

**YENİ PHOSDABT TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN  
SENTEZİ VE BAZI HİDROJENLENME  
TEPKİMELERİNDE KATALİTİK  
AKTİFLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEDA TOPALLAR**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2014**

**YENİ PHOSDABT TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN  
SENTEZİ VE BAZI HİDROJENLENME  
TEPKİMLERİNDE KATALİTİK  
AKTİFLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEDA TOPALLAR**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

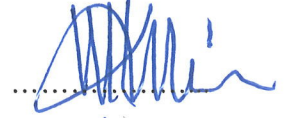
**Danışman  
Yrd. Doç. Dr. Gökürk AVŞAR**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2014**

Seda TOPALLAR tarafından Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR danışmanlığında hazırlanan “Yeni PhosDABT Türevi Bileşiklerinin Sentezi ve Bazı Hidrojenlenme Tepkimelerinde Katalitik Aktifliklerinin İncelenmesi,” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ



Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN



Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/07/2014 tarih ve 2014.16/474 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN  
Enstitü Müdürü



# YENİ PHOSDABT TÜREVİ BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE BAZI HİDROJENLENME TEPKİMELERİNDE KATALİTİK AKTİFLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seda TOPALLAR

## ÖZ

Olefinlerin enantiyoseçici hidrojenlenme çalışmaları, homojen katalizör uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Organofosfor ligandlarının, özellikle üç değerlikli fosfinlerin ve fosfitlerin asimetrik kataliz çalışmalarında önemli rol oynamasına rağmen, katalitik dönüşüm uygulamalarında fosforamidit ligandları fazla bilinmemektedir. Fosforamidit bileşikleri, özellikle rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyon reaksiyonları için oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu çeşit katalizör sistemleri ile birçok alken bileşikleri kolaylıkla indirgenebilmektedir. Diğer yandan, N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) ligand türevleri de koordinasyon kimyasında önemli bir yere sahiptir. Bu ligandların biyolojik aktifliklerinin olması, termal olarak yüksek kararlılık göstermeleri, sentez koşullarının uygunluğu ve kolay elde edilebilir olması bu bileşiğe olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu çalışmada, fosforamidit ligandlarının oluşumunda kullanılan ikincil aminler olarak, daha önce hiç denenmemiş olan DABT türevi bileşikler kullanılmıştır. Sentezlenen yeni tip PhosDABT ligand bileşiklerinin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR ve FT-IR gibi tekniklerle aydınlatılmıştır. Yeni grup DABT temelli fosforamidit (PhosDABT) ligandlarının katalitik özellikleri, model substrat bileşik olarak belirlenen stiren, 4-metoksistiren ve asetofenonun hidrojenasyon reaksiyonlarında incelenmiştir. Hidrojenlenme tepkimeleri; 50-90 °C sıcaklık aralığında, 10 bar H<sub>2</sub> basıncında ve S/C oranı 250 olacak şekilde 3 saatlik bir sürede gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Homojen Katalizörler, Fosforamidit Ligandları, Dialkilbenzoiltiyöüre Bileşikleri, Hidrojenlenme tepkimeleri

**Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR, Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü

## **SYNTHESIS OF NEW PHOSDABT DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY IN SOME HYDROGENATION REACTIONS**

**Seda TOPALLAR**

### **ABSTRACT**

Enantioselective hydrogenation reactions of olefins have an important role in homogeneous catalysts applications. Phosphoramidites represent a class of trivalent phosphorus compounds hardly recognised as ligands for catalytic transformation despite the prominent role that organophosphorus ligands, especially trivalent phosphines and phosphites, have played in asymmetric catalysis. Phosphoramidite compounds, play important role for especially rhodium catalysed asymmetric hydrogenation reactions. A lot of alkene compounds can be easily reduced with this type of catalyst systems. On the other hand, N,N-Dialkyl-N'-benzothiourea (DABT) ligand derivatives play also an important role in coordination chemistry. These ligands have been getting more interesting, because of their biological activity, high thermal stability and easy methods of synthesis. In this study, DABT ligand derivatives which have never been tested before, were used as secondary amines in the synthesis of phosphoramidite ligands. The structures of the synthesized new type PhosDABT ligand compounds were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR and FT-IR techniques. The catalyst properties of the new group -DABT based phosphoramidite (PhosDABT) ligands were investigated in hydrogenation of styrene, 4-methoxy-styrene and acetophenone, that selected as model olefin compounds. Hydrogenation reactions were performed at a temperature of 50-90 °C, at a pressure of 10 bar H<sub>2</sub> and at a ratio of 250 S/C for 3 hours.

**Keywords:** Homogeneous Catalysts, Phosphoramidite Ligands, Dialkylbenzothiourea Compounds, Hydrogenation reactions

**Advisor:** Assist. Prof. Dr. Göktürk AVSAR, Mersin University, Department of Chemistry

## TEŞEKKÜR

Öğrenim ve tez çalışmam boyunca maddi ve manevi her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımnda bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR' a,

Tüm bölüm imkanlarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye,

Katkılarından dolayı çalışma arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Simay ÖZDEMİR'e, doktora öğrencisi Esra KUZDERE'ye ve lisans öğrencisi Ertük ŞAYAN'a,

Deneysel çalışmalarımnda değerli fikir ve bilgilerini benden esirgemeyen, çalışmalarımna bizzat yardımcı olan Dr. Mustafa Kemal YILMAZ'a ve Öğretim Görevlisi Orhan ALTAN'a,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi) çalışanlarından, Uzman Tuncay İNCE'ye, hidrojenasyon çalışmalarımnda laboratuvarını kullanmama izin vermesi nedeniyle Sayın Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'e,

Tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine, meslektaşlarıma, Fen Bilimleri Enstitü Müdürü Sayın Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN'a, başta Sayın Nazmiye GÖKÇEL olmak üzere, tüm Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteğini benden eksik etmeyen Sevgili Doğan DAĞBASTI'ya,

Tüm yaşamımnda beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, maddi ve manevi desteklerini, yönlendirmelerini ve ilgilerini eksik etmeyen, bugünlere gelmemdeki en büyük pay sahipleri başta babam Erkan TOPALLAR ve annem Saadet TOPALLAR olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZ</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>III</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>X</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. KATALİZÖR.....	3
2.1.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması.....	7
2.1.1.1. Homojen Katalizörler.....	9
2.1.1.2. Heterojen Katalizörler.....	10
2.1.1.3. Homojen ve Heterojen Katalitik Reaksiyonların Karşılaştırılması.....	11
2.1.2. Geçiş Metalleri ve Katalitik Etkileri.....	13
2.2. ORGANOMETALİK KİMYA.....	14
2.2.1. Organometalik Bileşiklerin Katalizör Olarak Kullanımı.....	15
2.2.1.1. Fosfin türevi bileşikler.....	18
2.2.1.2. Katalizde yaygın kullanılan diğer organik fosfor bileşikleri.....	24
2.2.1.3. Tiyöre bileşikleri.....	28
2.3. HİDROJENLEME.....	30
2.3.1. Transfer Hidrojenasyon.....	35
2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	37
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>50</b>
3.1. MATERYAL.....	50
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	50
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	56
3.1.2.1. FT-IR (Kırmızı ötesi spektrometresi).....	57
3.1.2.2. NMR ( Nükleer Manyetik Rezonans).....	57
3.1.2.3. GC-MS.....	58
3.2. YÖNTEM.....	58

3.2.1. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Türevlerinin Sentezi .....	58
3.2.1.1. N,N-dimetil-N'-2-klorobenzoiltiyöüre (2K-DMBT) Bileşiminin Sentezi....	58
3.2.1.2. N,N-dimetil-N'-4-klorobenzoiltiyöüre (4K-DMBT) Bileşiminin Sentezi....	60
3.2.1.3. N,N-dietil-N'-4-klorobenzoiltiyöüre (4K-DEBT) Bileşiminin Sentezi .....	61
3.2.2. Fosforamidit Türevlerinin Sentezi .....	62
3.2.2.1. Fosfonil klorür Bileşiminin Sentezi .....	63
3.2.2.2. Phos2K-DMBT Ligandının Sentezi .....	64
3.2.2.3. Phos4K-DMBT Ligandının Sentezi .....	65
3.2.2.4. Phos4K-DEBT Ligandının Sentezi .....	66
<b>4. TARTIŞMA VE BULGULAR .....</b>	<b>68</b>
<b>4.1. N,N-DİALKİL-N'-BENZOİLTİYÖÜRE BİLEŞİKLERİNE AİT KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE YORUMLANMASI .....</b>	<b>68</b>
4.1.1. 2K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu .....	68
4.1.2. 4K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu .....	69
4.1.3. 4K-DEBT Ligandının Karakterizasyonu .....	69
<b>4.2. FOSFONİL KLORÜR BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİZASYONU .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3. FOSFORAMİDİT BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....</b>	<b>70</b>
4.3.1. Phos2K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu .....	70
4.3.2. Phos4K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu .....	70
4.3.3. Phos4K-DEBT Ligandının Karakterizasyonu.....	71
<b>4.4. HİDROJENASYON SONUÇLARI.....</b>	<b>71</b>
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>75</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>77</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>102</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Çeşitli katalizörlerin kullanıldığı katalitik tepkimelere örnekler .....	8
Çizelge 2.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması .....	12
Çizelge 2.3. Organik fosfor bileşiklerinin gösterimi .....	24
Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların [Rh(COD)Cl <sub>2</sub> ] kompleks bileşiği ile birlikte (in situ) seçilen model substrat bileşiklerinin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki aktiflikleri.....	72

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1. Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme .....	4
Şekil 2.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal (chemo) seçicilik.....	6
Şekil 2.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik.....	6
Şekil 2.4. Enantiyo seçicilik.....	7
Şekil 2.5. Diastereo seçicilik.....	7
Şekil 2.6. Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar.....	9
Şekil 2.7. 18 elektron kuralının metal-ligand etkileşimi ile gösterilmesi .....	16
Şekil 2.8. Çift bağ izomerleşmesini gösteren katalitik halkanın diyagramı .....	17
Şekil 2.9. Metal bağının d-karakterinin etilenin hidrojenlenme hızına etkisi .....	17
Şekil 2.10. Asimetrik hidrojenasyonda tek dişli ligandların yapıları.....	18
Şekil 2.11. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı $\sigma^*$ bağlarının gösterimi.....	19
Şekil 2.12. Wilkinson katalizörünün gösterimi.....	19
Şekil 2.13. Wilkinson katalizörü ile yapılan hidrojenasyon mekanizması .....	20
Şekil 2.14. Rodyum-fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandları .....	21
Şekil 2.15. (-)-Menthol üretim reaksiyon şemasının gösterimi .....	22
Şekil 2.16. Naproxen bileşiğinin üretim reaksiyonun gösterimi.....	23
Şekil 2.17. Thalidomide bileşiğinin (R) ve (S) formlarının gösterimi.....	23
Şekil 2.18. Bazı 3 değerlikli fosfor bileşikleri .....	25
Şekil 2.19. Sıkça kullanılan modüler kiral fosforamiditler .....	26
Şekil 2.20. BINOL bazlı farklı fosforamidit yapıları.....	27
Şekil 2.21. Binaftil halkalarındaki 9,9' konumundaki hidrojenlerin konumunun gösterimi .....	28
Şekil 2.22. BINOL bazlı fosforamiditlerde kiralliğin kaynağı .....	28
Şekil 2.23. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöre .....	29
Şekil 2.24. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöre ligandının metale koordinasyonunun gösterimi .....	29

Şekil 2.25. Alkenlerin hidrojenleme tepkimesinin gösterimi.....	31
Şekil 2.26. Yükseltgen katılma reaksiyonunun gösterimi.....	31
Şekil 2.27. Vaksa kompleksinin hidrojenlenmesi .....	32
Şekil 2.28. Hidrojenoliz reaksiyonunun gösterimi.....	32
Şekil 2.29. Heterolitik kırılma reaksiyonunun gösterimi .....	32
Şekil 2.30. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması .....	33
Şekil 2.31. Hidrid mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü .....	34
Şekil 2.32. Alil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü .....	34
Şekil 2.33. Transfer hidrojenasyonun gösterimi .....	35
Şekil 2.34. Hidrojen sunucunun metale katılması.....	36
Şekil 2.35. Monophos ligandının hidrojenasyonda kullanımı .....	37
Şekil 2.36. van den Berg ve arkadaşlarının çalışmada kullandıkları N-acetyl- $\alpha$ -arylenamide substurat moleküllerinin gösterimi .....	38
Şekil 2.37. a) Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı b) Perflorlualkillenmiş trisfosfit ligandı .....	38
Şekil 2.38. Tek dişli fosforamidit kompleksinin kullanıldığı Rh katalizli asimetric enamid hidrojenasyonu .....	39
Şekil 2.39. $\alpha$ -Dehidroamino asit bileşiğinin Rh- fosforamidit katalizli enantiyoseçici hidrojenasyonu sonucu.....	39
Şekil 2.40. H8-BINOLbileşiğinden çıkılarak elde edilen ferrosenilfosfin-fosforamidit ligandlarının sentezi şeması .....	40
Şekil 2.41. Me-AnilaPhos ve Rh kompleksinin sentezi ve methyl (Z)- $\alpha$ -acetamidcinnamate ve dimethyl itaconate bileşiklerin hidrojenasyon sonuç şeması .....	41
Şekil 2.42. Kostas ve arkadaşlarının sentezlediği fosfit-fosforamidit ligandının şematik olarak gösterimi .....	42
Şekil 2.43. Breuil ve Reek 'in sentezlediği aminoasit bazlı ligand seti .....	43
Şekil 2.44. Fosforamidit ligandlarının asimetric hidrojenasyondaki etkinlikleri .....	44
Şekil 2.45. Substitüe Br içeren fosforamidit ligandına ait sentez şeması .....	45
Şekil 2.46. Quinaphos ligandlarının sentez rotası.....	45
Şekil 2.47. Quinaphos ligandlarının modifikasyonu.....	46
Şekil 2.48. DpenPhos ligandlarının gösterimi.....	46

Şekil 2.49. BINOL bazlı nötral ve aniyonik fosfit ve fosforamidit ligandlarının şematik gösterimi .....	47
Şekil 2.50. Balogh ve arkadaşlarının sentezlediği fosfin-fosforamidit ligandlarının sentez şeması.....	48
Şekil 3.1. 2-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi .....	59
Şekil 3.2. 2K-DMBT bileşiğinin sentezi.....	59
Şekil 3.3. 4-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi .....	60
Şekil 3.4. 4K-DMBT bileşiğinin sentezi.....	61
Şekil 3.5. 4K-DEBT bileşiğinin sentezi .....	62
Şekil 3.6. Fosfonil klorür bileşiğinin sentezi .....	64
Şekil 3.7. Phos2K-DMBT Ligandının Sentez Şeması .....	65
Şekil 3.8. Phos4K-DMBT Ligandının Sentez Şeması .....	66
Şekil 3.9. Phos4K-DEBT Ligandının Sentez Şeması .....	67
Şekil 4.1. Stiren, 4-metoksi-stiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenasyon reaksiyonları.....	72
Şekil 4.2. Çizelge 4.1.'de verilen 1-3, 7-9 ve 13-15 sıra no.lu ölçüm sonuçlarına göre 50°C'de, stirenin dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiflik eğrisi.....	73
Şekil 4.3. Çizelge 4.1.'de verilen 4-6, 10-12 ve 16-18 sıra no.lu ölçüm sonuçlarına göre 90°C'de, stirenin dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiflik eğrisi .....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<sup>13</sup>C-NMR: Karbon-13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

<sup>1</sup>H-NMR: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

2K-DMBT: N,N-Dimetil-N'-2-Kloro-Benzoiltiyöüre

<sup>31</sup>P-NMR: Fosfor-31 nükleer magnetik rezonans spğektroskopisi

4K-DEBT: N,N-Dietil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre

4K-DMBT: N,N-Dimetil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre

A: Arrhenius sabiti

AX: İndirgenebilir organik substrat

BINAP: 2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftol

BINOL: 1,1'-Bi(2-naftol)

CDCl<sub>3</sub>: Dötero-kloroform

cm<sup>-1</sup>: Dalga sayısı

d: Doublet

DABT: N,N-Dialkil-N'-Benzoiltiyöüre

DMBT: N,N-Dimetil-N'-Benzoiltiyöüre

E<sub>e</sub>: İleri Yürüyen Tepkimenin Aktivasyon enerjisi

E' e: Geri Yürüyen Tepkimenin Aktivasyon enerjisi

ee: Enantiyomerce fazlalık (enantiomeric excess)

Et: Etil

FT-IR: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi

GC: Gaz kromatografisi

HD: Hidrojen sunucu

J (Hz) : yarıılma sabiti

k: Hız sabiti

m: Multiplet

mL: Mililitre

Phos2K-DMBT: Fosforamidit-N,N-Dimetil-N'-2-Kloro-Benzoiltiyöüre

Phos4K-DEBT: Fosforamidit-N,N-Dietil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre

Phos4K-DMBT: Fosforamidit-N,N-Dimetil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre

PhosDABT: Fosforamidit-N,N-Dialkil-N'-Benzoiltiyöüre

ppm: Milyonda bir birim

PR<sub>3</sub>: Tersiyer Fosfin

R: Alkil Grubu

ri: Reaksiyon hızı

s: Singlet

S/C: substrat/katalizör

t: Triplet

TLC: İnce tabaka kromatografisi

TOF: Çevrim frekansı

TON: Çevrim sayısı

X: Halojen

$\delta$  : Kimyasal kayma

$\Delta H$ : Entalpi

$\mu L$ : Mikrolitre

## 1. GİRİŞ

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin, aktivasyon enerjisi daha düşük bir başka mekanizma üzerinden yürümesine yol açarak hızlandırılması işlemine kataliz, kataliz işlemine kullanılan maddelere ise katalizör adı verilmektedir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında tercih edilmeyen birçok yan ürün de birlikte elde edilmekte ve hedef ürünü reaksiyon ortamından ayırma ve saflaştırma problemleri yaşanmaktadır. Bu gibi problemlerin aşılması ve reaksiyon süresinin kısaltılması açısından katalizör kullanımı oldukça önem taşımaktadır.

Katalizörler en genel haliyle heterojen, homojen ve enzim katalizörleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bunlardan homojen katalizörlerde, tepkimeye girenler ve ürünler aynı fazda bulunurlar. Etkinliği ve aktifliği yüksek, geri kazanımı kolay ve tekrar kullanılabilirliği fazla olan homojen katalizörlerin sentezi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Homojen katalizör olarak kullanımı mümkün olan organometalik bileşiklerin, gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazanmış ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlanmıştır.

Bugüne kadar bu alanda yapılan katalizör çalışmalarında tercih edilen ligand türleri, fosfin, salen, 2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftol (BINAP), oksim, fosforamit ve fosforamidit ligand türevleridir. Bunlardan fosforamidit türevi ligandların yüksek aktiflik ve yüksek enantioseçicilik gösterdiği bilinmektedir. Kiral ligand sınıfında yer alan tek dişli fosforamidit ligandlarının sentezleri ve farklı tipte olefin ve enamidlerin hidrojenasyon, Diels-Alder ve 1,4-katılma reaksiyonları gibi tepkimelerde katalizör olarak etkinliklerinin incelenmesi çalışmalarına literatürde sık rastlanmaktadır. Ayrıca hidrojenasyon çalışmalarında, yapılarının oldukça kararlı olması, moleküle bağlanan farklı gruplarla sterik engel yaratılarak enantioseçiciliğinin artırılabilir olması ve atropisomerizm etki göstermesi nedeniyle 1,1'-Bi(2-naftol) (BINOL) bazlı

fosforamiditler daha fazla tercih edilmektedirler. Binaftil halkalarının delokolizasyonu yapıya ayrı bir kararlılık kazandırmakta ve binaftil halkalarının modifiye edilmesi, kolay ayırma ve katalizörün geri kazanımının kolaylaştırılması imkanı sağlamaktadır.

Fosforamidit ligand türevlerinin yanında, homojen katalizör olarak kullanılabilen tiyoüre ligand türevleri koordinasyon kimyası alanında oldukça önem teşkil etmektedir. Yüksek termal kararlılıkları bulunan bu ligand türevleri, biyolojik aktiflik göstermekte ve bu tür ligandlar ve bunların metal kompleksleri tıp, kimya ve ziraat alanında oldukça geniş kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca bu ligandların ve metal komplekslerinin, sentez koşullarının uygunluğu ve kolay elde edilebilir olması bu bileşiğe olan ilgiyi arttırmaktadır. Son yıllarda, önemli tiyoüre türevi ligandlarından olan N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyoüre (DABT) ligand türevleri ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Başta belirtildiği üzere, organometalik bileşiklerin katalizör olarak organik tepkimelerde kullanımı ve bu alanda katalizör tasarımları yoğun olarak çalışılmasına rağmen, DABT ligandları ile ilgili katalizör çalışmalarının bulunmayışı büyük bir eksiklik olarak görülebilir.

Bu çalışmada N,N-dialkil-N'-benzoiltiyoüre ve fosforamidit gibi iki farklı önemli ligand türünün bir araya gelerek P-N bağıyla bağlanması ile orijinal nitelikte olan, Fosforamidit-N,N-Dialkil-N'-Benzoiltiyoüre (PhosDABT) adını verdiğimiz binaftol yapısında yeni bir ligand grubunun sentezi gerçekleştirilmiş ve sentezlenen yeni PhosDABT ligand bileşikleri  $[Rh(COD)Cl_2]$  kompleks bileşiği ile birlikte (in situ), stiren, 4-metoksistiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenlenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmış ve aktiflikleri incelenmiştir.



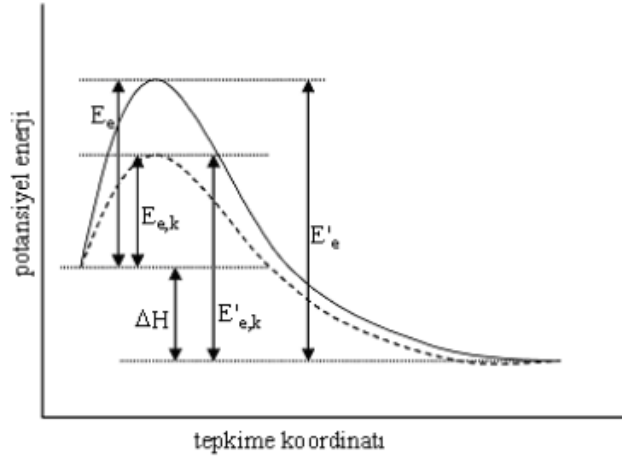
## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. KATALİZÖR

Bir kimyasal tepkimenin genel olarak hızlandırılması işlemine kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere de katalizör adı verilir. Yüksek sıcaklıklarda girdi ve ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak artırılır. Aynı zamanda katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar [Erdemir, 2007; Şenol, 2010].

Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan tepkime daha hızlanır. Şekil 2.1' de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.

Tersinir bir reaksiyonda katalizör dengeye etki etmez, ancak reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Bir başka deyişle tepkimenin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa zamanda gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye gelmiş bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir [Avşar, 2008].



Şekil 2.1. Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme

Şekil 2.1.'in incelenmesinden iki ek saptama yapılabilir. Birincisi, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş tepkimeler için  $\Delta H$  tepkime entalpisi aynıdır. İkincisi, ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla  $E_e$  ve  $E'_e$  şeklinde simgelenen etkinleşme enerjileri katalizle aynı ölçüde düşer. Öyleyse, katalizin her iki yöndeki tepkimeyi de aynı ölçüde etkilediğini söyleyebiliriz. Eğer, bir katalizör ileriye yürüyen tepkimenin hızını iki kez yükseltiyorsa, geriye yürüyen tepkimenin hızını da iki kez yükseltir [Erdik, 1993; Şenol 2010].

Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. İnhibitör olarak adlandırılan bu maddelere, negatif katalizörler de denir. Katalizörler katı, sıvı veya gaz olabilmektedirler. Bir katalizör kendi miktarının binlerce kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında oldukça yüksek katalitik etki gösterebilir.

1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonların hızlarını arttırdığını ileri sürmüştür. İlk olarak katalizör kavramı yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Katalizörlerin ilk zamanlar, katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünülmüştür. Daha sonraki yıllarda katalizörlerin reaksiyona katılarak değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ilk hallerine döndükleri tespit edilmiştir [Avşar, 2008].

Üretimde verimlilik ve tasarruf açısından katalizörler, kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar, kimyasal reaksiyonların hammadde ve enerji gereksinimlerini azaltır. Bir katalizörün kullanışlı olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır [Gürel, 2001].

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Gerçekleştirilecek tepkime için uygun nitelikli katalizör ancak deneysel yollarla bulunabilir. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün verimliliğini anlatabilmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. TON bir katalizörün ürün moleküllerine dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplam sayısını, TOF ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder [Van Leeuwen, 2004]. Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON (turnover number, çevrim sayısı) ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF (turnover frequency, çevrim frekansı) ile ölçülmektedir.

**TON**= Oluşan ürünün mol sayısı / Katalizörün mol sayısı

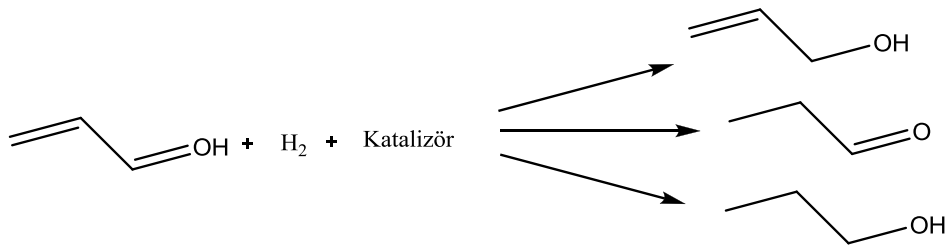
**TOF**= Oluşan ürünün mol sayısı / (Katalizörün mol sayısı x Zaman)

Katalizörlerde dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden diğeri de yukarıda da bahsedildiği gibi seçiciliktir. Herhangi bir kimyasal sentez reaksiyonunda hedeflenen ürünün elde edilebilmesi için kullanılması en uygun olan katalizör seçilmelidir. Organik kimyada sentez reaksiyonlarında hedef ürünün yanında tercih edilmeyen birçok yan ürün de birlikte elde edilmekte ve hedef ürünü reaksiyon ortamından ayırma ve saflaştırma problemleri yaşanmaktadır [Avşar, 2008]

Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genel olarak dört sınıfa ayrılır:

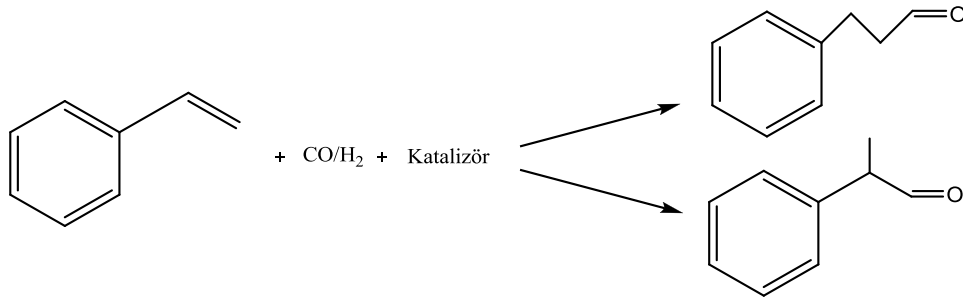
**Kimyasal (chemo) seçicilik:** Kimyasal olarak iki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda görülen seçicilik türüdür.

Akrilaldehitin hidrojenasyonda alken veya aldehit veya her iki fonksiyonel grubun hidrojenasyonu kimyasal seçicilik olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.2).



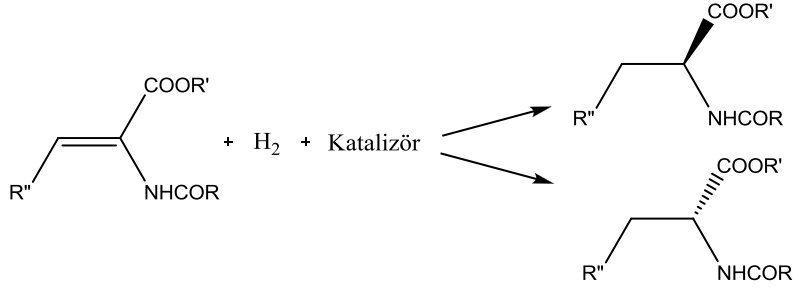
Şekil 2.2. Akrilaldehit hidrojenasyonda kimyasal (chemo) seçicilik

**Bölgesel (regio) seçicilik:** Stirenin hidroformilasyon reaksiyonunda uç karbon atomuna veya içteki internal karbon atomuna formil grubunun katılmasıyla doğrusal ya da dallanmış reaksiyon ürünleri elde edilmektedir (Şekil 2.3). Bu seçicilik türü regio seçicilik olarak ifade edilmektedir.



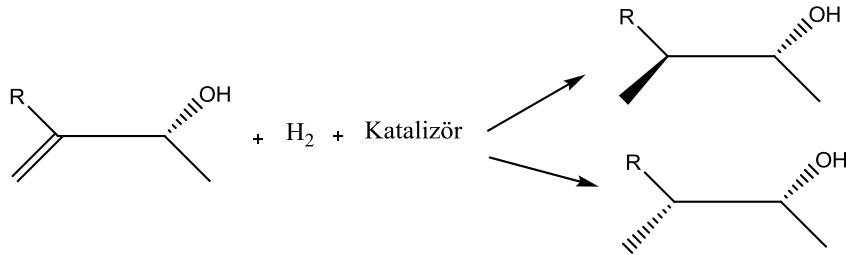
Şekil 2.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik

**Enantiyo seçicilik:** Enantiyomerler üst üste çakıştırılmayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Kiral olmayan bir substratın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda enantiyomer ürünler elde edilebilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Enantiyo seçicilik

**Diastereo seçicilik:** Diastereo izomerler ayna görüntüleri aynı olmayan (enantiyomer olmayan) stereoizomerler olarak tanımlanır. Bir katalizör varlığında stereojenik merkez içeren bir substrata H<sub>2</sub>'nin katılmasıyla iki diastereomer elde edilebilir (Şekil 2.5.). Bu tür reaksiyon seçiciliği diastereo seçicilik olarak ifade edilir.



Şekil 2.5. Diastereo seçicilik [Avşar, 2008]

### 2.1.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya

katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir [Hagen, 1999; Şenol, 2010].

