumu sıfıra indirgemişlerdir. Elde ettikleri kompleksin Heck reaksiyonundaki katalitik etkinliğini incelemiş ve analizler sonucunda yüksek verimle reaksiyonu katalizlediği tespit edilmiştir.



Şekil 2.17. Arsenik içeren silikaya bağlı Pd(0) kompleksinin sentezi

100 °C'de 6 saat boyunca uyguladıkları Heck reaksiyonu sonucunda metilakrilat ve iyodobenzenin % 94 metil sinamat oluşturduğu, yine aynı şartlarda iyodobenzen ile stirenin tepkimesinden % 92 verim elde edildiği tespit edilmiştir.

Meritxell Guino ve ark. 2005, PS-PCy₂ ve PS-PPh₂ ile (Pd₂(dba)₃) tuzunu tepkimeye sokarak tek dişli Pd(II) kompleksini sentezlemişler ve kantitatif olarak fosfor miktarını elementel analiz ile palladyum miktarını ise ICP ile tespit etmişlerdir.



Şekil 2.18. Polistirene tutturulmuş fosfin içeren Pd kompleksinin yapısı

Sentezlenen Pd (II) kompleksini bromobenzenin anilinle tepkimesinde katalizör olarak kullanmışlardır. Reaksiyon sonucunda kompleksi süzerek aynı deneyde tekrar kullanmış ve etkinliğinin (%100 etkinlik) değişmediğini gözlemlemişlerdir. Ancak üçüncü defa aynı deneyi yaptıklarında hiç verim alamamışlardır. Ayrıca tepkime sonucunda katı destekdeki Pd miktarının azaldığını görmüşlerdir. Bu sonuca göre reaksiyonlar sonucunda Pd siyahı oluşması nedeniyle aktivitesinin yitirdiğini tespit etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- **Azot Gazı (N₂):** % 99.99 saflıkta olup BOS firmasından temin edilmiştir.
- **Florisil:** Destek katısı olarak kullanılmış ve Fluka firmasından temin edilmiştir (60-100 mesh).
- **Çözücüler:** Diklormetan (CH₂Cl₂), tetrahidrofur (THF), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), toluen (C₇H₈) ve aseton (C₃H₆O₂), ligandlar ve metal komplekslerin sentezinde çözücü olarak kullanılmış olup analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Dietiler (C₂H₅)₂O ve petrol eteri:** Sentezlenen kompleksleri çöktürmek için kullanılmış ve analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Ph₂PH (difenilfosfin):** % 95 saflıkta olup fosfonyum tuzu ([Ph₂P(CH₂OH)]Cl) sentezi için Fluka firmasında temin edilmiştir.
- **3'Aminopropiltrioksolan (3'APTES):** Merck firmasından temin edilmiştir.
- **N(CH₂CH₃)₃ (triethylamin) ve formaldehit (HCHO):** Analitik saflıkta Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **NiCl₂.6H₂O ve CoCl₂.6H₂O:** Merck firmasından temin edilmiştir.
- **K₂PtCl₄, ve K₂PdCl₄:** [PdCl₂(COD)] [PtCl₂(COD)] sentezi için Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- **[Rh₂(COD)₂Cl₂]:** Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **NaAuCl₄.2H₂O:** Analitik saflıkta Merck firmasından temin edilmiştir.
- **[RuCl₂(p-cym)₂]:** İnönü Üniversitesinden temin edilmiştir.
- Katalitik uygulamalarda kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar, stiren, sinnamaldehyt ve etilbenzen, Fluka firmasından temin edilmiştir. Nitrobenzen ve benzaldehyt ise Merck firmasından temin edilmiştir.
- Heck reaksiyonunda kullanılan metilakrilat, Aldrich firmasından temin edilmiştir.

- İyodobenzen Carlo-Erba firmasından temin edilmiştir.
- N-metilpirolidon (NMP) Sigma firmasından temin edilmiştir.
- Heck reaksiyonunda, ürünlerin ekstraksiyonu için kullanılan etilasetat, Fluka firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- I. **Atomik Absorbsiyon cihazı** : Hitachi 180-80 Polarized Zeiman AAS.
- II. **FT-IR** : Perkin Elmer Spectrum RXI / FT-IR System.
- III. **Sıvı (^1H , ^{13}C , ^{31}P) -NMR** : Bruker Biospin Dijital 300 MHz NMR Spektrometresi.
- IV. **Katı (^1H , ^{13}C , ^{31}P) -NMR** : Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB.
- V. **UV-Vis** : Shimadzu UV-2101 marka cihaz.
- VI. **Gaz kromatografi Cihazı** : Shimadzu GC 14 A.
- VII. **Reaktör** : Katalitik tepkimeler için 50 mL'lik yüksek basınca dayanıklı çelik reaktör kullanılmıştır.

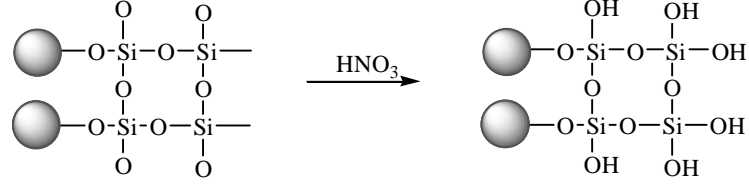
3.2. Metot

Silikaya tutturulmuş ligand ve serbest ligand ile bunların metal kompleksleri yüksek saflıkta olan azot atmosferinde ve Schlenk tüpünde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler eser miktardaki sudan kurtulmak için MgSO_4 veya CaCl_2 ' den geçirilerek kurutulmuştur.

3.2.1. Florisilin Hidrolizi (1)

500 mL'lik plastik behere alınan 10 gram florisil % 5'lik 100 mL HNO_3 ile 80–90 °C'de 60 dk. boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı ve süzüldü. Karışımın pH'sı nötr olana kadar birkaç defa bol saf su ile yıkandı. Karışım süzgeç kağıdı ile

süzüldükten sonra 120 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutuldu. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3400 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} .



Şekil 3.1. Florisilin nitrik asit (aq.) ile yüzeyinin hidrolizi

3.2.2. Hidroliz Edilmiş Silikaya 3' Aminopropiltrioksasilanın (3'APTES) Bağlanması (2)

5,00 gram hidroliz edilmiş silika ile 25 mL asetonunda çözülmüş 4.6501 g (0.021 mol) 3' APTES 100 mL'lik yandan boyunlu balon içerisine aktarıldı ve geri soğutucu altında 24 saat magnetik karıştırıcıda karıştırılarak kaynatıldı. Oluşan açık sarı ürün ince gözenekli filtre kağıdından süzüldü ve asetonla yıkanarak kurutuldu (H. Weethall 1976).

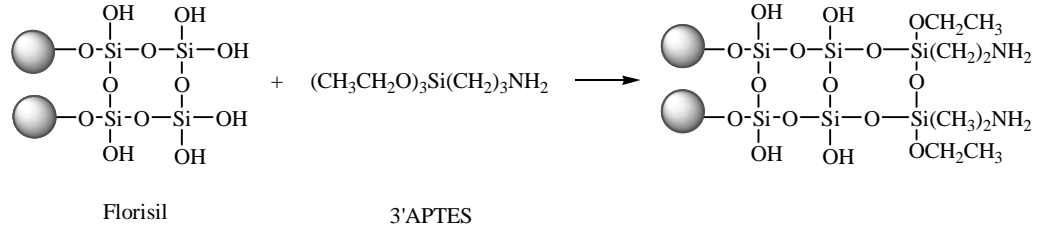
Ürün : 6,77 gram

Bağlanan 3'APTES : 1,77 gram (8,00 mmol)

FTIR (KBr cm^{-1}) : ν (N-H) 3320 m, ν (O-H) 1623 m, ν (Si-O) 1103 m.

Amin (-NH₂) Tavini:

Silikaya tutturulmuş amin miktarı titrimetrik yöntem ile tayin edilmiştir. 3'APTES ve aseton ayrı ayrı 0,111 M hidroklorik asit ile titre edilerek deneyin doğruluğu test edilmiştir. Deney 3.2.2. sonucunda elde edilen katı madde süzüldükten sonra süzüntüdeki 3'APTES ayarlı hidroklorik asit ile (0,111 mol/L) titre edilmiş ve 117,2 ml hidroklorik asit harcanmıştır. Harcanan hacimden çıkan sonuca göre 2,88 gram 3'APTES'in silikaya bağlanmadığı belirlenmiştir. Başlangıçta konulan 3'APTES 4,6501 gram olduğundan 1,77 gram (8 mmol) amin bileşiğinin silikaya bağlandığı titrimetrik yöntem ile de bulunmuştur. Amin bileşiğine bağlanacak olan fosfin için fosfonyum tuzu elde edilen bu veriden yola çıkarak stokiyometrik oranda alınmıştır.



Şekil 3.2. Silikaya Amin grubunun (3' APTES) bağlanma tepkimesi

3.2.3. Aminlenmiş Silikaya Difenilfosfinometilin Bağlanması (3)

Yandan boyunlu balon içerisine 2,82 g (10 mmol) fosfonyum tuzunun ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$) 30 mL su:etanol (2/1) çözeltisi eklendikten sonra çözeltiliye 2 mL trietilamin (NEt_3) (7 mmol) eklendi ve 10 dk. boyunca magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan bulanık çözeltiliye 2 gram (2.36 mmol 3'APTES) aminlenmiş silikaya 10 mL diklormetan karışımı eklendi ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan ürün süzüldü, organik çözücülerden geçirildikten sonra vakumda kurutuldu.

Ürün : 2.550 gram

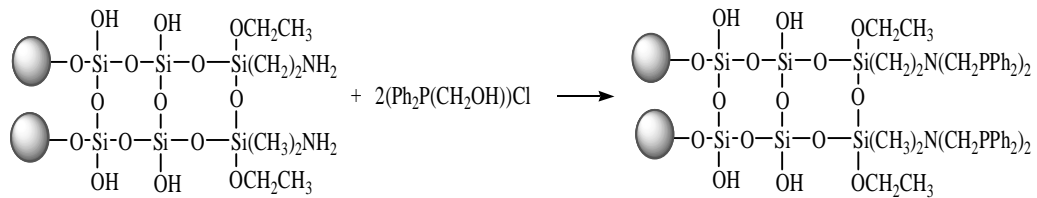
Teorik : 2.940 gram

Yüzde Verim : % 58

FTIR (KBr, cm^{-1}) : 3035,97; 2945,39; 1579,45; 1483,45; 1161,29; 1078,08;
797,72- 690,94

C-NMR : 7.5-7.68; 18,6-18,65; 23,71; 55,35; 56,53; 58,10-59,83; 60,92-
62,98;128,31-133,696

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR : -27.00 ppm



Şekil 3.3. Aminlenmiş silikaya difenilfosfinometil grubunun bağlanması

Fosfat Tayini

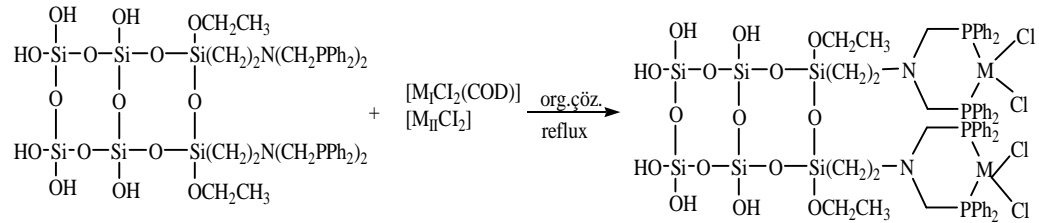
Fosfin içeren silika kral suyunda 30 dk. boyunca kaynatılarak fosfin fosfata dönüşmüş ve çözelti ortamına alınmıştır. 1,8 M H₂SO₄ asit ile çözelti asitlendirildikten sonra amonyum molibdat ile reaksiyona sokularak fosfat, amonyumfosfo molibdata dönüştürülmüştür. UV bölgesinde çözeltinin absorbandsının ölçülebilmesi için askorbik asit ile çözelti renklendirildi. KH₂PO₄ çözeltisi ile hazırlanan standart çözeltiler ile U.V. cihazında okunan absorbands ile konsantrasyon arasında standart eğri oluşturuldu.

Standart Çözeltiler (µM)	: 0	25	50	100	200	400
Okunan Absorbans	: 0	0,02	0,11	0,354	0,73	1,582
Örnekten ölçülen Absorbans	:1,4301					

Ölçülen 1,4301 değeri ile yapılan hesaplamalar sonucu 1,00 gram destekte 0,052 g fosfat miktarı olduğu bulunmuştur. Seyreltmeler ve dönüşüm faktörü hesaplamaları sonucu silikaya bağlı % 3,1 fosfor bulunmuştur (Mauro Korn, 2002).

Metal Komplekslerinin Sentezi

Metal komplekslerinin sentezinde Şekil.3.4.'deki yöntem uygulanmıştır. Tüm reaksiyonlar ligand sentezinde olduğu gibi Schlenk tüpünde ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Aminometilfosfin içeren ligandın farklı metaller ile reaksiyonu

3.2.4. -(CH₂)₃-N(CH₂PPh₂)₂NiCl₂ Kompleksinin Sentezi (4)

Yandan boyunlu balon içerisine 2 gram (SiO₂)-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂ (1,60 mmol -NH₂) ve 10 mL diklormetanda karışımı eklenerek çözelti karıştırıldı. Aynı karışım içerisine 10 mL alkolde çözülmüş 0,5 gram NiCl₂.6H₂O (2,10 mmol) eklenerek 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda koşullarına soğutulan karışım beyaz bandlı Whatmann kağıdı ile süzüldü. Aseton ve dietileter ile yıkandıktan sonra vakumda kurutuldu. Turuncu renkte kompleks elde edildi.

Oluşan Ürün : 2,218 gram

Teorik Ürün : 2,273 gram

Yüzde Verim : % 80

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3057,86; 2913,46; 1182,03; 1122,30; 1643,85

AAS Sonucu : % 3,6 Nikel bağlanmıştır.

3.2.5. -(CH₂)₃-N(CH₂PPh₂)₂CoCl₂ Kompleksinin Sentezi (5)

2 gram (SiO₂)-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂/10 mL diklormetan karışımı azot atmosferinde yandan boyunlu balon içerisinde karıştırıldı. Karışım üzerine 0,50 gram (2,12 mmol) CoCl₂.6H₂O tuzunun alkol çözeltisi eklendi ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Mavi renkte kompleks oluştu. Çözelti oda koşullarına soğutuldu ve beyaz bandlı Whatman süzgeç kağıdı ile süzüldü. Elde edilen katı madde aseton ve dietileter ile saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu.

Oluşan Ürün : 2,23 gram


Teorik : 2,28 gram

Verim : % 81

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3458,78; 1651,28; 1095,95; 802,27; 694,46

AAS Sonucu : % 3,8 Kobalt bağlanmıştır.

³¹P-¹H-NMR : 32,90 ppm

3.2.6.  $(\text{CH}_2)_3\text{—N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{PtCl}_2$ **Kompleksinin Sentezi (6)**

Schlenk tüpü içerisinde 1 gram SiO_2 -(CH_2)₃-N-(CH_2PPh_2)₂ (0,8 mmol –NH₂) katı destek 10 mL CH_2Cl_2 ile karıştırıldıktan sonra karışım üzerine $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]_2$ (0,38 gram;1,0 mmol) toluen çözeltisi eklendi. 6 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra sarı renkli katı destekli madde elde edildi. Oluşan ürün beyaz bandlı Whatman süzgeç kağıdı ile süzülüp toluen ve hekzan ile saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu.


Oluşan Ürün : 1,16 gram

Teorik Ürün : 1,25 gram

Yüzde Verim : % 64

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3065,21; 2955,22; 1113,46; 1020,12; 1640,13; 803,15; 695,80

AAS Sonucu : % 6,0 Platin bağlanmıştır.

3.2.7.  $(\text{CH}_2)_3\text{—N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{RhCl}_2$ **Kompleksinin Sentezi (7)**

1 gram katıya tutturulmuş fosfin ligandı (SiO_2)-(CH_2)₃-N-(CH_2PPh_2)₂ 10 mL CH_2Cl_2 ile 50 mL'lik yandan boyunlu balon içerisinde karıştırıldıktan sonra üzerine (0,28 gram 0,57 mmol) $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2]$ alkol çözeltisi eklendi ve 12 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğuduktan sonra kirli sarı renkte çökelek elde edildi Oluşan ürün Whatman süzgeç kağıdı ile süzülüp dietileter ve CH_2Cl_2 ile saflaştırıldıktan sonra vakumda kurutuldu.


Oluşan Ürün : 1,130

Teorik Ürün : 1,163

Yüzde Verim : % 78

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3446,34; 1645,25; 1227,69; 1158,29; 1074,07, 798,28-695,81

AAS Sonucu : % 7,0 Rodyum bulunmuştur.

3.2.8.  **Kompleksinin Sentezi (8)**

100 mL'lik Schlenk tüpü içerisinde 2 gram katıya tutturulmuş ligand (SiO₂)-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂ ile 15 mL CH₂Cl₂ karıştırıldıktan sonra 0,6 gram (2,10 mmol) [Pd(COD)Cl₂] alkol çözeltisi eklendi ve 12 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Koyu sarı renkli çökelek elde edildi. Oluşan ürün Whatman süzgeç kağıdı ile süzülüp dietileter ve CH₂Cl₂ ile saflaştırıldıktan sonra kurutuldu.


Oluşan Ürün : 2,300 gram

Verim : 2,330 gram

Yüzde Verim : % 91

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3343,95; 2977,80; 1641,59; 1092,78; 800,77

AAS Sonucu : % 6,3 Palladyum bulunmuştur.

3.2.9.  **Kompleksinin Sentezi (9)**

5 mL toluende karıştırılan 2 g (SiO₂)-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂ ligandı ile 1,2 gram (1,96 mmol) [RuCl₂(p-cym)₂]/toluen çözeltisi yandan boyunlu balon içerisinde karıştırıldı ve 12 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda kırmızı renkli kompleks elde edildi. Karışım oda koşullarına soğutulduktan sonra Whatman süzgeç kağıdı ile süzülüp hekzan ile saflaştırıldı ve vakumda kurutuldu.

Oluşan Ürün : 2,24 gram

Teorik Ürün : 2,32 gram

Yüzde Verim : % 75

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3053,48; 2919,42; 1664,18; 1436,18; 1120,92; 1098,87; 743,66-
695,641

³¹P-¹H}-NMR : 26,24 ppm

Serbest Ligand ve Metal Komplekslerin Sentezleri

3.2.10. 3'Aminopropiltrietoksisilanın (3'APTES), Difenilfosfine Bağlanması (10)

[Ph₂P(CH₂OH)₂]Cl (Fosfonyum tuzu) 0,57 g (2 mmol) 0,5 mL trietilamin (NEt₃) (1,75 mmol) su:etanol 15 mL (2/1) azot atmosferinde yandan boyunlu 50 mL'lik balon içerisinde 5 dk. boyunca karıştırıldı. Oluşan bulanık çözeltiliye 0,24 mL 3'Aminopropiltrietoksisilan (1,0 mmol) / 25 mL aseton çözeltisi eklendi ve geri soğutucu altında 2 saat süresince kaynatıldı. Diklormetan fazına alınan çözeltili MgSO₄ ile kurutulduktan sonra -20 °C'de 48 saat bekletildi. Beyaz renkli çökelek elde edildi. (M_A= 617,9 g/mol)

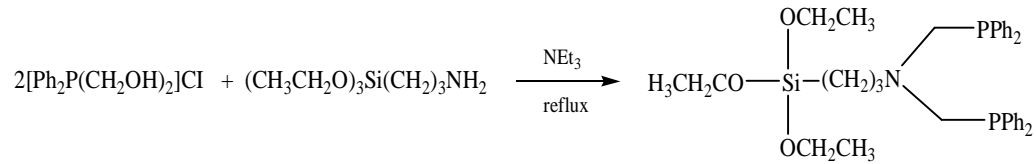
Ürün : 0,482 gram

Verim : 0,618 gram

Yüzde Verim : 78 %

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2974,86; 1433,22; 1164,55; 1078,05; 1640,48; 749,72-695,67

³¹P-{¹H}-NMR : -28,18 ppm



Şekil 3.5. N'N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrietoksisilan ligandının sentezi

3.2.11. N'N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrietoksisilan -Rutenyum

Kompleksinin Sentezi (11)

50 mL'lik beher içerisinde [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ 0,80 gram (1,30 mmol) tuzu eklendi ve 5 mL toluen ile homojen çözeltili oluşuncaya kadar karıştırıldı. Yandan boyunlu balon içerisinde 15 mL CH₂Cl₂ çözücüsünde çözünmüş 1,0 gram (1,6 mmol) 3'APTES-difosfin ligandı ve [RuCl₂(*p*-cymene)]₂/toluen çözeltileri eklendi ve 15 dk. boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan homojen çözeltili 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözeltili oda koşullarına soğutulduktan sonra petrol eteri ile çöktürüldü.