1. Homojen katalizörler
  - Asit/baz katalizörleri
  - Geçiş metal bileşikleri
2. Heterojenleştirilmiş homojen katalizörler
  - Yıgın katalizörleri
  - Destekli katalizörler
3. Heterojen katalizörler
4. Biyokatalizörler (enzimler)

Çizelge 2.1.'de homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzimlerin kullanıldığı katalitik tepkimelere örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli katalizörlerin kullanıldığı katalitik tepkimelere örnekler

ÖRNEK KATALİTİK TEPKİMELEER				
Tür	Tepkime Fazı	Tepkime	Katalizör	Tepkimenin adı
Homojen	gaz	ozon → oksijen	klor atomu	Ozon tabakasının incelmesi
	sıvı	alkol + asit → ester	sülfürik asit	Fischer esterleşmesi
	sıvı	metanol+ CO → asetik asit	Rodyum(+1) tuzları	Monsanto prosesi
Heterojen	gaz-katı	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	demir	Haber prosesi
	gaz-sıvı-katı	alken + $\text{H}_2 \rightarrow$ alkan	Pt, Pd, Ni	Katalitik hidrojenleme
	sıvı-katı	Atık su+ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{O}_2) \rightarrow$ temiz su	titanyum dioksit	Fotokataliz

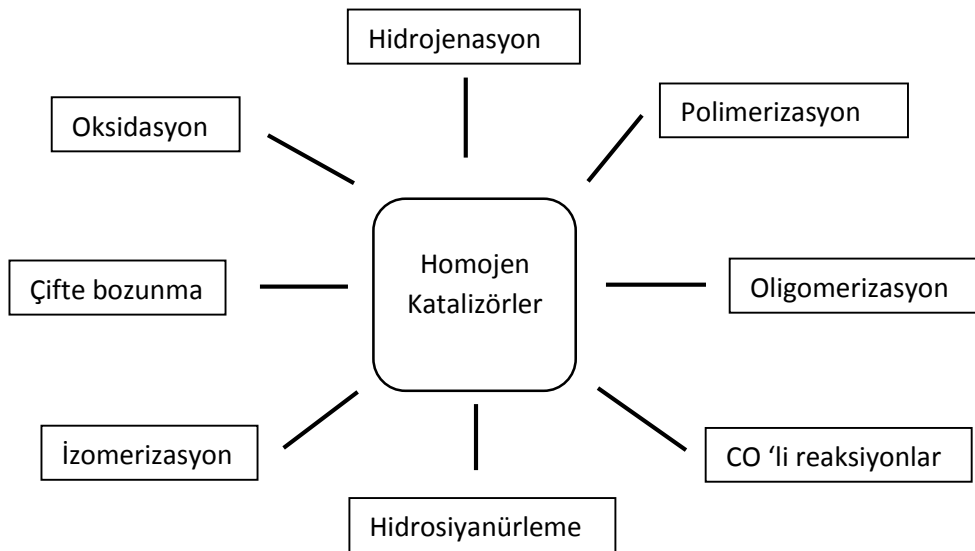
Çizelge 2.1 (devamı)

Enzim	su	nişasta → D-glukoz	$\alpha$ -Glukosidaz	Hidroliz
	su	seluloz → D-glukoz	$\beta$ -Glukosidaz	Hidroliz

#### 2.1.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörlerde, tepkimeye girenler ve ürünler aynı fazda bulunurlar. Homojen kataliz sisteminde kullanılan katalizörler moleküler yapıdadırlar. Reaktantlar katalizöre koordine olup çeşitli basamaklardan geçerek katalizörden ayrılır ve ürüne dönüşürler. Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri artırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Homojen katalizörlerin kullanılmaları ve çalışmaları heterojen katalizörlere göre daha kolaydır.

Şekil 2.6.'da homojen geçiş metali katalizli reaksiyonların kimya endüstrisinde kullanıldığı alanlar gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Homojen geçiş metali katalitik endüstriyel reaksiyonlar [Hagen, 1999]

#### 2.1.1.2. Heterojen katalizörler

Genellikle katı olan heterojen katalizörler ise girdiler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar. Bu katalizörlerin genelde katı olması nedeniyle, reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve reaksiyon sonunda katalizörlerin ortamdaki ayrılması kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar ufalanmış (öğütülmüş) halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar.

Heterojen katalitik reaksiyonlarda daha çok, seçilen aktif madde yüzeyinin spesifik kimyasal özellikleri üzerinde durulur. Bundan dolayı yığınsal katının kimyası ortaya çıkar ve katının yığınsal özellikleri hakkındaki bilgilerden, yüzeyin katalitik aktivitesi hakkında bilgi elde edilir. Bir katalitik reaksiyonun oluşması için katalizör ve reaktant-ürün sistemi arasında kimyasal bir etkileşim olmalıdır. Fakat bu etkileşim esnasında katalizörün yüzeyi hariç, yapısında herhangi bir değişime sebep olmamalıdır. Bu nedenle katalizör, reaktant ve ürün arasında bir uygunluk olmak zorundadır [Gürel, 2001; Şenol, 2010].

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$  ve  $Fe_2O_3$ , asit katalizörleri ise  $H_3PO_4$  ve  $H_2SO_4$  bileşikleridir. İyi bir katalizörün, reaktifleri kendi yüzeyine reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ancak ürünlerin yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf bağlayabilmesi gereklidir. Örneğin gümüş yüzeyinde reaktif molekülleri yeterince kuvvetli tutamaz. Tungsten ise bu durumun tam tersi şeklinde davranarak reaktif molekülleri aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürün moleküllerin yüzeyden ayrılması güçleşir. Bu iki durum nedeniyle bu iki metal iyi birer katalizör değildir. Platin ve Nikel metalleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabilmesi kadar zayıf tutarlar [Şişman, 2007].



Gerek homojen, gerekse heterojen katı katalizörlerin yüzey yapıları onların en önemli nitelikleridir. Gözenekli yapılarından kaynaklanan ve reaksiyon hızını etkileyen pek çok direnç söz konusudur. İstenen özelliklere sahip mükemmel bir katı katalizör elde etmek mümkün değildir. Herhangi bir katalitik aktiviteye sahip iyi bir katı katalizörün kimyasal bileşiminin devamlılığının garantisi de yoktur [Levenspiel, 1972; Gürel, 2001].

### 2.1.1.3. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların karşılaştırılması

Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli özelliklerinin başında yüksek seçicilikleri ve aktiflikleri gelmektedir. Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden, homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar [Şenol, 2010].

Ancak homojen geçiş metal katalizörlerinin üründen uzaklaştırılması önemli bir dezavantajdır. Homojen katalizörlerin ayrılmasında sıvı-sıvı ekstraksiyonu, destilasyon ve iyon değişimi gibi karmaşık yöntemler kullanılır. Ürünleri katalizörden ayırmak için uygulanan indirgenmiş basınçta destilasyon işlemi pahalı katalizörlerin bozunmasına neden olduğu için ayırma problemine çözüm olamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarında katalizörün geri kazanımı yerine kaybına neden olduğu için tercih edilmemektedir. Ürünlerin reaktantlardan ayrılma gücü ve genellikle toksik etkiye sahip organik çözücülerin kullanılması, homojen katalizin diğer dezavantajlarından biridir. Heterojen katalizörler ise proses

otomatik olarak ya da filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir [Gürel 2001; Avşar, 2008].

Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısı kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlılaştırılabilir veya değiştirilebilir [Gürel 2001].

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması, heterojen katalizörlerin dezavantajlarındanır.

Heterojen katalizörlerin aktif bölgeleri, moleküler yapısının kesikli ya da parçalı olmamasından dolayı da çözümlenmesi kolay değildir ve reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi çok zordur [Spessard ve Miessler, 1997]. Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri, parçalı moleküllerden yani metal ve buna bağlı ligandlardan oluşmuş olması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiğinin takibinde spektroskopik olarak çözümlenmesi için kolaylık sağlar. Ayrıca reaksiyon mekanizması nispeten standart teknikler kullanarak da belirlenebilir. Çizelge 2.2.'de homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.2. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması

<b>Özellik</b>	<b><u>Homojen Katalizörler</u></b>	<b><u>Heterojen Katalizörler</u></b>
<b>Katalizör Özellikleri</b>		
Yapı/ Stokiyometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon	Yüksek	Düşük
Isıl Kararlılık	Düşük	Yüksek
<b>Etkinlik</b>		
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Aktif Merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları

Çizelge 2.2 (devamı)'

Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon Sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Aktivite Kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme
Reaksiyon Koşulları	İlımlı (50-200 °C )	Sert ( genellikle > 250 °C )
<b>Katalizör Ayrılması</b>		
Katalizör Geri Döngüsü	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon )
Katalizör Kayıp Maliyeti	Yüksek	Düşük

### 2.1.2. Geçiş Metalleri ve Katalitik Etkileri

Çoğu geçiş metalleri 1. ve 2. grup metallerinden daha serttir. Bu özellik havadaki yükseltgenme hızının yavaşlığını, araç ve bina yapımında demir, bakır ve titanın neden yaygın kullanıldığını açıklar [Atkins, 1999].

Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [Tunalı ve Özkar, 1993]:

- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte (çeşitli yükseltgenme basamaklarında) bulunabilir.
- Bileşikleri genellikle renklidir.
- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir; geçiş metalleri, d ve f alt tabakaları tümüyle dolmadığı için çiftleşmemiş elektronları içerirler; bunlarda paramagnetizmaya yol açarlar.
- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metali iyonları bazı indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon

oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkar. Organo geçiş metal katalitik reaksiyonların kimyası metal merkezine bağlı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d-orbitali, CO ve alkenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmelerini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir [Gürel, 2001]. Metal-karbonil bağı incelendiğinde, karbon monoksitteki karbon-oksijen bağı koordinasyonla zayıflamaktadır. Karbon-oksijen bağında koordinasyonla oluşan bu zayıflama, karbonmonoksitin bu bağına yapılacak bir katılma tepkimesini kolaylaştırmaktadır. Başka bir deyişle, karbon monoksitin çift bağı, metale koordinasyonundan dolayı katılma tepkimelerine karşı aktiflenmiştir. Yani tepkimenin aktivasyon enerjisi küçülmüştür [Özkar, 1993]. Kimyasal üretimin yaklaşık %90'ı katalizörlerle yürütülür ve geçiş metalleri kullanılan katalizörlerde ana elementlerdir. Örneğin Ni yağların hidrojenle doyurulmasında, Pt, Pd ve Rh otomobillerin katalitik konvertörlerinde, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> amonyak sentezinde, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sülfürik asit elde edilmesinde SO<sub>2</sub>'nin SO<sub>3</sub>'e çevrilmesinde kullanılır.

## 2.2. ORGANOMETALİK KİMYA

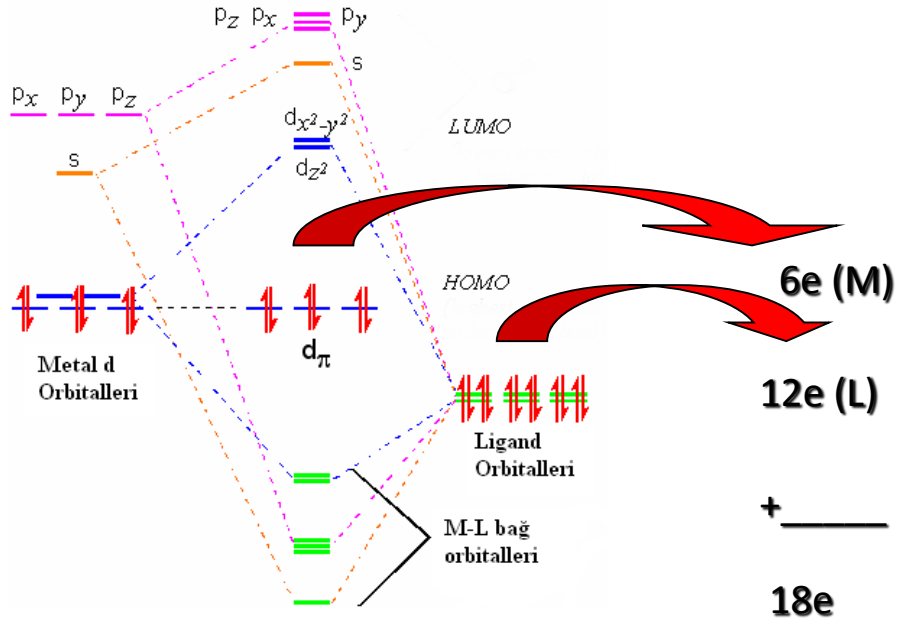
Yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkan ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme gösteren organometalik kimya, en az bir metal - karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanır. İlk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında Fransız Kimyacı L.C. Cadet arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışmış ve son derece kötü kokulu bir sıvı elde etmiş ve daha sonra bu sıvının (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As-As(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formülündeki dikakodil (eski Yunanca' da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. Bu maddede, arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ bağı yapmaktadır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, benzer şekilde metal-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkil metal bileşiği sentezlenmiştir. Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bileşiği, sentezlenen bileşikler arasında tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunur. Sonraki yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikleri sentezlenmiş ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların

kullanılması üzerinde yoğun arayışlara gidilmiştir. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkil metaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Bugün dahi yaygın şekilde kullanılanlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkil magnezyum halojenürler, R-Mg-X) verilebilir.

1970'lerin sonuna kadar hemen hemen sadece araştırmaların yapıldığı bir alan olan organometalik kimya, her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşikler, hem organik sentezlerde hem de hidrojenasyon, izomerizasyon, polimerizasyon gibi önemli tepkimelerde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar hızla artmış ve bazıları endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlamıştır. Özellikle olefinlerin karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidrojenlenmesi, hidrosillenmesi, hidroboranlanması gibi tepkimelerde de organometalik kompleksler, homojen katalizör olarak kullanılmaktadır.

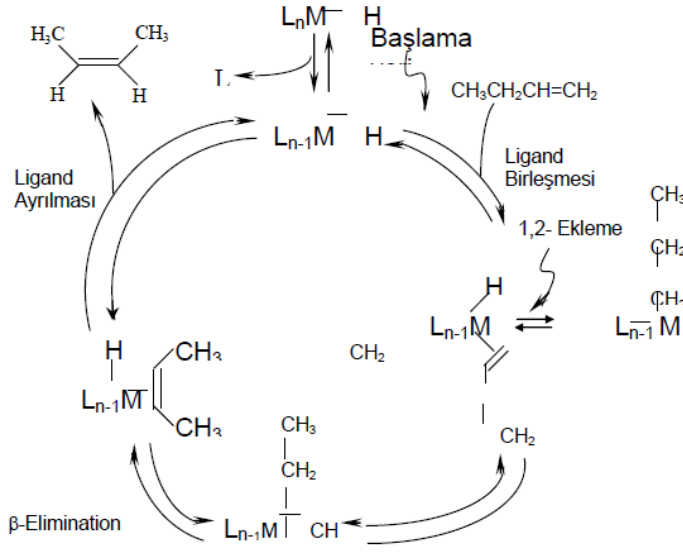
### 2.2.1. Organometalik Bileşiklerin Katalizör Olarak Kullanımı

Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin katalizör kullanılması ile düşmesinin nedeni, katalizör ile tepkimeye giren maddeler arasındaki etkileşimle yani bu maddelerin katalizörün yapısında bulunan metale koordine olmasındandır. Bu etkileşime metal-ligand etkileşimi diyebiliriz. Birçok organik ligand içeren kompleks 18 elektron kuralına uyarak kararlı yapıya ulaşırken, 16 değerlik elektronuna sahip kararlı organometalik bileşiklerin sayısı az değildir. Özellikle 9. ve 10. grup (grup VIII) elementlerinin Rh(I), Ir(I), Pd(II) ve Pt(II) gibi d8 iyonları, kararlı 16 elektron kompleksleri oluştururlar [Avşar, 2008]. Şekil 2.7.'de metal-ligand etkileşimi ile 18 elektron kuralının gösterimi yer almaktadır.



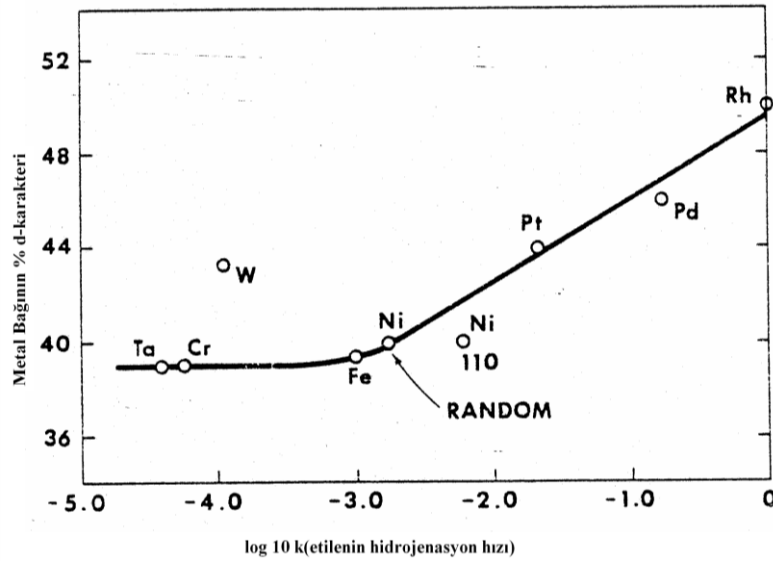
Şekil 2.7. 18 elektron kuralının metal-ligand etkileşimi ile gösterilmesi

Kare düzlem yapıdaki bu komplekslerde metalin  $d$  orbitallerinin yarıma enerjisi çok büyük olduğundan metalin  $d$  orbitallerinden biri çok yüksek enerjiye sahiptir ve  $d_8$  iyonunda boş kalmaktadır. Böyle yüksek enerjili bir orbitalin dolu olması kompleksi kararsız kılacağı için, sekiz elektron da ligandlar tarafından sağlanarak 16 elektrona tamamlanır [Tunalı ve Özkar, 1999]. Şekil 2.8.'de metal-ligand etkileşimi açık bir şekilde görülmektedir. Bu katalizlenme olayında, ligandın metalden ayrılma basamakları, bağ birleşmesi, bağ oluşumu ve bağların kırılmasının tamamı bir devirlik dönüşte tamamlandığı görülür. Her çevirim boyunca, yeni çevirime katılabilmek için katalizör yeniden oluşur. Katalizörün etkili olması için bu işlem yüzlerce kez tekrarlanır ve ürün oluşur [Spessard ve Miessler, 1997].



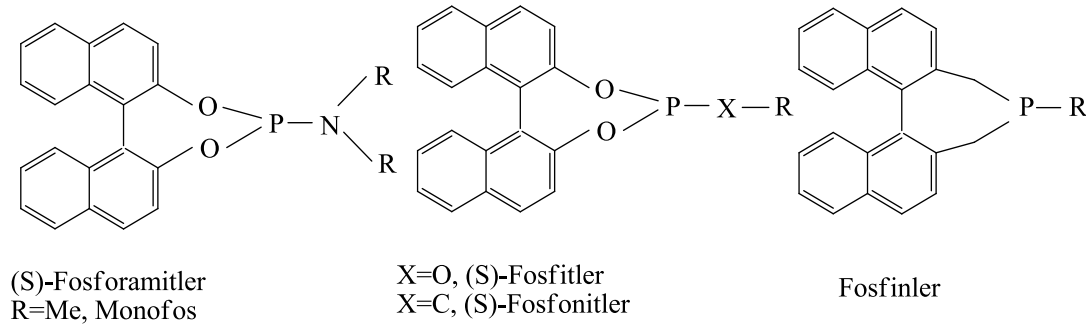
Şekil 2.8. Çift bağ izomerleşmesini gösteren katalitik halkanın diyagramı

Katalizör bileşiklerinde en çok kullanılan metaller, Rh, Co, Ru, Mn, Fe, Cr, Pd, Pt, Ni, Cu metalleridir. Bunların içerisinde Rh metalinin diğer metallerden 100 ile 1000 kat daha etkin olduğu bilinmektedir. Ayrıca Rh metal komplekslerinin katalizör olarak seçiciliğinin yüksek olduğu yönünde bilgiler kaydedilmektedir. Şekil 2.9.'da metal bağının d-karakterinin etilenin hidrojenlenme hızına etkisi görülmektedir [Avşar, 2008].



Şekil 2.9. Metal bağının d-karakterinin etilenin hidrojenlenme hızına etkisi

Homojen katalizör çalışmalarında en çok tercih edilen ligand türleri ise; salen, oksim, fosfin, fosforamit ve fosforamidit bileşikleridir. Son yıllarda bazı tek dişli ligandların asimetrik hidrojenasyonda eşit bir şekilde etkili oldukları kanıtlanmıştır. Örneğin geçtiğimiz yıllarda,  $\alpha$  ya da  $\beta$  dehidroaminoasitlerin [Jia, 2002; van den Berg, 2000; van den Berg, 2003; Zeng, 2002] ve N-asetil enamidlerin [van den Berg, 2002] yüksek bir şekilde enantiyoseçici hidrojenasyon için tek dişli fosforamitlerin geliştirilmesi önemli bir adım olmuştur. Diğer tek dişli ligandlara örnek olarak, fosfinler [Guillen, 1999; Junge, 2002], fosfitler [Reetz, 2000] ve fosfinitler [Claver, 2000] asimetrik hidrojenasyonda başarılı bir şekilde uygulanması için geliştirilmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Asimetrik hidrojenasyonda tek dişli ligandların yapıları

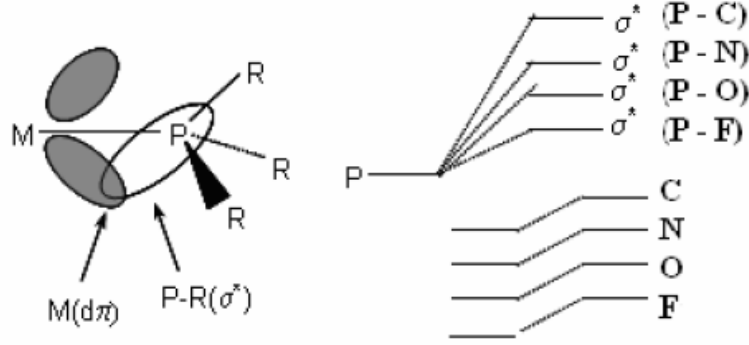
Çift dişli ligandlarla karşılaştırıldığında, tek dişli fosforamit ve fosfit ligandlar, yüksek verimle, 1-2 basamakta alkol veya aminler gibi farklı nükleofiller ile BINOL ve fosfortriklorürden kolaylıkla sentezlenebilir. Asimetrik hidrojenasyonda tek ve çift dişli ligandlar arasındaki yarış hala devam etmektedir. Tek dişli ligandların rodyum katalizörleri olefin hidrojenasyonunda tercih edilirken, çift dişli fosfin ligandlar ketonların hidrojenasyonunda en iyi sonucu verdiği bilinmektedir [Ohkuma, 1999; Altınel, 2008].

#### 2.2.1.1. Fosfin türevi bileşikler

Fosfin ligandlar içerisinde tersiyer fosfinler ( $PR_3$ ) önemli bir yer teşkil eder. Fosfinler de  $NH_3$ 'le benzer şekilde, merkez atomu üzerinde metale bağlanabileceği bir çift

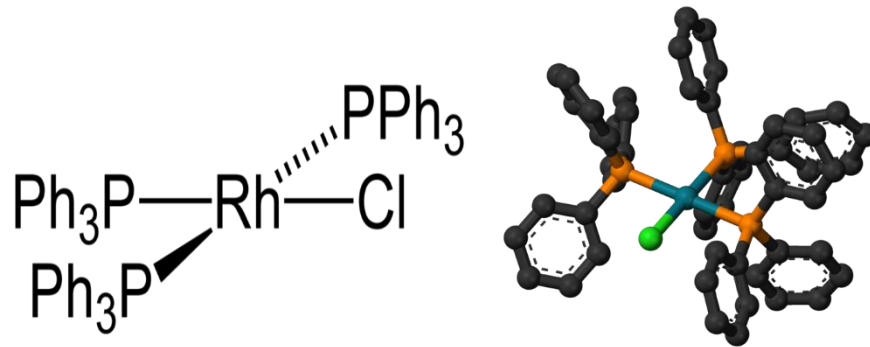


elektron içerir. Fakat buna rağmen  $\text{NH}_3$ 'e benzemeyen yönü ise alkil fosfinler,  $\pi$  bağı içeren zayıf asitlerdir. Şekil 2.11.'de görüleceği gibi, P-R bağının  $\sigma^*$  orbitalleri fosfin ligandının metal kompleksi içinde alıcı rolü oynar. Bu yüzden daha elektronegatif olan atom, fosfora bağlanmıştır ve P-X bağının boş  $\sigma^*$  orbitali de daha düşük enerjili olana ve daha erişilebilir olana hareket eder [Crabtree, 1990].



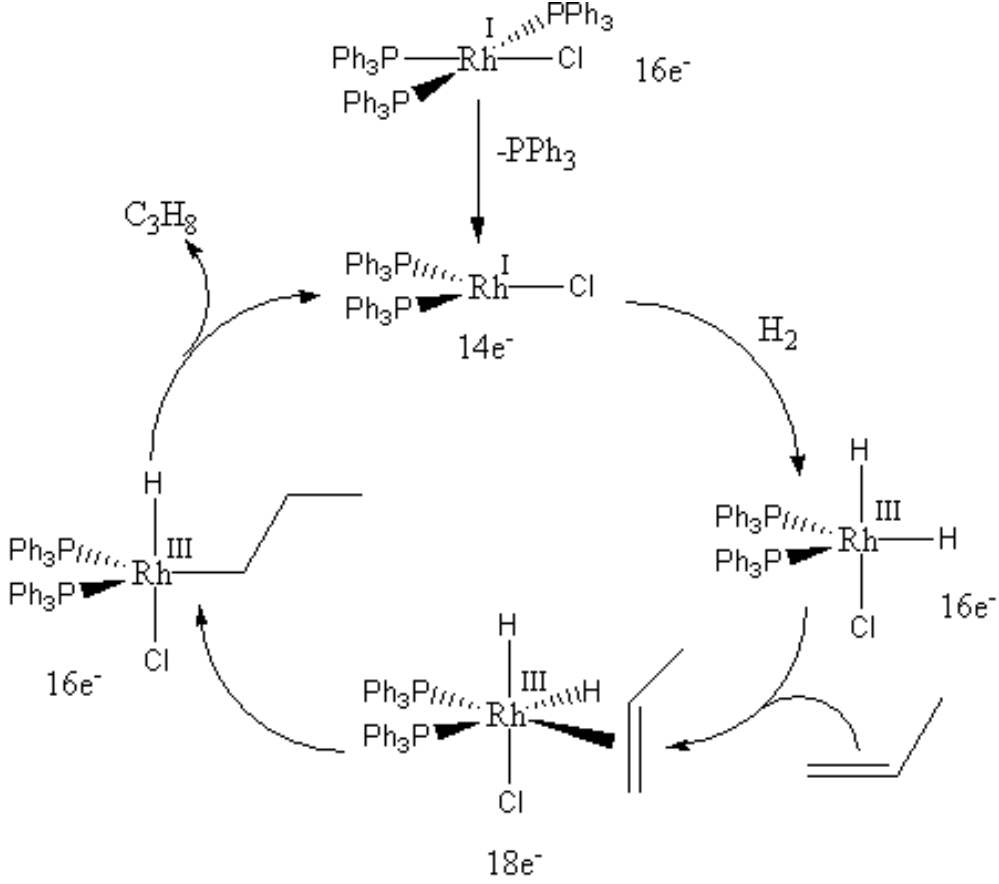
Şekil 2.11. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı  $\sigma^*$  bağlarının gösterimi

Fosforun bu bilinen orbital ve bağ özelliklerinin dikkate alınarak birçok fosfin ligandları sentezlenmiştir. Fosfin ligandlarının rodyum metaliyle etkileşmesi sonucu rodyum-fosfin katalizörünün ilkini  $[\text{Rh}(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cl}]$  şeklinde Wilkinson gerçekleştirmiştir (Şekil 2.12.). Wilkinson katalizöründen sonrada benzer rodyum-fosfin katalizörleri sentezlenmiştir [Avşar, 2008].



Şekil 2.12. Wilkinson katalizörünün gösterimi

Wilkinson katalizörlerinin homojen hidrojenasyon mekanizması Şekil 2.13.'de görülmektedir.



### Katalitik hidrojenasyon

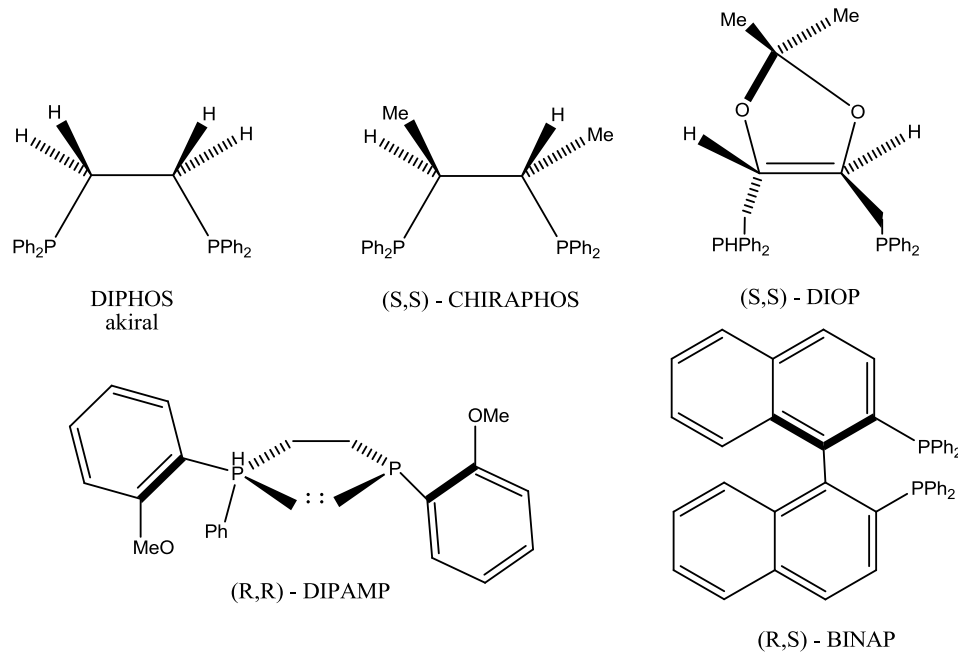
Şekil 2.13. Wilkinson katalizörü ile yapılan hidrojenasyon mekanizması

Büyük hacimli fosfin ligandları, seçici kompleks oluşumunda önemli rol oynar. Örneğin, rodyumla yaptığı komplekslerde, rodyumun koordinasyonunu sınırlayarak, sterik engeli en az olan alkenlerin bağlanmasını sağlar. Büyük hacimli fosfinlerin bu özelliğinden dolayı, birkaç çift bağ içeren moleküllerde, en az engellenmiş olan çift bağlar indirgenir. Çok engellenmiş olan konumlar rodyuma etkin biçimde bağlanamazlar. Bundan dolayı çok hızlı tepkime vermezler. Sonuç olarak Wilkinson katalizörü, sterik engeli olmayan  $\text{C}=\text{C}$  bağlarının seçimli indirgenmesi için çok kullanışlıdır. Yani bir diendeki iki çift bağdan biri sterik bakımdan daha az engelli

ise, bu bağ seçici olarak indirgenebilir. Örneğin,  $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$  gibi organik metal kompleksler, sterik engeli olmayan çift bağları seçici olarak indirgerler [Fessenden ve Fessenden, 1990].

Fosfin ligandlarını mükemmel kılan önemli özelliklerinden bir tanesi de sterik etkilerinin kolayca kontrol edilebilmesi sayesinde metalin katalitik aktifliğinin de kontrolünün mümkün olabilmesidir. Örneğin bir reaksiyonda fosfin ligandının ayrılması ilk basamakta gerçekleşiyorsa, reaksiyonun hızı daha büyük molekülle bir fosfin ligandının kullanılmasıyla artırılabilir. Eğer ayrılma bir problem ise, o zaman daha küçük molekülle bir fosfin ligandı kullanılabilir.

Rodyum fosfin katalizörleri olarak kullanılan en yaygın fosfin ligand türevleri Şekil 2.14.'de görülmektedir. Bunların içerisinde BINAP molekülün ayrı bir yeri bulunur.

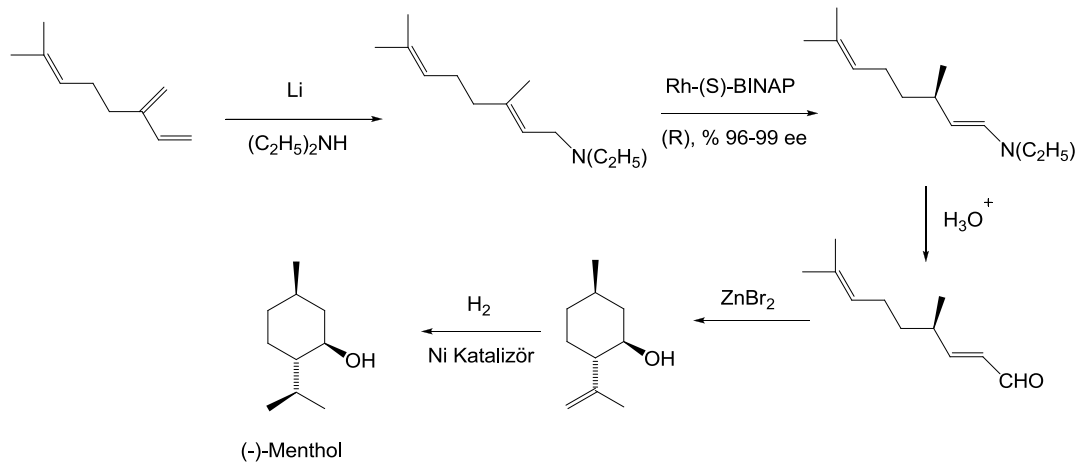


Şekil 2.14. Rodyum-fosfin katalizör sistemlerinde kullanılan fosfin ligandları [Spessard ve Miessler, 1997]

BINAP ligandı, Binaftol halkasının 2,2' pozisyonuna bağlı 2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftol bileşiğinden ibarettir. İlk kez Dr. Ryoji Noyori tarafından 1980 yılında keşfedilmiştir [Miyashita, 1980]. 2001 Dr. Ryoji Noyori BINAP ile yapmış olduğu asimetric hidrojenasyon çalışmalarından dolayı Nobel Kimya ödülünü kazanmıştır.

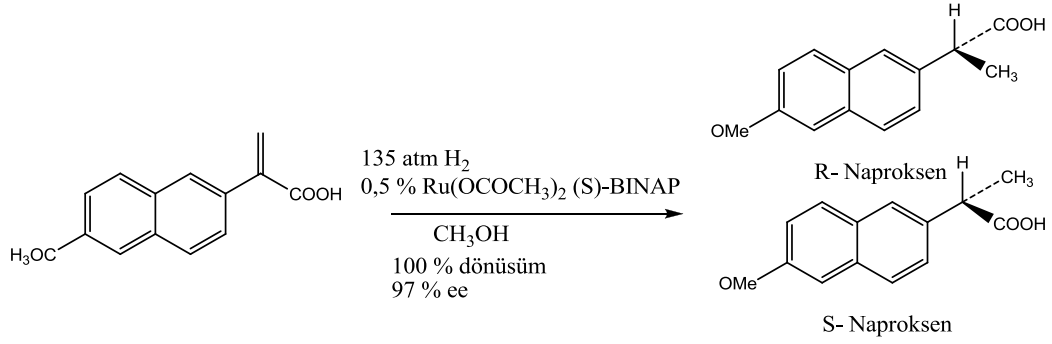
BINAP'ın çok çeşitli geçiş metalleri ile kompleksleri oluşturulmuş olup bu komplekslerle çeşitli enantiyoseçici asimetric ve organik reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir [Noyori, 1990a; Noyori, 1990b; McCarthy, 2001]. Bu reaksiyonlardan bazıları; doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu, hidrosilasyonu, hidroborasyonu, allilik alkollerin epoksidasyonu, visinal hidrosilasyon, hidrovinilasyon, olefinlerin izomerizasyonu, diels-alder reaksiyonları olarak verilebilir. BINAP'ın Rutenyum, Rodyum, Paladyum, İridyum gibi metaller ile oluşturduğu kararlı kompleksler ile birçok substratın hidrojenasyonunda yüksek verim ve ee (enantiomeric excess, enantiyomerce fazlalık) oranı elde edilmiştir [McCarthy, 2001].

BINAP birçok endüstriyel üretimde de kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlisi (-)-Menthol üretimidir. Şekil 2.15.'de görüldüğü gibi bu tepkime zincirinde Rh-BINAP kullanımı katalitik asimetric izomerleşme reaksiyonunun önemli bir parçasını oluşturur [Noyori, 1990].



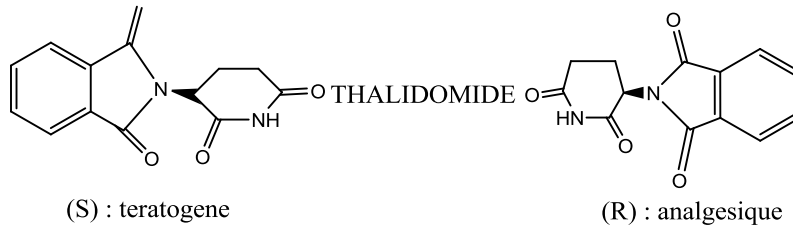
Şekil 2.15. (-)-Menthol üretim reaksiyon şemasının gösterimi

BINAP farmokolojide önemli bir kullanıma sahiptir. Örneğin Levofloxacin (antibakteriyel) [Montanani, 1999], Naproxen<sup>TM</sup> (iltihap kurutucu) [Noyori, 1990a] ve Thalidomide (sakinleştirici, mide bulantısı giderici) gibi kiral ilaçların asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu ile üretimlerinde BINAP yüksek seçicilik göstermektedir (Şekil 2.16.) [Noyori, 1994]. S-Naproxen iltihap kurutucu iken R-Naproxen ise karaciğer toksinidir. Bu farklılık sadece metil-asit pozisyonlarından ileri gelmektedir [Blaschke, 1979].



Şekil 2.16. Naproxen bileşiğinin üretim reaksiyonunun gösterimi

Özellikle Thalidomide 1950’li yıllarda hamile bayanlara sakınleştirici ve mide bulantısını giderici olarak verilmekteydi. Sonradan yapılan araştırmalarda Thalidomide’nin (S) enantiyomeri (S-teratogene) doğum sonrası çocuğun kemik gelişiminde olumsuz bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. BINAP sayesinde bu olumsuz etkiyi gösteren (S) enantiyomeri diğer enantiyomerden ayrılmıştır [Blaschke, 1979]. Şekil 2.17’de Thalidomide bileşiğinin (R) ve (S) formları gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Thalidomide bileşiğinin (R) ve (S) formlarının gösterimi

BINAP'ın aktiflik, seçicilik, katalizörün kolay ayrılması ve geri kazanımı gibi özellikleri bileşik üzerinde yapılacak modifikasyonlarla kolayca ayarlanabilmektedir. BINAP'ın modifiye edilmesinde modifiye edilecek bölgenin özellikleri ön plana çıkmaktadır. BINAP'ın aktivitesi ve seçiciliği üzerine çalışma yapılacaksa modifiye işleminde öncelik, fosfor atomlarına bağlı fenil gruplarıdır. Eğer kolay ayırma ve katalizörün geri kazanımına yönelik çalışma yapılacaksa o zaman modifiye işleminde öncelik binaftil halkasıdır [Berthod, 2005; Altınel 2008].

#### 2.2.1.2. Katalizde yaygın kullanılan diğer organik fosfor bileşikleri

Fosfit, fosfat, fosfonit ve fosforamidit gibi yeni fosfor ligand serileri, katalitik asimetrik reaksiyonlarda yüksek etkinlik gösteren bileşik gruplarıdır. Ayrıca, iki farklı fosfor verici merkez bulunduran fosfin-fosforamidit gibi kiral ligandların (QuinaPhos, Me-AnilaPhos, IndolPhos, ferrosen bazlı ligandlar gibi) kullanımıyla kaydadeğer bir enantiyoseçicilik elde edilmektedir [Pullmann vd., 2010; Balogh vd., 2013]. Aşağıda organik fosfor ligandlarının bağ sayısı ve çeşidine göre isimlendirildiği Çizelge 2.3. yer almaktadır.

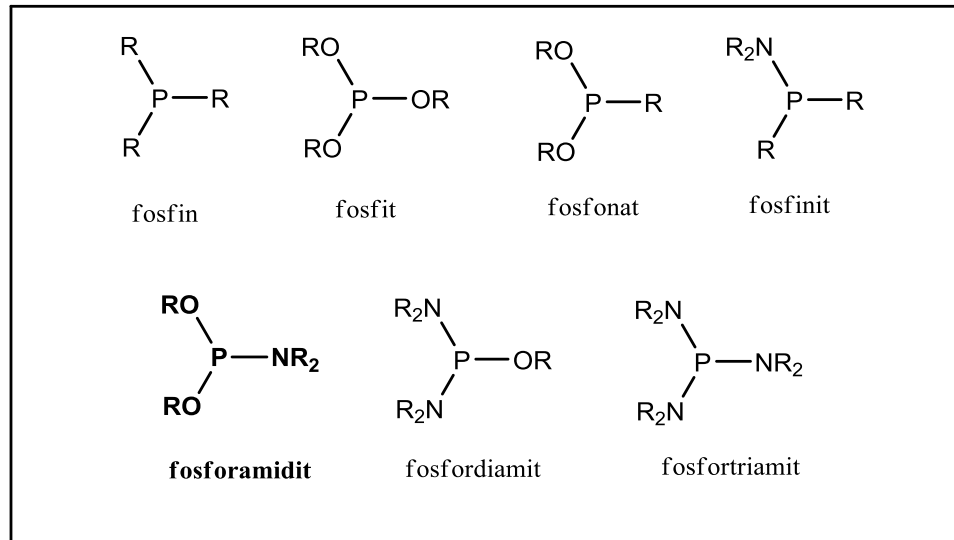
Çizelge 2.3. Organik fosfor bileşiklerinin gösterimi

Sadece P-O Bağları İçerenler	P(III)	Fosfit	
	P(V)	Fosfat	
P-C Bağları İçerenler	1 P-C Bağı İçerenler	P(III)	Fosfonit
		P(V)	Fosfonat
	2 P-C Bağı İçerenler	P(III)	Fosfinit
		P(V)	Fosfinat
	3 P-C Bağı İçerenler	P(III)	Fosfin
		P(V)	Fosfinoxid

Çizelge 2.3 (devamı)

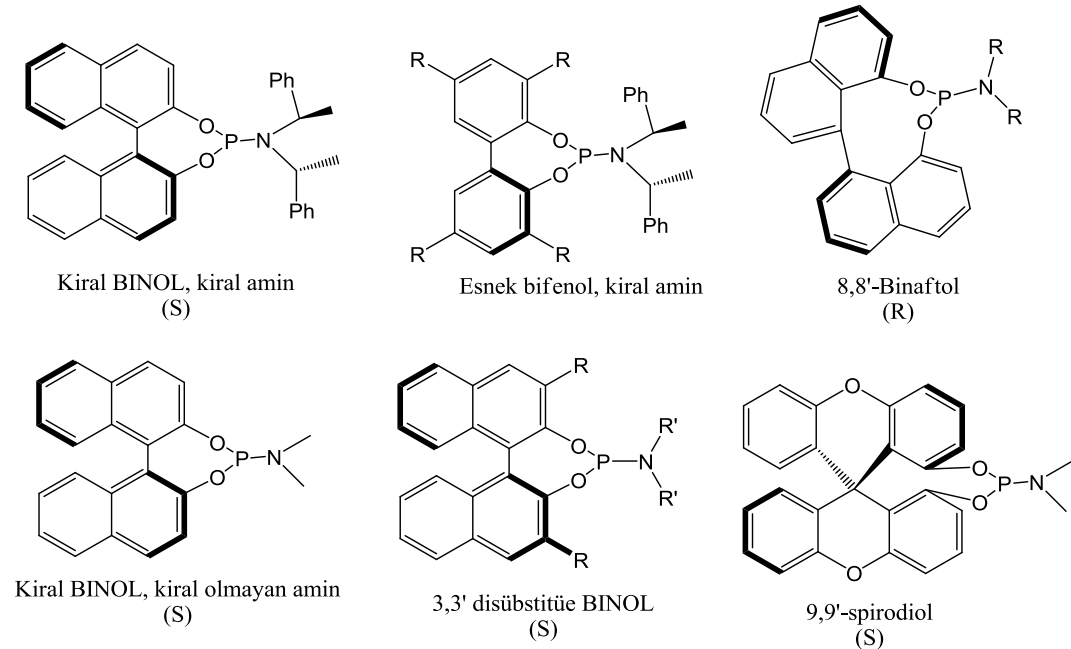
<b>P-N Bağı İçerenler</b>	1 P-N Bağı İçerenler	P(III)	<b>Fosforamidit</b>	
		P(V)	Fosforamidat	
	2 P-N Bağı İçerenler	P(III)	Fosforodiamidit	
		P(V)	Fosforodiamidat	
	3 P-N Bağı İçerenler		P(V)	Fosforamid
	<b>P-C ile P-N Bağı İçerenler</b>	1 P-N ve 1 P-C Bağı İçerenler	P(V)	Fosfonamidat
2 P-N ve 1 P-C Bağı İçerenler		P(V)	Fosfonamid	
1 P-N ve 2 P-C Bağı İçerenler		P(V)	Fosfinamid	
<b>P-S Bağı İçerenler</b>		1 P-S Bağı İçerenler	P(III)	Fosfortioit
	P(V)		Fosfortioat	
	2 P-S Bağı İçerenler	P(III)	Fosforoditioit	
		P(V)	Fosforoditioat	

Bu ligandlar arasında 3 değerlikli fosfor bileşikleri özellikle rodyum katalizli hidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça fazla tercih edilmektedir. Şekil 2.18’de bazı 3 değerlikli fosfor bileşiklerine yer verilmiştir.



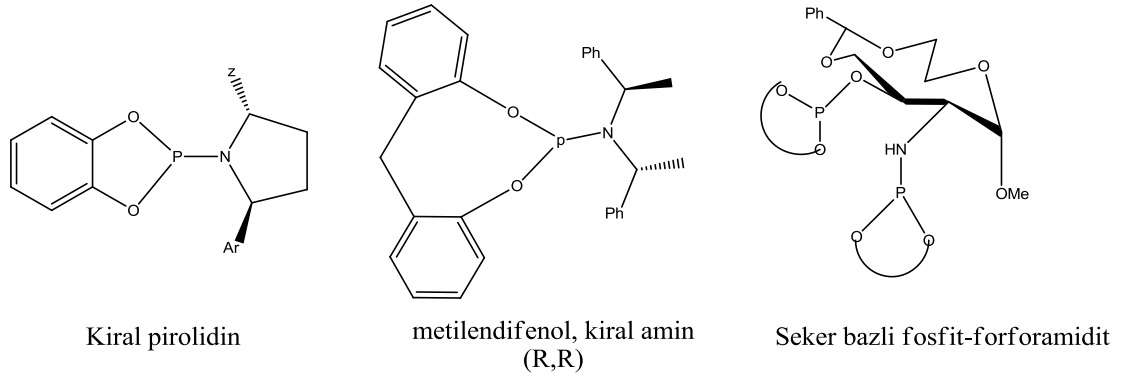
Şekil 2.18. Bazı 3 değerlikli fosfor bileşikleri [Teichert, Feringa, 2010]

Organik fosfor ligandlarından, kiral ligand sınıfında yer alan fosforamiditler çok yönlü kullanılabilen ve kolayca elde edilebilen ligandlardır. Bu ligandların modüler yapıları, ligand kütüphaneleri oluşturulmasına ve spesifik bir katalitik reaksiyonda kullanımı için ligand üzerinde ayarlama yapılmasına olanak sağlar. Fosforamiditler çoğu kez olağanüstü seviyede stereokontrol gösterirler. Tek dişli yapıları, ligand karışımlarının kullanıldığı kombinasyonel katalizde oldukça önem taşımaktadır [Teichert, Feringa, 2010]. Fosforamidit bileşikleri ve bunların özellikle rodyum kompleksleri, son yıllarda hidrojenasyon, hidroborasyon, hidrovinyasyon, hidrosilasyon, Mizoroki – Heck reaksiyonu gibi önemli organik reaksiyonlarda sıklıkla tercih edilmekte ve kayda değer verim ve enantiyoseçicilik değerleri elde edilmektedir [Seo Park vd., 2013; Schmitkamp vd., 2013; Yang ve Zhou, 2012]. Tek dişli fosforamiditler, özellikle sübtitüe olefinlerin Rh katalizli asimetrik hidrojenasyonu için kusursuz ligandlardır. Fosforamiditler,  $\alpha$ - ve  $\beta$ - dehidroamino asitler ve esterleri, itakonik asit ve esterleri, aromatik enol esterleri, aromatik ve alifatik enol karbametleri ve  $\alpha$ - sübtitüe sinamik asitlerin asimetrik hidrojenasyonunda % 95-99 arası enantiyoseçicilik göstermektedirler [ Minnaard vd., 2007]. Şekil 2.19.'da sıklıkla tercih edilen kiral fosforamidit bileşikleri görülmektedir.



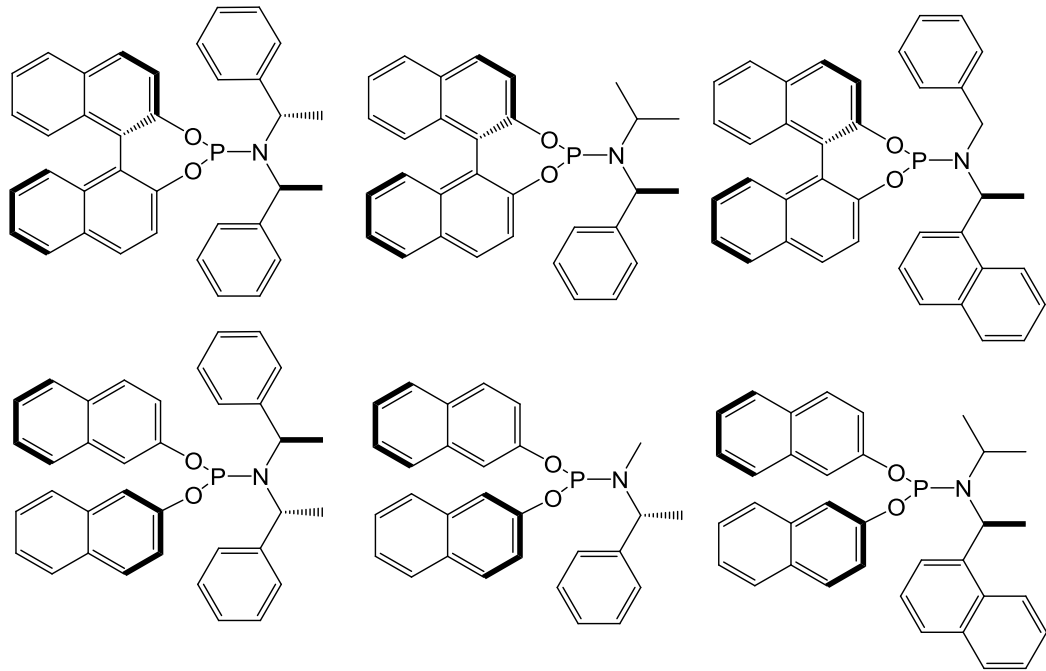
Şekil 2.19. Sıklıkla kullanılan modüler kiral fosforamiditler [Teichert ve Feringa, 2010]





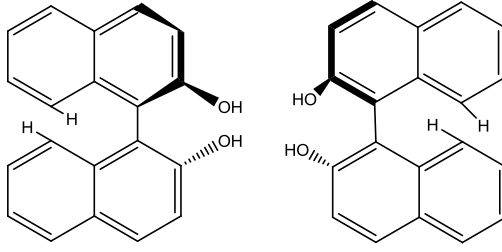
Şekil 2.19.' un devamı

Asimetrik hidrojenasyon çalışmalarında, yapılarının oldukça kararlı olması, moleküle bağlanan farklı gruplarla sterik engel yaratılarak enantiyoseçiciliğinin artırılabiliyor olması ve atropisomerizm etki göstermesi nedeniyle BINOL bazlı bileşikler oldukça fazla ilgi görmektedir. Ayrıca binaftil halkalarının delokalizasyonu yapıya ayrı bir kararlılık kazandırmakta ve binaftil halkalarının modifiye edilmesi, kolay ayırma ve katalizörün geri kazanımının kolaylaştırılması imkanı sağlamaktadır. Şekil 2.20.'de BINOL bazlı fosforamidit ligandlarının bazılarına yer verilmiştir.



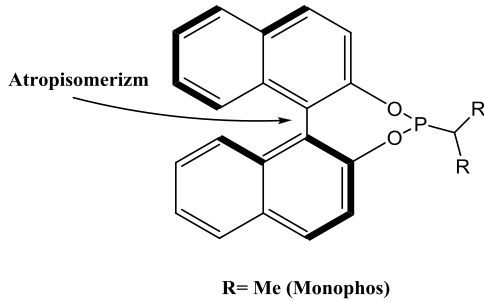
Şekil 2.20. BINOL bazlı farklı fosforamidit yapıları [Smith vd., 2008]

Atropisomerizm, tek bağı her zaman kendi etrafında serbestçe dönmemesi durumunda oluşan stereoisomerizmdir. Bunun en güzel örneği bifeniller veya genel olarak biaril bileşiklerinde görülmektedir. BINOL bazlı fosforamiditlerde de, Şekil 2.21’de görüldüğü gibi, diaksiyal konumlardaki hidrojenlerin yarattığı sterik engel sonucu binaftil halkalarını bir arada tutan tekli bağı, kendi etrafında 180° serbestçe dönmemesi durumunda atropisomerizm gözlenir.



Şekil 2.21. Binaftil halkalarındaki 9,9' konumundaki hidrojenlerin konumunun gösterimi

BINOL halkasında kiral karbon atomu bulunmamasına rağmen bu durum bileşiğin kiral özellik göstermesine sebep olur. Buda yapıya asimetriklik kazandırır.



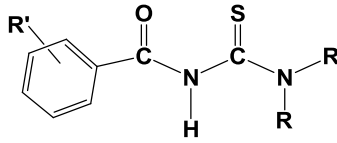
Şekil 2.22. BINOL bazlı fosforamiditlerde kiralliğin kaynağı [Recsei ve McErlean, 2012]

### 2.2.1.3. Tiyoüre bileşikleri

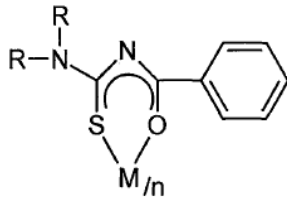
Tiyoüre türevi bileşikler koordinasyon kimyasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Birçok araştırmacı tarafından tiyoüre türevi ligandlar ve bunların metal

kompleksleri sentezlenmiş, karakterizasyonları yapılmış ve ziraat, tıp ve kimya alanlarında kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Tiyöüre bileşiklerinin özellikle biyolojik aktiflikleri fazlaca incelenmiştir.

Son yıllarda, önemli tiyöüre türevi ligandlarından olan N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) ligand türevleri ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma yapılmış ve kararlı metal kompleks bileşikleri sentezlenmiştir. Bu ligandlar, ucuz başlangıç maddelerinden, yüksek bir verimle kolayca hazırlanabilmektedir [Konig vd., 1984]. Benzoiltiyöüreler çözücü özütlemesi için çok iyi reaktiflerdir. DABT ligandları kompleks kimyası ve yapısı bakımından, monotiyo B-diketonlarla önemli benzerlik gösterirler. Dayanıklı, renkli ve kristalin olarak izole edilebilen nötral komplekslerdir. Genel olarak yükseltgenme basamağı 2 olan metallerle kare düzlem, 3 olanlarla ise oktahedral yapıda kompleksler verirler. İki dişli ligand olup, merkez metal atomunu S ve O uçları üzerinden koordine etmektedir.



Şekil 2.23. N,N-Dialkil-N'-benzoiltiyöüre ligandı



n: Metalin yükseltgenme sayısı ve ligand sayısı

M: Metal iyonu

Şekil 2.24. N,N-Dialkil-N'-Benzoiltiyöüre ligandının metale koordinasyonunun gösterimi

DABT ligandları, yapılarındaki aromatiklik ve şelat halkasındaki konjugasyondan dolayı metallerle oldukça kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Komplekslerin sulu ortamdaki çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle, eser miktarda bulunan geçiş metallerinin matrikslerinden ayrıştırılması mümkündür [Konig vd., 1984].

Amin azotuna bağlı sübstitüentlerdeki farklılık, bu bileşiklerin geometrisi ve redoks davranışları üzerine fazla bir etkiye sahip değildir. Ancak benzoil grubu üzerinde herhangi bir sübstitüentin varlığı ligandlardaki elektron dağılımını etkilemekte ve metal komplekslerinin özellikle redoks davranışlarında büyük değişikliğe neden olmaktadır [Schuster, 1986]. Ayrıca bileşiklerin çözünürlüğünü, kararlılığını ve aktivitelerini önemli ölçüde etkilemektedir [König vd., 1986].

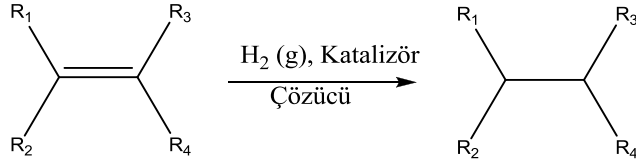
Görüldüğü üzere; DABT türevi ligandlar ve yaptıkları metal kompleksleri yapısında bağlı bulunan sübstitüentlere göre çözünürlük, kararlılık ve aktivite bakımından oldukça farklı özellikler gösterebilmektedir. Sahip oldukları bu önemli özellikleri, bu tip ligandların bileşiklerinin organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılabilmesi düşüncesini doğurmaktadır. İkincil amin formunda olan bu DABT ligandları, BINOL ve  $PCl_3$  başlangıç maddelerinden yola çıkılarak ikincil aminlerle tepkitilerek elde edilen fosforamidit bileşiklerinin sentezinde, ikincil amin olarak kullanılabilir.

### 2.3. HİDROJENLEME

**Hidrojenasyon**, bir kimyasal reaksiyon sınıfıdır ve çift bağ içeren organik bileşiklere hidrojen ( $H_2$ ) eklenmesi işlemidir. Hidrojenasyon, özellikle doymamış organik bileşikler (alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller) için önemli bir reaksiyondur [Hudlický, 1996].

Genellikle basınç altında katalizörler yardımı ile direkt hidrojen eklemesi ile gerçekleştirilir. Hidrojenasyon için en klasik örnek, alkenlerdeki

doymamış karbon kimyasal bağına hidrojen ekleyerek, alkeni alkana dönüştürmektir. İlaç ve petrokimya endüstrisinde çok değişik uygulamaları vardır. Bu kimyasal işlemin tersi dehidrojenasyondur. Alkenlerin hidrojenasyonu bir katalizör varlığında iki H atomunun çift bağa katılarak indirgenmesi ile gerçekleşir (Şekil 2.30.).

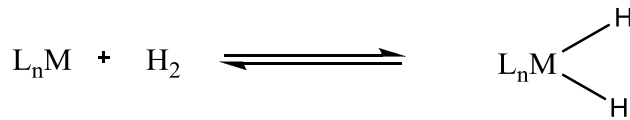


Şekil 2.25. Alkenlerin hidrojenleme tepkimesinin gösterimi

Bu tepkimede katalizör kullanıldığından katalitik hidrojenleme olarak da adlandırılır. Alkenlere hidrojen katılma tepkimeleri ekzotermik tepkimeler olup oda sıcaklığında katalizörsüz tepkime gerçekleşmez. Örneğin etenin etana hidrojenasyonu için  $\Delta G = -101 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Fakat normal koşullarda ve katalizör yokluğunda bu tepkimenin hızı ihmal edilebilecek düzeydedir [Tunalı ve Ozkar, 2005]. Burada katalizör kullanılarak tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleşmesi sağlanır.

Geçiş metal katalizörlerinin hidrojenasyon reaksiyonları genel olarak üç farklı yoldan gerçekleşmektedir. Bunlar yükseltgen katılma, hidrojenoliz ve heterolitik kırılmadır [Avşar, 2008].

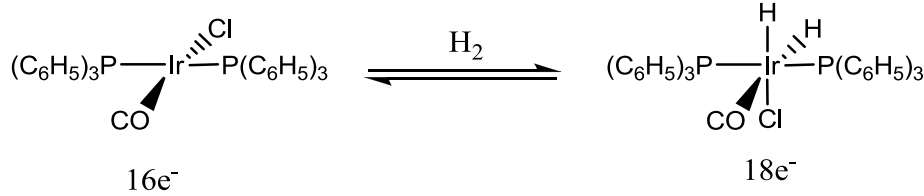
**Yükseltgen katılma:** Yükseltgen katılma koordinasyon boşluğu olan ve oldukça düşük yükseltgenme basamağına sahip bir metal kompleksine H<sub>2</sub>'in katılmasıyla gerçekleşir.