Elde edilen katı madde hekzan ile yıkanarak dietileter içerisinde 2 gün süreyle kristallenmeye bırakıldı. Vakumda çözücüsü uçuruldu ve oluşan madde vakumda kurutuldu. Kırmızı renkte kristaller oluştu. ($M_A = 789,8$ g/mol)

Oluşan Ürün : 0,740 gram

Teorik Verim : 1,027 gram

Yüzde Verim : % 72

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3051,76; 2924,47; 1435,04; 1096,05 ; 1651,07; 738,51-695,48

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR : 27,11 ppm

Elementel Analiz :

Hesaplanan : C:53.20, H: 5.75, N:1.27

Bulunan (%) : C:53.11, H: 5.55, N: 1.19 %.

3.2.12. N’N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksolan -Platin

Kompleksinin Sentezi (12)

Azot atmosferinde Schlenk tüpü içerisinde $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (0,9 gram; 2,40 mmol) kompleksi 10 mL diklormetan içerisinde çözüldü. Aynı çözelti üzerine 1,56 gram (2,53 mmol) 3’APTES-difosfin ligandı eklendi ve 15 dk. ısıtılarak karıştırıldı. Oluşan homojen çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda koşullarına soğutulan çözeltinin çözücüsü yarı yarıya uçurularak 1 gün süre bekletildi ve vakum altında kurutuldu. Oluşan ürünün rengi sarı olup $M_A = 883,9$ g/mol’dür.

Oluşan Ürün : 1,44 gram

Teorik Ürün : 2,15 gram

Yüzde Verim : % 67

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3070,14; 2956,30; 1111,47; 1080,66; 1643,21; 802,78; 695,10

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR : 7,80 ppm

3.2.13. N’N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksolan -Palladyum

Kompleksinin Sentezi (13)

Azot atmosferinde Schlenk tüpü içerisinde $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ (0,5 gram; 1,8 mmol) kompleksi 10 mL diklormetan ile çözüldükten sonra üzerine 1,2 gram (2 mmol)

3'APTES-difosfin ligandı eklendi ve 15 dk. ısıtılarak karıştırıldı. Çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda koşullarına soğutulan çözeltinin çözücüsü yarı yarıya uçurularak 1 gün süre bekletildi ve oluşan turuncu çökelek vakum altında kurutuldu. ($M_A=795,32$ g/mol)

Ürün : 1,180 gram

Verim : 1,431 gram

Yüzde Verim : % 82

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3145,71; 2983,83; 1639,98; 1135,97; 1088,67; 801,35

AAS Sonucu : % 11,0 Palladyum bulunmuştur.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR : 7,6 ppm

3.2.14. N'N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksasilan - Rodyum

Kompleksinin Sentezi (14)

50 mL'lik Schlenk tüpü içerisine [$\text{Rh}_2(\text{COD})_2\text{Cl}_2$] (0,40 gram; 1,60 mmol) 10 mL CH_2Cl_2 çözeltisi eklendi ve çözelti üzerine 1,00 gram (1,60 mmol) 3'APTES-difosfin ligandı eklendi, 15 dk. boyunca ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü yarı yarıya uçurularak MgSO_4 'tan geçirildikten sonra 1 gün süre bekletildi ve petrol eteri ile çöktürüldü. Çöken turuncu kompleks süzgeç kağıdı ile süzöldükten sonra vakum altında kurutuldu. ($M_A=791,8$ g/mol)

Ürün : 0,776 gram

Verim : 1,140 gram

Yüzde Verim : % 68

FT-IR : 3053,34; 2917,98; 1659,69; 1435,61; 1121,79; 1094,59; 740,32-693,86

AAS Sonucu : % 8,8 Rodyum

3.2.15. N’N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksisilan, Kobalt**Kompleksinin Sentezi (15)**

Schlenk tüpü içerisinde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 gram; 2 mmol) eklendi ve 10 mL etanol içerisinde çözüldü. Çözelti üzerine 1,3 gram (2,1 mmol) 3’APTES-difosfin / 10 mL CH_2Cl_2 çözeltisi eklendi ve 15 dk. boyunca karıştırıldı. Çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda koşullarına soğutulan çözeltinin çözücüsü yarı yarıya uçurularak 1 gün süre bekletildi ve petrol eteri ile çöktürüldü. Oluşan mavi renkli kompleks vakum altında kurutuldu. ($M_A=747,8$ g/mol)

Ürün : 1,226 gram

Verim : 1,496 gram

Yüzde Verim : % 82

FT-IR : 3053,75; 2984,43; 1646,23; 1437,41; 1281,66; 1126,37;
722,31-694,91

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR : 29,58 ppm

Elementel Analiz :

Hesaplanan : C:56.20, H:6.10, N:1.87

Bulunan (%) : C:56.80, H:5.90, N:1.80

3.2.16. N’N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksisilan Altın**Kompleksinin Sentezi (16)**

Işık almayacak şekilde kaplanan Schlenk tüpüne azot atmosferinde 15 mL diklormetan içerisinde çözülmüş 1,3 gram (2,1 mmol) 3’APTES-difosfin ligandı ile 10 mL etilalkolde çözülmüş 0,8 gram (2 mmol) $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzu eklendi ve 30 dk. boyunca karıştırıldı. Çözelti geri soğutucu altında 4 saat süresince kaynatıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra çözeltinin hacmi vakumda 5 mL ‘ye düşürüldü ve petrol eteri eklenerek çöktürüldü. Beyaz renkli kompleks ince gözenekli süzgeç kağıdı ile süzildikten sonra dietileter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. ($M_A=885,9$ g/mol)

Ürün	: 1,37 gram
Verim	: 1,77 gram
Verim	: % 77
FT-IR (KBr, cm ⁻¹)	: 3051,72; 2930,08; 1435,79; 1108,34; 1028,70; 1617,91; 6,99-692; 88
C-NMR	: 7.5-7.68; 18,6-18,65; 23,71; 55,35-56,53; 58,10-59,83; 60,92-62,98; 128,31-133,696
³¹ P-{ ¹ H}-NMR	: 89,54 ppm

3.3. Sentezlenen Katı Destekli Ni(II) ve Co(II) Komplekslerinin İletkenlik

Ölçümleri

Sentezlenen nikel ve kobalt komplekslerinin iletkenlik testleri için ilk önce hücre sabiti belirlenmiştir. Saf su ile sıfırlama yapıldıktan sonra (baseline) katı kompleksler suda karıştırıldı ve iletkenlik ölçümünün olmadığı gözlenmiştir.

$$\text{Hücre Sabiti} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3 = (9.35 \times 10^{-6} + 5.79 \times 10^{-7} + 1.1 \times 10^{-6}) / 3 = 5.203 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

Molar İletkenlik

Nikel Kompleksi

$$\Lambda_{\text{Ni}} = \sim 0 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{C mol/L} = \sim 0 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$$

Kobalt Kompleksi

$$\Lambda_{\text{Co}} = \sim 0 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{C mol/L} = \sim 0 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3.4. Sentezlenen Komplekslerin Katalitik Uygulamaları

3.4.1. Stirenin Hidrojenasyonu

Sentezlenen Pd(II), Pt(II) ve Rh(I) komplekslerinin ve bunların katı destekli komplekslerinin katalitik etkinlikleri homojen ve heterojen sistemlerde incelenmiş ve sonuçları katı destekli ve homojen sistemler olarak kıyaslanmıştır. Stiren çözeltisi her analiz için 10 mmol / 5 ml metanol çözeltisi olacak şekilde reaktöre alınmıştır. Palladyum ve Platin kompleksleri reaktife göre 1/400 oranında alınmıştır. Rodyum kompleksi ise 1 / 200 olacak şekilde alınmıştır. Bütün katalitik reaksiyonlar çelik

reaktörde 40 °C’de ve 8 bar hidrojen basıncında gerçekleştirilmiştir. Ürünler 1 saatlik aralıklarla reaktörden alınmış ve homojen sistemdeki çözeltide bulunan metaller dietileter ile ekstrakte edilmiştir. 2. saat ölçümleri için 1 saat sonunda alınan çözeltiler tekrar reaktöre konularak test edilmiştir. Elde edilen ürün gaz kromatografisi cihazında standart etilbenzen çözeltisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.4.’de verilmiştir.

3.4.2. Benzaldehit, Sınnamaldehit ve Nitrobenzenin Hidrojenasyonu

Sentezlenen katı destekli Palladyum ve Platin komplekslerinin doymamış hidrokarbonların (benzaldehit, sınnamaldehit ve nitrobenzen) hidrojenasyonunda katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Reaktiflerin 100 mmol içeren 100 mL’lik metanol çözeltisi hazırlanmış ve her analiz için 10 mL kullanılmıştır. Platin ve Palladyum kompleksleri 1/400 oranında rodyum kompleksi ise 1/200 oranında çalışılmıştır. Katalitik reaksiyonlar çelik reaktörde, 8 bar hidrojen atmosferinde ve 40 °C’de gerçekleştirilmiştir. Deney süreleri benzaldehit ile nitrobenzen için 2 saat sınnamaldehit için ise 8 saat olarak belirlenmiştir. Çözeltideki metaller dietileter ile çöktürülerek ortamdan alınmış ve çözelti MgSO₄’ten geçirildikten sonra gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Ürünlerin standardı gaz kromatografisine enjekte edildikten sonra örnekler okutulmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.5.’de verilmiştir.

3.4.3. Asetofenon ve farklı fonksiyonel gruplar içeren asetofenonu transfer hidrojenasyonu

Asetofenon ve türevleri propilalkol ile *t*- BuOK varlığında tepkimeye sokularak transfer hidrojenasyon gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak silikaya tutturulmuş fosfin içeren rutenyum kompleksi (9) ve silikaya tutturulmamış rutenyum kompleksi (11) kullanılmıştır. Reaksiyon Schlenk tüpünde ve argon atmosferinde 80 °C’de 12 saat süresince ve KOBu^t varlığında (5 mmol %) gerçekleştirilmiştir. Katalizör 0,01 mmol, reaktif 1 mmol ve propilalkol 10 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlanıp Schlenk tüpüne aktarılmıştır. Çözelti hekzan/etilasetat (10:1) flash kromatografisinde

saflaştırılmıştır. Elde edilen ürünler $^1\text{H-NMR}$ ve GC ile analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

3.4.4. Heck Reaksiyonu

Katı destekli Pd(II) kompleksleri metilakrilat ile iyodobenzenin Heck reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış ve etkinliğine bakılmıştır. Katalizör 0,12015 gram (Pd 0,068 mmol) metilakrilat 0,67 mmol iyodobenzen ise 0,56 mmol olacak şekilde alınmıştır. Trietilamin ile ortam bazik hale getirilmiş ve çözücü olarak NMP kullanılmıştır. Reaksiyon $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 14 saat süreyle Schlenk tüpünde azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda oluşan ürün (**13**) no'lu komplekste % 83 katı (**8**) no'lu komplekste ise % 98 olarak bulunmuştur. Reaksiyon ürünü etilasetat ile ekstrakte edilerek alındı. Sonuçlar standart iyodobenzen kullanılarak gaz kromatografi cihazında analiz edilmiştir.

4. BULGULAR TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Karakterizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu FT-IR ve ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR spektrumları alınarak incelenmiştir. Komplekslerde bulunan % metal değerleri atomik absorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür. Ayrıca silikaya tutturulmamış ligandın ve Co(II), Pt(II), Ru(II) metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları alınmıştır. Katı desteğe tutturulmuş 3'aminopropiltrietoksisilan (3'APTES) miktarı titrimetrik yöntem ile bulunmuştur. Silikaya bağlanmış fosfor miktarı ise kral suyunda silikanın parçalanıp asidik ortamda amonyum molibdat ile yükseltgenmesi ve mavi renk oluşması ile tespit edilmiştir. Yukarıda yapılan analiz metodlarına ilave olarak metal komplekslerine iletkenlik testi yapılmış ve komplekslerin ortamda iyon olarak bulunmadığı tespit edilmiştir. İletkenliğin sıfır çıkması, metal komplekslerinin iyonik yapıda olmadıkları kompleks halinde bulunduğunu göstermektedir.

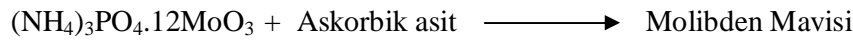
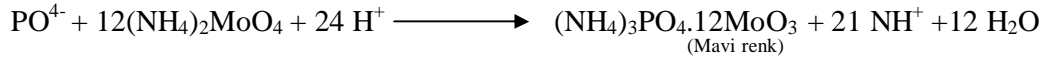
4.1.1. Silikaya Tutturulmuş Amin (-NH₂) Miktarının Tayini

HNO₃ (aq) ile hidroliz edilmiş olan silikaya amin bileşiği olan 3'APTES oksijen köprüleriyle tutturulduktan sonra asetonda yıkandı ve vakumda kurutuldu. Silikaya bağlanmamış amin miktarının bulunması ile katıya bağlanan amin miktarı belirlenebileceğinden süzüntüde bulunan amin miktarı tayin edilmiştir. Titrimetrik yöntem ile yapılan analiz sonucunda gram destek başına 0,26 gram 3'APTES veya 0,019 g. aminin (-NH₂) bağlandığı belirlenmiştir. Sentezlenecek olan fosfin ligandı için başlangıçta alınacak olan fosfonyum tuzunun miktarı titrasyon sonucunda belirlenen amin miktarı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Katı destekli bütün deneylerde silika sınırlayıcı bileşen olarak kabul edilmiştir.

4.1.2. Silika Destekli Aminometilfosfinin Fosfor Miktarı Tayini

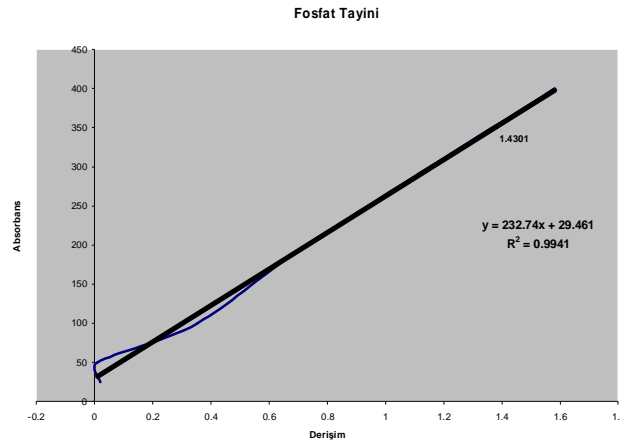
Metal komplekslerinin sentezi için bilinmesi gereken fosfor miktarı silikaya tutturulmuş fosfin ile reaksiyon sonucunda silikaya bağlanmamış fosfin miktarının

analizi ile belirlenmiştir. Katı destekli fosfin ligandı kral suyunda çözüldükten sonra süzölmüş ve saf su ile seyreltilmiştir. H₂SO₄ (aq) ile asitlendirildikten sonra amonyum molibdat ile amonyum fosfomolibdata yükseltgenmiş ve askorbik asit ile çözelti renklendirildikten sonra λ= 390 nm’de absorbans ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.1.). Reaksiyon kararsız olduğu için işlemler kısa sürede yapılmıştır (Mauro Korn, 2002).



Şekil 4.1. Fosfatın Amonyummolibdat ile reaksiyonu

Şekil 4.2. deki grafiğe göre fosfat miktarı analizinde absorbans - derişim grafiğinden okunan değer 1,4301’dir. KH₂PO₄ ile çizilen kalibrasyon eğrisi ile elde edilen formülde yerine konulduğunda katı destekli liganda % 3.1 fosfor bağlandığını göstermektedir. Elde edilen sonuca göre silikaya % 62 verimle fosfor bağlandığı bulunmuştur.



Şekil 4.2. Katı Destekli ligandda yapılan fosfor tayininin absorbans-derişim grafiği

4.1.1.’de belirtilen amin miktarına göre Mannich tepkimesi ile elde edilen aminometilfosfin, P-C-N, ligandının oluştuğu ve fosfin miktarının bağlanan amin miktarı ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.

4.1.3. Atomik Absorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerdeki metal miktarları atomik absorpsiyon cihazı kullanarak belirlenmiştir. Yüzde miktarları belirlenecek olan Ni(II) ve Co(II) için standart olarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları kullanılmıştır. Diğer kompleksler için ise $\text{M}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (M= Pt, Pd, Rh) bileşikleri kullanılmıştır. Silikaya tutturulmuş fosfin ligandı ile tepkimeye girerek oluşan metal kompleksleri organik çözücülerde ve suda çözünmediği için kral suyu kullanarak çözelti ortamına alınmıştır. AAS’de okunan değerler sonucunda silikaya tutturulmuş kompleksler ile silikaya tutturulmamış komplekslere metallerin bağlandığını göstermektedir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Sentezlenen metal komplekslerinin AAS’de ölçülen yüzde miktarları

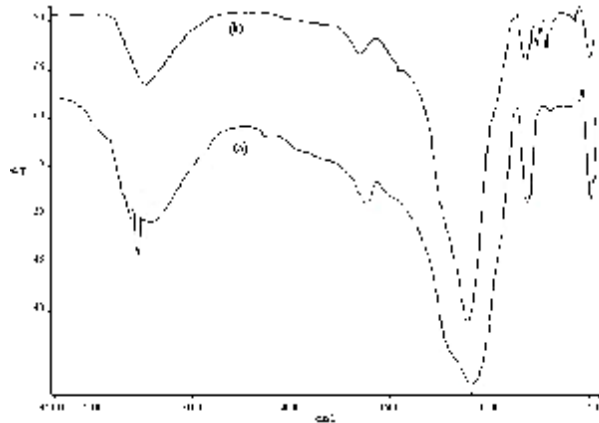
METAL KOMPLEKSLERİ	% METAL (DENEYSSEL)
$\text{SiO}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{CoCl}_2$	3.8
$\text{SiO}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{NiCl}_2$	3.6
$\text{SiO}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{PdCl}_2$	6.3
$\text{SiO}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{RhCl}_2$	7.0
$\text{SiO}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{PtCl}_2$	6.0
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{RhCl}_2$	8.8
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \text{PdCl}_2$	11.0

4.2. Bileşiklerin Spektrofotometrik Yöntem ile Karakterizasyonu

4.2.1. SiO_2 -(CH_2)₃- NH_2 Ligandının FT-IR Değerlendirilmesi

Hidrolizlenmiş silika ile elde edilen IR değerinde geniş -OH bandlarının bulunması hidrolizin olduğunu göstermektedir. Ancak -OH pikinin spektrumda çok yayvan çıkması amin pikinin görünmemesine neden olmaktadır. Bu nedenle uzun süre kurutularak elde edilen spektrum sonucunda silikaya bağlanan amin piki gözlelenebilmiştir (Şekil 4.3. (b) spektrumu).

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi aminlenmiş silikanın 3300 cm^{-1} ’de ikili pik verdiği ve silikaya bağlandığını göstermektedir. Süzüntüde belirlenen - NH_2 ’nin başlangıçta eklenen miktardan daha az çıkması bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.3. a) Silikaya 3’APTES bağlandıktan sonraki IR spektrumu
b) Katı desteğe 3’Aminopropiltrietoksisilan aminometilfosfin bağlandıktan sonraki IR spektrumu

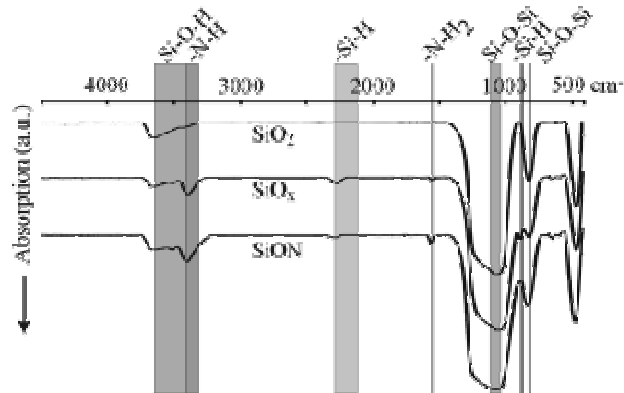
4.2.2. Fosfin Ligandının ve Metal Komplekslerinin FT-IR Değerlendirilmesi

Aminometilfosfin ligandının oluşup oluşmadığının anlaşılması için öncelikle liganddaki amin (C-N-C) piklerinin incelenmesi gerekmektedir. Çünkü bu pikler aminometilfosfinler için karakteristiktir. Primer aminler $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ frekansında keskin bir ikili pik, sekonder aminler aynı frekansta keskin tekli pik verir ancak tersiyer aminler fonksiyonel grup bölgesinin bu frekansında pik vermezler. Fosfin

içeren silikanın sürekli kurutulmuş yapılan infrared ölçümlerinde 3300 cm^{-1} civarında primer amin pikinin kaybolduğu görülmüştür (Şekil 4.3.). $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen geniş pik silikatta bulunan ve nemden kaynaklanan hidroksitlerin varlığını göstermektedir. Tersiyer amin için parmak izi bölgesinde 1150 cm^{-1} civarında görülen P-C-N(R)-C-P gerilmesi fosfin grubunun bağlandığını bir kanıttır (Ek 2.1.). Bir diğer önemli husus ise fosfora ait diğer piklerdir. FT-IR spektrumunda 1483 cm^{-1} civarında P-Ph'ye ait keskin bir pik görülmektedir. Ayrıca 1080 cm^{-1} 'de görülen pikte bu sonucu desteklemektedir (Anirban Ghosh ve ark. 2004). Ligandın oksitlenme özelliği olduğundan P(0) pikleri de spektrumda görülmüştür. (Ek 2.1.), (Erdik E., 1998).