Şekil 2.26. Yükseltgen katılma reaksiyonunun gösterimi

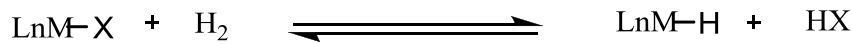
Yükseltgen katılmaya örnek olarak Vaska kompleksinin, *trans*-[IrCl(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], H<sub>2</sub> ile reaksiyonu verilebilir. Bu reaksiyonda, iridyum

metalinin oksidasyon sayısı Ir(I)'den Ir(III)'e değişir. Sonuçta Ir<sup>+3</sup> metal iyonuna bir Cl<sup>-</sup> ve iki H<sup>-</sup> ligandı bağlanmış ürün oluşur. Şekil 2.27'de görüldüğü gibi başlangıçta metal kompleksi 16 değerlik elektronuna ve 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Hidrojenin katılmasından sonra kompleks 18 değerlik elektronuna ve 6 koordinasyon sayısına ulaşır [Avşar, 2008].



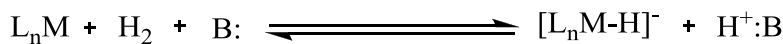
Şekil 2.27. Vaksa kompleksinin hidrojenlenmesi

**Hidrojenoliz:** Hidrojenoliz C-H ve H-X bağı oluşturmak üzere bir M-X (X=O, S, N) bağının H<sub>2</sub> ile kırılması olarak tanımlanmaktadır. Yükseltgen katılmaya benzer olarak bu mekanizmada da metal merkezinin boş bir orbitale sahip olması gerekmektedir. Hidrojenoliz sırasında metalin yükseltgenme durumunda bir değişiklik olmamaktadır. Hidrojenolizde kullanılan metaller genellikle lantanitler ve aktinitlerdir.



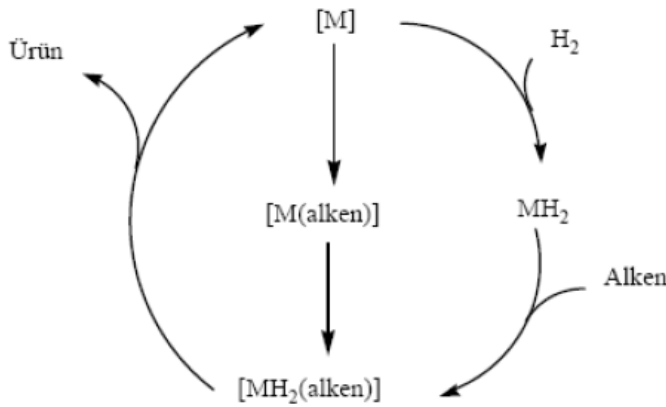
Şekil 2.28. Hidrojenoliz reaksiyonunun gösterimi

**Heterolitik kırılma:** Heterolitik kırılma birçok yönden hidrojenolize benzemesine rağmen bu mekanizmada hidrojen, metale bağlı olan ligandla doğrudan etkileşmez. Hidrojen ortama ilave edilen bir baz aracılığıyla metale transfer edilmektedir. Heterolitik kırılma mekanizması Ru<sup>+2</sup> metalinde yaygın olarak kullanılmaktadır.



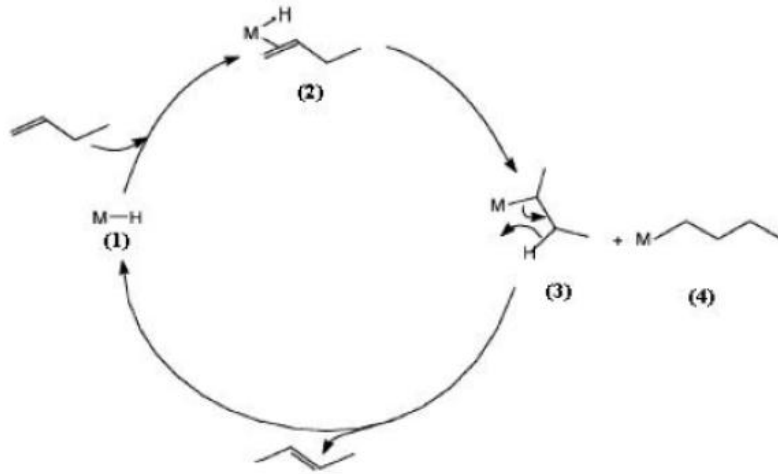
Şekil 2.29. Heterolitik kırılma reaksiyonunun gösterimi

Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizmaları üzerine iki temel yaklaşım vardır. Şekil 2.30.'da görüldüğü gibi birinci olasılıkta, ilk aşamada alken bileşiği metale koordine olmakta ve bunu  $H_2$  molekülünün katılması takip etmektedir. İkinci yaklaşımda ise (daha genel)  $H_2$  molekülü metalle etkileşmekte ve bunu alkenin koordine olması izlemektedir. Her iki yaklaşımda da  $[MH_2(\text{alken})]$  geçiş maddesi oluşmakta ve metalin doymuş bileşikten ayrılmasıyla tepkime tamamlanmaktadır [Meyer ve Mc Cleverty, 2003].



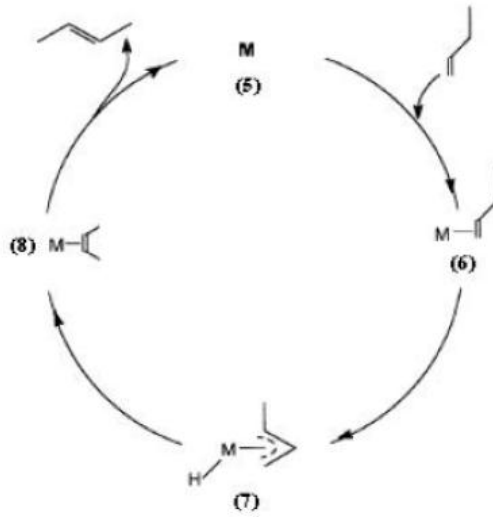
Şekil 2.30. Hidrojenasyon reaksiyonlarının ana mekanizması

Homojen hidrojenasyon reaksiyonunda alken bileşiğinin izomerizasyonu olasılığı vardır. Alkenin M-H bağına katılması Markovnikov veya anti-Markovnikov katılması ile olabilmektedir. Şekil 2.31'de Markovnikov katılmasını içeren alken izomerizasyonu görülmektedir. Döngü hidrid mekanizması üzerinden yürümektedir. Bu döngüde metal-hidrid bileşiğinin (1) M-H bağına 1-bütenin katılması Markovnikov doğrultusunda gerçekleşmekte ve 3 bileşiği oluşmaktadır. 4 bileşiği bir anti-Markovnikov ürünüdür. İzomerizasyon ürünü olan 2-büten bileşiği, Markovnikov ürününün  $\beta$ -hidrid eliminasyonu sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.31. Hidrid mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

İkinci tip mekanizma allil mekanizması olarak isimlendirilir. Bu mekanizmada metal atomuna 2-bütenin katılması ilk basamakta gerçekleşir (Şekil 2.32.). Sonraki basamakta metal ile olefin arasında hidrojen değişimi olmakta ve döngü izomerik yapının (2-büten) oluşumuyla sonlanmaktadır.



Şekil 2.32. Alil mekanizması ile gerçekleşen izomerizasyon döngüsü

İki mekanizma arasındaki temel fark metal iyonunun yükseltgenme durumundaki değişimdir. Allil mekanizmasında metal iyonunun yükü +2'den -2'ye

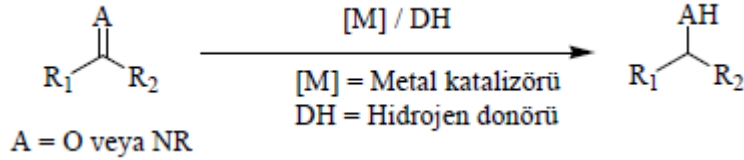


değişmektedir. Hidrid mekanizmasında ise metal tüm çevrim boyunca aynı yükseltgenme basamağında bulunmaktadır [Bhaduri ve Mukesh, 2000].

### 2.3.1. Transfer Hidrojenasyon

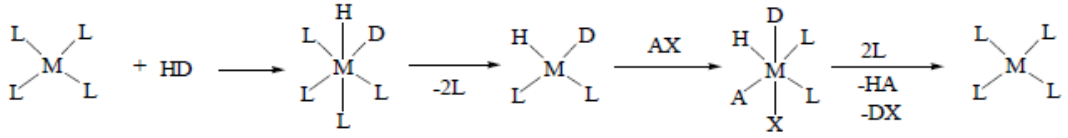
Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojeninden başka), hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Transfer hidrojenasyon, H<sub>2</sub> gazından başka, bir hidrojenin (H<sub>2</sub>; anorganik ya da organometalik kimyadaki) bir moleküle katılımıdır. Gaz H<sub>2</sub>'nin kullanma güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde, bazen transfer hidrojenasyon uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözümler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır [Gürbüz, N., 2009].

Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler H<sub>2</sub> yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. Transfer hidrojenasyonun gösterimi

Hidrojen transfer reaksiyonlarında homojen ve heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler; seçici olmaları, az miktarlarının yeterli olması ve tepkime ortamının ılımlı olması gibi nedenlerle daha çok tercih edilirler. Tepkime akışı Şekil 2.34'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen sunucudur (örneğin formik asitte D=CO<sub>2</sub>H'dır) ve AX indirgenebilir organik substrattır. Oksidatif katılma ve eliminasyonla indirgenmiş tür ve katalizör ML<sub>4</sub> yeniden oluşur [Gürbüz, 2009].



Şekil 2.34. Hidrojen sunucunun metale katılması

Asimetrik hidrojenasyon, homojen katalizde en çok araştırılan alanların başında gelmektedir. Knowles, Horner ve Kagan'ın çalışmaları asimetrik hidrojenasyonu endüstriyel uygulamalara taşımıştır. Bu alanda daha sonraki çalışmalar Noyori ve Takoya tarafından gerçekleştirilmiştir. Noyori ve Takoya BINAP ligandını asimetrik keton hidrojenasyonunda kullanmışlar ve çalışma tekrar endüstriyel uygulamalara hız kazandırmıştır. Daha sonraları birçok araştırmacı bu alanda kullanılabilecek yeni ligand sınıfları geliştirmiştir. Ancak bu gelişmelere rağmen, asimetrik hidrojenasyonun kimyasal ürün elde etmede kullanımı yönündeki çalışmalara fazlaca yer verilmemiştir. Bugün bu alandaki çalışmalar daha çok önem kazanmış ve çeşitlendirilmiştir.

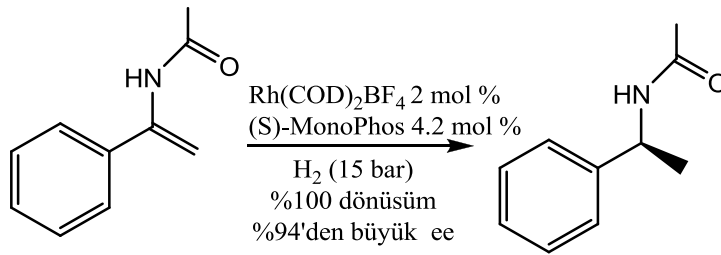
Feringa ve arkadaşlarının geliştirdiği tekdişli fosforamidit ligandlarının, olefinlerin bakır katalizli 1,4 katılma reaksiyonlarında kullanımı ve elde edilen sonuçlar, tekdişli fosforamidit ligandlarının rodyum komplekslerinin olefinlerin asimetrik hidrojenasyonunda kullanımının denenmesi düşüncesini doğurmuştur. Ancak sonuç beklenenin aksine hayal kırıklığı yaratmıştır. Bir grup BINOL yada Taddol bazlı tekdişli fosforamidit ligandlarının kullanımı düşük dönüşüm ve enantiyoseçicilik göstermiştir. Şaşırtıcı olarak transfer hidrojenasyonda çözücü olarak MeOH kullanıldığında, tekdişli MonoPhos ligandının metil 2-asetamido-sinamat'ın rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyonunda % 70 ee değeri elde edilmiştir. Bu konuda fark edilen ikinci nokta ise, elde edilen sonuçların büyük ölçüde kullanılan çözücüye bağlı olduğudur. EtOAc gibi asidik protona sahip olmayan çözücüler kullanıldığında seçicilikte olağanüstü bir artış gözlenmiştir. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ortamında % 95-99 ee). Aynı yıl sırasıyla Pringle ve çalışma arkadaşları ve Reetz ve çalışma arkadaşları BINOL bazlı tekdişli fosfinit ve fosfitlerin Rh katalizli asimetrik hidrojenasyonunda aktifliklerini incelemişlerdir. Bu ligandlarla gerçekleştirilen

kataliz tepkimelerinde en iyi sonucu asidik proton içermeyen çözücülerin kullanımı vermiştir [Minnaard vd., 2007].

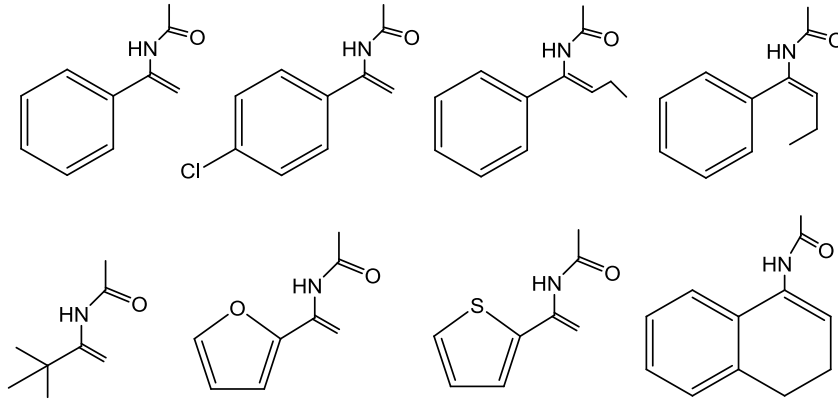
## 2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Fosforamidit türevi ligandlar, homojen hidrojenasyon ve benzeri önemli organik sentez reaksiyonlarında oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Aşağıda son yıllarda gittikçe kullanımı artan fosforamidit türü ligandların ve metal komplekslerinin yer aldığı çalışmalar özetlenmiştir.

van den Berg ve arkadaşları, 2002 yılında sentezledikleri tek dişli fosforamidit ligandı olan MonoPhos ligandını N-asetil- $\alpha$ -arilenamit'lerin rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyonunda kullanmışlar ve Şekil 2.36'da görülen substrat moleküllerinde % 100 dönüşüm ve % 94' ün üzerinde enantiyoseçicilik elde etmişlerdir [van den Berg vd., 2002].

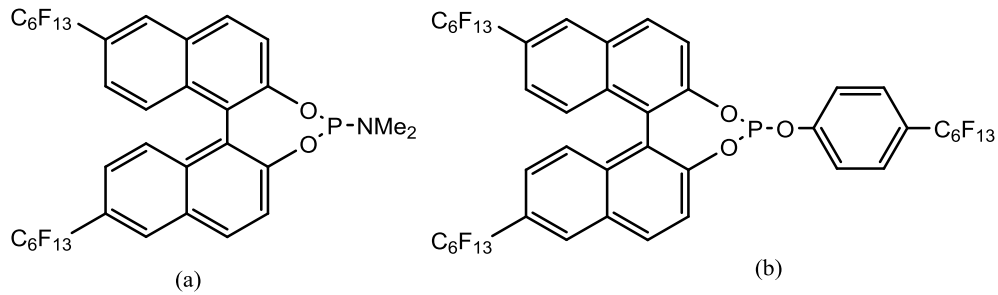


Şekil 2.35. Monophos ligandının hidrojenasyonda kullanımı



Şekil 2. 36. van den Berg ve arkadaşlarının çalışmada kullandıkları N-asetil- $\alpha$ -arilenamid substurat moleküllerinin gösterimi

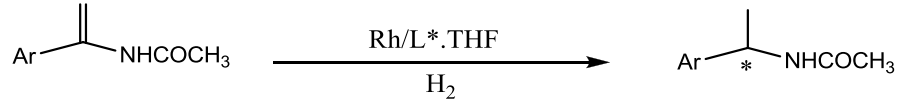
Başka bir çalışmada, kiral perflorlualkillenmiş tek dişli fosfor(III) ligandlar içeren rodyum komplekslerinin dimetil-2-metilensuksinatın asimetric hidrojenasyonundaki etkinliklerini incelemişlerdir. Çalışmada  $scCO_2$ 'de  $BARF^-$  karşıt iyonuna sahip tris-fosfit türevi ligandlarda enantiyo seçiciliğin % 65, heksan ortamında fosforamidit ligandlarında ise % 92 olarak olduğu bildirilmiştir (Şekil 2.37.) [Adams vd., 2003].



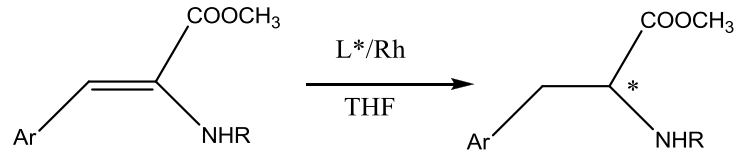
Şekil 2.37. **a)** Perflorlualkillenmiş fosforamidit ligandı **b)** Perflorlualkillenmiş trisfosfit ligandı

2003 yılında Jia ve arkadaşları, BINOL bileşiğinden yola çıkarak (S)-2,2'-O,O-(1,1'-binaftol)-diokso-N,N-dietilfosfolidin ligandını sentezlemişler ve bazı

enamidlerin ve  $\alpha$ -dehidroamino asit bileşiğinin hidrojenasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda sentezlenen bileşiğin yüksek enantiyoseçiciliğe sahip olduğu belirlenmiş ve enamidler için % 99,6'dan büyük ee ve  $\alpha$ -dehidroamino asit için ise % 99,9'dan büyük ee değerleri tespit edilmiştir (Şekil 2.39) [Jia vd., 2003].

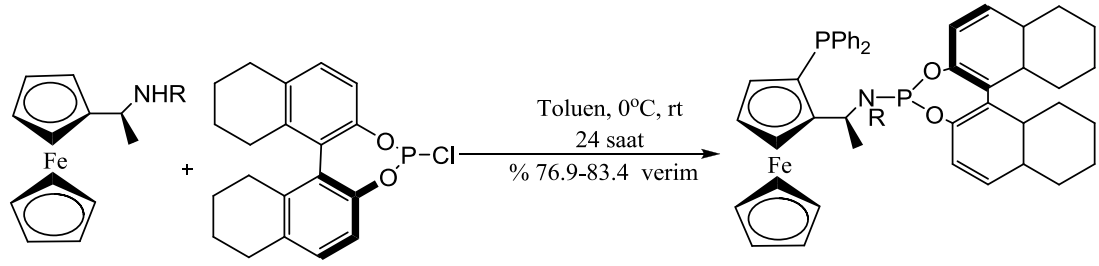


Şekil 2.38. Tek dişli fosforamidit kompleksinin kullanıldığı rodyum katalizli asimetrik enamid hidrojenasyonu



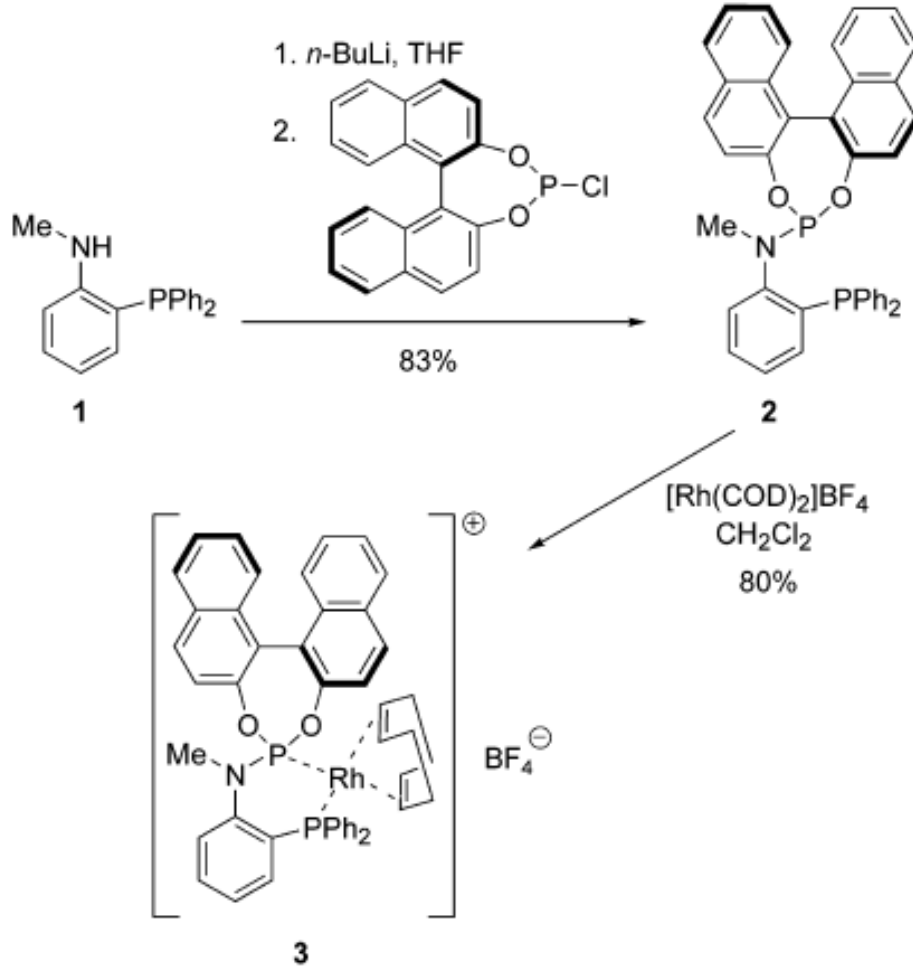
Şekil 2.39.  $\alpha$ -Dehidroamino asit bileşiğinin Rh- fosforamidit katalizli enantiyoseçici hidrojenasyonu

2005 yılında Zheng ve arkadaşları, H<sub>8</sub>-BINOL bileşiğinden türetilen bir seri asimetrik hibrit ferrosenilfosfin-fosforamidit ligandları sentezlemiş ve rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyon çalışmalarında oldukça başarı kaydetmişlerdir. Bu bileşiklerin dimetilitaonat ve  $\alpha$ -dehidroamino asit esterlerinin hidrojenasyonunda yüksek enantiyoseçicilik (% 99,9 ee.) gösterdiğini tespit etmişlerdir [Zheng vd., 2005].



Şekil 2.40. H8-BINOLbileşiğinden çıkılarak elde edilen ferrosenilfosfin-fosforamidit ligandlarının sentezi şeması

2-difenilfosfino-N-metilanilin ve R-BINOL çıkış maddelerini kullanarak yeni kiral fosfin-fosforamidit ligandı ile bu ligandın katyonik Rh(I) kompleksini sentezleyen Vallianotou ve arkadaşları, sentezledikleri kompleksin metil (Z)- $\alpha$ -asetamidsinnamat (% 100 dönüşüm, % 98 ee) ve dimetil itakonat (% 100 dönüşüm, % 96 ee) bileşiklerinin 1 bar H<sub>2</sub> basıncı ve oda sıcaklığında asimetrik hidrojenasyonunu gerçekleştirmiş ve kaydadeğer dönüşüm ve enantiyoseçicilik elde etmişlerdir (Şekil 2.41) [Vallianotou vd., 2006].

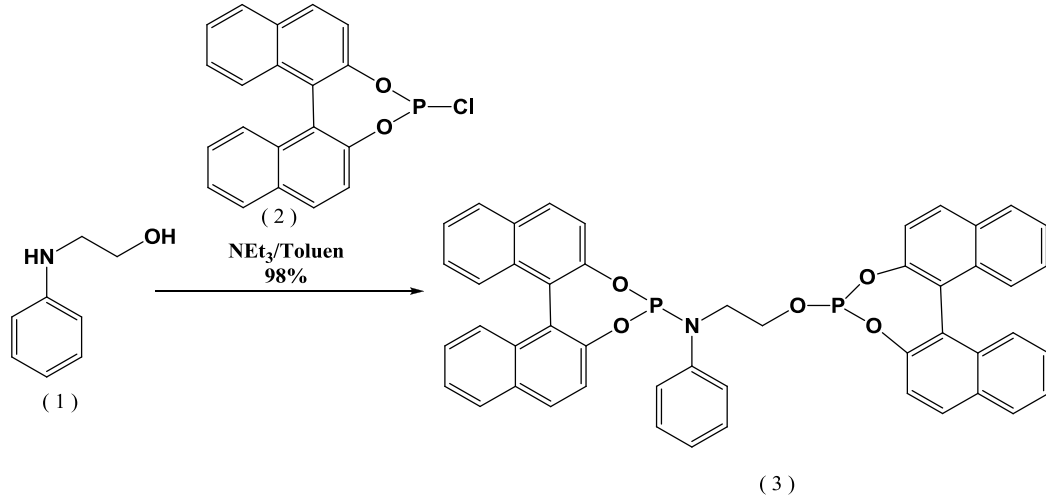


Sıra No	Substrat	Çözücü	Zaman (dakika)	Dönüşüm (%)	ee (%)
1	Z-AME	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10	100	97.9 (S)
2	Z-AME	THF	6	100	96.1 (S)
3	Z-AME	MeOH	1380	85	19.5 (S)
4	ItMe <sub>2</sub>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	26	100	96.2 (R)
5	ItMe <sub>2</sub>	MeOH	390	100	7.3 (R)

Şekil 2.41. Me-AnilaPhos ve rodyum kompleksinin sentezi ve metil (Z)- $\alpha$ -asetamidsinnamat ve dimetil itokanat bileşiklerin hidrojenasyon sonuç şeması

Kostas ve arkadaşları (2008), 2-anilinetanol (1) ve R-BINOL (2) bileşiklerinden yola çıkarak, yeni ve kolay elde edilebilir, fosfit-fosforamidit ligandını (3) sentezlemiş ve bu ligandı, 3 farklı çözücü içerisinde 25 °C ve 1-50 bar hidrojen basıncı aralığında,  $\alpha$ - ve  $\beta$ -dehidroamino asit türevleri ve dimetil itakonatin rodyum

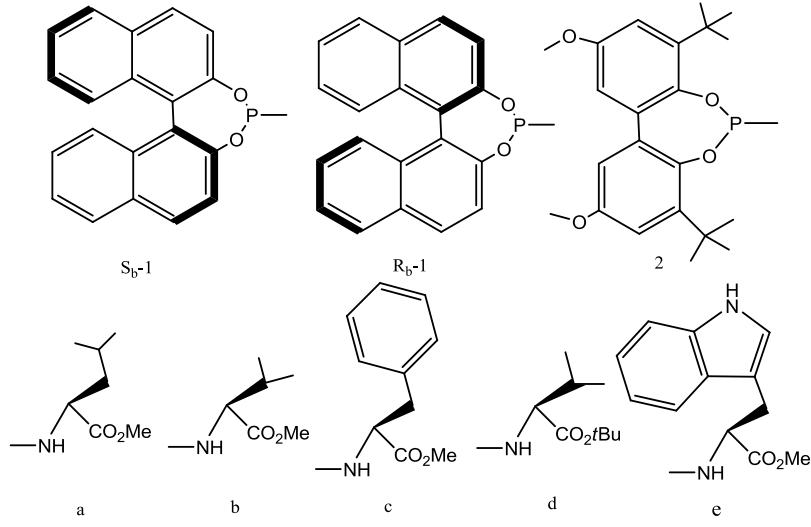
katalizli enantiyoseçici hidrojenasyonda değerlendirmişlerdir. Çalışmada, hidrojenasyona çözücü ve basınç değişiminin etkisi tartışılmıştır (Şekil 2.42.) [Kostas vd., 2008].



Şekil 2.42. Kostas ve arkadaşlarının sentezlediği fosfit-fosforamidit ligandının şematik olarak gösterimi

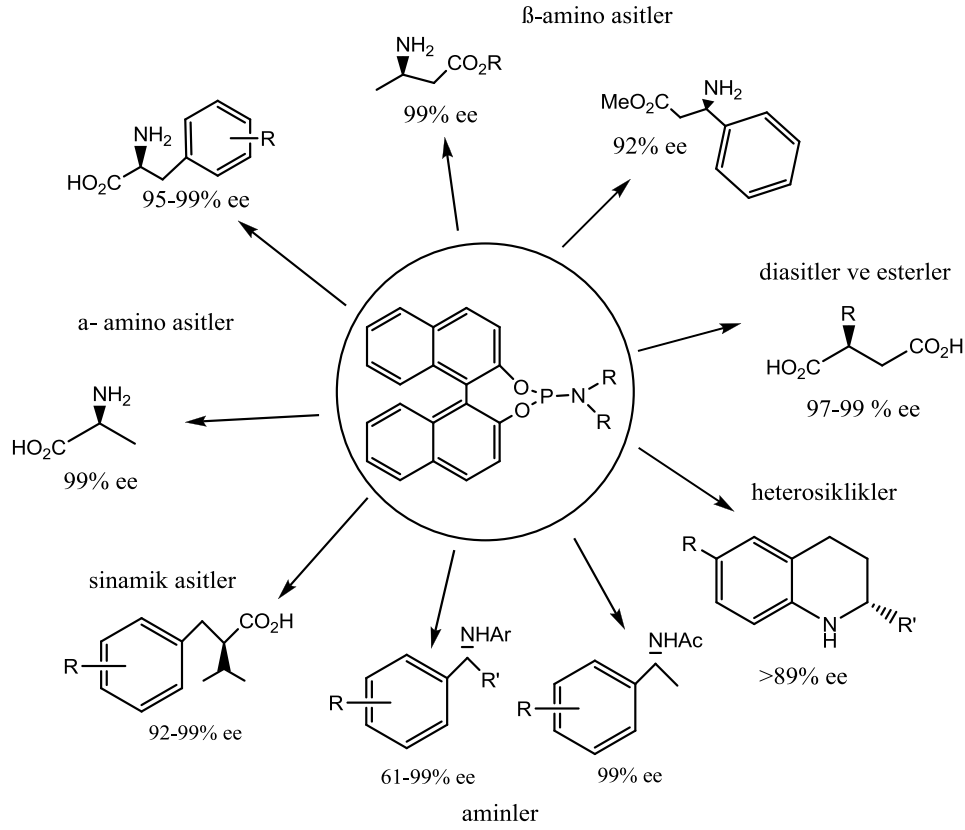
Breuil ve Reek, 2009 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, BINOL ve bunun yanında esnek bifenol iskeletine sahip 2 farklı aminoasit bazlı fosforamidit ligand setini sentezlemişler (Şekil 2.43) ve bu ligandları dimetilitokanat, metil-2-asetamidosisirilat, metil  $\alpha$ -asetamidosisinnamat ve N-(3,4-dihidro-2-naftalin) asetamid bileşiklerinin rodyum katalizli hidrojenasyonda kullanmışlardır. Çalışma sonunda aminoasit bazlı fosforamidit ligandlarının kullanımıyla %100 dönüşüm ve yüksek enantiyoseçicilik (% 60-80 ee) elde edildiğini belirtmişlerdir [Breuil ve Reek, 2009].





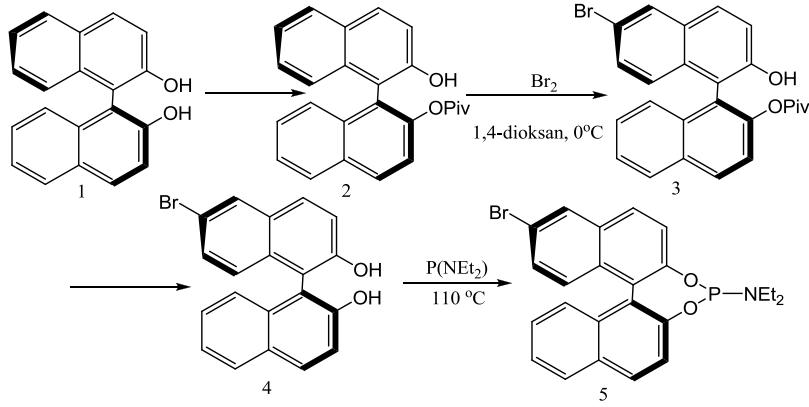
Şekil 2.43. Breuil ve Reek 'in sentezlediği aminoasit bazlı ligand seti

2010 yılında Teichert ve çalışma grubu, sentezledikleri fosforamidit bileşiklerinin farklı substratlar üzerinde asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında etkinliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.44) [Teichert ve Feringa, 2010].



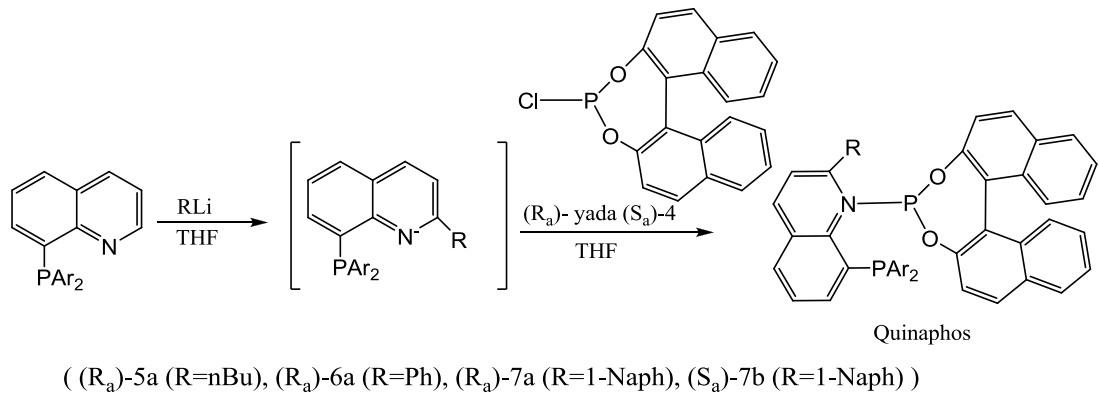
Şekil 2.44. Fosforamidit ligandlarının asimetrik hidrojenasyondaki etkinlikleri

2010 yılında yapılan bir çalışmada, Gavrilov ve arkadaşları, (S)-6-Br-BINOL bileşiğinden yola çıkarak, fosfor atomu üzerinde stereojenik merkez içeren tekdişli fosforamidit ligandını ilk defa sentezlemişler ve stereoseçici özellik gösteren bu ligandın  $\alpha$ -dehidrokarboksilik asit esterlerinin rodyum katalizli hidrojenasyonunda oldukça yüksek enantiyoseçicilik (% 80-95 ee) ve % 100 dönüşüm gösterdiğini belirtmişlerdir [Gavrilov vd., 2010].

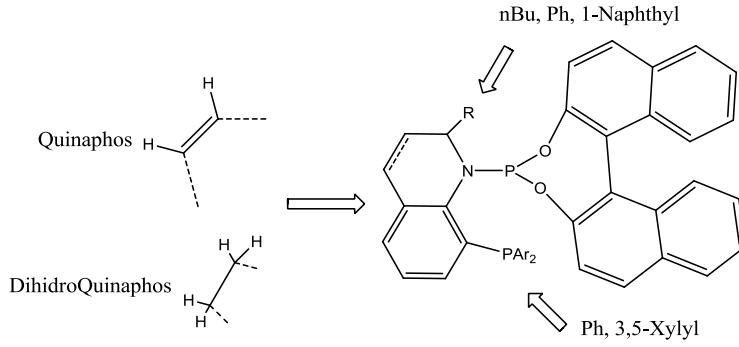


Şekil 2.45. Substitüe Br içeren fosforamidit ligandına ait sentez şeması

2010 yılında Pullman ve arkadaşları, asimetrik hidrojenasyon çalışmalarında kullanmak üzere Quinaphos ve Dihydro-Quinaphos fosfin-fosforamidit ligandlarını sentezlemişler ve bu ligandlar üzerinde çeşitli modifikasyonlar yapmışlardır (Şekil 2.46. ve Şekil 2.47.) [Pullman, 2010].

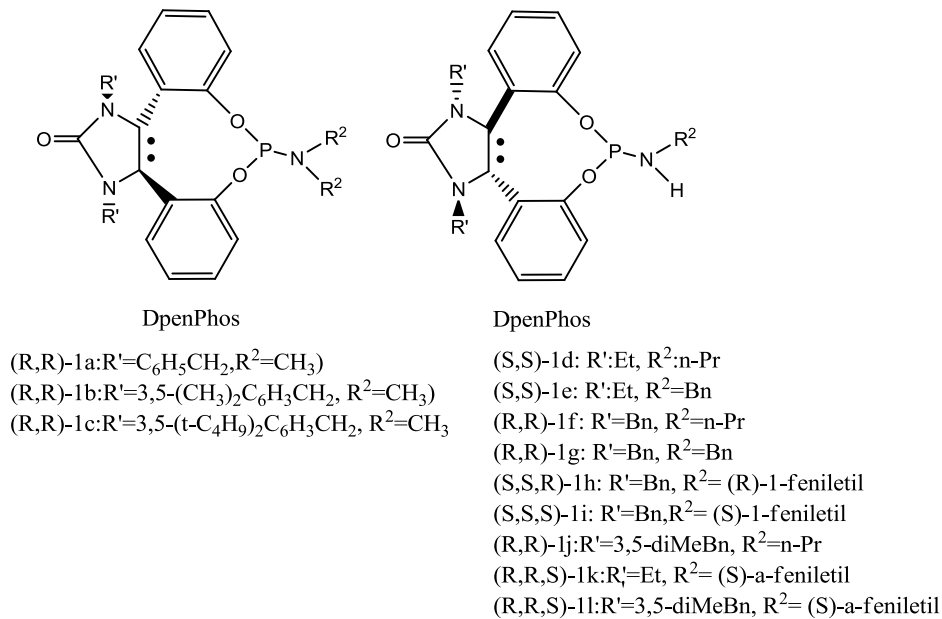


Şekil 2.46. Quinaphos ligandlarının sentez rotası



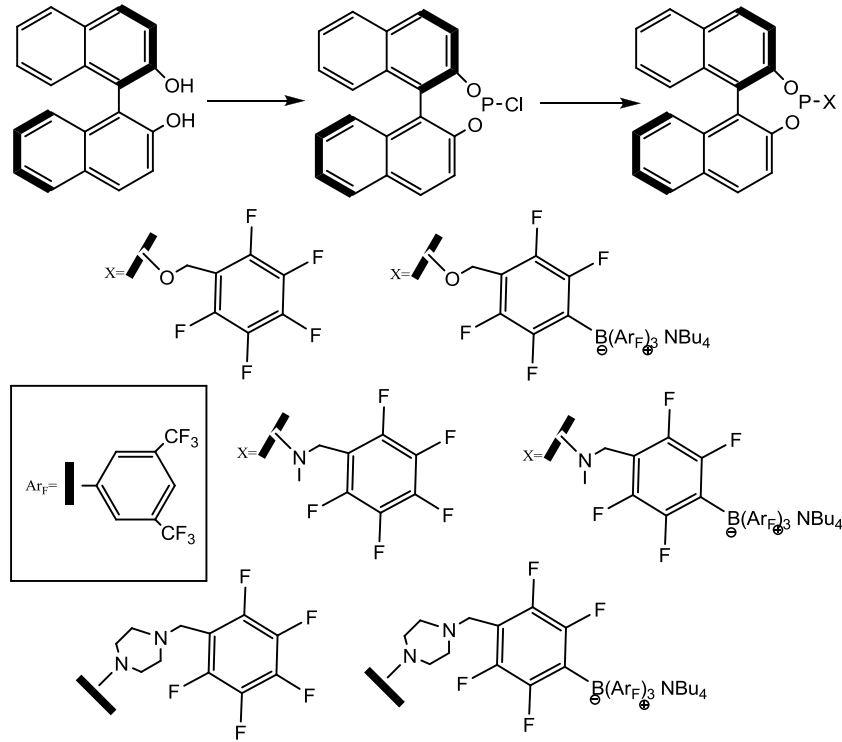
Şekil 2.47. Quinaphos ligandlarının modifikasyonu

2012 yılında Liu ve arkadaşları, bir seri modüler kiral tekdişli fosforamidit ligandları (DpenPhos), ve bunların Rh(I) komplekslerinin,  $\alpha$ -aril ve  $\alpha$ -alkil grupları içeren enol esterlerinin asimetrik hidrojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada % 87-95 ee ve 10.000'in üzerinde TON (çevrim sayısı) değerleri elde etmişlerdir. Yine aynı çalışmada bu ligandların, (E)-3-siyano-5-metileks-3-enoat'ın potasyum tuzunun, Rh(I) katalizli asimetrik hidrojenasyonunda oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.48.) (% 95 ee ve % 100 dönüşüm ) [Liu vd., 2012].



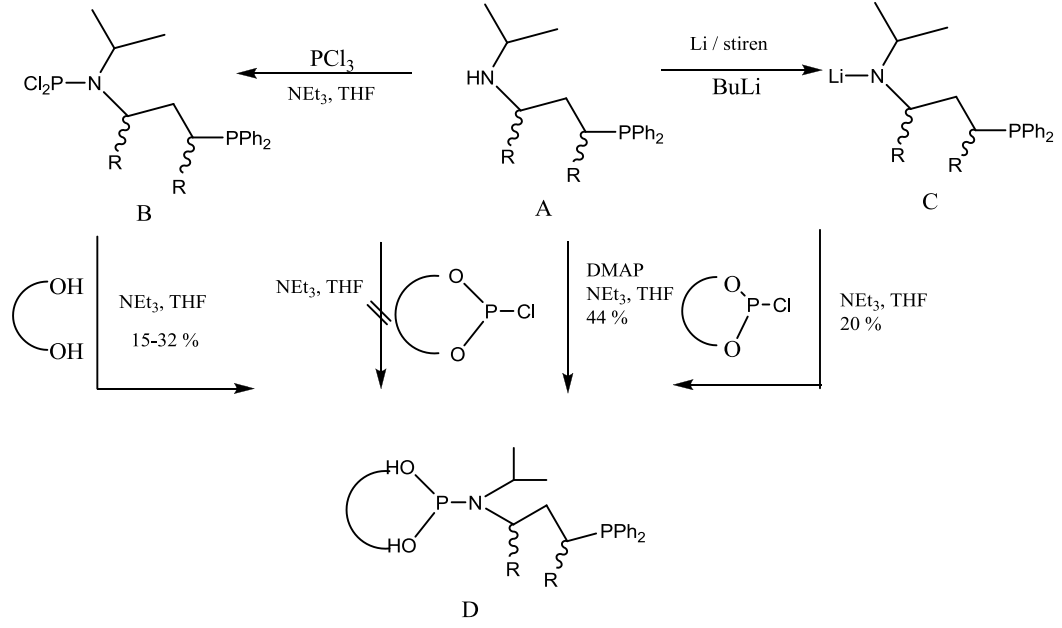
Şekil 2.48. DpenPhos ligandlarının gösterimi

2013 yılında başka bir çalışmada Frank ve arkadaşları bir seri BINOL bazlı tek dişli nötral ve anyonik fosfit ve fosforamidit ligandlarını sentezlemişler ve bu ligandları rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyon çalışmalarında değerlendirmişlerdir. Çalışmada farklı fonksiyonlardaki olefinlerin hidrojenasyonunda, 2 farklı ligand karışımını kullanmışlardır (Şekil 2.49.) [Frank vd., 2013].



Şekil 2.49. BINOL bazlı nötral ve anyonik fosfit ve fosforamidit ligandlarının şematik gösterimi

2013 yılında Balogh ve arkadaşları bir seri fosfin-fosforamidit ligandları sentezlemişler (Şekil 2.50.) ve bu ligandları, prokiral olefinlerin rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyonunda kullanmışlardır. Methyl (Z)- $\alpha$ -asetamidossinamat bileşiğinin hidrojenasyonunda % 99.9 ee değeri elde etmişlerdir.



Şekil 2.50. Balogh ve arkadaşlarının sentezlediği fosfin-fosforamidit ligandlarının sentez şeması

Benzoiltiyöre ligandları ve metal kompleksleri ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

*N,N*-dipropil-*N'*-benzoiltiyöre ve *N,N*-diheksil-*N'*-benzoiltiyöre bileşiklerini ve bunların platin grubu metal iyonlarından Pt(II), Pd(II), Ru(II) ve Re(II) iyonları ile oluşturdukları komplekslerini sentezleyen ve yapılarını aydınlatan Karıpcin ve arkadaşları, UV-visible spektrometrik çalışmaları sonucunda bütün komplekslerin  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçiş bantlarına sahip olduklarını belirlemiştir. Bileşiklerin termal çalışmaları DTA/TG yöntemleri ile incelenmiş, elde edilen termal diyagramlarından bu bileşiklerin 50-200 °C arasında eridiğini tespit etmiştir [Karıpcin, 1995].

Avşar ve arkadaşları, *N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyöre bileşiğini ve bunların Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pd(II) metal iyonlarıyla olan  $\text{ML}_2$  tipindeki metal kompleks bileşiklerini sentezlemiş ve yapılarını aydınlatmıştır. Kristal yapısı uygun olan *cis-bis*-

(*N,N*-dimetil-*N'*-benzoiltiyüreato)palladyum(II) metal kompleksinin yapısını X-ışınları tek kristal kırınım yöntemi ile aydınlatmışlardır. Kristal bileşiğin uzay grubunu, P21/c, hücre sabitlerini  $a = 11,943 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,713 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,345$  ve  $Z= 4$  olarak belirlemişlerdir. Bu bileşiklerin termal bozunma kinetiği çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Bozunma kinetiği parametrelerinden aktivasyon enerjilerinin Irwing-Williams serilerine uygun olarak değiştiğini bildirmişlerdir [Avşar, 1999].

*N,N*-dialkil-*N'*-benzoiltiyüre türevlerini ve bunların değişik metal iyonları ile yaptıkları kompleks bileşiklerin ince tabaka kromatografisindeki davranışlarını incelemiş olan König ve arkadaşları, alkil eklentilerinin karbon sayısının artmasıyla *R<sub>f</sub>* değerlerinin ve ayırma etkisinde arttığını belirlemişlerdir. [König vd., 1984].

Özpozan ve arkadaşları, benzoiltiyüre ligandlarının ve bunların çeşitli metal iyonları ile oluşturdukları komplekslerin termal davranışlarını, DTA/TG cihazı kullanılarak Termal Gravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Gravimetri (DTG) yöntemleri ile incelemişlerdir. Horowitz-Metzger ve Coats-Redfern metotları ile her bir bileşiğin tepkime mertebesini (*n*), aktivasyon enerjisini (*E<sub>a</sub>\**) ve entropisini ( $\Delta S^*$ ) hesaplamışlardır. X-ışınları toz difraktometresiyle, komplekslerin bozunarak en sonda genellikle metal sülfürlerine dönüştüğünü belirlemişlerdir [Özpozan vd., 1999; Özpozan vd., 2000a; Özpozan vd., 2000b].

DABT ligandları ile ilgili daha çok sayıda çalışma bulunmakta olup, görüldüğü üzere koordinasyon kimyasında oldukça yoğun ilgi gören ligand türevleridir. Başta belirtildiği üzere, organometalik bileşiklerin katalizör olarak organik tepkimelerde kullanımı ve bu alanda katalizör dizaynları yoğun olarak çalışılmasına rağmen, DABT ligandları ile ilgili katalizör çalışmalarının bulunmayışı büyük bir eksikliklerdir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

Sentezlerin gerçekleştirilmesinde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Sigma-Aldrich ve Fluka, firmalarından, susuz ve yüksek saflıkta temin edilmiştir. Fosforamidit bileşiklerinin sentezi sırasında kullanılan kimyasal maddelerden bazıları ve hedef ürünlerin, oksijene ve neme karşı duyarlı olması sebebiyle fosforamidit bileşiklerinin sentezleri, argon ve azot atmosferinde Schlenk düzeneği ve glove box gibi kapalı sistemlerde gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmalarına başlamadan önce ilk olarak kullanılacak tüm çözücüler, ileri saflaştırma teknikleri kullanılarak saflaştırılmıştır.  $PCl_3$  maddesi KOH üzerinden saflaştırılmıştır. Kullanılacak tüm cam malzemeler kullanımdan önce alevle muamele edilerek nemi uzaklaştırılmıştır. BINOL maddesi 2 gece vakum etüvünde yaklaşık  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilerek nemi uzaklaştırılmıştır.

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Potasyum tiyosiyanat:

Kapalı formülü KSCN, molekül kütlesi  $97,18\text{ g/mol}$  olan Sigma Aldrich marka 207799 kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyooüre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

Benzoil klorür:

Kapalı formülü  $C_6H_5COCl$ , molekül kütlesi  $140.57\text{ g/mol}$  olan Merck marka ve 801804 ürün kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyooüre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.



#### 2-Kloro- Benzoil klorür:

Kapalı formülü  $C_7H_4Cl_2O$ , molekül kütlesi 175.01 g/mol olan Merck marka ve 821989 ürün kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyöre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

#### 4-Kloro- Benzoil klorür:

Kapalı formülü  $C_7H_4Cl_2O$ , molekül kütlesi 175.01 g/mol olan Merck marka ve 802618 ürün kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyöre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

#### Dimetil amin:

Kapalı formülü  $C_2H_7N$ , molekül kütlesi 45,084 g/mol olan Merck marka 822033 ürün kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyöre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

#### Dietil amin:

Kapalı formülü  $C_4H_{11}N$ , molekül kütlesi 73.14 g/mol olan Merck marka ve 803010 ürün kodlu bileşik, deneylerde benzoiltiyöre türevi bileşiklerin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

#### Aseton:

Kapalı formülü  $C_3H_6O$ , molekül kütlesi 58.08 g/mol olan Merck marka ve 100299 ürün kodlu, susuz (maksimum % 0.0075 su içeren) bileşik, deneylerde benzoiltiyöre ligand türevlerinin sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

#### Etanol:

Kapalı formülü  $C_2H_6O$ , molekül kütlesi 46.07 g/mol olan Merck marka ve 100990 ürün kodlu, maksimum su içeriği % 0.01 olan bileşik, deneylerde benzoiltiyöre ligand

türevlerinin saflaştırılması amacıyla kristallendirme işleminde çözücü olarak kullanıldı.

Diklorometan:

Kapalı formülü  $CH_2Cl_2$ , molekül kütlesi 84.93 g/mol olan Merck marka ve 106051 ürün kodlu, maksimum su içeriği % 0.004 olan bileşik, deneylerde benzoiltiyöre ligand türevlerinin saflaştırılması amacıyla kristallendirme işleminde çözücü olarak ve sentezlenen fosforamidit türevi bileşiklerin ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kolonda yürütücü faz olarak kullanıldı.

(S)-(-)-1,1'-Bi(2-naftol):

Kapalı formülü  $C_{20}H_{14}O_2$ , molekül kütlesi 286.32 g/mol olan Sigma Aldrich marka ve 14384 ürün kodlu % 99 saflıkta olan bileşik, deneylerde ara ürün olan fosfonil klorür bileşiğinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

(R)-(+)-1,1'-Bi(2-naftol):

Kapalı formülü  $C_{20}H_{14}O_2$ , molekül kütlesi 286.32 g/mol olan Sigma Aldrich marka, 14383 ürün kodlu ve % 99 saflıkta olan bileşik, deneylerde ara ürün olan fosfonil klorür bileşiğinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

Fosfor triklorür:

Kapalı formülü  $PCl_3$ , molekül kütlesi 137.33 g/mol olan Sigma Aldrich marka, 320463 ürün kodlu ve % 99 saflıkta olan olan bileşik, deneylerde ara ürün olan fosfonil klorür bileşiğinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanıldı.

**Tetrahidrofur:**

Kapalı formülü  $C_4H_8O$ , molekül kütlesi 72.11 g/mol olan Merck marka, 108107 ürün kodlu ve maksimum su içeriği % 0.005 olan bileşik, deneylerde fosforamidit bileşiğinin sentezi sırasında çözücü ortamını sağlama amacıyla kullanıldı.

**Toluen:**

Kapalı formülü  $C_7H_8$ , molekül kütlesi 92.14 g/mol olan Merck marka, 108326 ürün kodlu ve maksimum su içeriği % 0.005 olan bileşik, deneylerde fosforamidit bileşiğinin sentezi sırasında çözücü ortamını sağlama amacıyla kullanıldı.

**Trietilamin:**

Kapalı formülü  $C_6H_{15}N$ , molekül kütlesi 101.19 g/mol olan Merck marka, 808352 ürün kodlu bileşik, deneylerde fosforamidit bileşiklerinin sentezinde kullanıldı.

**Hekzan:**

Kapalı formülü  $C_6H_{14}$ , molekül kütlesi 86.18 g/mol olan Sigma Aldrich marka 296090 ürün kodlu ve % 95 saflıkta, susuz özelliğe sahip bileşik, deneylerde elde edilen fosforamidit türevi bileşiklerin ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kolonda yürütücü faz olarak kullanılmıştır.

**Kalsiyum klorür:**

Kapalı formülü  $CaCl_2$ , molekül kütlesi 110.98 g/mol olan Merck marka 102378 ürün kodlu, susuz ve toz halde olan bileşik, deneylerde Schlenk düzeniğinde diğer kurutucular ile birlikte nem tutması amacıyla kullanıldı.

Moleküler elek:

Merck marka, 105739 ürün kodlu, 0,4 nm çapında ve renkli olan ve indikatör özelliği gösteren moleküler sieve maddesi, çeşitli çözücülerin kurutulmasında ve Schlenk düzeneğinde nem tutucu olarak kullanıldı.

Moleküler elek:

Merck marka, 105734 ürün kodlu, 0,3 nm çapında ve renkli olan ve indikatör özelliği gösteren moleküler sieve maddesi, çeşitli çözücülerin kurutulmasında ve Schlenk düzeneğinde nem tutucu olarak kullanıldı.

Magnezyum sülfat:

Formülü  $MgSO_4$ , molekül ağırlığı 120.37 g/mol olan Merck marka, 106067 ürün kodlu susuz bileşik, deneylerde nem çekici olarak kullanıldı.

Sodyum sülfat:

Formülü  $Na_2SO_4$ , molekül ağırlığı 142.04 g/mol olan Merck marka, 106647 ürün kodlu susuz bileşik, deneylerde reaksiyon ortamında nem çekici olarak kullanıldı.

Difosforpentaoksit:

Formülü  $P_2O_5$ , molekül ağırlığı 141.95 g/mol olan Merck marka, 100540 ürün kodlu bileşik, glovebox düzeneğinde nem tutucu olarak kullanıldı.

Silikon dioksit :

Formülü  $SiO_2$ , molekül ağırlığı 60.08 g/mol olan Merck marka, 111567 ürün kodlu bileşik, deneylerde sentezlenen maddelerin kolonda ayırma ve saflaştırma işleminde kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı.

Sodyum hidroksit:

Formülü NaOH, molekül ağırlığı 40.00 g/mol olan Merck marka, 106462 ürün kodlu pellet formunda olan bileşik, sulu çözeltisi hazırlanarak reaksiyon ortamının pH'ını ayarlamak için kullanıldı.

Potasyum hidroksit:

Formülü KOH, molekül ağırlığı 56.11 g/mol olan Merck marka, 105012 ürün kodlu pellet formunda olan bileşik, sulu çözeltisi hazırlanarak reaksiyon ortamının pH'ını ayarlamak için kullanıldı.

Silika jel:

Formülü SiO<sub>2</sub> olan Sigma Aldrich marka 236772 ürün kodlu, gözenek büyüklüğü 60 Å, 200-425 mesh partikül boyutuna sahip olan silika, deneylerde maddelerin saflaştırılmasında kolon dolgu maddesi olarak kullanıldı.

Silika jel:

Formülü Formülü SiO<sub>2</sub> olan Sigma Aldrich marka, 236756 ürün kodlu, gözenek büyüklüğü 50-76 Å olan silika gel, deneylerde maddelerin ayrılmasında ince tabaka kromatografisinde kullanıldı.

Chloro(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) dimer:

Kapalı formülü C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub> ([Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>), molekül ağırlığı 493.08 g/mol olan, Sigma Aldrich marka 227951 ürün kodlu kompleks bileşik, deneylerde sentezlenen ligandlarla in-sitü olarak hidrojenasyon çalışmalarında kullanıldı.

Stiren:

Lineer formülü  $C_6H_5CH=CH_2$ , molekül ağırlığı 104.15 g/mol olan, Sigma Aldrich marka W323306 ürün kodlu, % 99'dan büyük saflıkta olan bileşik, hidrojenasyon çalışmalarında substrat olarak kullanıldı.

4-metoksistiren:

Lineer formülü  $H_2C=CHC_6H_4OCH_3$ , molekül ağırlığı 134.18 g/mol olan, Sigma Aldrich marka 141003 ürün kodlu, % 97 saflıkta olan bileşik, hidrojenasyon çalışmalarında substrat olarak kullanıldı.

Asetofenon:

Lineer formülü  $CH_3COC_6H_5$ , molekül ağırlığı 120.15 g/mol olan, Sigma Aldrich marka 00800 FLUKA ürün kodlu, % 98'den büyük saflıkta olan bileşik, hidrojenasyon çalışmalarında substrat olarak kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Bu tez projesinin gerçekleştirilmesinde Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Mersin Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı imkanları kullanılmıştır. Hidrojenasyon çalışmaları Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'in araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen ürünlerin yapısal karakterizasyonunda  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ -NMR teknikleri ile FT-IR cihazı kullanılmıştır. Nükleer Manyetik Rezonans spektrumları Mersin Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Merkez Laboratuvarı'nda mevcut olan "BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN GmbH" marka ve "AVANCE III

400MHz NaNoBay FT-NMR” model cihazla alınmıştır. İnfrared (FT-IR) spektrumları ise Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde bulunan “Perkin Elmer spektrum 100” marka cihazla alınmıştır. GC ölçümleri Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi OKÜMER LAB’da bulunan “Perkin Elmer Clarus 500 Gas Chromatograph” cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon ölçümleri, Berghof marka 100 mL’lik paslanmaz çelik yüksek sıcaklık yüksek basınç reaktöründe PTFE (politetrafloroetilen, teflon) içinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.2.1. FT-IR (Kırmızı ötesi spektrometresi)

Kırmızı ötesi ışınması, elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. Kırmızı ötesi spektrumları ile organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında yüksek oranda fikir sahibi olunabilir ya da iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı tespit edilebilir.

### 3.1.2.2. NMR ( Nükleer Manyetik Rezonans)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, moleküldeki atomların elektromagnetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Kırmızı ötesi spektrumları, moleküllerin, kırmızı ötesi ışınmalarını soğurarak elektronik ve titreşme düzeylerinin uyarılmasıyla ortaya çıktığı gibi, NMR spektrumlarında bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımının radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Bir NMR spektrumu dört tür bilgi verir:

- 1) Piklerin sayısı, moleküldeki değişik türdeki çekirdekleri belirtir.
- 2) Piklerin yerleri çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini gösterir.
- 3) Piklerin bağlı alanları, her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir.
- 4) Piklerin yarıma durumu, hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir.

### 3.1.2.3. GC-MS

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, iki güçlü analitik tekniğin sinerjik kombinasyonudur. Gaz kromatografisi, karışımdaki bileşenleri ayırır. Kütle spektroskopisi, her bir bileşenin yapısal olarak tanımlanmasında yardımcı olur. Çok düşük miktarlardaki örneklerin tanımlanması, güçlü yapısal analiz, hızlı analiz süresi gibi önemli avantajları bulunmaktadır.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) Türevlerinin Sentezi

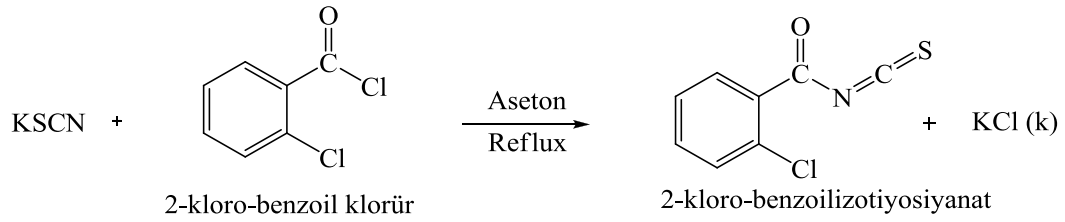
DABT ligand türevlerinin sentezi literatürde verilen yöntemle göre gerçekleştirildi [Avşar, 1999].

#### 3.2.1.1. N,N-dimetil-N'-2-klorobenzoiltiyöüre (2K-DMBT) Bileşiğinin Sentezi

2K-DMBT bileşiği sentezlenirken şu yol izlendi:

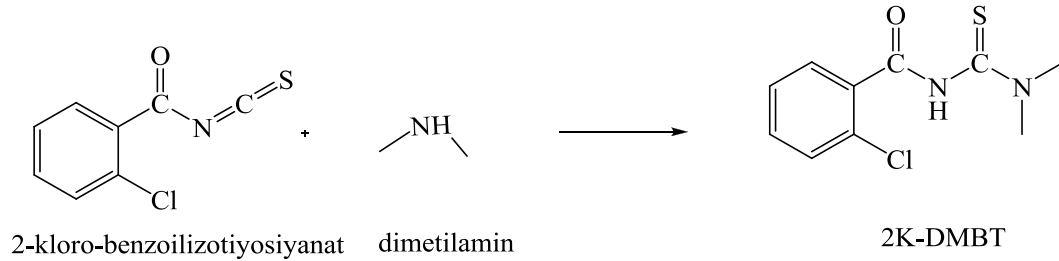
İlk önce KSCN bileşiği 1 gece boyunca 70°C' de vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu. 0,8 g KSCN yaklaşık 25 mL susuz aseton içerisinde, geri soğutucu altında refluks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'in aseton içerisindeki çözeltisi üzerine yaklaşık 1,1 mL 2-kloro-benzoilklorür damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında yarım saat daha karıştırılmaya devam edildi. Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su trompuna bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.