Sentezlenen katı destekli tüm bileşiklerin IR spektrumunda 1070 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} civarındaki pikler Si-O-Si gerilmesi olarak yorumlanmıştır. Bileşiklere ait IR spektrumları incelendiğinde amin bileşiğinin silikaya oksijen köprüleriyle bağlandığını göstermektedir (www.oxfordplasma.de/process/sio_dort.htm) (Şekil 4.4.).

Her iki ligand ve bu ligandların metal komplekslerinde görülen FT-IR spektrumlarında 3050 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik C-H gerilmesidir ve silikada fosfora bağlı fenil grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca fonksiyonel grup bölgesinde bulunan 750 ve 690 cm^{-1} civarında görülen keskin ikili pikler mono substitue benzenin düzlem dışı gerilmesidir (Ekler 2.1-2.4).



Şekil 4.4. Silikaya ait FT-IR spektrumu

Ligand ve metal komplekslerinin infrared ölçümleri karşılaştırıldığında ortaya çıkan piklerin küçük farklılıklar gösterdiği Çizelge 4.2.'den görülmektedir. Liganda (3) ait spektrumda Ph-P piki 1483 cm^{-1} 'de görülürken bu pikler silikaya tutturulmuş metal komplekslerinde Si-O-Si ve hidroksit piklerinin bu bölgede yayvan olarak ortaya çıkması nedeniyle görülememektedir. Serbest liganda ait metal komplekslerinde bu pikler 1435 cm^{-1} 'e kaymıştır.

IR spektrumları incelendiğinde sonuç olarak ligand ve metal komplekslerin spektrumlarının azda olsa farklı olduğu ve fonksiyonel gruplara ait piklerin elde edilen spektrumlar sonucunda ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin FT-IR spektrumları (cm^{-1})

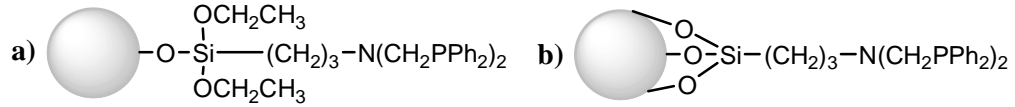
Bileşiğin Adı	FT-IR spektrumları						
	u (Ar-C-H)	u (Al-C-H)	u (Ph-P)	u (C-N-C)	u (Si-O)	u (Ar C=C)	u (benzen) (mono subs)
(1)	3035	2945	1483	1161	1078	1579	797- 690
(2)	3057	2913	-	1182	1122	1643	802
(3)	3458	-	-	-	1095	1651	802 - 694
(4)	3065	2955	-	1113	1020	1640	695
(5)	3446	-	-	1158	1074	1645	798 - 695
(6)	3343	2977	-	-	1092	1641	800 - 693
(7)	3053	2919	1436	1120	1098	1664	743 - 695
(8)	3442	2974	1433	1164	1078	1640	749 - 695
(9)	3051	2924	1435	1186	1096	1651	738 - 696
(10)	3070	2956	-	1111	1080	1643	802 - 695
(11)	3145	2983	-	1135	1088	1639	801
(12)	3053	2917	1435	1121	1094	1659	740 - 693
(13)	3053	2984	1437	1281	1126	1646	722 - 694
(14)	3051	2971	1435	1108	1028	1617	744 - 692

4.2.3. ^{13}C , ^1H , ve ^{31}P -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

4.2.3.1. (3) No'lu Ligandın ^{13}C -NMR Değerlendirilmesi

Silikaya tutturulmuş aminometilfosfin içeren (3) ligandın ^{13}C -NMR spektrumu alınarak karakterize edilmiştir. Liganda ait ^{13}C -NMR spektrumunda monosubstitue benzene ait rezonans bandının (Ar-C) $\delta = 128.310\text{--}133.696$ ppm civarında çıkması fosfor atomunun geri bağlanma özelliği ve indüktif etki ile benzen halkasının π -elektronlarını boş d-orbitallerine çekmesinden dolayıdır. (3) no'lu liganda Silisyum karbondan daha az elektronegatif olduğu için silisyuma bağlı karbon pikleri Ek 1.1.'de görüldüğü gibi daha yüksek alana kaymıştır. Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ rezonans bandı $\delta = 7.8\text{--}7.68$ ppm civarında ve Si- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - CH_2 -N piki $\delta = 23.71$ ppm'de çıkmıştır. Si- CH_2 - CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N karbonuna ait pik ise 60.92 ppm'de çıkmıştır. Spektrumun yüksek alana kaymasının sebebi azotun karbondan daha elektronegatif olmasıdır (Ek 1.1.). Aminometilfosfine ait N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -P piki ise 62.92 ppm'de görülmüştür. G.Singh ve ark. (2007) sentezledikleri benzer yapı için aldıkları ^{13}C -NMR spektrumunda Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ $\delta = 9.8$, Si- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - CH_2 -N, $\delta = 22.0$ ve (Ar-C) $\delta = 127.8$ ppm sonuçlarını bulmuştur. Bu sonuçlar sentezlenen bileşiklerle kıyaslandığında uyum içinde oldukları tespit edilmiştir. Silisyuma bağlı etoksi grubuna ait pikler ise oksijenin azottan daha elektronegatif olmasından dolayı daha düşük alanda ve Si-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ $\delta = 58.10$ ppm'de gözlenmiştir. Silisyuma bağlı Si-O- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ karbonuna ait pik ise $\delta = 19$ ppm civarında gözlenmiştir. T. Posset ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada etoksi içeren silisyuma bağlı O- CH_2 - CH_3 grupları için, O- CH_2 - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ $\delta = 18.6$ ppm ve O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ $\delta = 58.5$ ppm değerlerini rapor etmişlerdir. ^{13}C -NMR sonuçları göz önüne alındığında yapıda etoksi gruplarının olması ligandın silisyuma OCH_2CH_3 grubundan bağlandığı anlaşılmakta ancak spektrumda OCH_2 'ye ait piklerin görünmesi silikadaki etoksi grubunun tamamen ayrılmadığını göstermektedir. Bu da yapının **Şekil 4.5.a)**' da belirtildiği gibi olabileceğini göstermektedir.

^{13}C -NMR sonuçlarına dayanarak sentezlenen aminometilfosfin içeren katı destekli ligandın literatürlerle uyum içinde olması hedeflenen ligandın sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. a) Silikaya etoksilerin bir oksijen köprüsü ile bağlanması
b) Silikaya etoksilerin üç oksijen köprüsü ile bağlanması

4.2.3.2. Metal Komplekslerinin ^1H NMR Değerlendirilmesi

Silikaya tutturulmamış metal komplekslerin H-NMR ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Bütün bileşiklerde fosfora bağlı fenil halkalarının bulunmasından dolayı aromatik halkaya ait beklenen H-NMR pikleri $\delta = 7.32-7.46$ ppm (20 H, P-Ph)'de civarında multiple olarak görülmüştür. Bunun sebebi monosubstitue benzene bağlı olan elektronegatif fosfor atomu elektropozitif olan bir metal iyonuna koordine olup ortaklanmamış elektron çiftini metal iyonuna sunması ve d-orbitallerindeki boşluğa geri bağlanma yaparak benzen halkasında π -elektronlarını indüktif etki ile çekmesidir. Bu da benzenin rezonans bandını düşük alan şiddetine kaydırmaktadır (Ek 1.4). Silikaya tutturulmuş olan 3'APTES'de bulunan Si-CH₂ $\delta = 0.25-0.80$ ppm'de görülmüştür. Karbon ile silisyum arasında çok fazla elektronegativite farkı olmadığı için düşük ppm'de çıkması beklenen bir sonuçtur. Si-CH₂-CH₂, (2 H) protonları ise beklenildiği gibi $\delta = 1.30$ ppm (2 H) ppm civarında gözlenmiştir. Aynı gruba ait (Si-CH₂-CH₂-CH₂, (2 H) protonları ise $\delta = 2.5$ ppm civarında olup literatür verileriyle uyumludur (J. P. K.Reynhardt 2003, Posset ve ark. 2005). Aminometilfosfine ait N-CH₂-P pikleri Ekler 1.4-1.9'da görüldüğü gibi $\delta = 2.5$ ppm (4 H) civarında gözlenmiştir. $\delta = 3.65$ ppm (4 H) (O-CH₂) ve $\delta = 1.10$ (6 H) (O-CH₃) ppm'de görülen pik O-CH₂-CH₃'lerin varlığını göstermektedir ve yine Posset ve ark. (2005) yılında yaptığı çalışmada aynı sonucu elde edilmiştir. Spektrumda O-CH₂ ve O-CH₂CH₃'ye ait piklerin görülmesi silikaya 3'APTES'in katıya bütün etoksileri açığa çıkararak tutturulmadığının bir göstergesidir.

Çizelge 4.3. Silikaya tutturulmamış metal komplekslerine ait $^1\text{H-NMR}$ değerleri

Metal Kompleksleri	$^1\text{H-NMR}$ (δ ,ppm) DMSO, 25 °C,
(11)	7.84-7.3 (P-Ph), 3.3 (O-CH ₂) 2.45 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , 2.45 (N-CH ₂ -P), 1.2 (O-CH ₃) 0.8 (Si-CH ₂)
(12)	7.8-7.2 (P-Ph), 3.5 (O-CH ₂) 2.66 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , 2.3 (N-CH ₂ -P), 1.13 (O-CH ₃), 0.3 (Si-CH ₂)
(13)	7.8-7.46 (P-Ph), 3.66 (O-CH ₂) 2.52 (Si-CH ₂ -CH ₂ - CH ₂ , 2.52 (N-CH ₂ -P), 1.3 (O-CH ₃), 0.55 (Si-CH ₂)
(15)	7.66-7.4 (P-Ph), 3.65 (O-CH ₂) 2.5 (Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , 2.5 (N-CH ₂ -P), 1.10 (O-CH ₃), 0.76 (Si-CH ₂)

4.2.3.3. Bileşiklerin ^{31}P - NMR Değerlendirilmesi

Aminometilfosfin içeren ligandın $^{31}\text{P-NMR}$ değeri incelendiğinde metale koordine olmamış liganddaki fosfor atomunun üzerindeki elektron çiftinin perdeleme etkisi yaparak ligandın kimyasal kayma değerini negatif alana kaydıracağı gözlenmiştir (Ek 1.2.). Silikaya tutturulmuş liganda ait kimyasal kayma $\delta = -27.00$ ppm'de tekli pik olarak görülmüştür. Bu sonuç silikaya fosfor grubunun bağlandığını ve benzer bir çalışma yapan Reynhardt J. P. K. (2003) ve J.Blümel'in (1994) verileriyle uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca Ek 1.2.'de görülen $\delta = 30$ ppm ve 60 ppm civarındaki fosfora ait pikler ise deney sırasında ve $^{31}\text{P-NMR}$ ölçümleri alınırken oluşan oksitlenmiş piklerin ve reaksiyonda kullanılan fosfonyum tuzundan kaynaklanan piklerin varlığını göstermektedir.

Serbest fosfin ligandının $^{31}\text{P-NMR}$ sonucu beklenildiği gibi negatif bölgede, -28.19 ppm'de, çıkmıştır (Ek 1.10.). Spektrumun -28.19 ppm'de çıkması fosfora fenil grubunun bağlı olduğunda beklenen bir durumdur ve fosfora aynı yapıda mono substitue benzen halkalarının bağlandığını göstermektedir (J.Blümel 1994).

Metal komplekslerinin ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde bağlı olan her iki liganda ait ^{31}P -NMR pikinin -27.00 (**3**) ppm ve -28.19 (**10**) ppm'de görüldüğü (Ek 1.2) bu ligandların metal komplekslerinin ise ^{31}P -NMR piklerinin negatif bölgeden pozitif bölgeye kaydığı gözlenmiştir (Çizelge 4.3.). Ligand (**3**) ile sentezlenen Ru(II) ve Co(II) komplekslerinin ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde ligandın metale koordine olduğu ve literatürde belirlenen değerlerle uyum içinde oldukları görülmektedir. (J. P. K.Reynhardt 2003). ^{31}P -NMR spektrumlarından hesaplanan kimyasal kayma farkı ($\Delta\delta = \delta_{\text{kompleks}} - \delta_{\text{ligand}}$) kompleksin oluştuğunu kanıtlayan bir yaklaşımdır (Garrau, P.E.,1981) ve bütün komplekslerde bulunan Çizelge 4.3.'deki ^{31}P -NMR değerleri literatürlerle uyumludur. (Serindağ ve ark. 1995; Reynhardt J. P. K. 2003).

Çizelge 4.4. Ligand ve Komplekslerine ait $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR değerleri

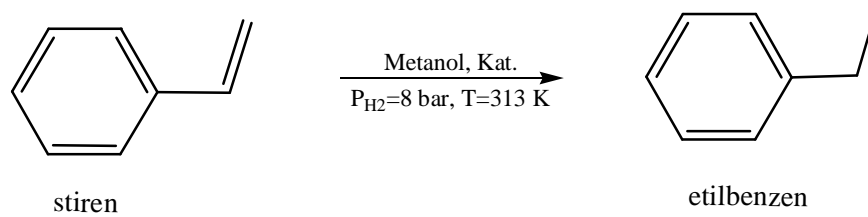
S.No	Bileşikler	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ,ppm) (CDCl_3 - d^6 , 25 °C)	$\Delta\delta = \delta_{\text{kompleks}} - \delta_{\text{ligand}}$
1	(3)	-27,00	-
2	(5)	32,90	59,90
3	(9)	26,24	53,24
4	(10)	-28,19	-
5	(11)	27,11	55,30
6	(12)	7,80	35,99
7	(13)	7,60	35,79
8	(15)	29,58	57,77
9	(16)	89,54	117,73

4.3. Komplekslerin Katalitik Uygulamaları

Hidrojenasyon reaksiyonları 50 mL'lik çelik reaktörde 8 bar H_2 gazı ile ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Stirenin hidrojenasyon reaksiyonunda örnekler 1 saat aralıklarla çelik reaktörden alınarak analiz edilmiştir. Sinnamealdehyt 8 saat nitrobenzen ve benzaldehyt ise 2 saat süre ile hidrojene edilmiştir. Reaksiyon

sonunda örneklerdeki metaller dietileter ile çöktürülüp saflaştırıldıktan sonra GC analiz edilerek tespit edilmiştir. Rutenyum kompleksleri ile asetofenonun alkol oluşturma tepkimesi yani transfer hidrojenasyonu incelenmiştir. Ayrıca Pd(II) komplekslerinin Heck reaksiyonlarında aktif oldukları bilinmektedir ve bu çalışmada metilakrilat ile iyodobenzenin C-C bağ oluşumu incelenmiştir.

4.3.1. Stirenin Hidrojenasyonu



Şekil 4.6. Stirenin etilbenzene dönüşüm tepkimesi

Pd(II), Pt(II) ve Rh(I) komplekslerinin katalitik etkinlikleri homojen ve heterojen sistemler olmak üzere iki farklı katalizör sisteminde incelenmiştir. Reaktif olarak stiren alınmıştır ve hidrojen varlığında oluşan etilbenzen ve varsa yan ürünler incelenmiştir. 313 Kelvin’de ve 1 saatlik ölçümler sonucunda örnekler reaktörden alınarak gaz kromatografi cihazı ile sonuçlar analiz edilmiştir. Homojen sistemlerde 1 saat süre ile yapılan ölçümler sonucunda stirenin tamamı etilbenzene dönüşmüştür. Silikaya tutturulmuş sistemlerde ise 1. saat sonunda stiren Pd(II) % 63, Pt(II) % 52 ve Rh(I) % 56 etkinlik ile etilbenzene dönüşmüştür (Çizelge 4.4.). 1.saat sonunda elde edilen ürün tekrar rektöre konularak ve katalizörlerin süzülüp CH_2Cl_2 ve dietileter ile saflaştırıldıktan sonra 1 saat daha H_2 atmosferinde reaksiyona sokulduğunda stirenin tamamının etilbenzene (%100) dönüştüğü gözlenmiştir. Stirenin hidrojen gazı varlığında indirgenmesi sonucunda stilbenzen oluştuğu bilinmektedir (D.Corinne ve ark. 2004). Ancak tepkimeler sonucunda stirenin dimeri olan stilbenzene rastlanmamıştır.

Heterojen sistemlerde uygulanan katalizörler başlangıçtaki sarı renkli olup reaksiyon sonucunda renklerinin hafif koyulaştığı gözlenmiştir. Bu sonuç silikaya tutturulmuş katalizörlerin kısmen bozunmaya başladığını göstermektedir.

Katalitik etkinlikleri incelenen reaksiyonların dönüşüm sonuçları incelendiğinde homojen sistemlerde kullanılan silikaya tutturulmamış katalizörlerin etkinlikleri ve geri dönüşüm sayıları oldukça yüksek çıkmıştır (Çizelge 4.4.). Ancak reaksiyon süresi dikkate alındığında etkinliğin tam olarak hangi sürede 100 %'e ulaştığı anlaşılamamaktadır. Bu nedenle reaksiyon süreleri kısaltılarak ürünün analizi yapıldığında, daha kısa sürede olması durumunda geri dönüşüm sayısının yükselmesi beklenmektedir. Yine silikaya tutturulmuş komplekslerin etkinlikleri ve geri dönüşüm sayıları incelendiğinde reaksiyonların 1 ile 2 saat arasında 100 % dönüşmüş olması muhtemeldir. Bu nedenle homojen sistemlerde olduğu gibi 1–2 saat arasında belirli periyotlarda örnek alındığı takdirde geri dönüşüm sayısının daha yüksek olması beklenmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde metal komplekslerinin katalitik etkinliklerinin yüksek çıktığı gözlenmiş ve hidrojenasyon için iyi katalizör oldukları literatürlerle kıyaslandığında tespit edilmiştir (D.Corinne ve ark. 2004, M. Isabel ve ark. 1998).

Çizelge 4.5. Katı desteğe tutturulmuş ve katı desteğe tutturulmamış komplekslerin stirenin indirgenme sonuçları

S.No	Katalizör	% Dönüşüm		Geri dönüşüm sayısı (TOF)	
		1.saat	2.saat	1 saat	2.saat
1	Platin serbest	100	-	4.0×10^4	-
2	Pal.serbest	100	-	4.0×10^4	-
3	Rod.serbest ^c	100	-	2.0×10^4	-
4	SiO ₂ -L-Pt	63	100	2.52×10^4	4.0×10^4
5	SiO ₂ -L-Pd	52	100	2.08×10^4	4.0×10^4
6	SiO ₂ -L-Rh	56	100	2.24×10^4	2.0×10^4

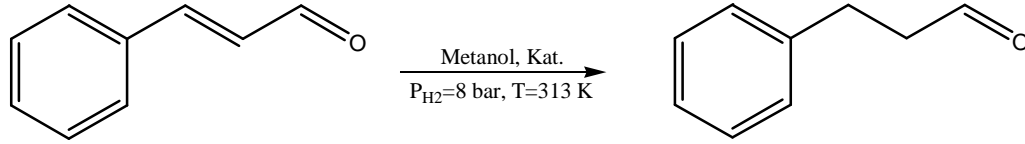
^a Stiren 10 mmol/metanol çözeltisi, T=40°C, P_{H₂}=8 bar, Kat. 0.025 mmol

^b TOF=(ürün x yüzde) / (saat x kat.)

^c Kat. 0.05 mmol

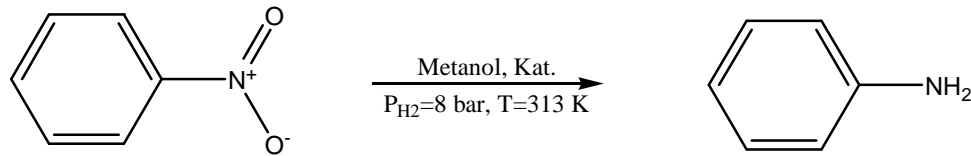
4.3.2. Sinnamaldehit, Benzaldehit ve Nitrobenzenin Hidrojenasyon Tepkimesi

Katı destekli Palladyum(II) ve Platin(II) katalizörleri ile 3 farklı doymamış grup içeren hidrokarbonların hidrojen gazı varlığında indirgenme reaksiyonları incelenmiştir. Pt(II) kompleksi ile yapılan deneyde 8 saat sonunda sinnamaldehitin % 7,98 fenilpropanol ve % 86,27 fenilpropanal'a dönüştüğü ve reaksiyon sonunda % 5,75 kısmın tepkimeye girmedeği gözlenmiştir. Silikaya tutturulmuş ligandın Pd(II) kompleksi ile aynı şartlarda yapılan deney ise 62 % ile fenilpropanol, %1 fenilpropanal elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda % 37'lik kısmı ise tepkimeye girmemiştir.