Şekil 3.1. 2-kloro-benzoilizotiyosiyanatın sentezi

Elde edilen sarı renkli 2-kloro-benzoilizotiyosiyanat süzüntüsü üzerine yaklaşık 1,1 mL dimetil amin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonundaki karışım hızlıca 1 molar buzda soğutulmuş HCl asit içerisine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 2K-DMBT ligandı Şekil 3.2’de gösterilen tepkimeye uygun olarak kabın dibinde çöktü.



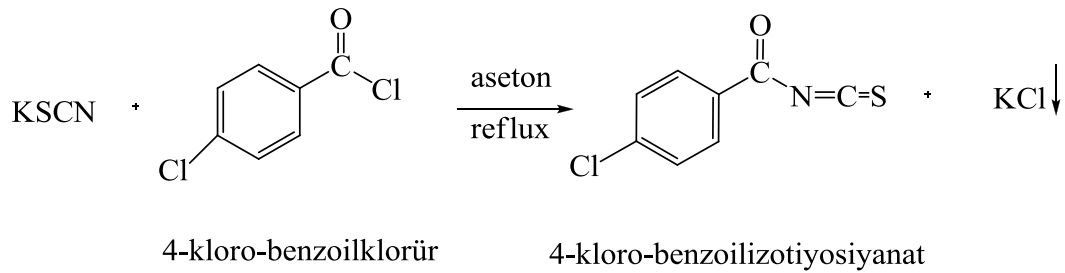
Şekil 3.2. 2K-DMBT bileşiğinin sentezi

Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Beyaz renkte ortamdan ayrılan ligand diklorometan/ etanol karışımında 2-3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Sonuçta beyaz 2K-DMBT kristalleri saf olarak elde edildi (verim % 88).  $^1\text{H}$  NMR (400MHz, TMS,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: 8.60 (s, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.39 (ddd, 1H), 3.50 (s, 3H), 3.36 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm: 179.04 (C=S), 162.35 (C=O), 133.49 (C-Cl), 132.48 (C<sub>q</sub>), 131.21 (CH), 130.61 (CH), 130.27 (CH), 127.31 (CH), 44.24 (CH<sub>3</sub>), 43.21 (CH<sub>3</sub>).

### 3.2.1.2. N,N-dimetil-N'-4-klorobenzoiltiyoyüre (4K-DMBT) Bileşiğinin Sentezi

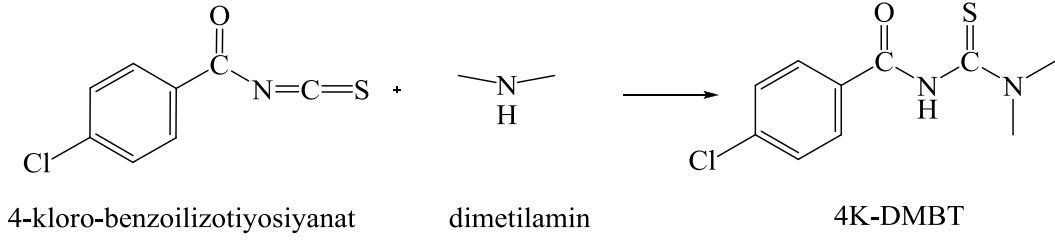
4K-DMBT bileşiği sentezlenirken şu yol izlendi:

Bileşiğin sentezi gerçekleştirilirken, 2K-DMBT bileşiğinin sentez aşamaları izlendi. Susuz olan 0,8 g KSCN yaklaşık 25 mL susuz aseton içerisinde, geri soğutucu altında refluks edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'in aseton içerisindeki çözeltisi üzerine yaklaşık 1,1 mL 2-kloro-benzoilklorür damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında yarım saat daha karıştırılmaya devam edildi. Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.



Şekil 3.3. 4-kloro-benzoilzotiyosiyanatın sentezi

Elde edilen sarı renkli 4-kloro-benzoilzotiyosiyanat süzüntüsü üzerine yaklaşık 1,00 mL dimetil amin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonunda karışım hızlıca 1 molar buzda soğutulmuş HCl asit içerisinde hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 4K-DMBT ligandı Şekil 3.4.'de gösterilen tepkimeye uygun olarak göre kabın dibinde çöktü.



Şekil 3.4. 4K-DMBT bileşiğinin sentezi

Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Beyaz renkte ortamdaki ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 2-3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırma sonunda beyaz renkte kristaller elde edilmiş oldu (verim % 82). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 8.56 (s, 1H), 7.82 (m, 2H), 7.48 (m, 2H), 3.53 (s, 3H), 3.27 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 179.86 (C=S), 162.47 (C=O), 139.54 (C-Cl), 130,82 (CH), 129.28 (d, J=9.0 Hz), 44.36 (CH<sub>3</sub>), 43,19 (CH<sub>3</sub>).

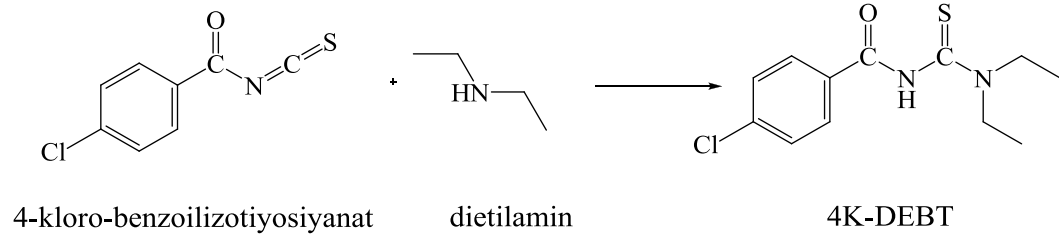
### 3.2.1.3. N,N-dietil-N'-4-klorobenzoiltiyöre (4K-DEBT) Bileşiğinin Sentezi

4K-DEBT bileşiği sentezlenirken şu yol izlendi:

1 gece boyunca vakum etüvünde nemi uzaklaştırılan, 0,7 g KSCN yaklaşık 20 mL susuz aseton içerisinde, geri soğutucu altında reflux edilerek çözüldü. Isıtma durdurulduktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığında KSCN'in aseton içerisindeki çözeltisi üzerine yaklaşık 1 mL 4-kloro-benzoilklorür damla/dakika olacak şekilde ilave edildi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında yarım saat daha karıştırılmaya devam edildi. Şekil 3.3.'de gösterildiği gibi, tepkime sonunda ortamda çöken KCl bileşiği, su trompuna bağlı nuçe erleni ve buchner hunisi yardımıyla süzülerek reaksiyon ortamından ayrıldı.

Elde edilen sarı renkli 4-kloro-benzoilizotiyosiyanat süzüntüsü üzerine yaklaşık 0,8 mL dietil amin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 2 saat

boyunca karıştırılmaya devam edildi. Süre sonunda reaksiyon balonunda karışım hızlıca 1 molar buzda soğutulmuş HCl asit içerisine hızlıca döküldü. Sonuç olarak tepkime ürünü olan 4K-DEBT ligandı Şekil 3.6'da gösterilen tepkimeye uygun olarak göre kabın dibinde çöktü.



Şekil 3.5. 4K-DEBT bileşiğinin sentezi

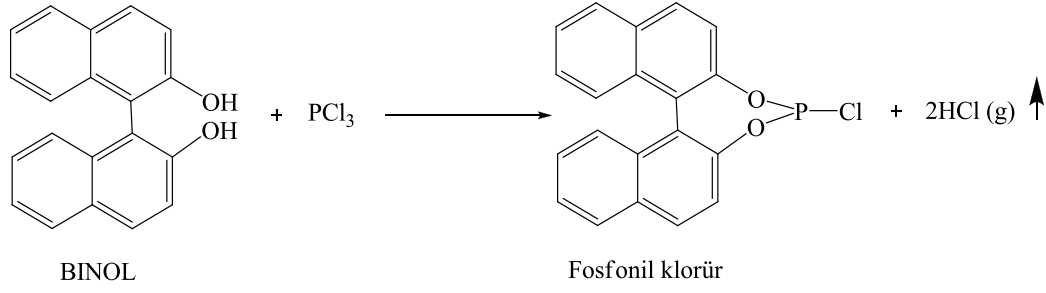
Süzme işlemi yapılarak ligand sulu fazdan ayrıldı. Beyaz renkte ortamdan ayrılan ligand diklorometan/etanol karışımında 2-3 kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırma sonucunda beyaz renkli kristaller elde edilmiş oldu (verim % 86). <sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 8.68 (s, 1H), 7.79 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 7.43 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 4.03-3.60 (d, J= 174.6 Hz, 4H), 1.28-.1.40 ( dt, J= 13.6, 11.3 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 179.19 (C=S), 163.00 (C=O), 139.27 ( C-Cl), 130.97 (Cq), 129.38 (CH), 129.09 (CH), 47.98 (CH<sub>2</sub>), 47.63 (CH<sub>2</sub>), 13.29 (CH<sub>3</sub>), 11.47 (CH<sub>3</sub>).

### 3.2.2. Fosforamidit Türevlerinin Sentezi

Başta belirtildiği gibi fosforamidit bileşiklerinin sentezi inert argon ve azot atmosferi altında standart Schlenk tekniği kullanılarak ya da azot ve argon gazları ile inert ortamda glovebox içinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.2.1. Fosfonil klorür Bileşiğinin Sentezi

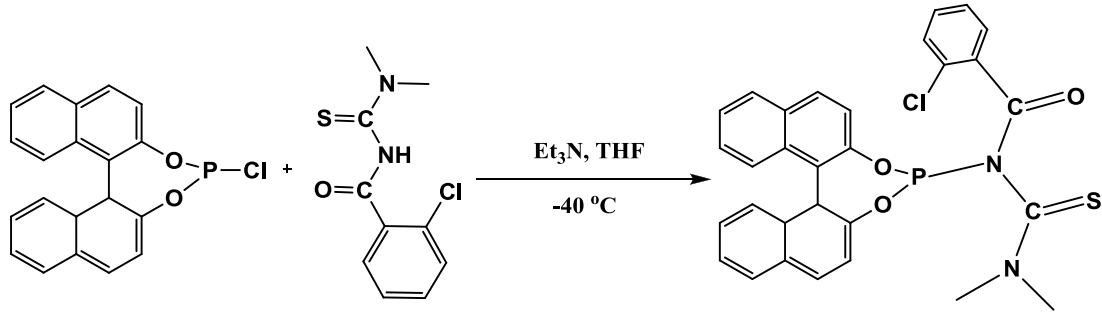
Deney literatürde belirtilen yöntemle göre gerçekleştirildi [Bernsmann, H., 2005] Deney başlamadan önce kurulan düzenek alevle kurutma (flame-dry) yöntemi ile kurutuldu. Argon atmosferi altında, Schlenk düzeneğinde, reaksiyon balonuna 0,5 gram ( $1,651 \times 10^{-3}$  mol) (S)-BINOL alındı. Deney düzeneği, içerisinde madde ile birlikte dikkatlice yakılarak maddeden gelebilecek nem uzaklaştırıldı. Sistemden inert argon ve azot gazları geçirilerek,  $-78$  °C'de, 1.8 ml  $PCl_3$  şırınga ile enjekte edildi. Bir süre soğukta karıştırıldıktan sonra, karışımın sıcaklığı kademeli bir şekilde 1 saat içerisinde oda sıcaklığına çıkarıldı. Daha sonra ısıtılarak 8 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortama bir miktar toluen eklendi. Ortamda kalan fazla  $PCl_3$ , 15 mm Hg vakumda destile edilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan katı toluen (yaklaşık 2x5 ml) ile azeotropik karışım oluşturularak destile edildi. Daha sonra inert atmosferde evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı ve beyaz köpük gibi madde kalıncaya kadar vakumda çektilirdi. İşlemler sonunda Şekil 3.6.'da gösterilen tepkimeye uygun olarak fosfonilklorür bileşiği sentezlenmiş oldu. 3 farklı ligand bileşiği sentezleneceğinden, toplamda 3 fosfonil klorür sentezi gerçekleştirildi. (Verim % 96)  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 8.02 (d, J = 8.80 Hz, 2 H), 7.97 (dd, J1 = 8.20 Hz, J2 = 3.40 Hz, 2 H), 7.55 (dd, J1 = 8.80 Hz, J2 = 0.80 Hz, 1 H), 7.52- 7.45 (m, 3 H), 7.45-7.41 (m, 2 H), 7.35-7.29 (m, 2 H);  $^{13}C$  NMR (100.6 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm: 147.8, 147.2, 132.7, 132.4, 131.9, 131.5, 130.9, 130.1, 128.5, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 125.7, 125.5, 124.44, 124.38, 123.1, 121.6, 121.1;  $^{31}P$  NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (s) 178.93 ppm.



Şekil 3.6. Fosfonil klorür bileşiğinin sentezi

### 3.2.2.2. Phos2K-DMBT Ligandının Sentezi

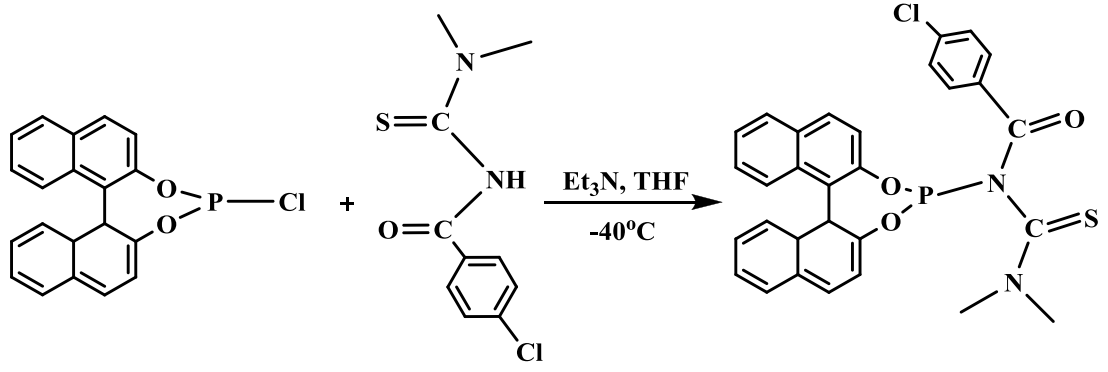
Sentezlenen fosfonilklorür bileşiği yaklaşık 10 ml THF ile çözüldü. İnert atmosferde hazırlanan çözelti üzerine, -40°C'de yaklaşık 0,4 ml Et<sub>3</sub>N ve ardından ikincil amin olarak, 5 ml THF'de çözülmüş 0,7 gram (2,60x10<sup>-3</sup> mol) 2K-DMBT ligandı eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığına kademeli olarak çıkarıldı ve 1 gece boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Et<sub>3</sub>N.HCl inert atmosferde süzülerek ortamdan ayrıldı. Daha sonra kolon kromatografisi yapılarak madde saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak hekzan/etilasetat (7/1) kullanıldı. Kolondan toplanan maddenin çözücüsü inert atmosferde uçurulduğunda beyaz renkte köpük görümlü madde elde edildiği gözlemlendi. (Verim %63) <sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 7.99 (m, 1H), 7.80 (m, 1H), 7.69-7.67 (m, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.53 (dd, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.39 (ddd, 1H), 7.40-7.38 (m, 2H), 6.43 (t, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.07-6.03 (m, 2H), 5.97 (d,1H), 5.86 (m,1H), 4.33 (m, 1H), 4.05 (d, 1H), 3,50 (s, 3H), 3.36 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 179.04 (C=S), 168.57 (C-O), 162.35 (C=O), 153.73 (C-O), 144.30 (CH), 133.49 (C-Cl), 132.72 (CH), 132.48 (Cq), 132.17 (Cq), 131.21 (CH), 130.61 (CH), 130.27 (CH), 129.21 (Cq), 128.63 (Cq), 127.63 (CH), 127.31 (CH), 126.57 (CH), 124.12 (Cq), 123.91 (CH), 123.11 (CH), 121.81 (CH), 106.54 (CH), 46.90 (CH), 44.24 (CH<sub>3</sub>), 43.21 (CH<sub>3</sub>), 34.19 (CH). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (s) 144.61 ppm.



Şekil 3.7. Phos2K-DMBT Ligandının Sentez Şeması

### 3.2.2.3. Phos4K-DMBT Ligandının Sentezi

Sentezlenen fosfoniklorür bileşiği yaklaşık 10 ml THF ile çözüldü. İnert atmosferde hazırlanan çözelti üzerine, -40°C’de yaklaşık 0,142 ml Et<sub>3</sub>N ve ardından sekonder amin olarak, 5 ml THF’de çözülmüş 0,246 gram ( $1,01 \times 10^{-3}$  mol) 4K-DMBT ligandı eklendi. Bir süre karıştırıldıktan sonra karışımın sıcaklığı oda sıcaklığına kademeli olarak çıkarıldı ve 1 gece boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Et<sub>3</sub>N.HCl katısı kapalı sistemde süzülerek ortamdaki ayrıldı. Daha sonra kolon kromatografisi yapılarak madde saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak hekzan/etilasetat (7/1) kullanıldı. Kolondan toplanan maddenin çözücüsü inert atmosferde uçurulduğunda beyaz renkte köpük görümlü madde elde edildiği gözlemlendi. (Verim % 64) Balonda gözlenen az miktarda sarımsı madde, bileşiğin bir kısmının oksitlenmiş olduğunu gösterdi. <sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 7.82 (m, 2H), 7.78 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.50 (s, 2H), 7.48 (m, 2H), 7.38 (dd, 2H), 6.43 (t, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.08-6.07 (m, 2H), 5.99 (d, 1H), 5.85 (m, 1H), 4.31 (m, 1H), 4.08 (m, 1H), 3.53 (s, 3H), 3.27 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 179.86 (C=S), 162.47 (C=O), 144.30 (CH), 139.54 (C-Cl), 132.13 (C-O), 129.28 (d, *J*=9.0 Hz), 127.63 (C-O), 121.54 (CH), 111.53 (CH), 111.11 (CH), 109.42 (C<sub>q</sub>), 108.52 (CH), 107.42 (CH), 107.22 (C<sub>q</sub>), 106.75 (CH), 105.84 (CH), 105.08 (CH), 104.13 (CH), 44.36 (CH<sub>3</sub>), 43,19 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (s) 144.61 ppm, 67.07 ppm.

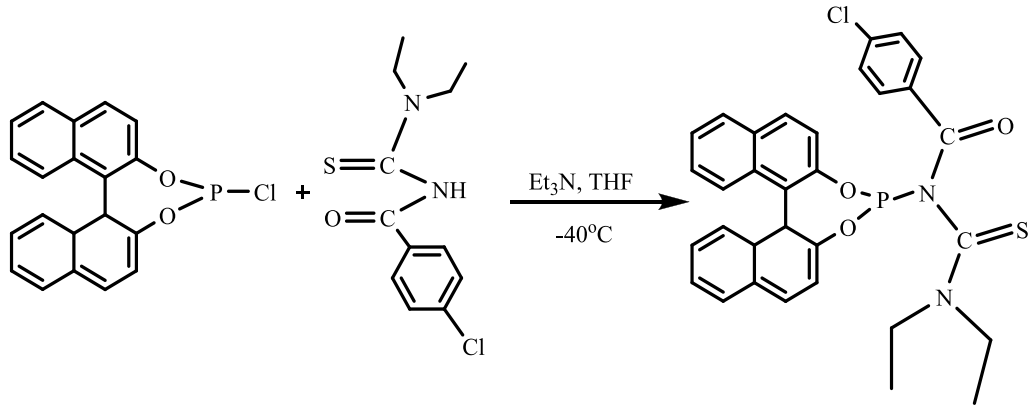


Şekil 3.8. Phos4K-DMBT Ligandının Sentez Şeması

#### 3.2.2.4. Phos4K-DEBT Ligandının Sentezi

Sentezlenen fosfoniklorür bileşiği yaklaşık 10 ml THF ile çözüldü. Hazırlanan çözelti üzerine, inert atmosferde, - 40 °C’de yaklaşık 0,4 ml Et<sub>3</sub>N ve ardından ikincil amin olarak, 5 ml THF’de çözülmüş 0,6 gram (2,35x10<sup>-3</sup> mol) 2K-DEBT ligandı eklendi. Bir süre bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, reaksiyon 1 saat içerisinde oda sıcaklığına kademeli olarak çıkarıldı ve 1 gece boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan Et<sub>3</sub>N.HCl katısı süzülerek ortamdan ayrıldı ve kalan madde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Yürütücü faz olarak hekzan/etilasetat (7/1) kullanıldı. Kolondan toplanan maddenin çözücüsü inert atmosferde uçurulduğunda beyaz renkte köpük görünümlü madde elde edildiği gözlemlendi. (Verim % 59) <sup>1</sup>H NMR (400MHz, TMS, CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: 7.83 (d, 1H), 7.79 (d, J= 8.5 Hz, 2H), 7.69 (d,1H), 7.65 (m,1H), 7.43 (d, J= 8.7 Hz, 2H), 7.23 (m, 2H), 6.40 (t, 1H), 6.32 (d, 1H), 6.19 (m, 2H), 5.83 (m, 2H), 5.80 (d, 1H),5.79 (s, 1H), 4.72 (s, 1H), 4.03-3.60 (d, J= 174.6 Hz, 4H), 1.28-1.40 ( dt, J= 13.6, 11.3 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 179.02 (C=S), 164.19 (C-O), 157.00 (C=O), 144.30 (C-O), 139.27 ( C-Cl), 130.97 (Cq), 129.38 (Cq), 129.09 (CH), 120.07 (Cq), 120.01 (CH), 117.68 (Cq), 117.32 (CH), 116.54 (CH), 116.02 (CH), 114.96 (CH), 112.65 (CH), 111.84 (CH), 47.98 (CH<sub>2</sub>), 47.63 (CH<sub>2</sub>), 13.29 (CH<sub>3</sub>), 11.47 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (s) 144.63 ppm, 74.54 ppm, 50.58 ppm.





Şekil 3.9. Phos4K-DEBT Ligandının Sentez Şeması

## 4. TARTIŞMA VE BULGULAR

### 4.1. N,N-DİALKİL-N'-BENZOİLTİYOÜRE BİLEŞİKLERİNE AİT KARAKTERİZASYON SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

Sentezlenen benzoiltiyöüre ligandlarına ait veriler incelendiğinde, sonuçların literatürde var olan benzer ligandlarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bileşiklere ait spektrumlara EK kısmında yer verilmiştir.

#### 4.1.1. 2K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu

2K-DMBT ligandına ait  $^1\text{H}$  NMR verileri incelendiğinde, 8.60 ppm'de görülen kısa singlet pik benzoiltiyöüre ligandındaki  $-\text{NH}$  pikine karşılık gelmektedir. 7.69-7.39 ppm aralığında yer alan 4H, aromatik halkanın 2 pozisyonunda klor bağlı olduğu durumda 3, 4, 5 ve 6 pozisyonlarındaki protonlara karşılık gelmektedir. Piklerdeki yarılmalarda yapıdaki hidrojenlerin konumlarıyla örtüşmektedir. Spektrumdaki 3.50 ppm'de ve 3.36 ppm'de görülen singlet pikler (s, 3H) yapıdaki  $-\text{CH}_3$  gruplarına aittir. Bu grupların kimyasal çevresinde başka hidrojen bulunmadığından singlet pik vermiştir. 2K-DMBT ligandına ait  $^{13}\text{C}$  NMR verileri incelendiğinde ise, 179.04 ppm'de  $\text{C}=\text{S}$ , 162.35 ppm'de  $\text{C}=\text{O}$  gruplarına ait karbon atomlarının pikleri görülmektedir. 133.49 ppm'de aromatik halkanın 2 pozisyonunda bulunan  $\text{C}-\text{Cl}$ , 132.48 ppm'de yine aromatik halkadaki quaterner C, 131.21-127.31 ppm aralığında ise aromatik halkadaki  $\text{CH}$ 'lerin karbon pikleri mevcuttur. 44.24 ve 43.21 ppm'deki pikler ise alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarındaki karbonlara aittir.

Ligandın FT-IR spektrumu incelendiğinde,  $3151\text{ cm}^{-1}$   $-\text{NH}$  esneme titreşimini,  $3007\text{ cm}^{-1}$  aromatik halkadaki  $\text{CH}$  esneme titreşimlerini ve  $2929\text{ cm}^{-1}$  ise alifatik  $\text{CH}$  esneme titreşimlerini vermektedir.  $1709\text{ cm}^{-1}$  benzamid grubundaki  $\text{C}=\text{O}$  grubunu,  $1384\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{S}$  grubunu temsil etmektedir. Yapının aromatik grup içerdiği  $1589$  ve  $1562\text{ cm}^{-1}$  deki çift sinyal ile doğrulanmaktadır.  $750\text{ cm}^{-1}$  sinyali ise aromatik

halkada Cl atomunun 2 pozisyonunda bağlı bulunmasından dolayı yapıda 4 komşu hidrojen bulunduğunu gösterir. Görüldüğü gibi NMR ve IR spektrum sonuçları birbiri ile uyum içerisindedir.

#### 4.1.2. 4K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu

Liganda ait  $^1\text{H}$  NMR verileri incelendiğinde sonuçların 2K-DMBT ligandına ait sonuçlarla benzer olduğu görülmektedir. Belirtilen iki ligand arasındaki farklılık Cl atomunun aromatik halkadaki pozisyonudur. 2K-DMBT ligandından farklı olarak, klor atomunun –para pozisyonunda bulunduğu için, 2, 3 ve 5, 6 pozisyonlarında bulunan hidrojenler birbirine simetrik ve sinyaller 7.82 ppm (m, 2H) ve 7.48 ppm’de (m, 2H) görülmektedir. Aynı şekilde IR spektrumunda 2K-DMBT ligandı ile uyum içerisindedir. 4K-DMBT ligandının IR spektrumunda  $851.34\text{ cm}^{-1}$ ’deki titreşim sinyali aromatik halkadaki Cl atomunun –para pozisyonunda olmasından dolayı, yapıda birbirine komşu 2 H bulunduğunu göstermektedir.

#### 4.1.3. 4K-DEBT Ligandının Karakterizasyonu

Benzer şekilde 4K-DEBT ligandı ile verileri 4.1.2.’de yorumlanan 4K-DMBT ligandına ait NMR ve IR verileri birbirleri ile uyum içerisindedir. Yapılar arasındaki farklılık dialkil amin gruplarıdır. Yapıdaki  $-\text{CH}_2$  grupları amin azotuna bağlı olduğundan 4.03-3.60 ppm (d,  $J= 174.6\text{ Hz}$ , 4H) aralığında,  $-\text{CH}_3$  grupları ise 1.28-1.40 ppm (dt,  $J= 13.6, 11.3\text{ Hz}$ , 6H) aralığında görülmektedir. Dietilaminin yapısı simetrik olduğundan karşılıklı grupların pikleri çakışık durumdadır. Liganda ait IR spektrumuna bakıldığında 4K-DMBT ligandı ile fonksiyonel grupları aynı olduğu için titreşim sinyalleri benzer yerlerde tespit edilmiştir.

## 4.2. FOSFONİL KLORÜR BİLEŞİĞİNİN KARAKTERİZASYONU

Bileşiğin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, spektrumda  $\delta$  (s) 178.93 ppm'de P-Cl bağına ait pik görülmektedir. Spektrum EK kısmında yer almaktadır. Buda literatürdeki verilere göre fosfonil klorür bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır.

## 4.3. FOSFORAMİDİT BİLEŞİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Sentezlenen bileşiklerin oksijene ve neme çok fazla duyarlı olmaları nedeniyle yapısal karakterizasyonlar sırasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Bileşiklerin FT-IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması sırasında oksitlendiği elde edilen NMR sonuçlarından anlaşılmıştır.

### 4.3.1. Phos2K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu

Ligandın  $^{31}\text{P}$  NMR sonuçları incelendiğinde 144.61 ppm'de şiddetli bir singlet pik görülmektedir. Literatür incelendiğinde bu veri bize, 2K-DMBT ligandının yapıya P-N bağı oluşturarak bağlandığını göstermektedir. Yine  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde amin bileşiğine ait 8.60 ppm'deki  $-\text{NH}$  protonunun, amin P-N bağı üzerinden bağlandığında kaybolduğu görülmektedir. Liganda ait spektrumlar EK kısmında yer almaktadır.

### 4.3.2. Phos4K-DMBT Ligandının Karakterizasyonu

Ligandın  $^{31}\text{P}$  NMR sonuçları Phos2K-DMBT ligandının sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. 144.61 ppm'deki pik yapıdaki P-N bağına denk gelmektedir. Bunun yanında 67.07 ppm'de gelen pik ise reaksiyon esnasında meydana gelen

safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde 4K-DMBT ligandına ait 8.56 ppm'e denk gelen –NH protonunun, aminin fosfonil klorüre bağlanmasıyla kaybolduğu görülmektedir.

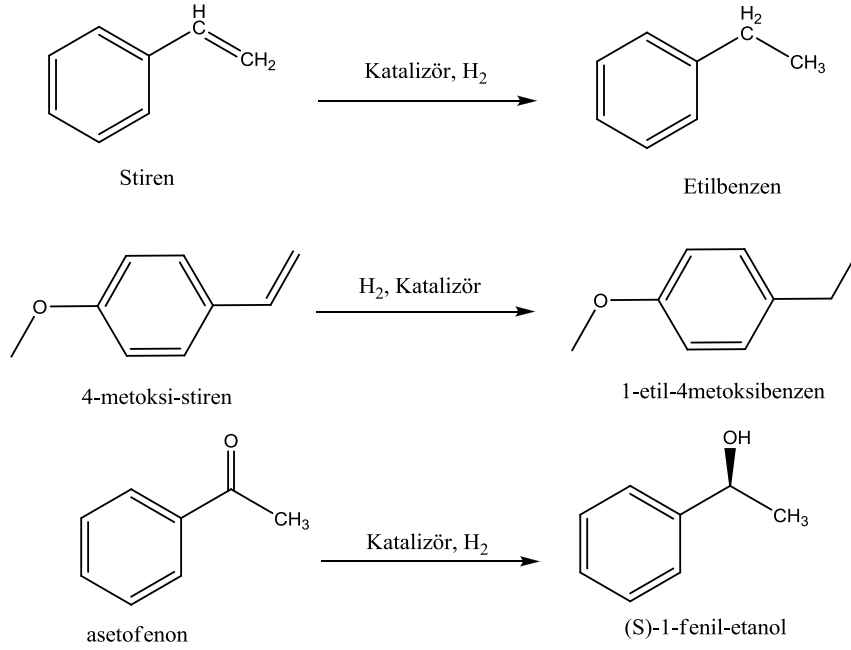
#### 4.3.3. Phos4K-DEBT Ligandının Karakterizasyonu

<sup>31</sup>P NMR verileri incelendiğinde 144.63 ppm'deki pik yapıdaki P-N bağına karşılık gelmektedir. Buda ligandın yapıya bağlandığının göstergesidir. Yine 74.54 ppm ve 50.58 ppm'deki piklerde bir miktar safsızlık içerdiğini göstermektedir. Bileşiğin <sup>31</sup>P NMR spektrumu EK kısmında görülmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde, benzoiltiyöre ligandına ait 8.68 ppm'deki –NH pikinin, benzoiltiyöre ligandının fosfonil klorüre bağlanması sonucu kaybolması yapının oluştuğunu doğrulamaktadır.

#### 4.4. HİDROJENASYON SONUÇLARI

Sentezlenen katalizörlerin [Rh(COD)Cl<sub>2</sub>] bileşiği ile birlikte (in situ) stiren, 4-metoksistiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenasyon reaksiyonunda katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Substratların hidrojenasyon tepkimeleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Hidrojenasyon tepkimeleri; 50-90 °C sıcaklık aralığında, 10 bar H<sub>2</sub> basıncında ve S/C oranı 250 olacak şekilde 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen fosforamidit ligandlarının, seçilen model substrat bileşiklerinden stiren, 4-metoksistiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinlikleri ölçülmüştür. Katalizörlerin stiren ve 4-metoksistiren substratlarının dönüşümlerinde etkinlik gösterdiği ancak asetofenonun dönüşümünde herhangi bir etkinlik göstermediği görülmüştür. Hidrojenasyon sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Stirenin ve 4-metoksistirenin hidrojenasyon reaksiyonlarında, molekülün halka dışında bulunan vinilik çift bağı indirgendiği ve stirenin dönüşümünde tek ürün etil benzen, 4-metoksistirenin dönüşümünde ise yine tek ürün 1-etil-4-metoksibenzen

oluşumu tespit edilmiştir. Halka yapısındaki çift bağların indirgenmesiyle oluşabilecek olan ikinci bir yan ürün (etil sikloheksan gibi) oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 4.1. Stiren, 4-metoksistiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenasyon reaksiyonları

Çizelge 4.1. Sentezlenen ligandların [Rh(COD)Cl<sub>2</sub>] kompleks bileşiği ile birlikte (in situ) seçilen model substrat bileşiklerinin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki aktiflikleri

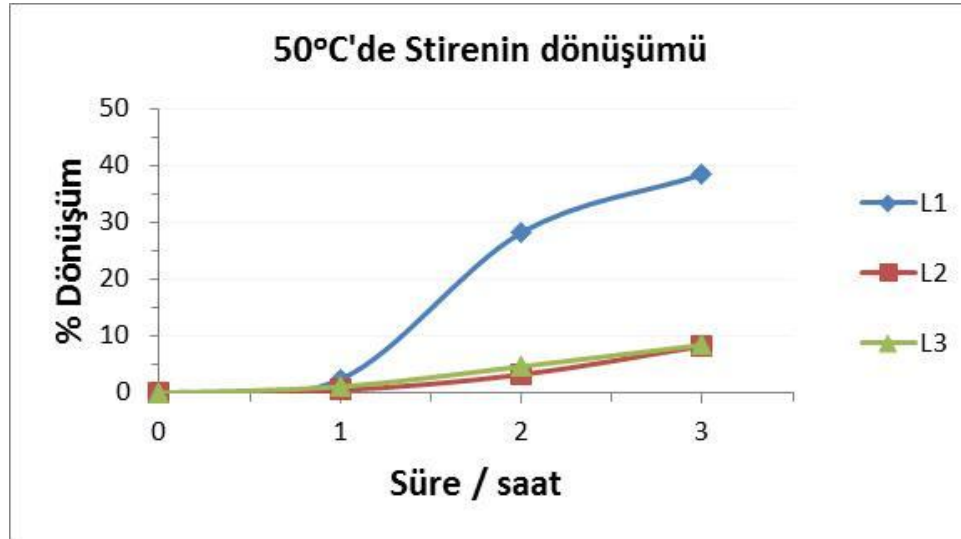
Sıra No	Ligand <sup>a</sup>	Substrat	Çözücü	T / °C	t / saat	TON <sup>b</sup>	TOF / s <sup>-1</sup>	Dönüşüm / %
1	L1	Stiren	DCM	50	1	6.05	>2	2.42
2	L1	Stiren	DCM	50	2	70.35	>23	28.14
3	L1	Stiren	DCM	50	3	95.95	>31	38.38
4	L1	Stiren	DCM	90	1	51.35	>17	20.54
5	L1	Stiren	DCM	90	2	146.95	>48	58.78
6	L1	Stiren	DCM	90	3	183.15	>61	73.26
7	L2	Stiren	DCM	50	1	1.25	>0.4	0.5
8	L2	Stiren	DCM	50	2	8.1	>2	3.24

Çizelge 4.1. (devamı)'

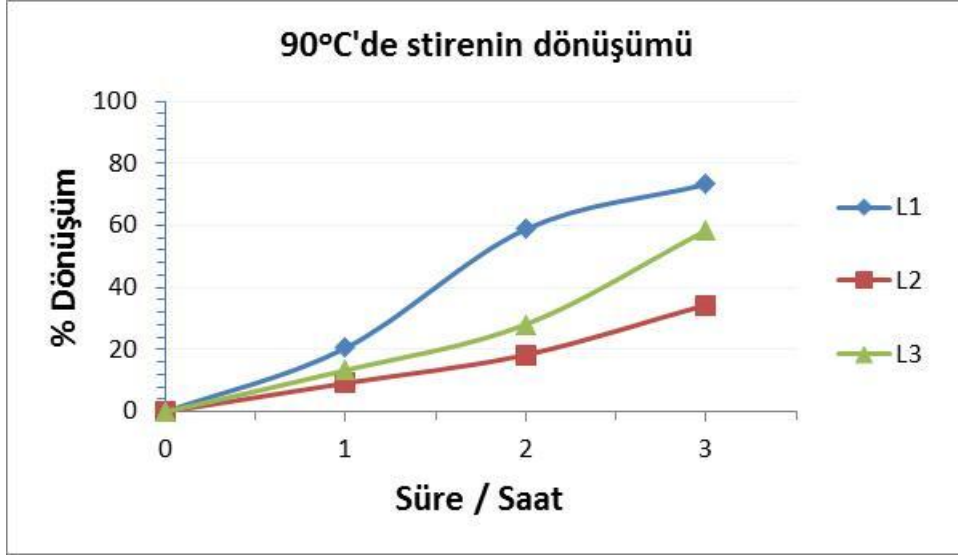
9	L2	Stiren	DCM	50	3	20.65	>6	8.26
10	L2	Stiren	DCM	90	1	23.07	>7	9.23
11	L2	Stiren	DCM	90	2	45.9	>15	18.36
12	L2	Stiren	DCM	90	3	86.05	>28	34.42
13	L3	Stiren	DCM	50	1	2.8	>0.9	1.12
14	L3	Stiren	DCM	50	2	11.67	>3	4.67
15	L3	Stiren	DCM	50	3	21.13	>7	8.45
16	L3	Stiren	DCM	90	1	33.37	>11	13.35
17	L3	Stiren	DCM	90	2	70.32	>23	28.13
18	L3	Stiren	DCM	90	3	146.05	>48	58.42
19	L3	Stiren	THF	90	3	162.97	>54	65.19
20	L1	4- metoksistiren	DCM	90	3	39.63	>13	6.31
21	L2	4- metoksistiren	DCM	90	3	51.75	>17	20.70
22	L3	4- metoksistiren	DCM	90	3	49.82	>16	19.93
23	L1	Asetofenon	DCM	90	3	0.025	0	0.01
24	L3	Asetofenon	DCM	90	3	0	0	0.00

<sup>a</sup> L1=Phos2K-DMBT, L2=Phos4K-DEBT, L3=Phos4K-DMBT

<sup>b</sup> Ürün molü / katalizör molü



Şekil 4.2. Çizelge 4.1.'de verilen 1-3, 7-9 ve 13-15 sıra no.lu ölçüm sonuçlarına göre 50 °C'de, stirenin dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiflik eğrisi



Şekil 4.3. Çizelge 4.1.'de verilen 4-6, 10-12 ve 16-18 sıra no.lu ölçüm sonuçlarına göre 90 °C'de, stirenin dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiflik eğrisi



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışması 3 aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle dialkilbenzoiltiyöüre türevi bileşiklerin ve fosforamidit bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

- N,N-Dimetil-N'-2-Kloro-Benzoiltiyöüre (2K-DMBT)
- N,N-Dimetil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre (4K-DMBT)
- N,N-Dietil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre (4K-DEBT)
- Fosforamidit-N,N-Dimetil-N'-2-Kloro-Benzoiltiyöüre (Phos2K-DMBT)
- Fosforamidit-N,N-Dimetil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre (Phos4K-DMBT)
- Fosforamidit-N,N-Dietil-N'-4-Kloro-Benzoiltiyöüre (Phos4K-DEBT)

İkinci aşamada sentezlenen bileşikler çeşitli yöntemlerle saflaştırılmış ve bileşiklerin yapılarının karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü aşamada ise sentezlenen ligandların  $[Rh(COD)Cl_2]$  kompleks bileşiği ile birlikte (in situ) stiren, 4-metoksistiren ve asetofenon bileşiklerinin hidrojenasyonunda katalitik aktiflikleri incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin stirenin etil benzene ve 4-metoksistirenin 1-etil-4-metoksi benzene dönüşümünde 3 saat sonunda kaydadeğer katalitik aktiflik gösterdiği görülmüştür. Bileşiklerin katalitik aktiflikleri üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve en yüksek dönüşümlerin 90 °C sıcaklıkta gerçekleştiği gözlenmiştir.

Stirenin etil benzene dönüşümünde,  $[Rh(COD)Cl_2]$  kompleks bileşiği ile birlikte en fazla katalitik etkinlik gösteren bileşiğin Phos2K-DMBT ligandı, ikinci en yüksek katalitik aktiflik gösteren bileşiğin ise Phos4K-DMBT ligandı olduğu görülmüştür. Seçilen substratların hidrojenasyon ölçümleri incelendiğinde, 4-metoksistirenin dönüşüm yüzdesinin stirene göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöüre (DABT) temelli fosforamidit ligandlarının yapısında ikincil amin olarak bağlı bulunan DABT gruplarında benzen halkası üzerinde Cl atomunun konumunun katalitik etkinlik sonuçlarını etkilediği görülmüştür. Elde edilen

veriler incelendiğinde, Cl atomunun –orto pozisyonunda olmasının aktiflik üzerine olumlu etki yaptığı belirlenmiştir. Yine ligandların yapısında bulunan DABT grubundaki amin azotuna bağlı alkil grubu büyüdükçe, katalitik etkinliğin düştüğü gözlenmiştir. Bu durumun yapıdaki sterik engelin artması sonucu, hidrojenasyon sırasında metalin çift bağa koordinasyonunun sınırlandığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Phos4K-DMBT ligandının, stirenin hidrojenasyonundaki aktifliği üzerine çözücünün etkisi araştırılmıştır. Yapılan denemeler sonucu çözücü olarak diklormetan yerine THF kullanıldığında, daha yüksek dönüşüm elde edildiği belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışma sonucunda; bileşiklerin sentezinden katalitik etkinlik uygulamalarına kadar olan her aşamanın, ileride yapılacak benzer çalışmalara ışık tutacağı ve bu anlamda bu tez çalışmasının faydalı bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

Adams D. J., Chen W., Hope E. G., Lange S., Stuart A. M., West A. and Xiao J., "Asymmetric hydrogenation with perfluoroalkylated monodentate phosphorus(III) ligands in supercritical CO<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>", *Green Chem.*, 5: 118–122, (2003).

Altinel, H., "Süperkritik Karbondioksitte Çözünür Nitelikte Florlanmış Rodyum Fosfin Kompleksleri Sentezi Ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2008).

Altookka, M. R., "Amberlit Katalizör Varlığında Asetik Asitin İzobütanol ile Esterleşme Kinetiği Çalışması", Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2001).

Avşar, G., "Bazı 3d-geçiş Metallerinin N,N-dimetil-N'-benzoil tiyüre Ligandı ile Yaptığı Komplekslerin Termal Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1999).

Avşar, G., "Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Kullanımı", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2008).

Balogh, S., Farkas, G., Szollosy, A., Darvas, F., Urge, L., Bakos, J. "Fine Tuning Of The Structure Of Phosphine-Phosphoramidites: Application For Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenations", *Tetrahedron-Asymmetry*, 24(1): 66-74, (2013).

Balogh, S., Farkas, G., Szollosy, A., Darvas, F., Urge, L., Bakos, J. "Fine tuning of the structure of phosphine-phosphoramidites: application for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenations", *Tetrahedron-Asymmetry*, 24(1): 66-74, (2013).

Beeck, O. "Hydrogenation Catalysts", *Discuss. Faraday Soc.*, 8: 118-128, (1950).

Berthod M., Mıgnani G., and Lemaire, M., *Tetrahedron:Asymmetry*, 15: 1121-1126, (2004).

Bhadurı, S. and Mukesh, D., “Homojen Catalysis Book, Mechanisms and Industrial Applications”, *John Wiley and Sons. Inc.*, New York, (2000).

Bhadurı, S. ve Mukesh, D., “Homojen Catalysis Book, Mechanisms and Industrial Applications”, *John Wiley and Sons. Inc.*, New York, (2000).

Blaschke, G., Kraft, H. P., Fickentscher, K., Kohler, F. “*Arzneim-orsch/Drug Res.*”, 29(II): 1640, (1979).

Breuil P. A. R., Reek J. N. H. “Amino Acid Based Phosphoramidite Ligands for the Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation”, *European Journal of Organic Chemistry*, 35: 6225-6230, (2009).

Claver, C., Fernandez, E., Gillon, A., Heslop, K., et al. *Chem.*, (2000).

Crabtree, R. H., “*The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*”, New York, 185-208s, (1990).

Erdemir, S. “Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçis Metali Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2007).

Erdik, E., “*Temel Üniversite Kimyası, Cilt I*”, Gazi Büro yayını, Ankara, 352 s, (1993).

Frank D. J., Franzke A. and Pfaltz A. “Asymmetric Hydrogenation Using Rhodium Complexes Generated from Mixtures of Monodentate Neutral and Anionic Phosphorus Ligands”, *Chemistry-a European Journal*, 19: 2405-2415, (2013).

Gavrilov K. N., Benetsky E. B., Boyko V. E., Rastorguev E. A., Schaffner B. and Borner A. "(S)-6-Bromo-BINOL-Based Phosphoramidite Ligand with C-1 Symmetry for Enantioselective Hydrogenation and Allylic Substitution", *Chirality*, 22: 844-848, (2010).

Guillen, F., Fiaud, J. C., "Tetrahedron Lett.", 40:2939, (1999).

Gürbüz, N., Demir, S. Ve Özcan, E. Ö., "Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton ve İminlerin İndirgenmesi", TÜBİTAK Projesi, Malatya, (2009).

Gürel, Z., "Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,(2001).

Hagen, J., "Industrial Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, (1999). Hudlický, M. "Reductions in Organic Chemistry", American Chemical Society, (1996).

Jia, X. and Li, X. "Highly Efficient Rhodium/Monodentate Phosphoramidite Catalyst and Its Application in the Enantioselective Hydrogenation of Enamids and  $\alpha$ -Dehydroamino Acid Derivatives", *J. Org. Chem.*, 68: 4539-4541,(2003).

Junge, K., Oehme, G., Monsees, A., Riermeter, T., Dingerdissen, U., Beller, M., *Tetrahedron Lett.*, 43:4977, (2002).

Karacan, N. ve Gürkan P., "İnorganik Kimya, 2.baskı", Palme Yayıncılık, Ankara, 497-508s, (2002). [Messler, G., and Tarr, D. A., *Inorganic Chemistry*, (1999.)]

Karipcin, F., "Bazı Soy Metallerinin N,N-dialkil-N'-benzoiltiyöre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1995).

Koç, S.N., “Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1997).

König K.H., Schuster M., Schneeweis und Steinbrech B. “Zur Chromatographie von Metallchelaten”, Fresenius Z.Anal. Chem, 319: 66-69 , (1984).

Kostas, I. D. and Vallianatou, K. A. “ A new accessible chiral phosphate-phosphoramidite ligand based on 2-anilinoethanol and R-BINOL moieties for Rh-catalyzed asymmetric olefin hydrogenation”, Tetrahedron Letters, 49: 331-334, (2008).

König, KH., Pletsch Hj., und Schuster M.“N,N-dialkyl-N'-benzoylharnstoffe als Fallungs- und Extraktionsreagentien“, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 325: 621-624 ,(1986).

Levenspiel, O. “Chemical Reaction Engineering”, Oregon State University, 460-487 p, (1972).

Liu Y., Wang Z. and Ding K. L. “Rh(I)/DpenPhos catalyzed asymmetric hydrogenation of enol esters and potassium (E)-3-cyano-5-methylhex-3-enoate”, Tetrahedron, 68: 7581-7585, (2012).

Mccarthy, M., Guiry, P.J., Tetrahedron, 57: 3809-3844, (2001).

Miyashita, A., Yasuda, A., Takaya, H., Toriumi, K., Ito, T., Souchi, T. and Noyori, R., J. Am. Chem. Soc., 102: 7932-7934, (1980).

Minnaard, A. J., Feringa, B. L., Lefort, L., De Vries, J. G. “Asymmetric hydrogenation using monodentate phosphoramidite ligands”, Accounts of Chemical Research, 40(12): 1267-1277, (2007).

Montanani, M. P., Mingoia, M., Marchetti, F., Varado, P. E., “Chemotherapy (Basal)”, 45:417, (1999).

Montanari, M.P., Mingos, M., Marchetti, F., Varaldo, P.E., “Chemotherapy (Basal)”, 45:417, (1999).

Noyori, R., and Takaya, H., Acc. Chem. Res., 23: 345, (1990a).

Noyori, R.. Science, 248:1194, (1990b).

Özdeş, N., “Bazı Geçiş Metallerinin N,N-Dialkil-N'-Benzoiltiyüre Türevleri ile Şelatlarının Sentezlenmesi”, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (1995).

Özkar, S., “Anorganik Kimya” Bilim Yayıncılık, Ankara, (1999). [Shriver, D.F. and Atkins, P. W.]

Özpozan N., Arslan H., Özpozan T., Merdivan M. and Külcü N., “Thermal decomposition kinetics of some metal complexes of N,N-diethyl-N'-benzoylthiourea”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 61(3): 955-965 ,(2000a).

Özpozan N., Arslan H., Özpozan T., Özdeş N. and Külcü N., ”Thermal Studies of Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Ru(III) Complexes of N,N-dihexyl-N'-Benzoylthiourea”, Thermochimica Acta, 343: 127-133, (2000b).

Özpozan N., Özpozan T., Arslan H., Karipçin F. and Külcü N., “Thermal Behaviours Co(II) Ni(II) Cu(II) and Pb(II) Complexes of N,N-dipropyl-N'-benzoylthiourea“, Thermochimica Acta, 336: 97-103, (1999).

Pullmann T., Engendahl B., Zhang Z. Y., Holscher M., Zanotti-Gerosa A., Dyke A., Francio G. and Leitner, W. “Quinaphos and Dihydro-Quinaphos Phosphine-

Phosphoramidite Ligands for Asymmetric Hydrogenation”, *Chemistry-a European Journal*, 16: 7517-7526, (2010).

Pullmann, T., Engendahl, B., Zhang, Z. Y., Holscher, M., Zanotti-Gerosa, A., Dyke, A., Francio, G., Leitner, W. “Quinaphos and Dihydro-Quinaphos Phosphine-Phosphoramidite Ligands for Asymmetric Hydrogenation”, *Chemistry-a European Journal*, 16(25): 7517-7526, (2010).

Recsei, C., McErlean, C. S. P. “Synthesis of Modified Binol-Phosphoramidites”, *Tetrahedron*, 68(2): 464-480, (2012).

Reetz, M. T., Mehler, G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:3889, (2000).

Schmitkamp, M., Leitner, W., Francio, G. “NOBIN-Based Phosphoramidite and Phosphorodiamidite Ligands and Their Use in Asymmetric Nickel-Catalysed Hydrovinylation”, *Catalysis Science & Technology*, 3(3): 529–820, (2013).

Schuster, M., “N,N-dialkyl-N'-benzothioharnstoffe und Strukturanaloge [Se,O]-, [O,O]- und [S,S]-1,3-dicalkogenliganden für die Extraktion und Chromatographie von Metallen“, der Naturwissens-Chaften Vorgelegt beim Fachbereich Chemie de Johann Wolfrang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main, Inaugural-dissertation zu Erlangung des Doktorgrades, (1986).

Seo Park, H., Han, J.W., Shintani, R., Hayashi, T. “*Tetrahedron: Asymmetry*”, 24: 418-420, (2013).

Smith, C. R., Mans D. J., RajanBabu T. V. “(R)-2,2'-Binaphthoyl-(S,S)-Dl(1-Phenylethyl) Aminophosphine. Scalable Protocols For The Syntheses Of Phosphoramidite (Feringa) Ligands”, *Org. Synth.*, 85: 238-247, (2008).



Spessard, G.O. and Miessler, G.L., “Organometallic Chemistry”, Prentice- Hall, New Jersey, 246-298s, (1997).

Şenol, N., ”Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, (2010).

Şışman, F.Y., “Süperkritik CO<sub>2</sub> Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması”, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2007).

Teichert, J. F., Feringa, B. L. “Phosphoramidites: Privileged Ligands in Asymmetric Catalysis”, Angewandte Chemie-International Edition, 49(14): 2486-2528, (2010).

Tunalı, N. K. ve Özkar, S., “Anorganik Kimya”, Gazi Kitapevi, Ankara, 403-444 s, 512-513s, (1999).

Tunalı, N. K. ve Özkar, S., “Anorganik Kimya”, Gazi Kitapevi, Ankara, (2005).

Tunalı, N. K., Özkar, S., “Anorganik Kimya “, 2. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, (1993).

Uyar, T., ”Organik Kimya” 4. Baskı, *Güneş Kitapevi*, Ankara, 445-494s, (1990). [Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., Organic Chemistry].

Vallianatou K. A., Kostas I. D., Holz J. and Börner A. “Me-AnilaPhos: a new chiral phosphine-phosphoramidite ligand for a highly efficient Rh-catalyzed asymmetric olefin hydrogenation”, Tetrahedron Letters, 47: 7947-7950, (2006).

van den Berg M., Haak R. M., Minnaard A. J., de Vries A. H. M., de Vries J. G. and Feringa, B. L. “Rhodium/MonoPhos-catalysed asymmetric hydrogenation of enamides”, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344: 1003-1007, (2002).

Van den berg, M., et al., *Adv. Synth. Catal.*, 344:1003, (2002).

Van den berg, M., et al., *Adv. Synth. Catal.*, 345:308, (2003).

Van den berg, M., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 122:11539, (2000).

Van Leeuwen, P., “Homogeneous Catalysis”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2004).

Yang, Z. G., Zhou, J. R. “Palladium-Catalyzed, Asymmetric Mizoroki-Heck Reaction of Benzylic Electrophiles Using Phosphoramidites as Chiral Ligands”, *Journal of the American Chemical Society*, 134(29): 11833-11835, (2012).

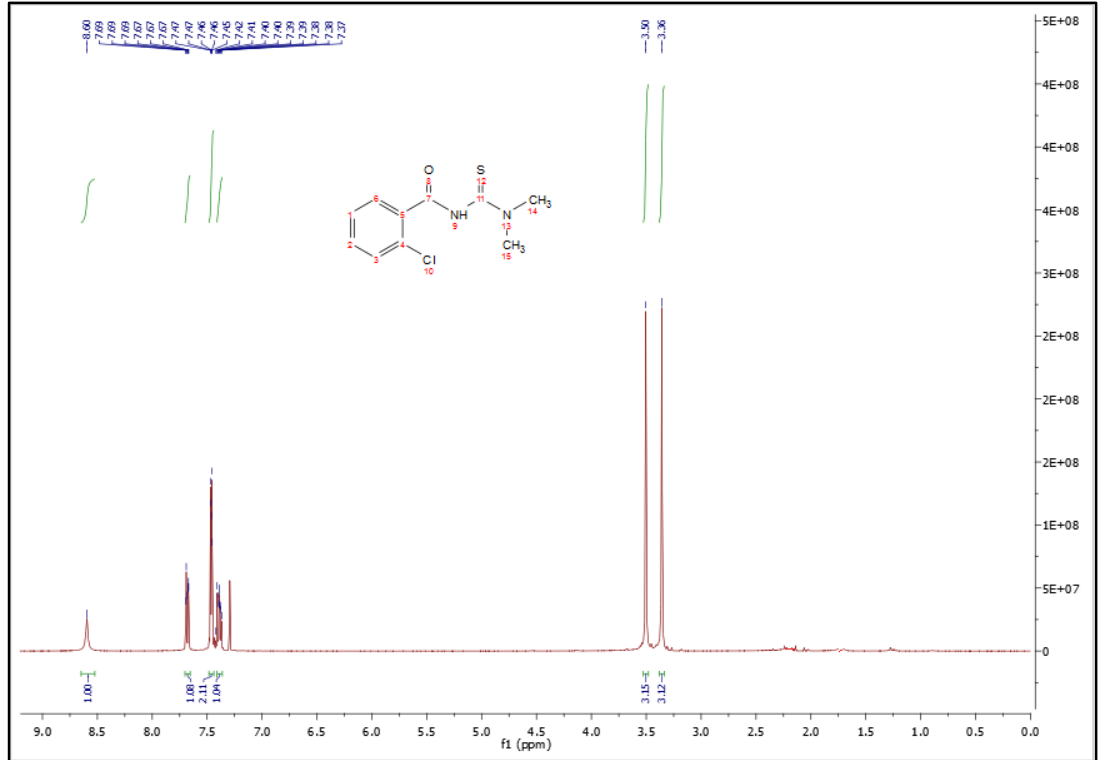
Zeng, Q., et al., *Tetrahedron*, 58:8799, (2002).

Zheng, Z. and Zeng, Q.H. “New unsymmetrical hybrid ferrocenylphosphine-phosphoramidite ligands derived from H8-BINOL for highly efficient Rh-catalyzed enantioselective hydrogenation”, *Tetrahedron: Asymmetry*, 16: 1233-1238, (2005).