Şekil 4.7. Sinnamaldehitin hidrojen gazı varlığında indirgenme tepkimesi

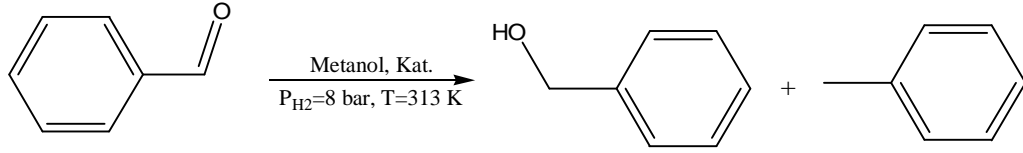
Nitrobenzenin aniline 2 saat süre ile yapılan indirgenme reaksiyonunda platin kompleksinin palladyuma göre yine daha iyi katalizlediği gözlenmiştir. Platin kompleksinde % 98,24 ile anilin, palladyum kompleksinde ise % 93,13 ile anilin oluşmuştur.



Şekil 4.8. Nitrobenzenin hidrojen gazı ile aniline dönüşmesi

Benzaldehitin Pt kompleksinin katalizörlüğünde 2 saat süre ile hidrojen ile indirgenmesinde % 70,7 toluen, % 21,3 benzilalkol oluşmuştur. Pd kompleksi ile

indirgenmesinde ise % 63 toluen, 18 % benzilalkol elde edilmiştir. Kalan yüzdeler ise reaksiyona girmeden kalmıştır.



Şekil 4.9. Benzaldehitin hidrojen gazı ile indirgenme tepkimesi

Reaksiyon sonunda süzülen komplekslerin saflaştırılıp tekrar katalitik etkinliği incelendiğinde aktivitesini kaybetmediği tespit edilmiştir. Ürünlerin dönüşüm yüzdeleri saat faktörü dikkate alınarak incelendiğinde oldukça iyi katalizörler olduğu görülmektedir. Literatürde (M.M.Dell Anna 2000) daha uzun sürelerde yapılan testlerde sinamaldehytin 33 saat sonunda % 100 etkinlik gösterdiği gözlenmiştir. Stiren/Divinilbenzen katı desteğine bis(difenilfosfino)metan-Palladyum kompleksini tutturun Federica ve ark. nitrobenzenin hidrojenasyonunda (% 1 mol katalizör/reaktif) % 80.5 verim elde etmişlerdir.

Çizelge 4.6. Sinnamaldehit, nitrobenzen ve benzaldehitin hidrojenasyonu sonuçları

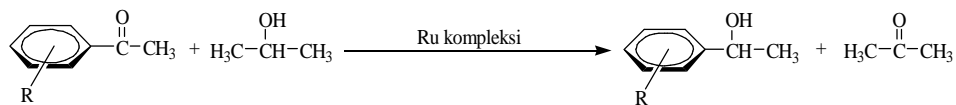
S.No	Reaktif	Zaman (saat)	Katalizör	% Dönüşüm	Ürünler	Ürünlerin % dönüşümü
1	Sinamaldehyit	8	SiO ₂ -Pt	94.25	fenil propanol	7.98
					fenil propanal	86.27
			SiO ₂ -Pd	63	fenil propanol	62
					fenil propanal	1
2	Benzaldehit	2	SiO ₂ -Pt	92	benzil alkol	21,3
					toluen	70,7
			SiO ₂ -Pd	81	benzil alkol	18
					toluen	63
3	Nitrobenzen	2	SiO ₂ -Pt	98.24	anilin	-
			SiO ₂ -Pd	93.13		-

a) P_{H₂}= 8 bar, T= 313 K, çöz.=metanol

b) reaktif/katalizör= 1/400

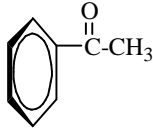
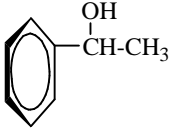
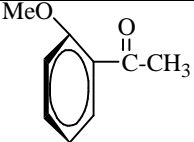
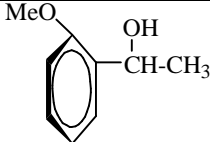
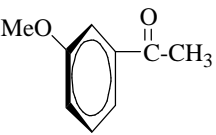
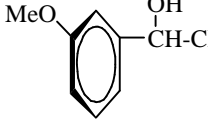
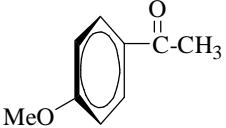
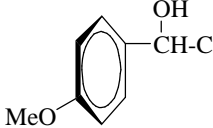
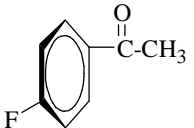
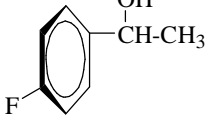
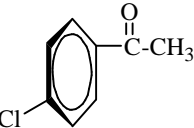
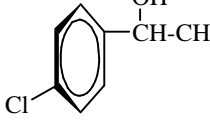
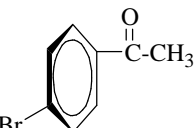
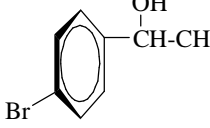
Silikaya tutturulmuş aminometilfosfin içeren komplekslerde yapılan testlerde sonuçların yüksek çıkması fosfinlerin katalitik etkinliği arttırdığının bir sonucudur. Ayrıca katı destekli kompleksler olması nedeniyle oldukça önemli avantaj sağlamaktadır. Tekrar kullanılabilir olması ve toksit özelliğinin olmaması bu tür katalitik tepkimelerde kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak tek dişli fosfin içeren komplekslerin kararsız olması ve kompleksten ayrılması katalitik tepkimelerde görülen bir olaydır. Bunu önlemenin bir yolu şelat içeren kompleksler olup sentezlenen katalizörlerin bu özellikte olması ayrı bir avantaj sağlamaktadır.

4.3.3. Asetofenonun Transfer Hidrojenasyonu

**Şekil 4.10.** Asetofenonun transfer hidrojenasyon tepkimesi

Transfer hidrojenasyonda yaygın olarak kullanılan Ru(II) kompleksleri ile asetofenon ve türevlerinin hidrojenasyonu incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Bu tür reaksiyonlarda 2-propanol kullanılmasının sebebi reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi, çevresel olarak zararsız olması ve ekonomik olmasındandır. Asetofenon ise endüstride yaygın olarak kullanılan 1-feniletanolün çıkış maddesidir. GC ve NMR ile tayin edilen ürünlerin rutenyum katalizörleri varlığında yüksek verimle reaksiyonu katalizlediği görülmüştür. Çizelge 4.7.'daki sonuçlara göre katı destekli komplekslerin homojen katalizöre göre çok az bir farkla daha az katalizlediği ancak reaksiyon sonunda katı destekli komplekste bir bozunma olmadığı ve bu sonuca göre aynı katı komplekslerin tekrar süzülüp saflaştırıldıktan sonra kullanılabilir olması katı destekli rutenyum katalizörünün bu amaç doğrultusunda iyi bir sonuç verdiği anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslandığında katalitik etkinliğin yüksek çıktığı görülmektedir. Bu konuda difosfin-diamin içeren Rutenyum kompleksi ile çalışan R.Noyori ve S. Hashiguchi (1997) katalitik etkinliği farklı R grubu içeren asetofenonun 2-propanol ile verdiği tepkimeyi incelemiş ve % 90 verimle katalizlediğini rapor etmişlerdir. A. Ghosh ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptığı çalışmada 3 farklı katı destek kullanarak trifenilfosfin içeren Rutenyum kompleksi sentezlemiş ve karbonil grubunu 2-propanol ile indirgemişlerdir. 3 farklı katı destekte buldukları sonuç % 90 (% 92, 89, 86) civarında olup katı destekli kompleksler için katalitik etkinliği iyi olan fosfinler olduğunu rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmalar dikkate alındığında sentezlenen aminometilfosfin içeren Ru(II) komplekslerinin yüksek aktivite gösterdiği ve silikaya tutturulduğunda etkinliğinin düşmediği görülmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı fonksiyonel grup içeren asetofenonun transfer hidrojenasyonu

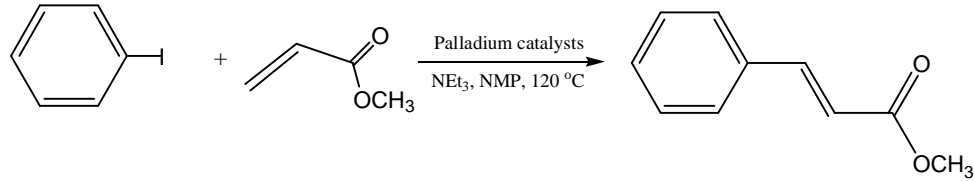
S.No	Reaktif	Ürün	Katalizör	Ürün % ^{a,b}	TOF ^c
1			Ru-serbest (9)	86	717
			Ru-katı destek (11)	82	683
2			(9)	90	750
			(11)	92	767
3			(9)	95	791
			(11)	93	775
4			(9)	85	708
			(11)	83	692
5			(9)	75	625
			(11)	73	608
6			(9)	72	600
			(11)	63	525
7			(9)	72	600
			(11)	65	542

^aKatalizör (0.01 mmol), reaktif (1 mmol), ^tPrOH (10 ml), KOBu^t (5 mmol %), 80 °C, 12 saat.

^bÜrünler metil aril keton kullanarak GC ve NMR'da analiz edilmiştir.

^c TOF: (mol ürün/mol kat)x yüzde/zaman

4.3.4. Heck Reaksiyonu



Şekil 4.11. İyodobenzen ile metilakrilat arasındaki Heck reaksiyonu

Metilakrilat ile alkil halojenürlerin reaksiyonu ile C-C bağı oluşturarak metilsinamat eldesi endüstride önemli bir reaksiyondur. Reaksiyonun yavaş olması ve katalizörü ortamdaki organik maddelerin çevre kirliliğine yol açması nedeniyle komplekslerin bir katıya tutturularak katalitik etkinliğinin araştırılması ile ilgili son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır (James H. Clark 2000). Bu amaç doğrultusunda aynı reaksiyonun silikaya tutturulmuş fosfin içeren Pd(II) kompleksi ile silikaya tutturulmamış Pd(II) komplekslerinin katalitik etkinliği çalışılmıştır. Homojen reaksiyonda Pd(II) eter ile çöktürülerek reaksiyon ortamından alınmıştır. Reaksiyonun verimi iyodobenzen miktarının azalmasından yola çıkılarak hesaplanmıştır. Her iki katalizör ile yapılan analizde silikaya tutturulmuş katalizör ile 83 % homojen katalizörde ise reaksiyon % 98 verim elde edilmiştir. Her iki reaksiyon sonucunda da çözelti rengi koyulaşmıştır. Bu da Pd(II)'nin Pd(0)'a indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Katalizörlerin geri dönüşüm sayısı (TOF) 37 s⁻¹ olarak bulunmuştur. (TOF = (reaktif / kat.)x yüzde / 14 saat). Bu konuda yapılan çalışmalarda James H. Clark ve arkadaşları amin içeren Pd(II) kompleksi ile inceledikleri Heck reaksiyonunda 24 saat süresince ve 82 °C'de % 82 verim elde etmişlerdir. Mingzong Cai ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada aminometilfosfin içeren Pd(0) kompleksi ile 100 °C'de, 5 saat sonunda % 94 verim elde etmişlerdir. A. Dahan ve ark. 2003 yılında 80 °C'de 14 saat sonunda dendronize destekli fosfin içeren Pd (II) kompleksi ile yaptıkları çalışmada % 66 verim elde etmişlerdir. Bütün çalışmalarda metilakrilat ve iyodobenzen kullanılmıştır. Yukarıdaki veriler ile kıyaslandığında 4 saat sonunda ve 80 °C 'de sentezlenen Pd(II)

kompleksleri ile yapılan Heck reaksiyonunda verimin yüksek olduğu gözlemlenmiş ve katalizörlerin etkin oldukları tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

N, N-bis(difenilfosfinometil)aminopropiltrioksisilan ligandı sentezlenmiş ve aynı ligand katı destek olarak silikaya da tutturulmuştur. Sentezlenen ligandların Ni(II), Co(II), Pd(II), Pd(II), Rh(II), ve Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen kompleksler FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, atomik absorpsiyon ve elementel analiz cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. (3) ve (10) No'lu aminometilfosfin ligandlarının ^{31}P -NMR spektrumlarında incelendiğinde -27.00 ve -28.18 ppm'de çıkmıştır. Metal komplekslerinde ise bu değerlerin pozitif bölgeye kaydıkları ve literatürlerle uyum içinde oldukları belirlenmiştir. Ayrıca katı destekli komplekslerin ^1H -NMR değerleri incelendiğinde yapıda $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ varlığı görülmektedir. Bu sonuç amin bileşiğinin silikaya bütün etoksi grubundan değilde bir veya iki etoksi grubundan bağlandığını göstermektedir. Aynı komplekslerin atomik absorpsiyon sonuçları incelendiğinde metal ile ligand arasında 1/2 oranı bulunmadığını metallerin bir tarafında fosfin ligandının bulunduğunu ve koordinasyonu klorlar ile tamamladığı tespit edilmiştir. İletkenlik testinde de çözeltide kompleksin iletken olmadığı ve kompleksin moleküler olduğunu göstermektedir. Metal ile ligandın tepkimesi sırasında ani renk değişimi oluşması ve bu renklerin literatürdeki renklerle uyumlu olması metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen komplekslerin katalitik uygulamaları ise stiren ve asetofonun hidrojenasyonunda ve metil akrilat ile iyodobenzenin Heck reaksiyonunda incelenmiştir. Stirenin hidrojenasyonu için Pd(II), Pt(II) ve Rh(II) komplekslerinin silikaya tutturularak yapılan katalitik çalışmada 1.saat sonunda sırası ile % 52, % 63 ve % 56 ile etilbenzen oluşmuştur. Aynı komplekslerin süzülüp tekrar aynı çözelti için kullanıldığında ve 1 saat daha hidrojene edildiğinde verimin % 100 olduğu GC analizi ile tespit edilmiştir. Aynı metallerin silikaya tutturulmamış olanları ile yapılan çalışmada ise 1.saat sonunda bu sonucun % 100 olduğu görülmektedir. Bu da sentezlenen katı destekli komplekslerin serbest metal komplekslerine göre daha az etkin olduğunu göstermektedir. Ancak 2. saat sonunda verimin % 100 olması ve

katalizörün saflaştırılıp tekrar kullanılabilir olması katı destekli komplekslerin serbest komplekslere göre daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda etkin olduğu bilinen Ru(II) katalizörleri ile yapılan analizlerde ise farklı fonksiyonel grup içeren ve farklı konumlarda bulunan asetofenonun transfer hidrojenasyonunda katalitik etkinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katı destek ile katı desteksiz kompleksler arasında fazla bir farkın olmadığı ve her ikisinde de veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Bu da katı destekli kompleksin bu tür tepkimelerde oldukça etkin olduğunu ve tekrar saflaştırılıp kullanılmasından dolayı oldukça büyük avantaj sağlayacağı görülmektedir.

Pd(II) katalizörü kullanarak incelenen Heck reaksiyonunda bazik ortamda metilakrilat ile iyodobenzenin metilsinamat oluşması ve verimi incelenmiştir. (8) no'lu kompleksin % 63 ile reaksiyonu katalizlediği ve (13) no'lu kompleksin ise % 98 etkin olduğu gözlenmiştir. Heck reaksiyonu için gerekli ortam sıcaklığı 80-160 °C'dir. (13) no'lu kompleksin bu tepkimede etkin olması ve bu sıcaklıkta bozunmaya uğramaması katı metal kompleksin iyi bir Heck reaksiyonu katalizörü olduğu söylenebilir.

Katalitik etkinlikleri incelenen komplekslerin etkinliklerinin iyi çıkması kompleksin katalitik etkinliklerde elektron sunan fosfin grubunun olması ve yapıların aminometilfosfin olmasından dolayı şelat yapı oluşturmasıdır. Özellikle Heck reaksiyonunda şelat yapı kararlı hale gelen ligandın kopması engellenerek katalizörün tekrar kullanılmasını sağlamaktadır.

Bu tezde sentezlenen kompleksler daha farklı (Suzuki Coupling) organik reaksiyonlarda ve katı desteğe tutturulmamış olanların antitümör ve antibakteriyel uygulamaları araştırılabilir komplekslerdir.

KAYNAKLAR

- AMRANI, Y.; SINOUE, D.; TOTH, I.; HEIL, B., 1989, Chiral Sulfonated Phosphines. Synthesis and Use as Ligands in Asymmetric Hydrogenation Using an Aqueous-Organic Two-Phase Solvent System., *Organometallics.*, 8, 542.
- BALUE, J., BAYON, J. C. 1999, Hydroformylation of Styrene Catalyzed by a Rhodium Thiolate Binuclear Catalyst Supported on a Cationic Exchange Resin., *Journal Catalysis A: Chemical.* 137, 193.
- BERNERS-PRICE S. P., BOWEN R.J., GALETTIS P., HEALY P. C., McKEAGE M.J., 1999, Structural and Solution Chemistry of Gold(I) and Silver(I) Complexes of Bidentate Pyridyl Phosphines: Selective Antitumor Agents, *Coord. Chem. Rev.* 185-186, 823-836.
- BLUMEL J., 1994, Reactions of Phosphines with Silica: A Solid-State NMR Study, *Inorg. Chem.* 33, 5050-5056.
- CAI M., HUANG Y., ZHAO H., SONG C., 2004, *Reactive And Polymers* 59, 81-86.
- CAI M., SHA J., 2007, Diphosphino-Functionalized MCM-41 Anchored Palladium (O) Complex as An Efficient Catalyst for Heck Arylation of Conjugated Alkenes with Aryl Halides, *Cat. Comm.* 8, 691-1696.
- CAIRNS G.R, CROSS R. J., STIRLING D., 2001, Characterisation of Catalysts and Their Precursors Prepared from Supported Palladium Complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 172 , 207-218.
- CAPKA M. S., CORNY P., HETFLEJS M., 1971, Synthesis of Styrene Using Supported Phosphine Complexes, *J. Tetrahedron Lett.*, 4787.
- CATSOUACOS D. P., STEELE B. R., HEROPOULOS G. A., MICHA-SCRETAS M. and SCRETTAS C. G., 2003, An Iminophosphine Dendrimeric Ligand and its Evaluation in the Heck Reaction, *Tetrahedron Letters* 44 4575 4578.

- CHATT J., AHRLAND S.; DAVIES, R.; WILLIAMS, A.A. 1958, The Relative Affinities of Coordinating Atoms for Silver Ion .Part II. Nitrogen, Phosphorus and Arsenic. *J.Chem.Soc.*, 276.
- CLARK J. H., DUNCAN J. M. and MUBOFU E. B., 2000, Preparation of a Novel Silica-Supported Palladium Catalyst its Use in the Heck Reaction, *Green Chemistry*, 53-55.
- COATES H., HOYE P.A.T., 1960, Br. Patent, 854182.
- CORNILS B. and W. HERMANN, 2003, Concept in Homogenous Catlysis: The Industrial View, *Journal of Catalysis* 216, 23-31.
- DAGUENET C., SCOPELLITI R. and DYSON P. J. 2004, *Organometallics* 23, 4849-4857.
- DAHAN A., PORTNOY M., 2003, Remarkable Dendritic Effect in the Polymer-Supported Catalysis of the Heck Arylation of Olefins, *Organic Letters* 5, 1197-1200.
- DELL ANNA M.M., GAGLIARDI M., MASTRORILLI P., SURANNA G.P., NOBILE C.F, 2000, Hydrogenation reactions catalysed by a supported palladium complex, *J.Mol.Cat. A: Chemical* 158, 515-520.
- ELLIS W. J., HARRISON K. N., HOYE P.A.T., ORPEN A. G., PRINGLE P. G. N. and SMITH M.B., 1992, Water-Soluble Tris(hydroxymethylphosphine) Complexes with Nickel, Palladium, and Platinum. Crystal Structure of $[Pd\{P(CH_2OH)_3\}_4].CH_3OH$, *Inorg. Chem.* 31, 3026-3033
- ERDİK E., 1998, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 82, 385.
- FEDERICA B., C. CARLINI, M. MARCHIONNA, A. M. R.GALLETTI, G. SBRANA, 1999, Hydrogenation of Organic Substrates by an Heterogenized Catalyst Based on Bis(Diphenylphosphino)Methane Polymer-Bound Palladium (II) Complex, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145, 221-228.

- FETOUAKI R, SEIFERT A., BOGZA M., OESER T., BLUMEL J., 2006, Synthesis, immobilization, and solid-state NMR of new phosphine linkers with long alkyl chains, *Inorganica Chimica Acta*, 359, 4865-4873
- GARRAU, P.E., 1981, *Chem. Rev.*, 81, 229-250.
- GHMIZ A. A., OREJON A., DIEQUEZ M., MIQUEL-SERRANO M.D., LAVER C., MASDEU-BULTO A.M., SINOUE D., LAURENCY G., 2003, Rhodium-Sulphonated Diphosphine Catalysts in Aqueous Hydroformulation of Vinyl Arenes: High-Pressure NMR and IR Studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 195, 113-124.
- GHOSH A., KUMAR R., 2004, Efficient Heterogeneous Catalytic Systems For Enantioselective Hydrogenation of Carbonyl Compounds, *Journal of Catalysis* 228 386-396.
- GUINO M. and (MIMI) HII K. K., 2005, Recyclable Polymer-Supported Pd Catalysts for Aryl Amination Reactions, *Tetrahedron Letters* 46, 7363-7366.
- HERMANN W. A., VOLKER P. W. B., CRISTIAN W. K. G., MANJA G., CLAUS P. R., THOMAS W., 2001 Synthesis, Structure and Catalytic Application of Palladium(II) Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbenes and Phosphines, *Jour. of Organomet. Chem.* 617-618, 616.
- JACKSON T. and ROUTLEDGE A., 2003, Synthesis and Application of Crown Ether Tagged Triarylphosphines, *Tetrahedron Letters* 44, 1305-1307.
- JUDKINS C.M.G., KNIGHTS K.A, G.JOHNSON B.F.,MIGUEL Y.R, RAJA R., THOMAS J.M., 2001, Immobilization of Ruthenium Cluster Catalysts via Novel Derivatisations of ArgoGel Resins, *Chem.Comm.* 2624-2625.
- KELEŞ M., ALTAN O., SERİNDAĞ O., 2007, Synthesis and Characterization of Bis(diphenylphosphinomethyl)amino Ligands and Their Ni(II), Pd(II) Complexes: Application to Hydrogenation of Styrene, *Heteroatom Chemistry*, Baskıda
- KOSTAS I. D., 2001, Synthesis of Tetramethoxy and an amphiphilic tetrahydroxy Hemilabile N,P,N-ligand. Coordination behavior towards Rhodium(I) and

- Application to Hydroformylation of Styrene or Hydrogenation of *trans*-Cinnamaldehyde, Jour. of Organomet. Chem. 634, 90-98.
- KOSTAS I. D., SECRETAS C. G., 1999, New Rhodium Complexes with P,N-ligands Possesing a Hydroxy or Methoxy group. Synthesis Characterization and Application to Hydroformylation of Styrene, J.Organomet. Chem. 585 1-6.
- KOMOROSKI R. A., MAGISTRO A. J. and NICHOLAS P. P., 1986, Inorg.Chem., 25, 3917-3925.
- KORN M., PRIMO P. M., SOUSA C. S., 2002, Influence of Ultrasonic Waves ,on Phosphate Determination by the Molybdenum Blue Method, Microchemical Journal, 73, 273-277.
- KUNTZ, E.G.,1976, Ger. Patent, DE 262735B2.
- LAPOINTE A. M., 1999, Paralel Synthesis of Aminomethylphosphine Ligands, J. Comb. Chem. 1, 101-104.
- LEADBEATER N. E. and MARCO M., 2002, Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis, Chem. Rev., 102, 3217-3274.
- LINDNER E., JAGER A., WEGNER P., MAYER A. H., BEBEZ A., ADAM D., PLIES E., 1999, Sol-Gel Processed poly(alumosiloxanes) as Carrier for Polymer-Anchored Ruthenium (II) Complexes, Journal of Non-Crystalline Solids 255, 208-216.
- MAIER L., 1965, Helv. Chim. Acta., 48, 133.
- MALMSTROM T., ANDERSSON C., 1999, Enantioselective Hydrogenation in Water Catalysed by Rhodium Phosphine Complexes bound to polyacrylic acid Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 139, 259-270.
- MANSOUR A.and PORTNOY M., 2003, Synthesis of a Diverse Set of Phosphorus Ligands on Solid Support and Their Screening in the Heck Recation, Tetrahedron Letters 44, 2195-2198.
- McCARTHY, M.;GUIRY, P.J.; 2001, Axially Chiral Bidentate Ligands in Asymmetric Catalysis, Tetrahedron, 57, 3809.

- MERCKLE, C., HAUBRICH, S., BLUMEL, 2001, Immobilized Rhodium Hydrogenation Catalysts., *J. Organomet. Chem.*, 44, 627.
- MOLDES I., ENCARNACION E., ROS J., ALVAREZ-LARENA A., PINIELLA F.J., 1998, Ruthenium(II) Complexes Containing Both Arene and Functionalized Phosphines. Synthesis and Catalytic Activity for the Hydrogenation of Styrene and Phenylacetylene, *Journal of Organometallic Chemistry* 566, 165-174.
- MUKHERJEE D.K., SAHA C.R., 2002, Soluble and Polymer-Anchored Rhodium Catalyst for carbonylation Reaction: Kinetics and mechanism of Diphenylurea Formation, *Journal of Catalysis* 210, 255-262.
- NAGEL, U.; KINZEL, E. 1986, Enantioselektive Katalytische Hydrierung von Alpha-(Acetylamino)-zimtsäure mit Einem Rhodium-Phosphankomplex in wässriger Lösung, *Chem. Ber.*, 119, 1731.
- NAGEL, U. 1989, Asymmetric Hydrogenation of Alpha-(Acetyl)cinnamic acid with a Novel Rhodium Complex; the Design of an Optimal Ligand *Angew. Chem. Int. Ed.*, 23, 435.
- NOGRADI, M. 1995, *Stereoselective Synthesis*, VCH: Weinheim, Berlin.
- NOYORI R. and HASHIGUCHI S., 1997, Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, *Acc. Chem. Res.* 30, 97-102.
- OHKUMA T., TAKENO H., HONDA Y., R. NOYORI, 2001, Asymmetric Hydrogenation of Ketones With Polymer-Bound BINAP/Daimine Ruthenium Catalysts, *Adv. Synth. Catal.* 343, No:4, 369.
- PARMAR D.U., BAJAJ H.C., JASRA R.V., 2004, Hydroformulation of 1-hexene Catalyzed by water soluble $\text{CoCl}_2(\text{TPPTS})_2$ in Biphasic Medium, *Journ. of Mol. Cat. A: Chemical* 211, 83-87.
- PITMANN JR, C.U., 1997, Polymer Supported Catalysts, *Comprehensive. Organomet. Chem.* 8, 553.
- POLSHETTIVAR V. and MOLNAR A. 2007, Silica-supported Pd Catalysts Heck Coupling Reactions, *Tetrahedron* 63, 6949-6976.

- POSSET T., ROMINGER F., BLUMEL J., 2005, New Mechanistic Insight Regarding Pd/Cu Catalysts for the Sonogashira Reaction: HRMAS NMR Studies of Silica-Immobilized Systems, *Chem.Mater.*, 17, 586-595.
- QUROGA M.E., CAGNOLA E.A., LIPRANDI D.A., ARGENTIERE P.C.L. 1999, Supported Wilkinson's Complex Used as a High Active Hydrogenation Catalyst. *Journal of Molecular catalysis A:Chemical* 149, 147 -152.
- RAHMAN M.S., PRINCE P.D., STEED W.J., HII K.K., 2002, Coordination Chemistry and Catalytic Activity of Ruthenium Complexes of Terdentate Phosphorus-Nitrogen (PNP) and Bidentate Phosphorus-Nitrogen (PNH) Ligands, *Organometallics*, 21, 4927-4933.
- RENAUD, E.; RUSSEL, R. B.; FORTIER, S.; BROWN, S. J.; BAIRD, M. C. 1991, Synthesis of a New Family of Water-Soluble Tertiary Phosphine Ligands and of Their Rhodium(I) Complexes; Olefin Hydrogenation in Aqueous and Biphasic Media. *J. Organomet., Chem.*, 419, 403.
- REYNHARDT J. P. K. and ALPER H., 2003, Hydroesterification Reactions with Palladium-Complexed Dendrimers Immobilized on Silica, *J.Org.Chem.*, 68, 8353-8360.
- ROMAN-MARTINEZ M. C., DIAZ-AUNON J.A., LECEA C.S.M., ALPER H., 2004, Rhodium-Diposphine Complex Bound to a Activated Carbon an Affective Catalyst for the Hydrofotmylation of 1-Octene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, 177-182.
- SERINDAG, O.; KEMMIT,R.D.W.; FAWCETT J.; RUSSELL, D.R. 1999, Preparation and Reaction of Platinum (II) Complexes of N,N-bis(dicyclohexylphosphinomethyl)aminomethane. Crystal structures of $(\text{Cy}_2\text{PCH}_2)_2\text{NMe}$ (Cy:cyclohexyl) and $[\text{PtX}\{\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NMe}\}]$, (X:Cl and I). *Transition Met. Chem.*, 24, 486-491.
- SERINDAG, O., KEMMITT, R.D.W., FAWCETT, J., RUSSELL, D.R.,1995, Synthesis of SulphonatedAminomethylphosphines and Some Nickel(II), Palladium(II), Platinum(II) and Rhodium(I) Complexes. *Crystal Structures*

of [Et₃NH] [(Ph₂PCH₂)₂N(CH₂)₂SO₃], Transition Metal Chemistry 20, 548-551.

SINGH G., BALI S., SINGH, A. K. 2007, Palladium(0) Complexes of (P,P) and (P,N) Ligands Immobilized On Silica Gel As Catalysts In Selective Heck Type Carbon-Carbon Coupling Reactions, Polyhedron 26, 897-903.

STANDFEST-HAUSER C.M., LUMMERSTORFER T., SCHMID R, HOFFMANN H., KIRCHER K, PUCHBERGER M., TRZECIAK A.M, MIECZYNSKA E., TYLUS W., ZIOLKOWSKI J.J., 2004, Rhodium Phosphine Complexes Immobilized on Silica as Active Catalysts for 1-Hexene Hydroformulation and Arene Hydrogenation, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 210, 179-187.

STANGER K. J., WIENCH J. W., PRUSKI M., ANGELICI R. J., 2003, ³¹P NMR and IR Characterization of Enantioselective Olefin and Arene Hydrogenation Catalysts Containing a Rhodium-Chiral Phosphine Complex Tethered on Silica, J.Mol.Cat A: Chemical 195, 63-82.

WEETHALL H., 1976, In: Methods In Enzymology, Vol 44. New York: Academic Press; P. 134, 48.

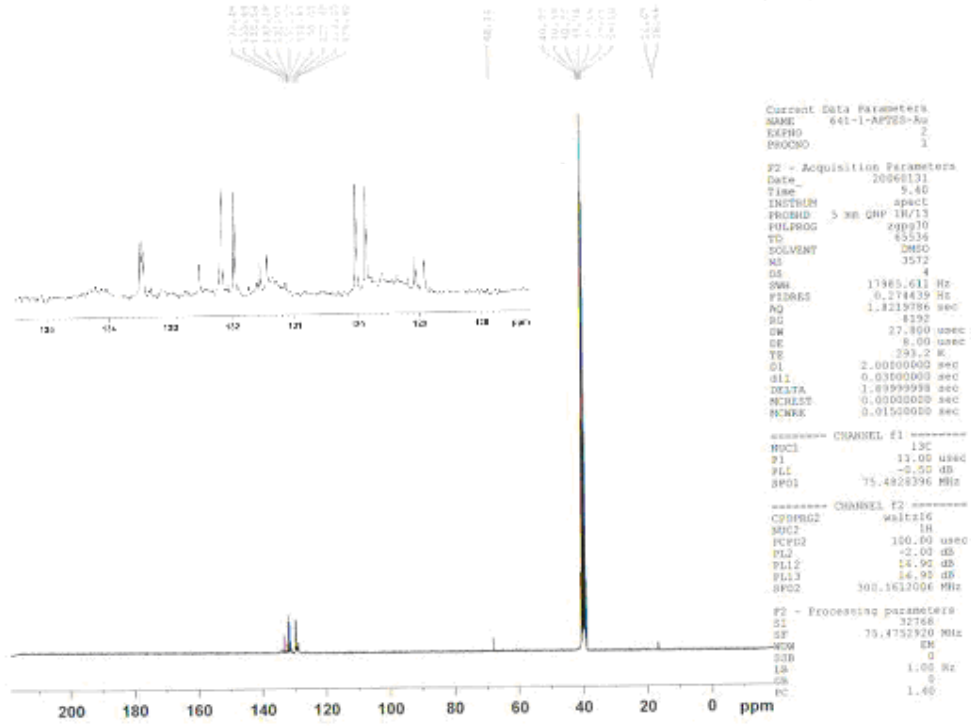
WWW.OXFORDPLASMA.DE/PROCESS/SIO_DORT.HTM

YUAN Y., ASKURA K., KOZLOVA P.A., WAN H., TSAI K., IWASAWA Y., 1998, Supported Gold Catalysis Derived from the Interaction of a Au-phosphine Complex with as-precipitated Titanium Hydroxide and Titanium Oxide, Catalysis Today 44, 333-342.

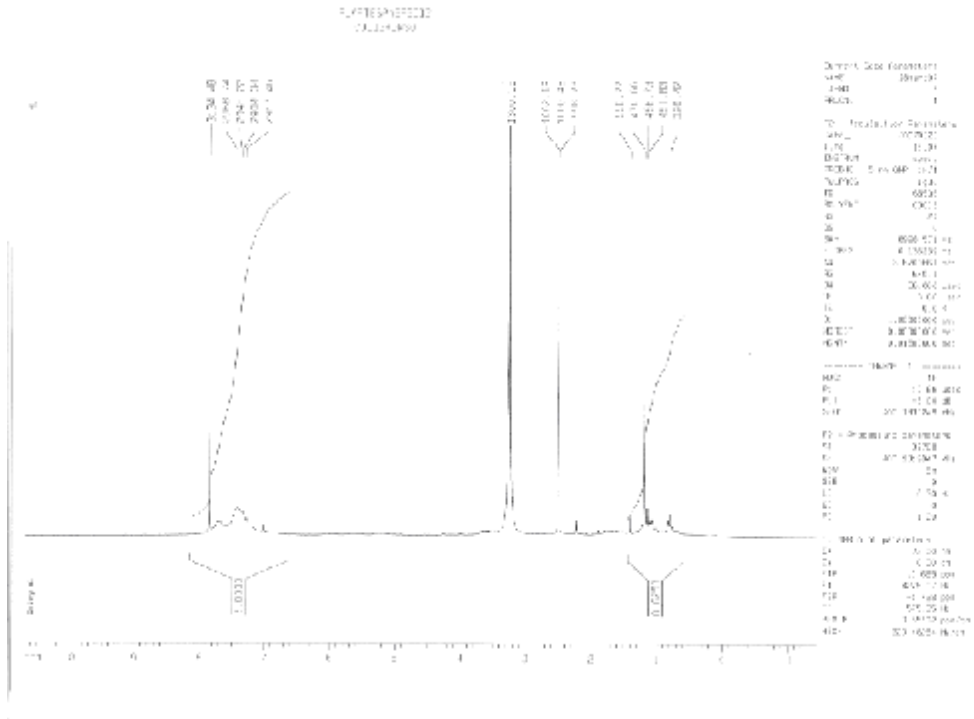
ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Hof/Almanya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1993 yılında başladığı yüksek öğrenimini 1998 yılında tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. 2001 yılında tamamladığı Yüksek Lisans eğitiminin ardından Doktora eğitime başladı ve 2007 yılında mezun oldu. 2000 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde araştırma görevlisi olarak göreve başladı ve halen devam etmektedir Yabancı dili İngilizcedir.

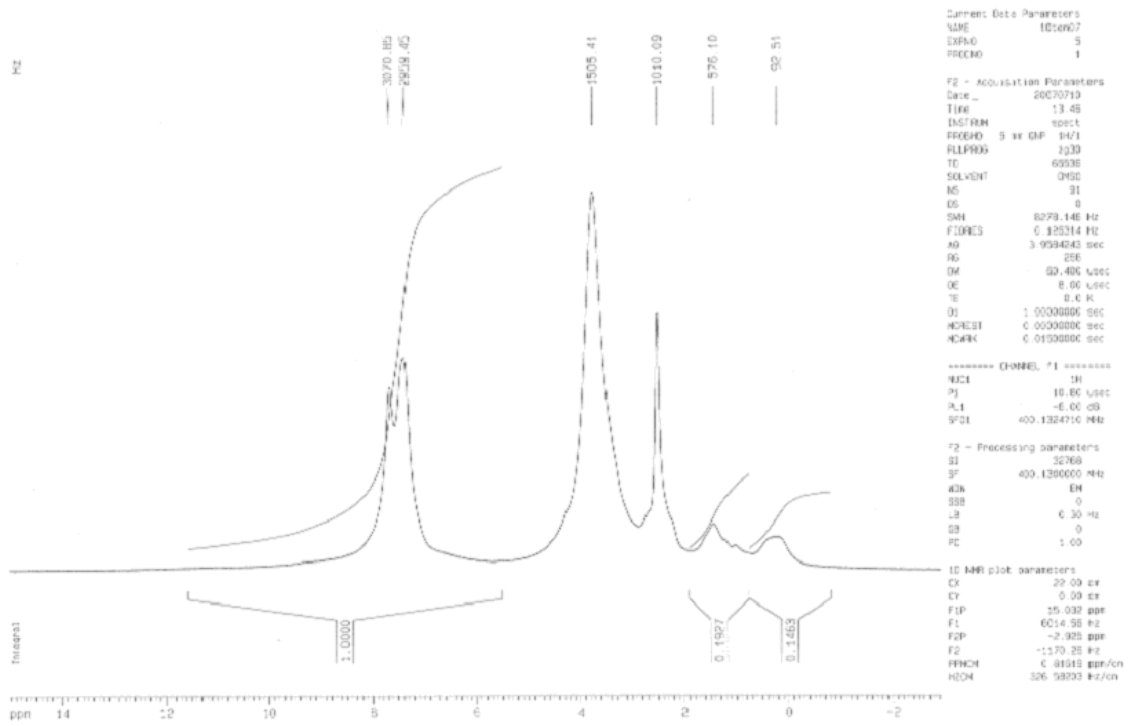
Evli ve bir çocuk babasıdır..



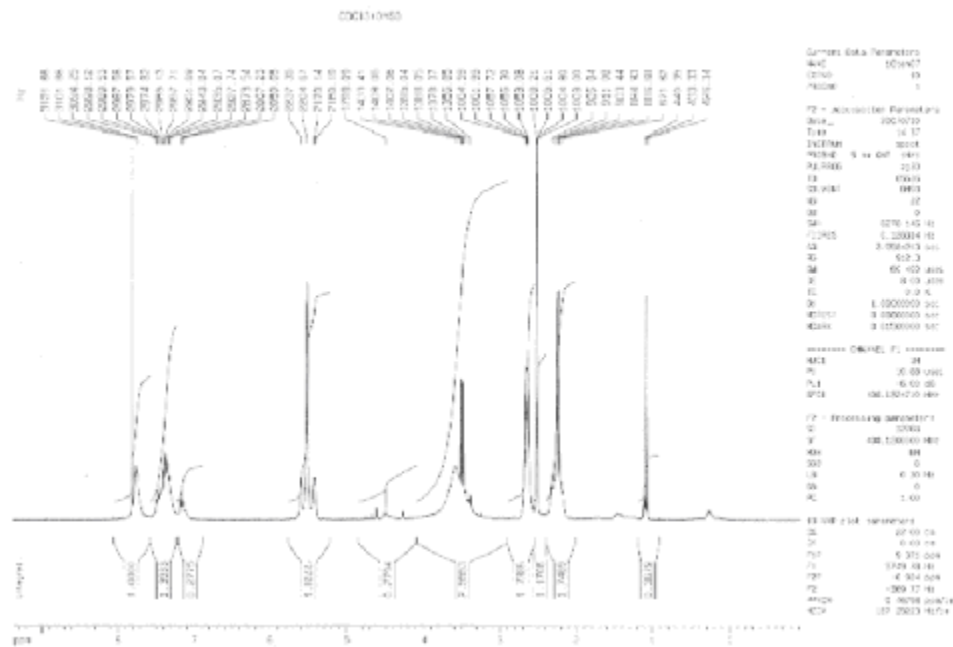
Ek.1.3. Si(CH₃CH₂O)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂-AuCl₂ Kompleksinin ¹³C-NMR Spektrumu

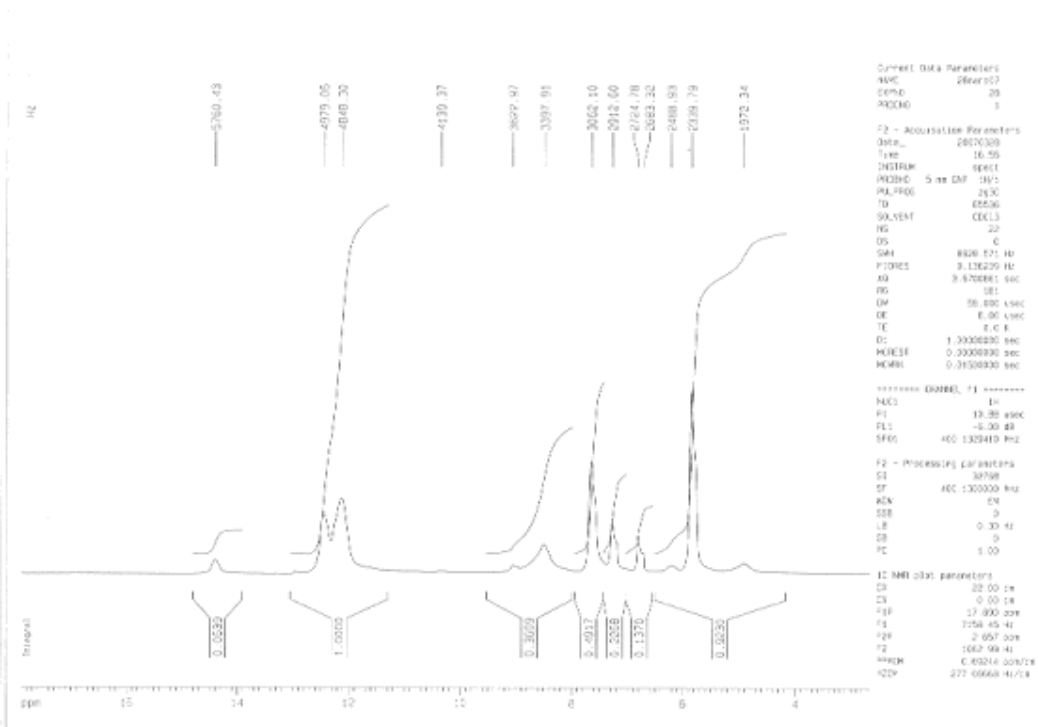


Ek.1.4. SiO₂-Si(CH₃CH₂O)₂-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂-RuCl₂ Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu

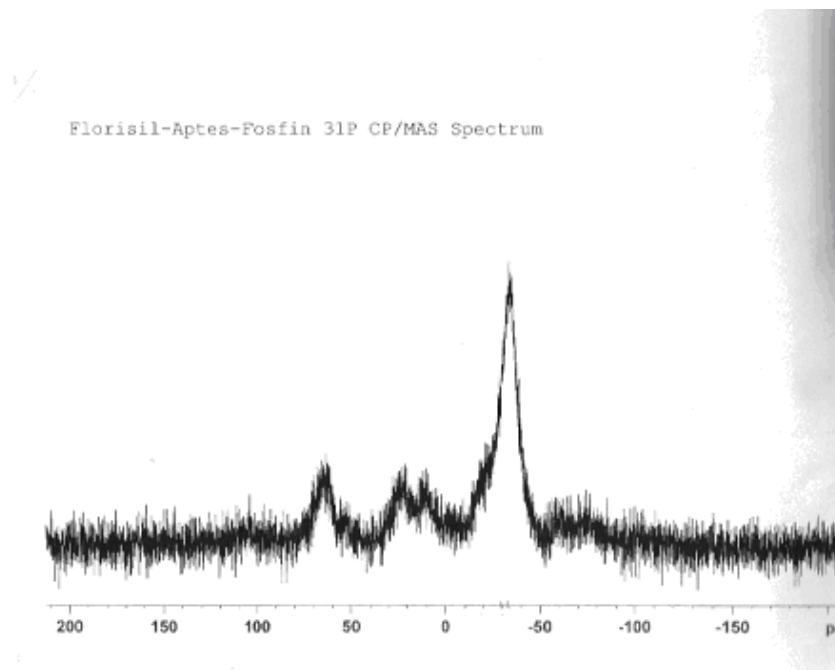


Ek.1.7. $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2-\text{CoCl}_2$ Kompleksinin ^1H -NMR Spektrumu

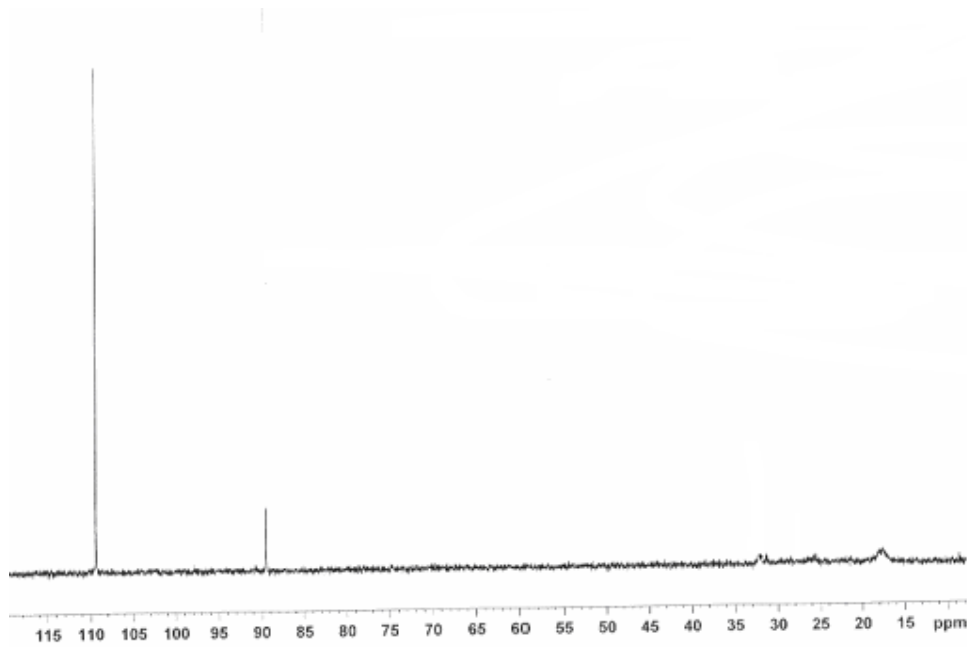




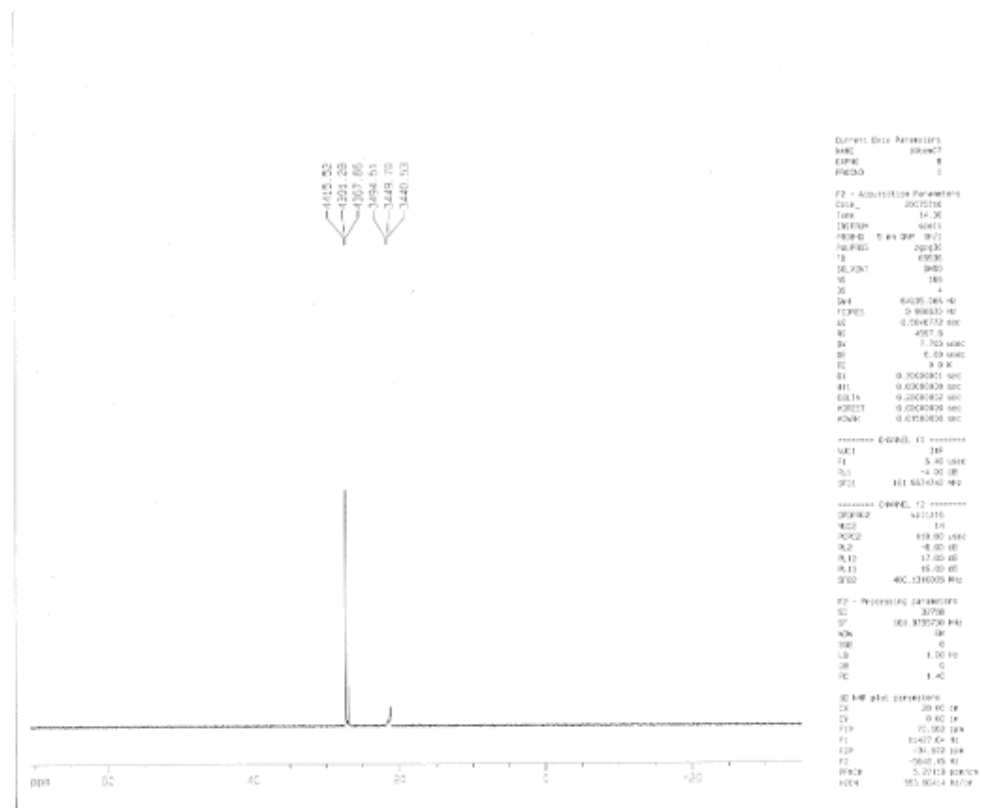
Ek.1.9. $\text{SiO}_2\text{-Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{-CoCl}_2$ Kompleksinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



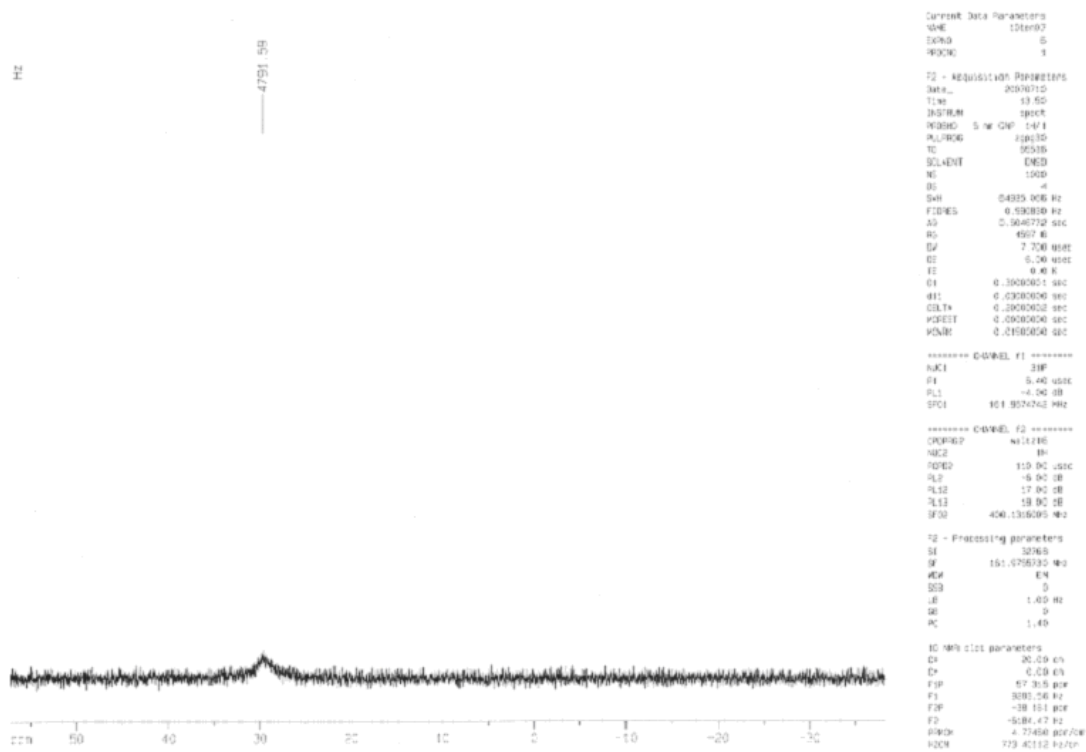
Ek.1.10. $\text{SiO}_2\text{-Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_2\text{PPh}_2)_2$ Ligandının $^{31}\text{P-NMR}$ Spektrumu



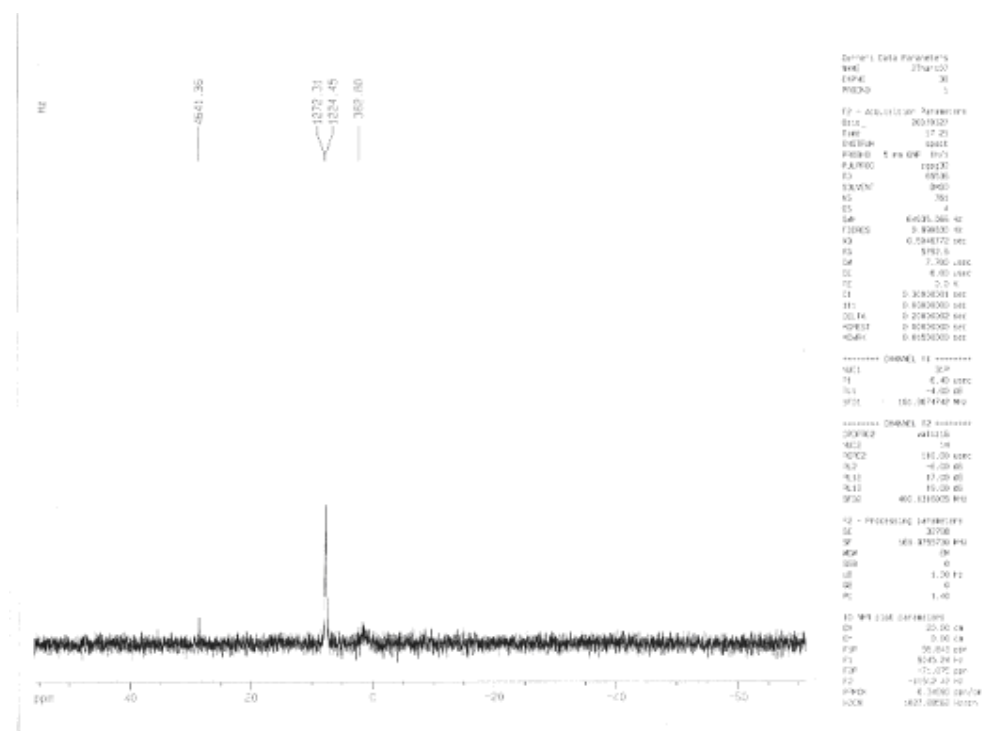
Ek.1.13. $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{-AuCl}_2$ Kompleksinin ^{31}P -NMR Spektrumu



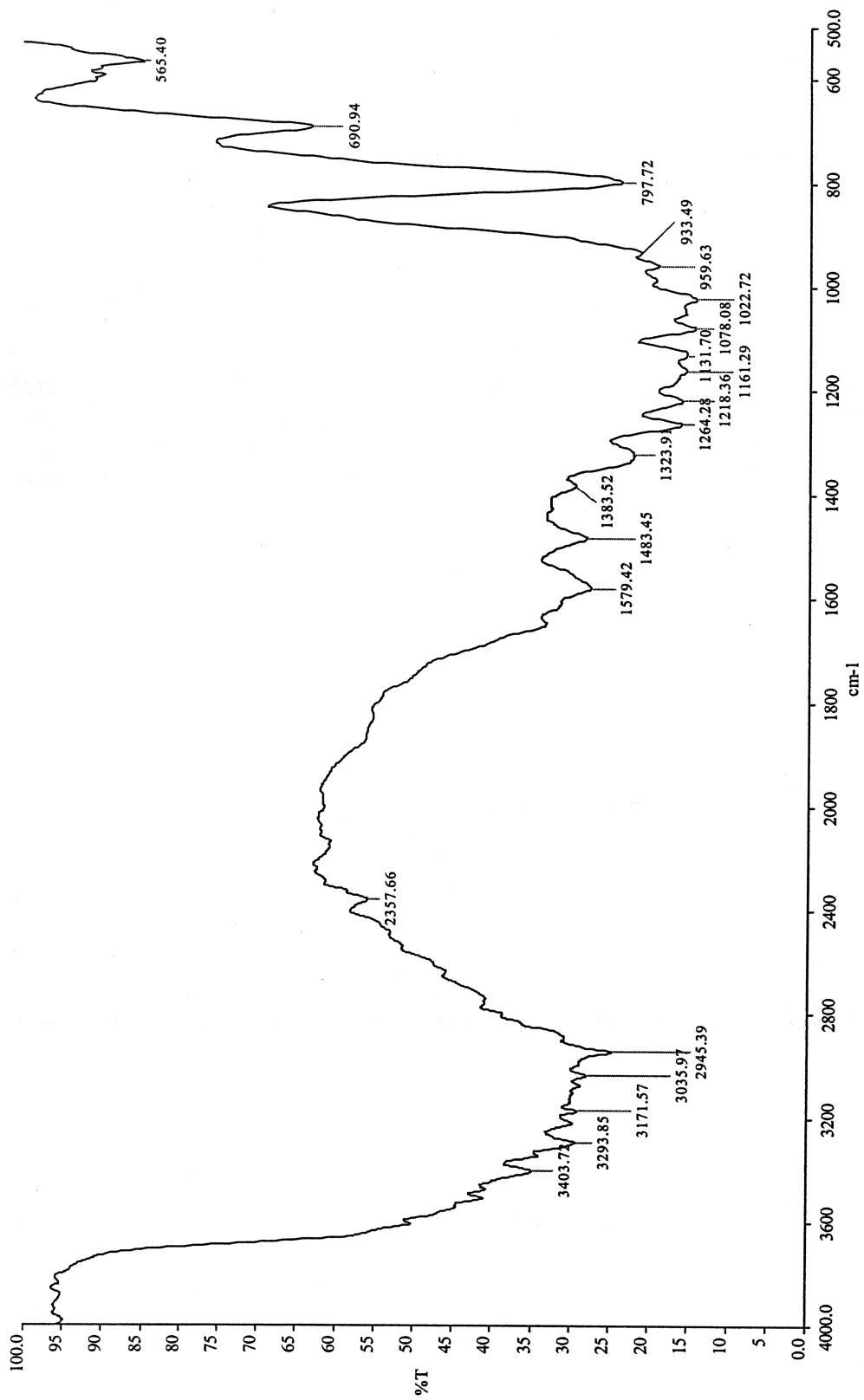
Ek.1.14. $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{-(CH}_2)_3\text{-N-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{-RuCl}_2$ Kompleksinin ^{31}P -NMR Spektrumu



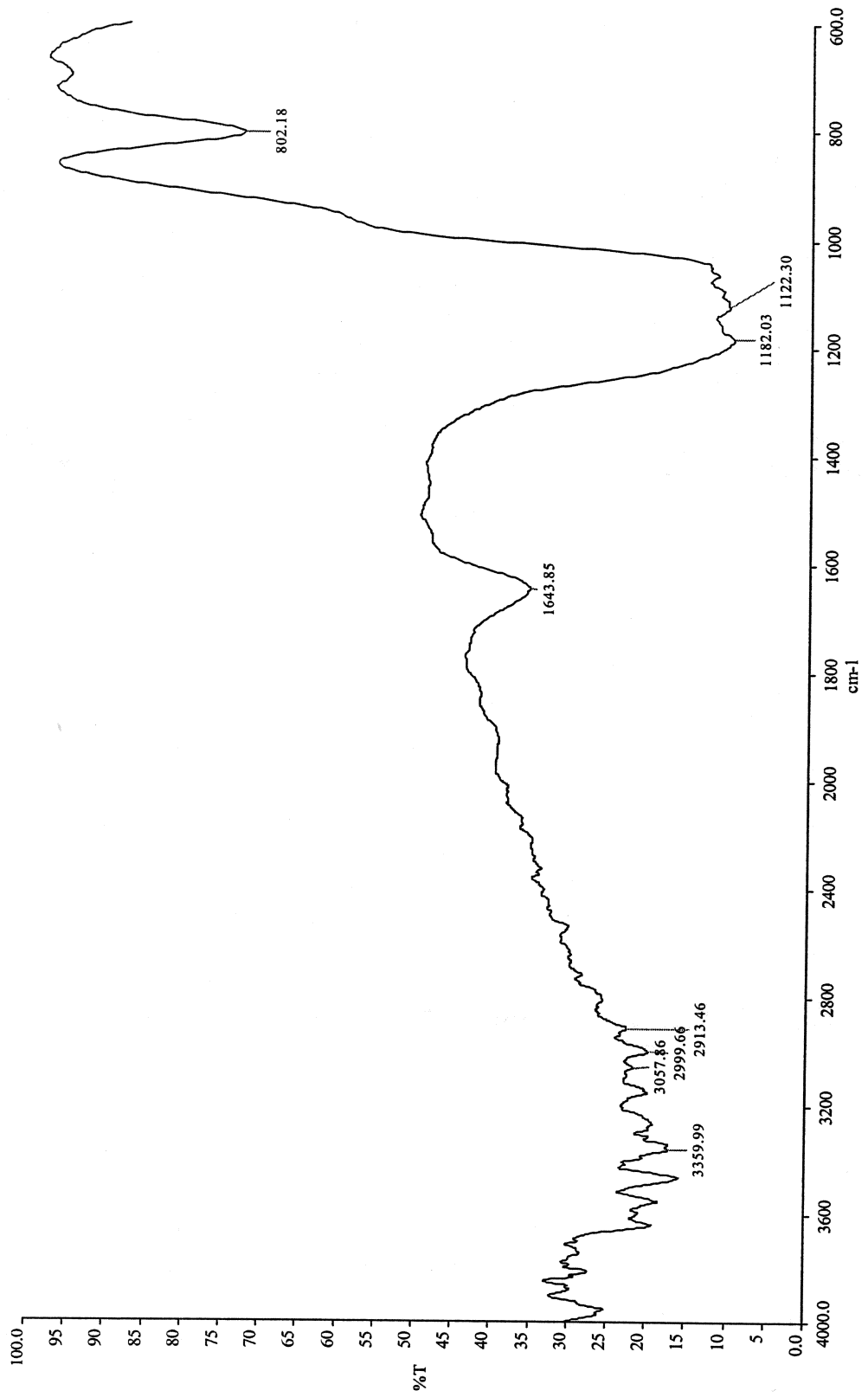
Ek.1.15. $\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2-\text{CoCl}_2$ Kompleksinin ^{31}P -NMR Spektrumu



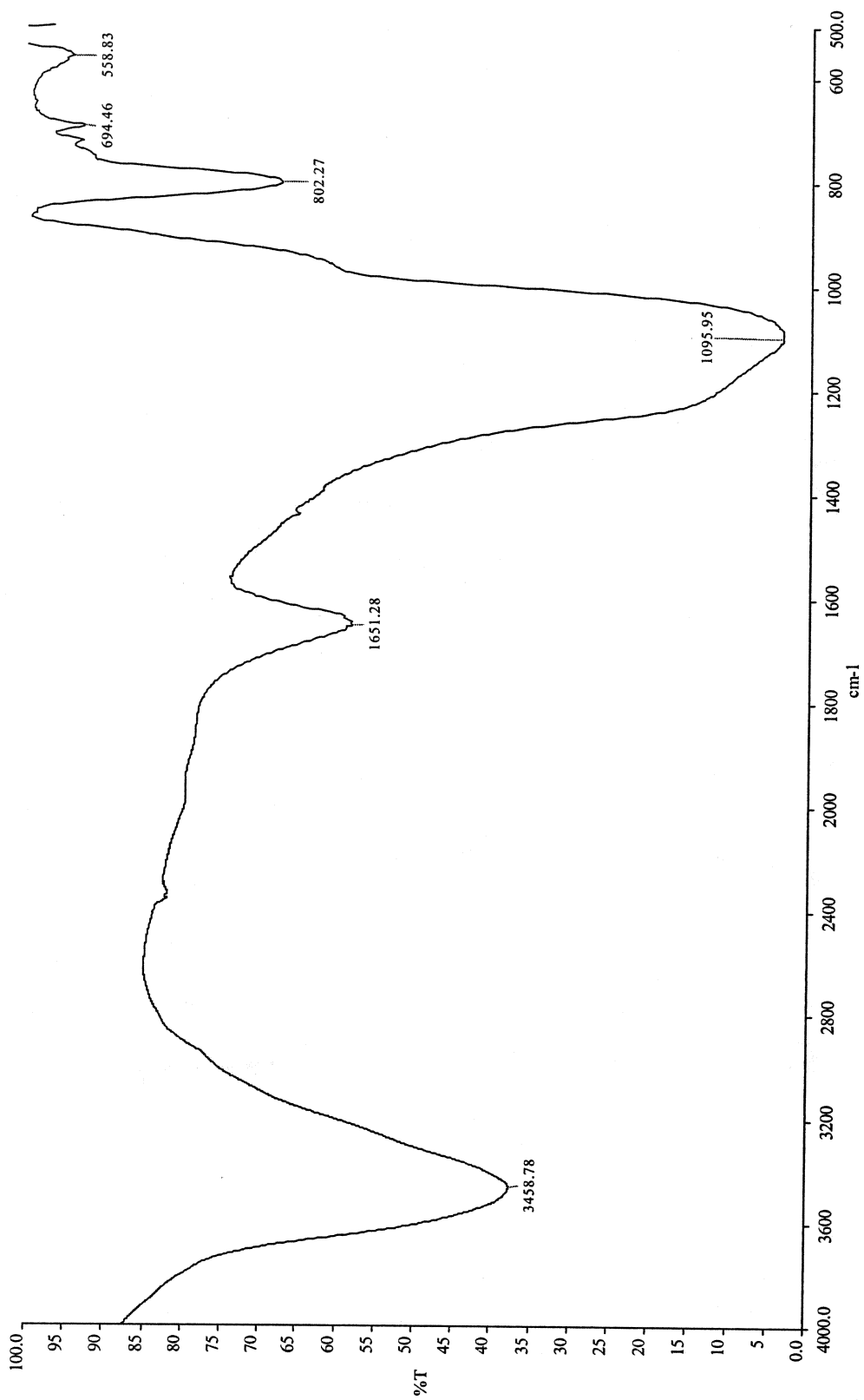
Ek.1.16. $\text{SiO}_2)-\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2-\text{PdCl}_2$ Kompleksinin ^{31}P -NMR Spektrumu



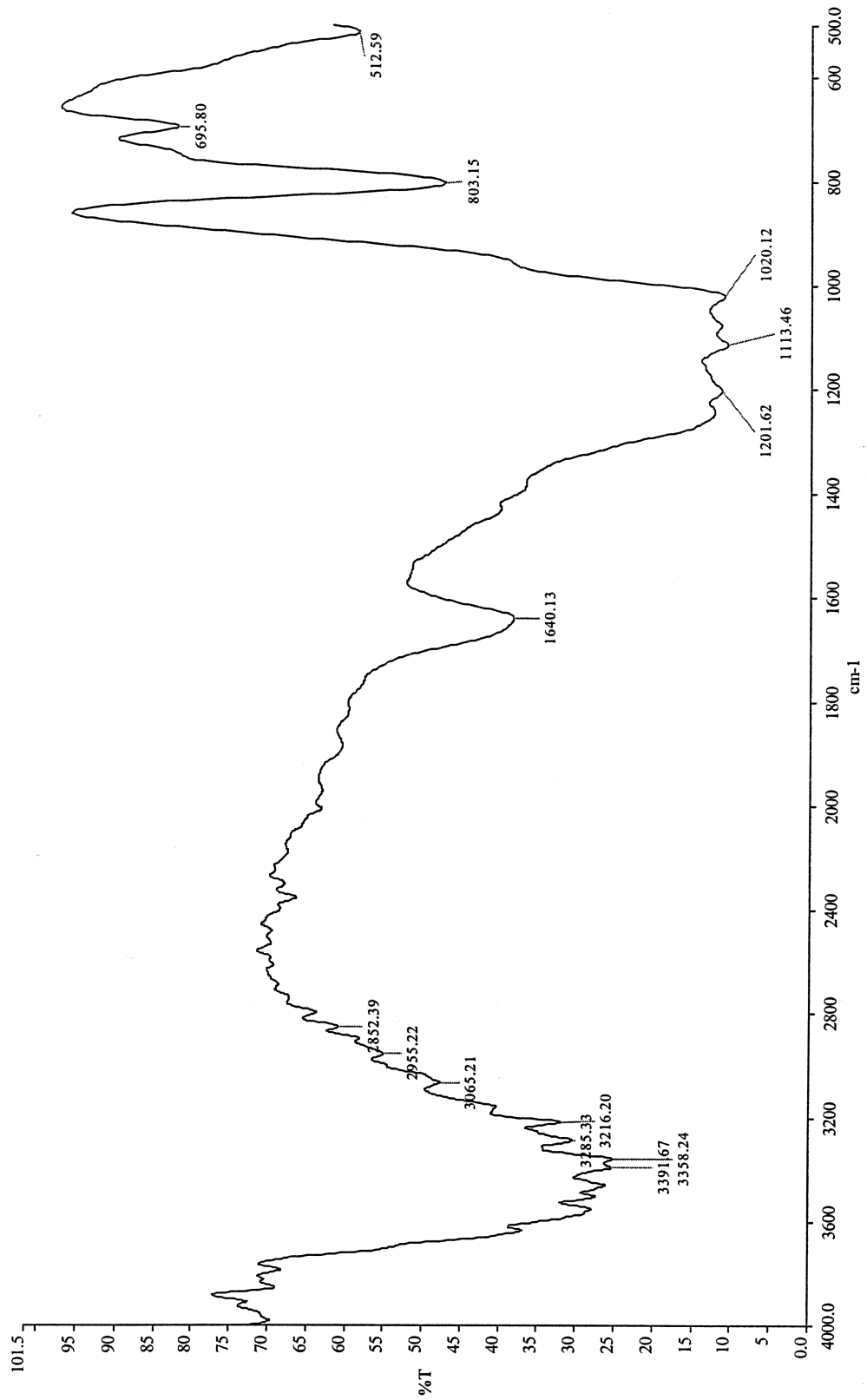
Ek.2.1. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂)₂PPH₂)₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



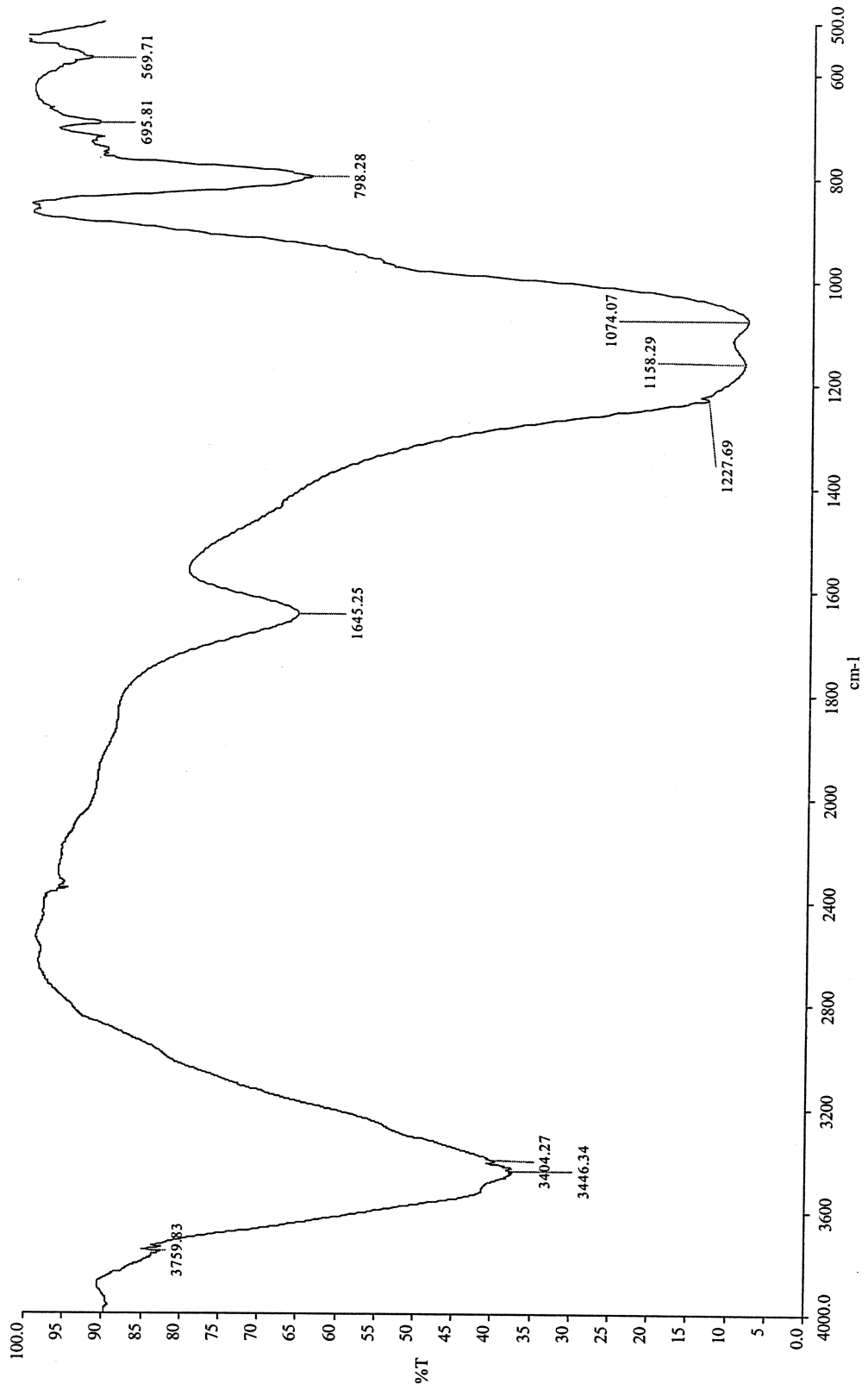
Ek.2.2. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂Ph)₂-NiCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrum



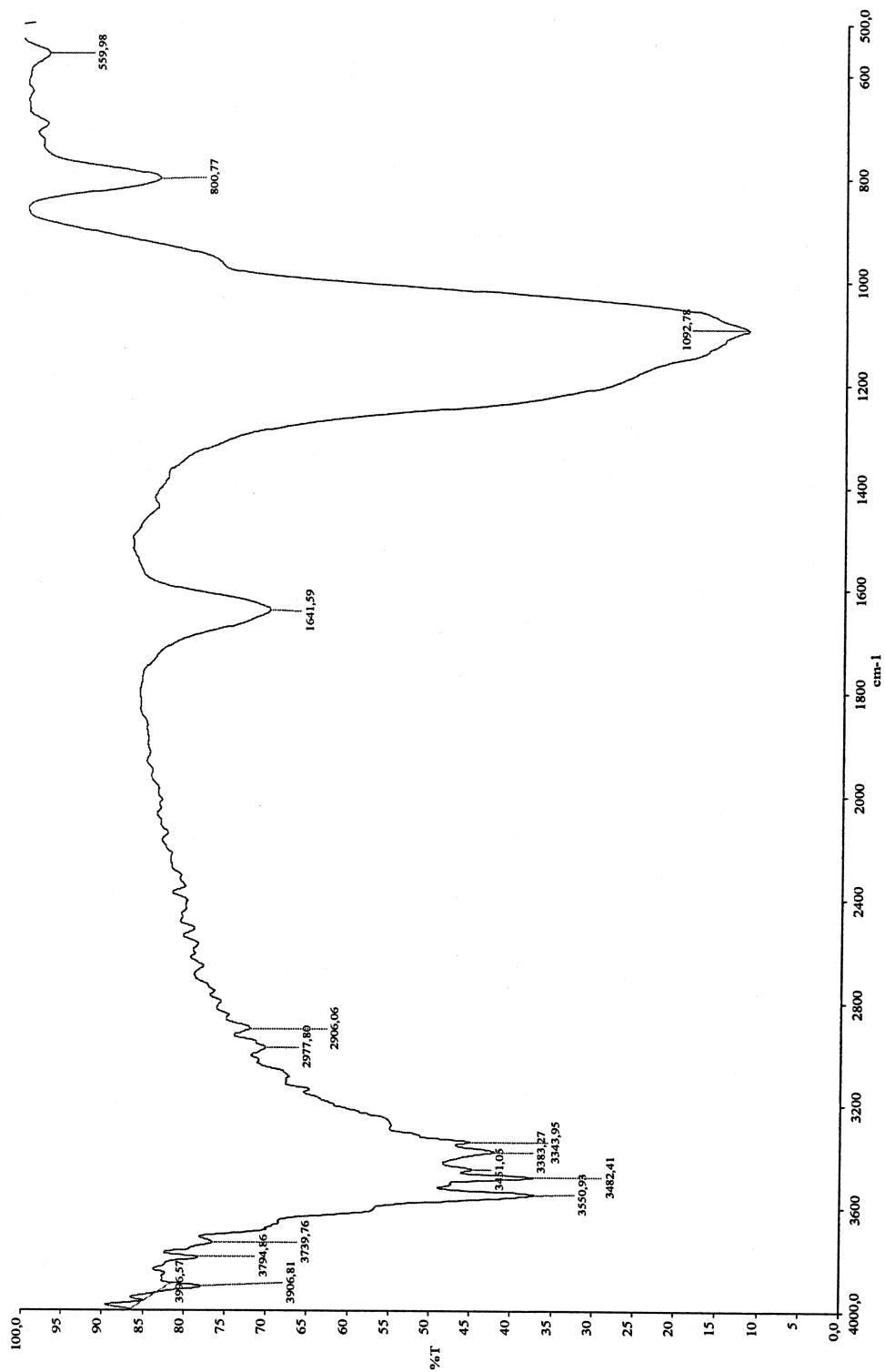
Ek.2.3. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂PPH₂)₂-CoCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



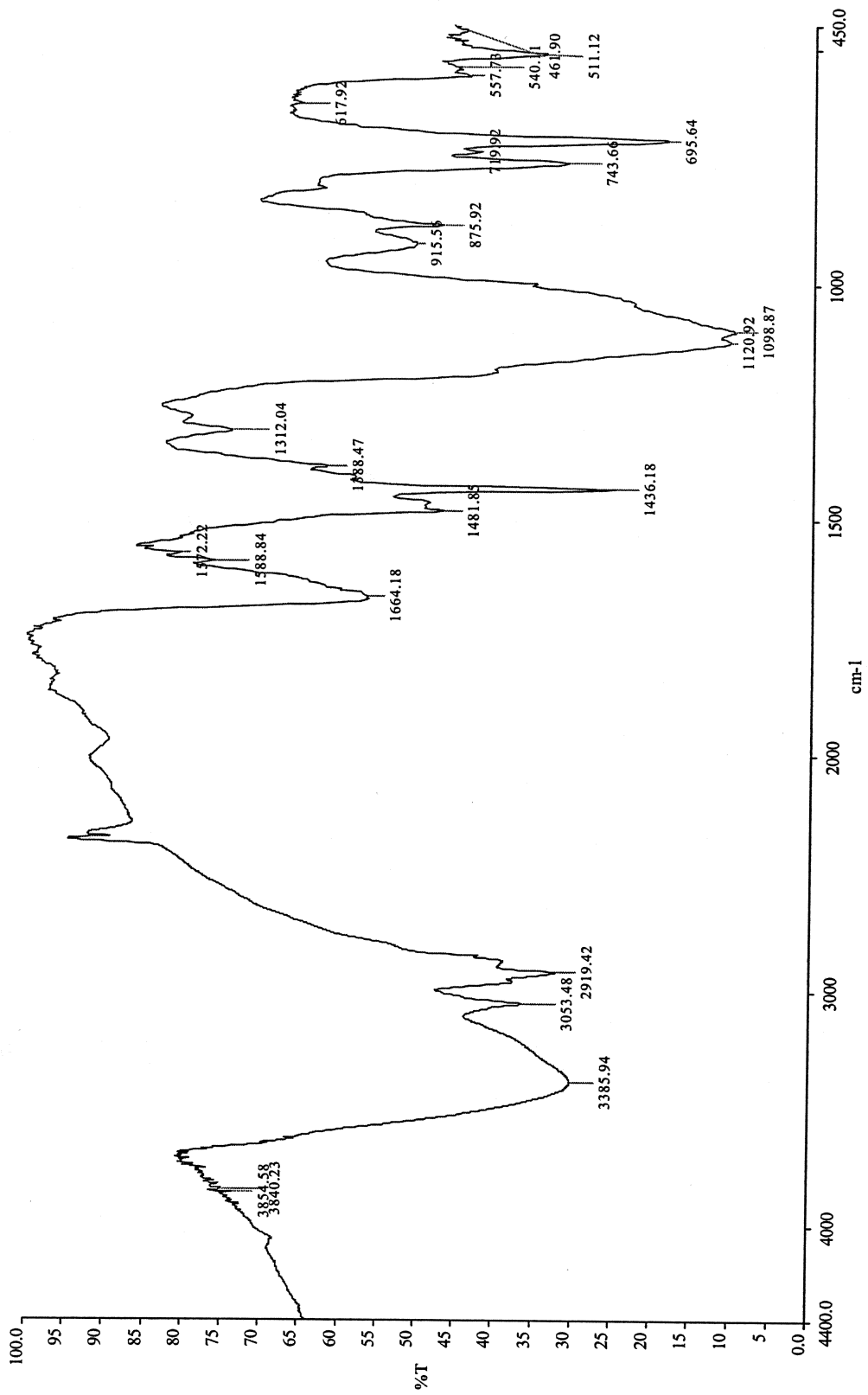
Ek.2.4. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂-PtCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



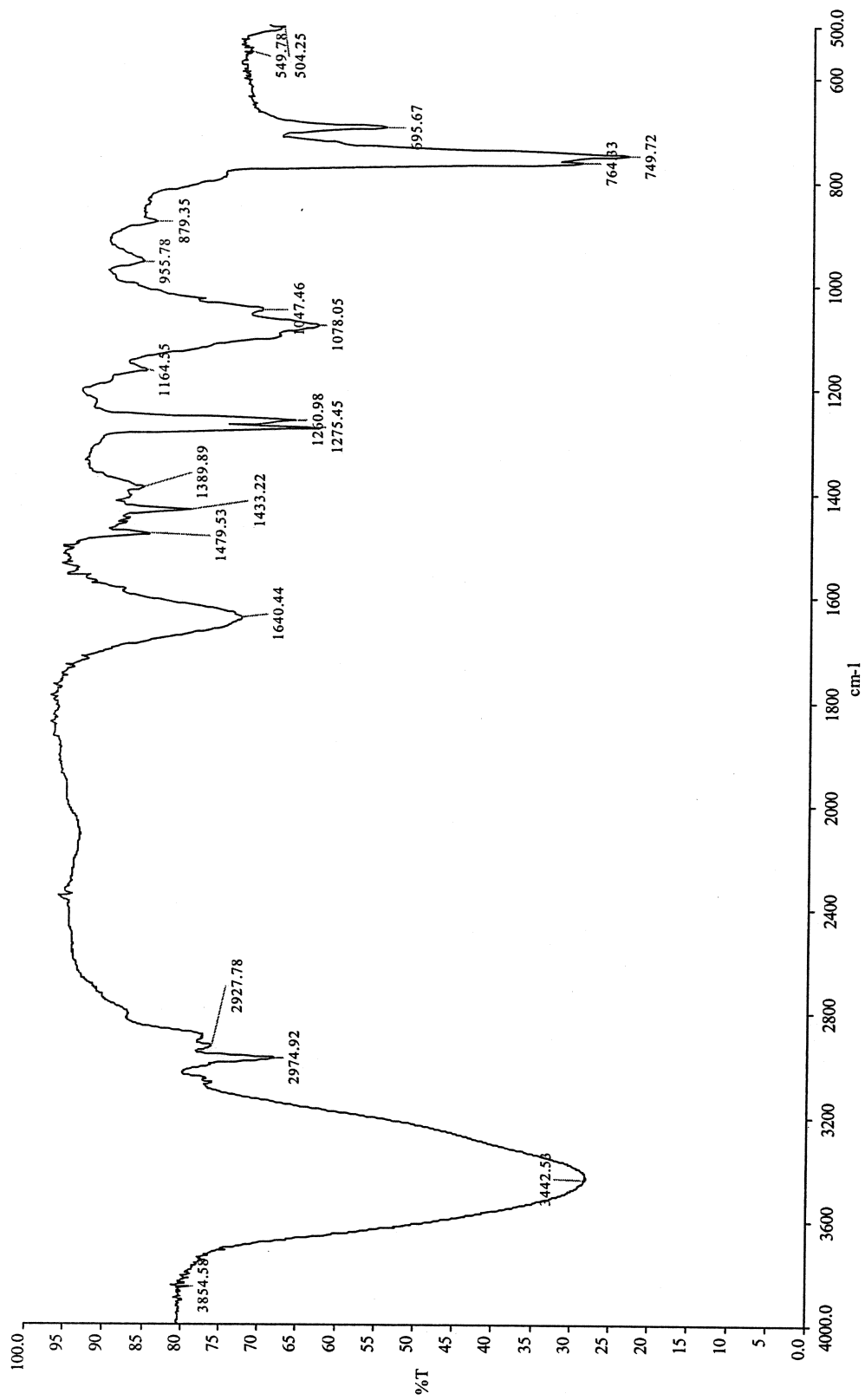
Ek.2.5. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂-RhCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



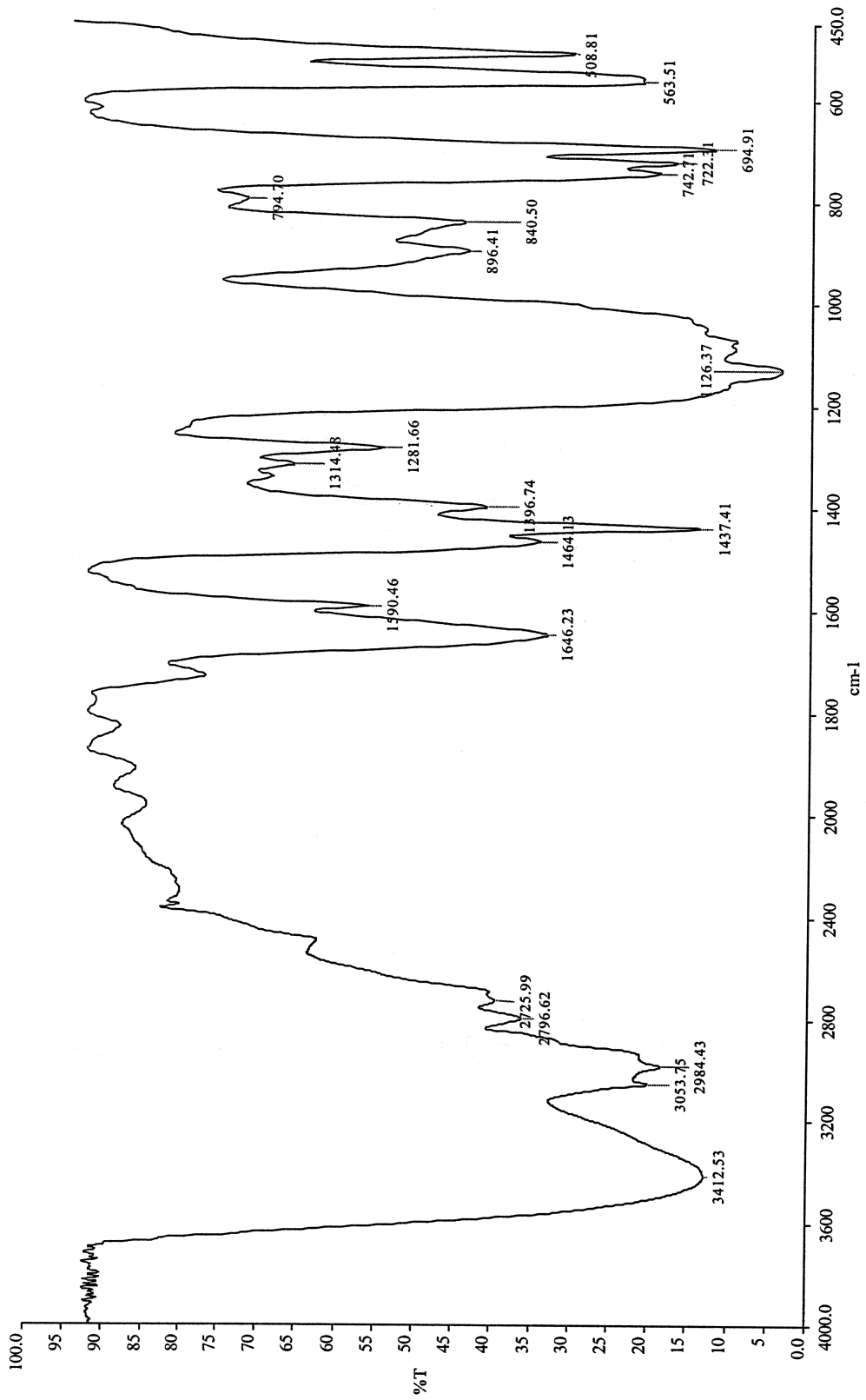
Ek.2.6. SiO₂-(CH₂)₃-N-(CH₂Ph)₂-PdCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



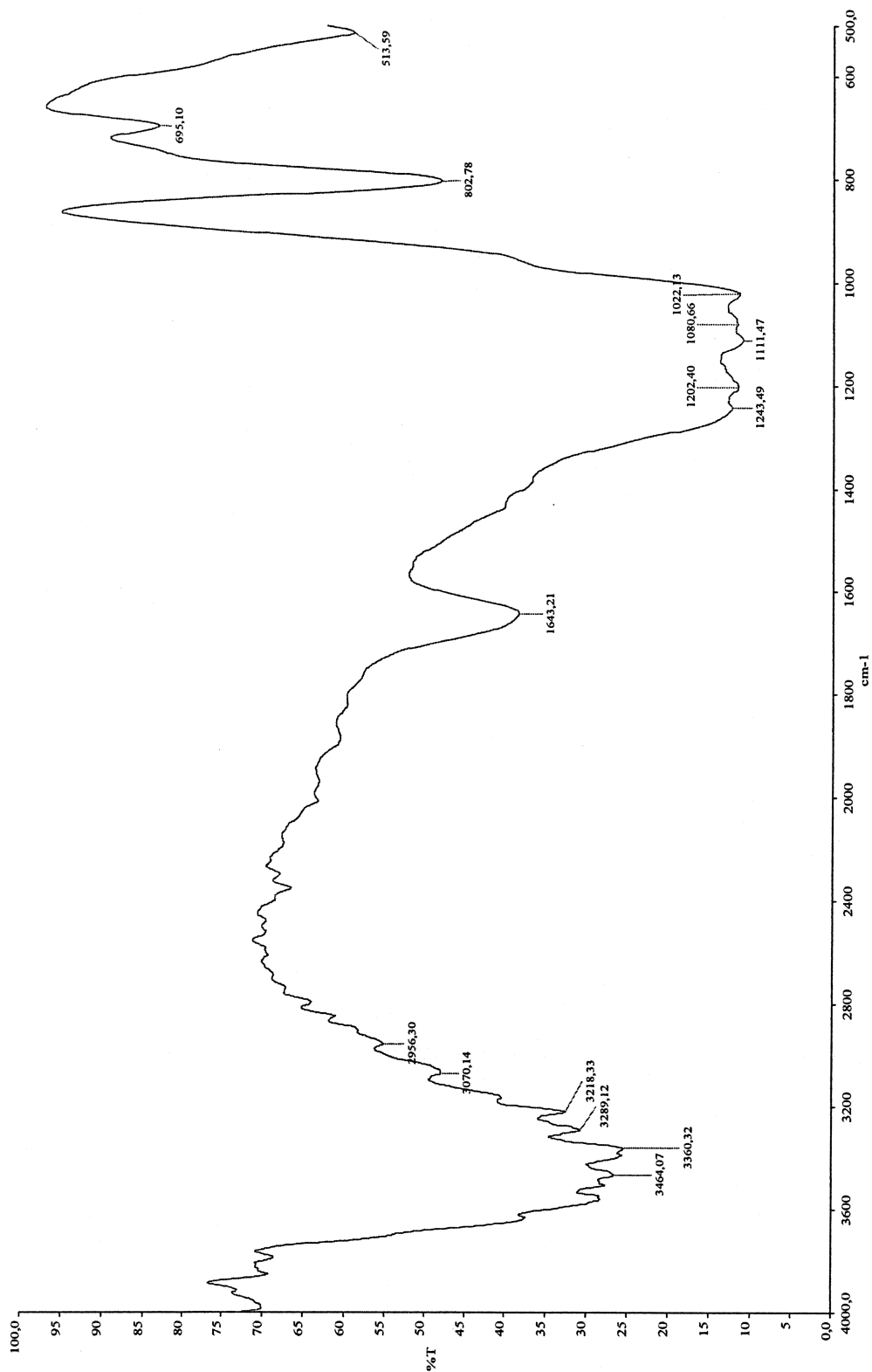
Ek.2.7. $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N-(CH}_2\text{PPH}_2\text{)}_2\text{-RuCl}_2$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



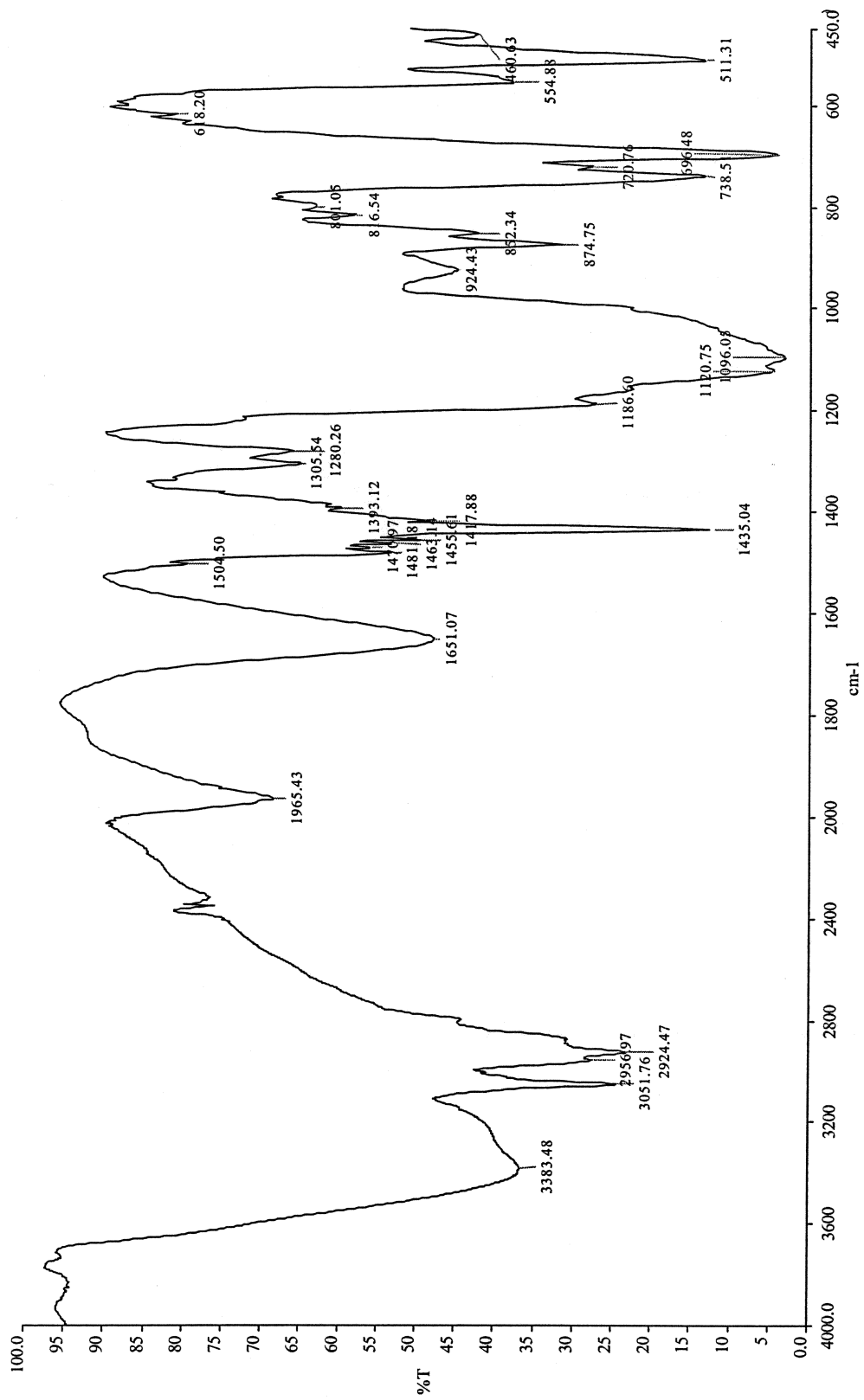
Ek.2.8. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂)₂Ph₂)₂ Ligandının FT-IR Spektrumu



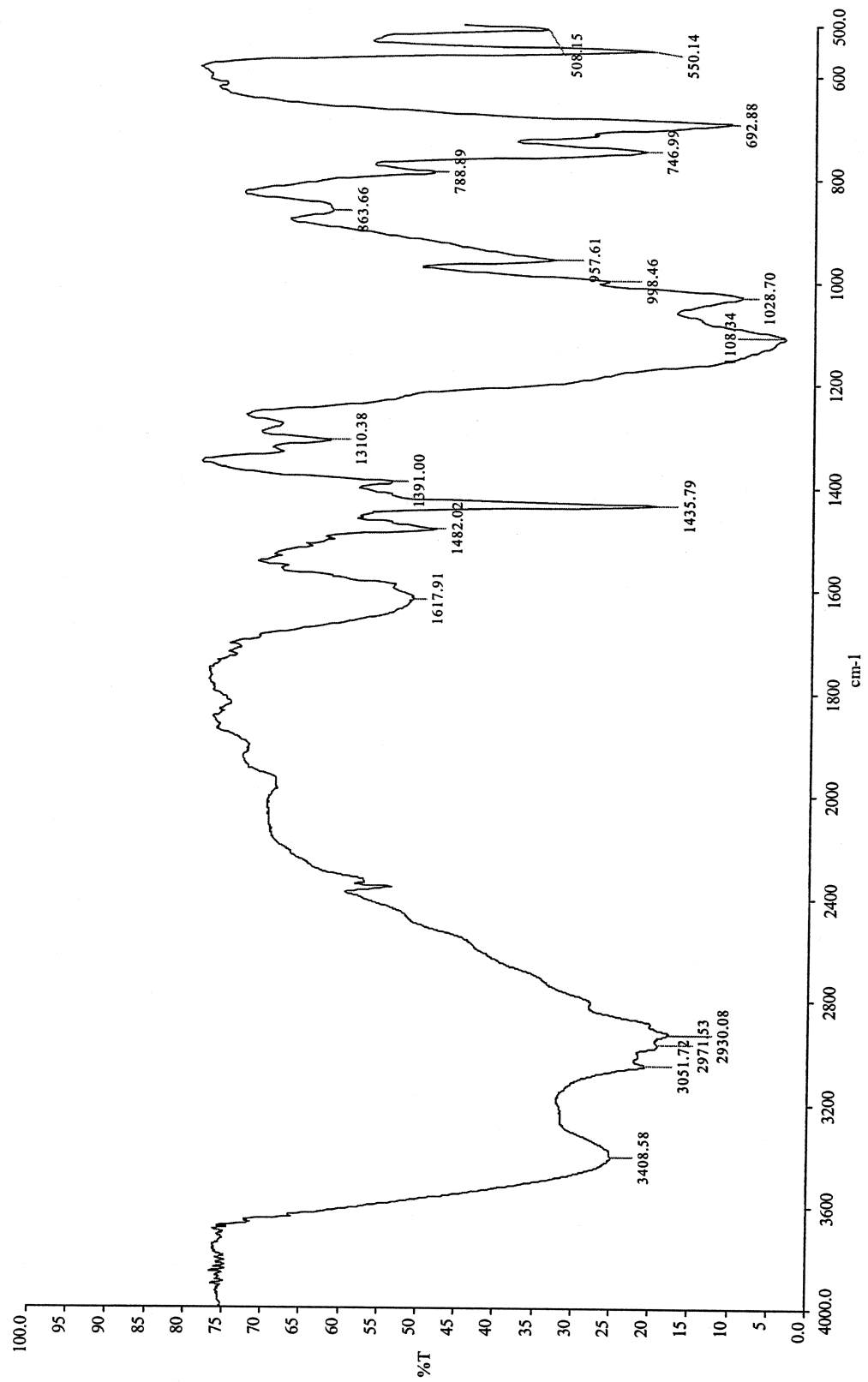
Ek.2.9. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂PPH₂)₂-CoCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



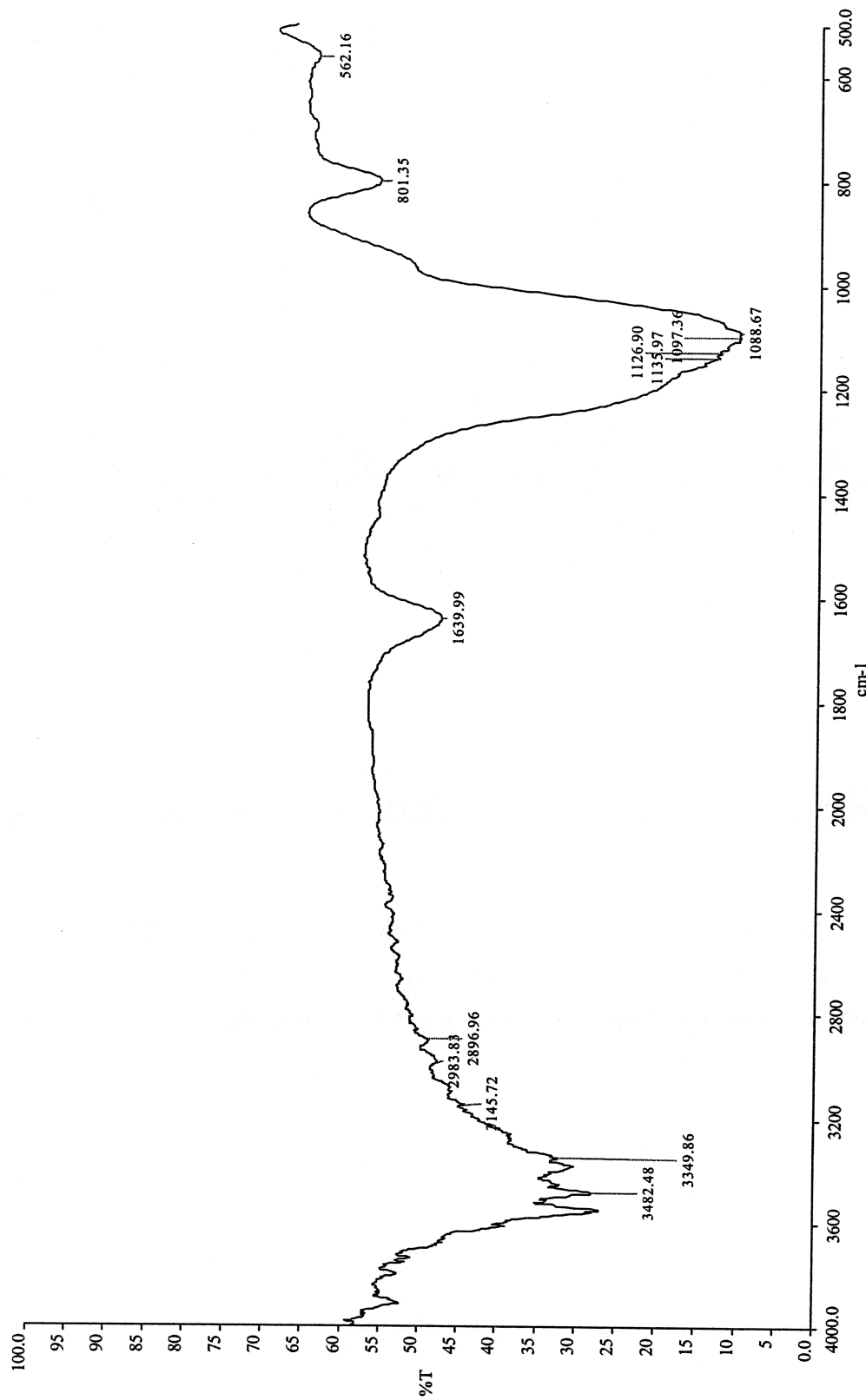
Ek.2.10. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂)₂Ph₂-PtCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek.2.11. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂)₂-PPPh₂-RuCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek.2.12. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂)₂-AuCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Ek.2.14. Si(OCH₂CH₃)₃-(CH₂)₃-N-(CH₂PPh₂)₂-PdCl₂ Kompleksinin FT-IR Spektrumu