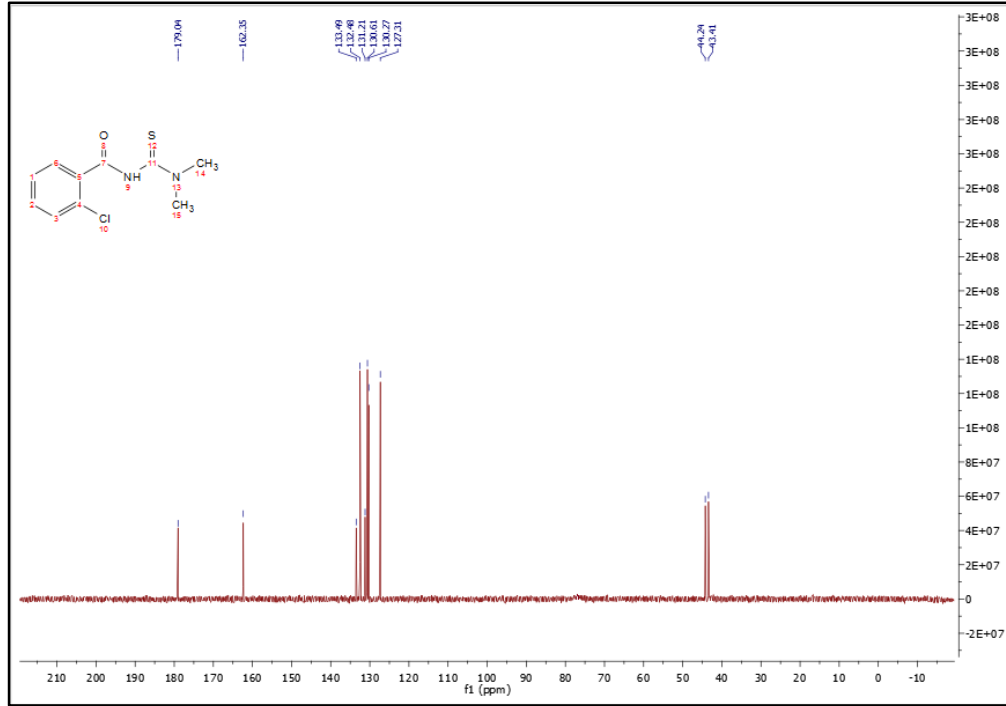
## EKLER

### EK 1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT NMR SPEKTRUMLARI

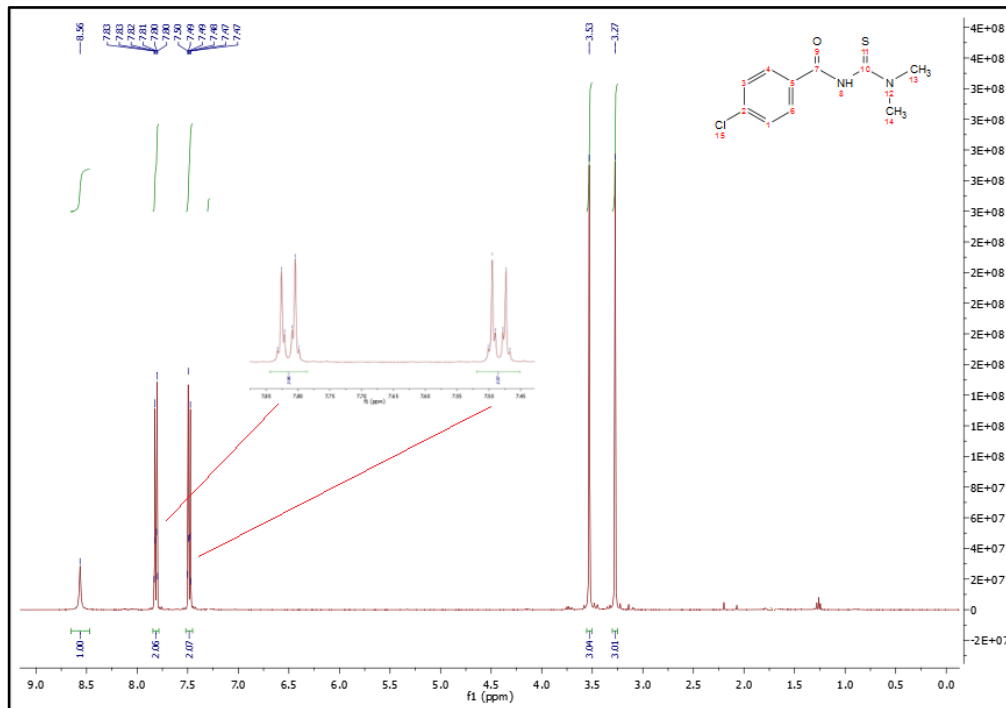
#### EK 1.1. 2K-DMBT Ligandına Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu



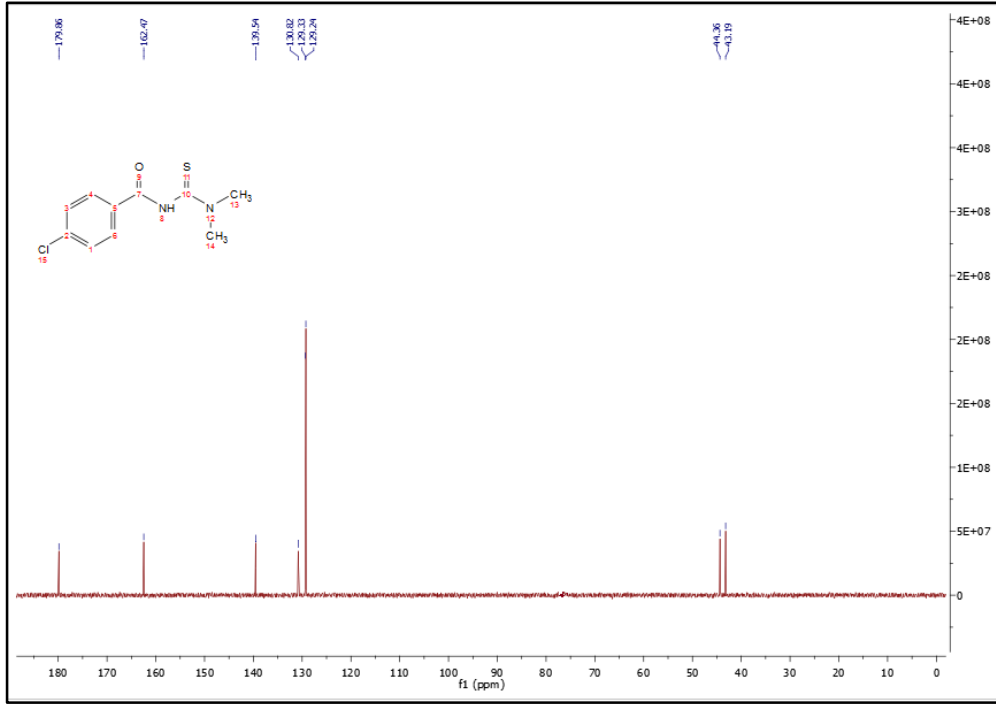
### EK 1.2. 2K-DMBT Ligandına Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu



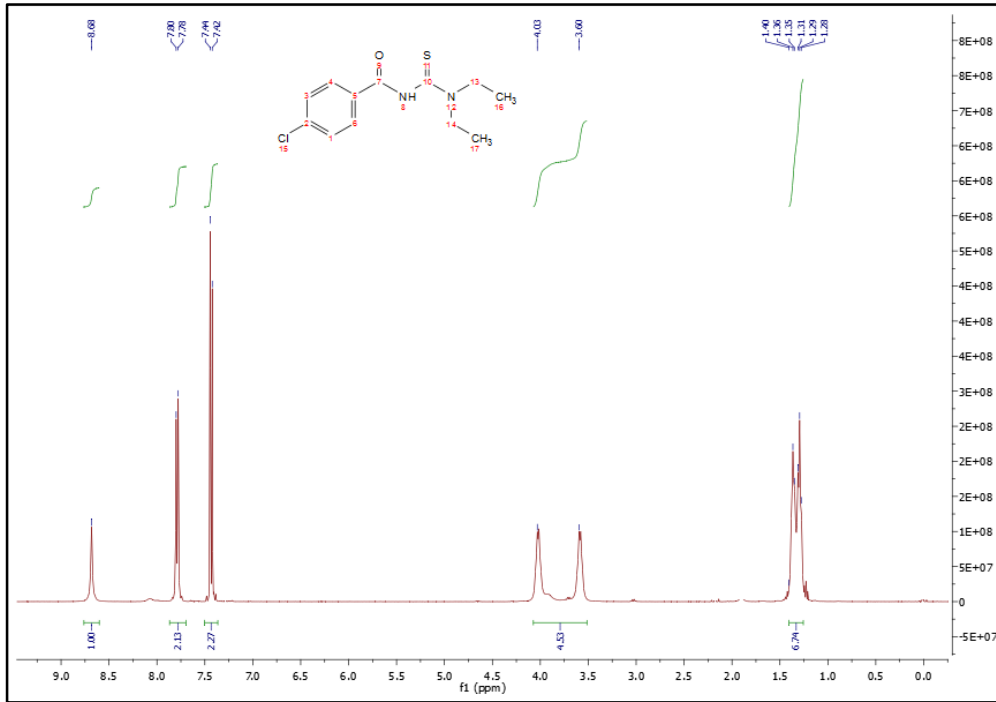
### EK 1.3. 4K-DMBT Ligandına Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu



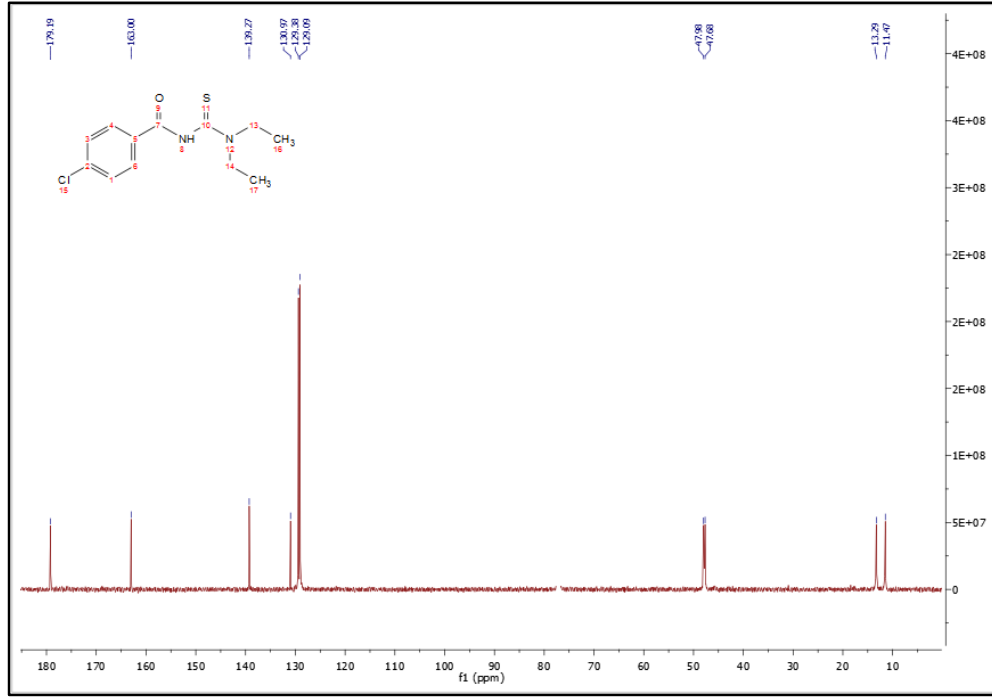
### EK 1.4. 4K-DMBT Ligandına Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu



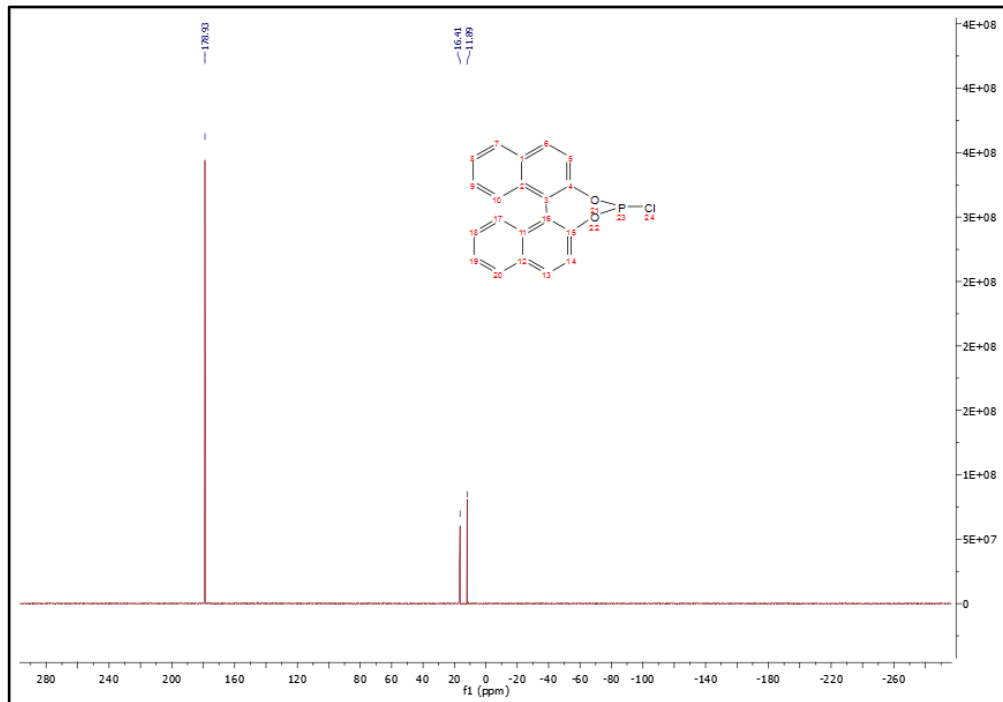
### EK 1.5. 4K-DEBT Ligandına Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu



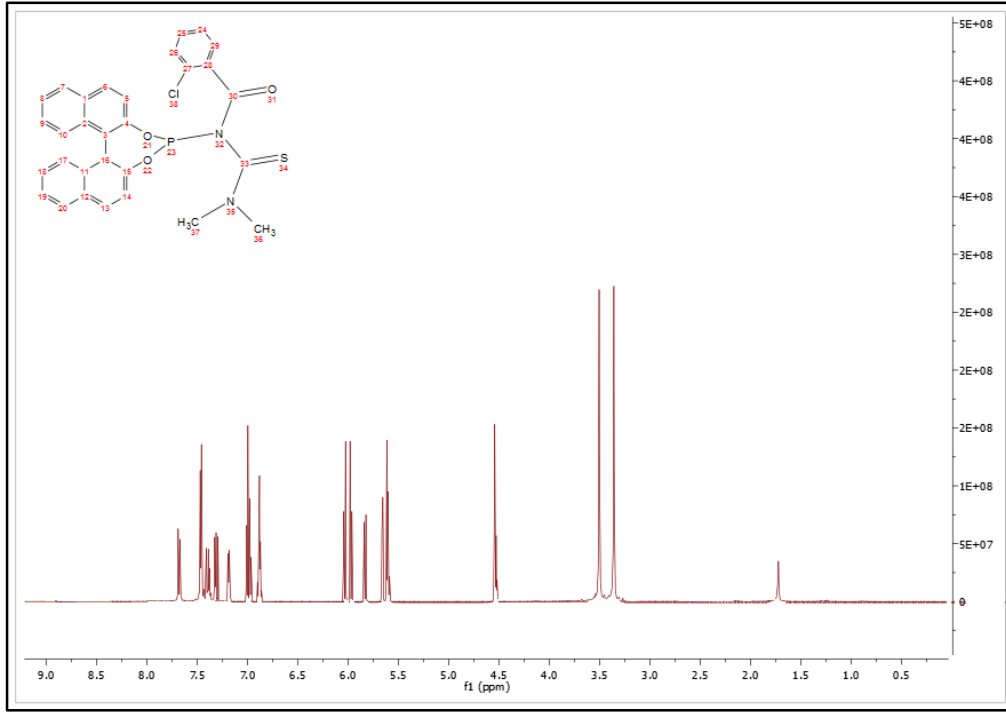
### EK 1.6. 4K-DEBT Ligandına Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu



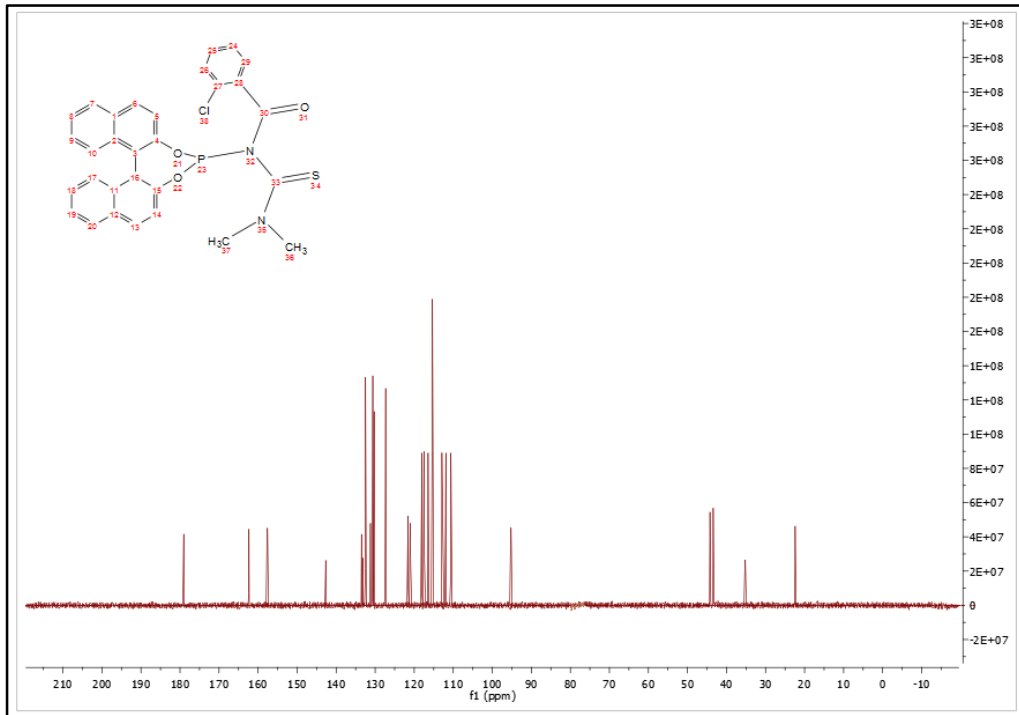
### EK 1.7. Fosfonil klorür Bileşiğine Ait $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu



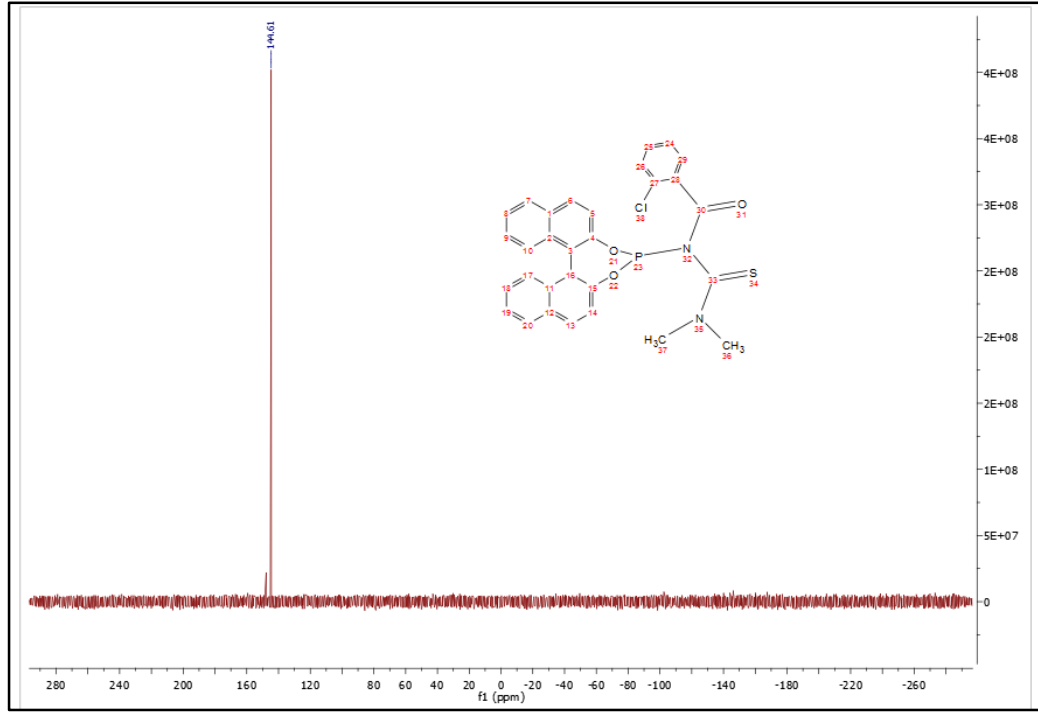
### EK 1.8. Phos2K-DMBT Bileşiğine Ait <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



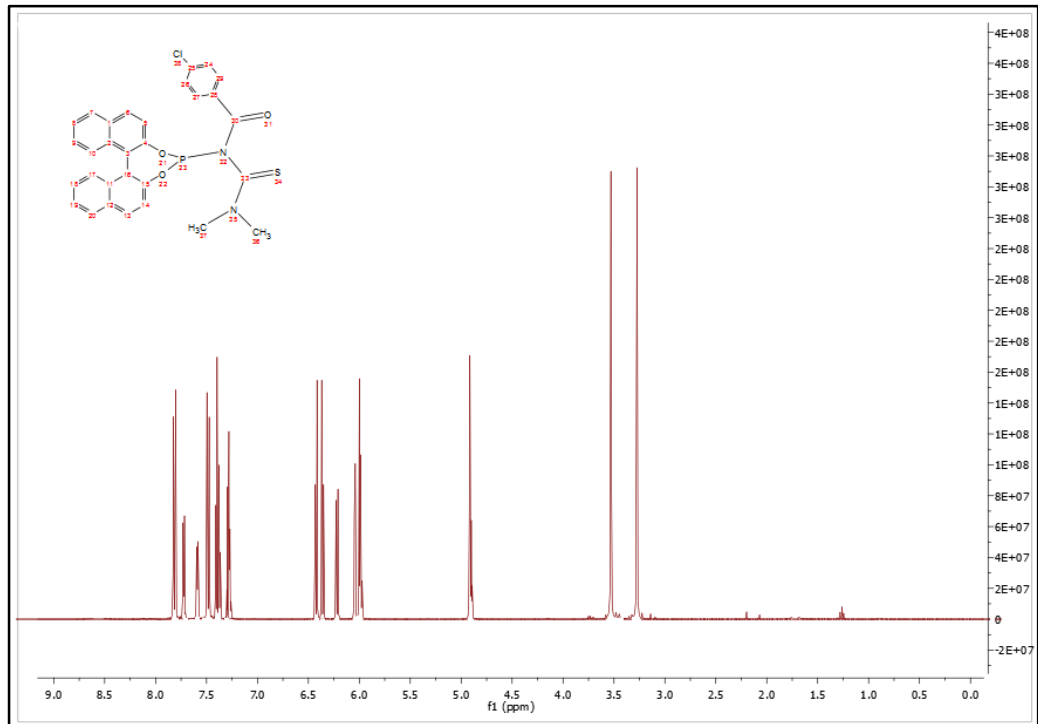
### EK 1.9. Phos2K-DMBT Bileşiğine Ait <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



### EK 1.10. Phos2K-DMBT Bileşiğine Ait $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu

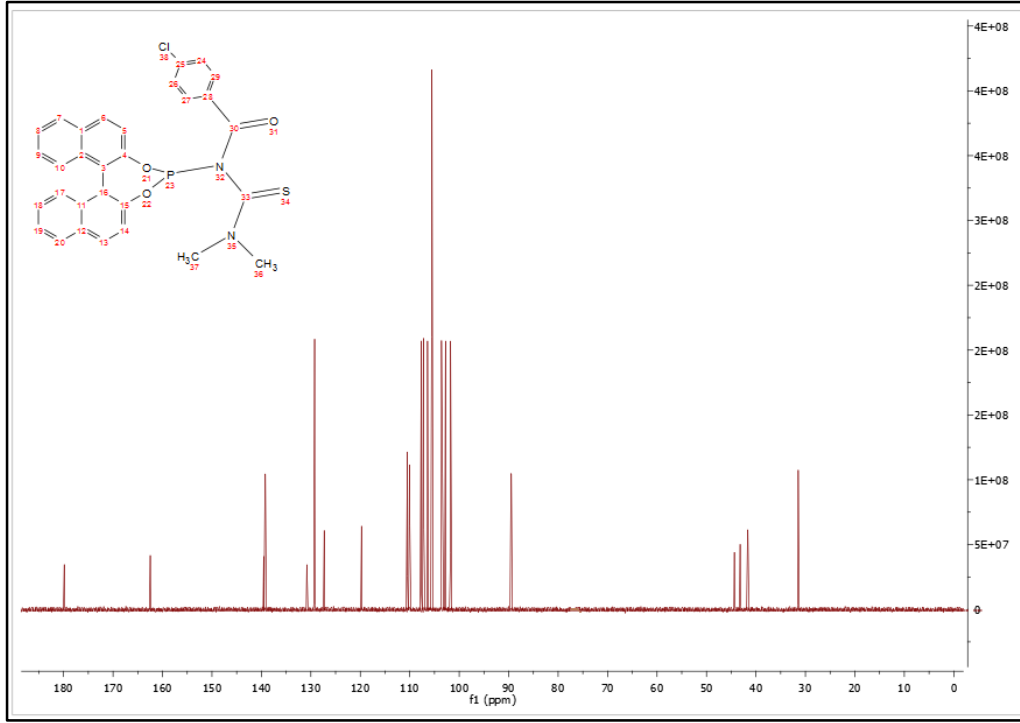


### EK 1.11. Phos4K-DMBT Bileşiğine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu

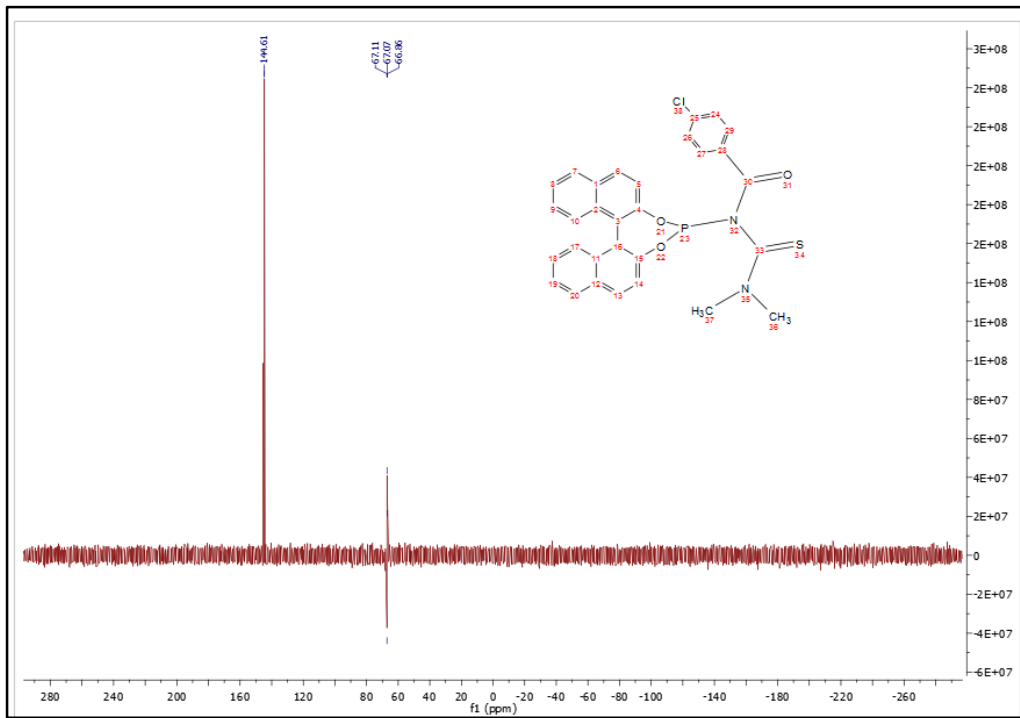




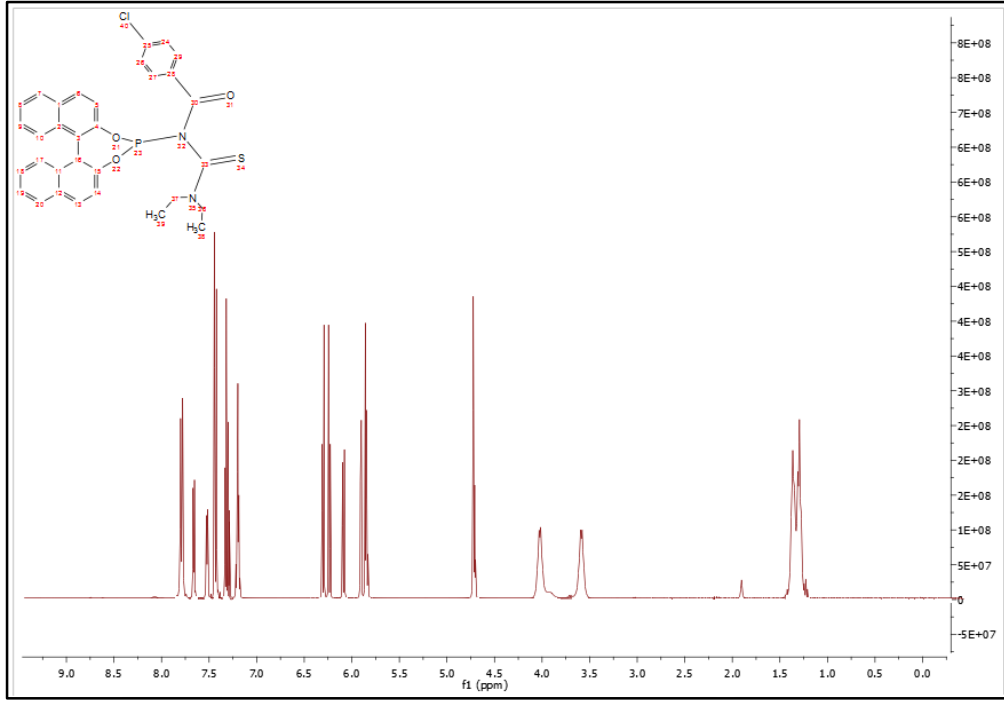
### EK 1.12. Phos4K-DMBT Bileşiğine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu



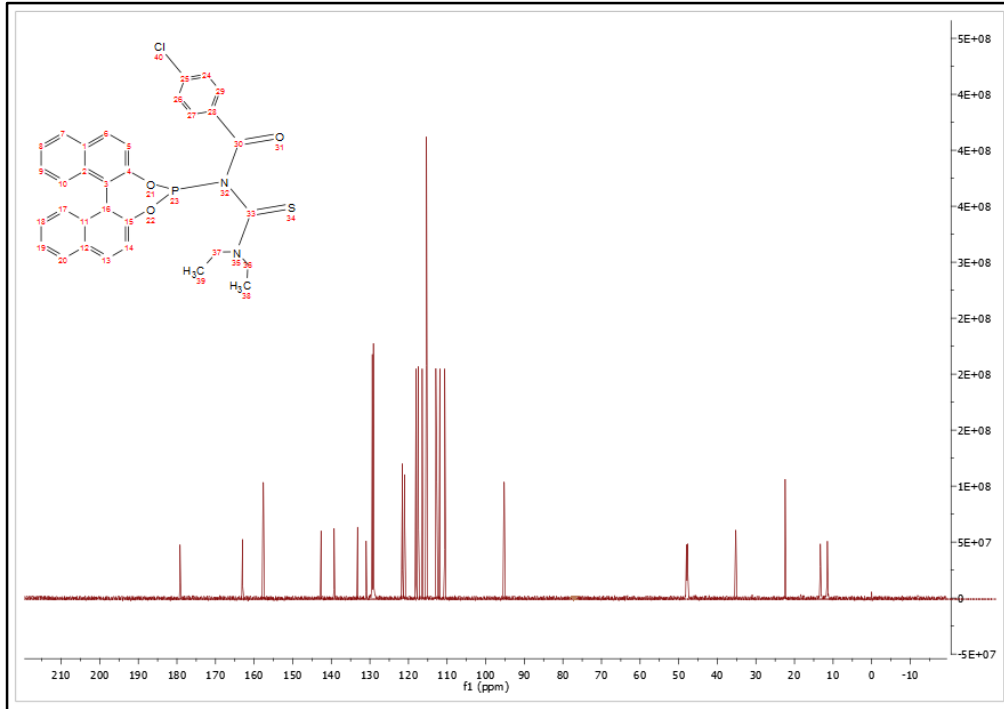
### EK 1.13. Phos4K-DMBT Bileşiğine Ait $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu



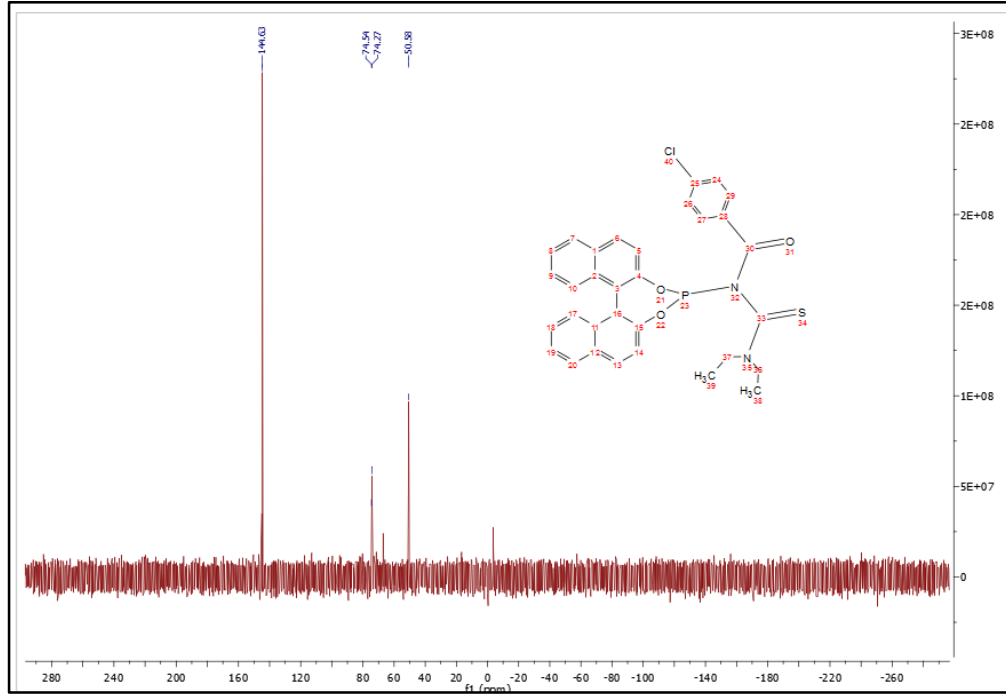
### EK 1.14. Phos4K-DMBT Bileşiğine Ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu



### EK 1.15. Phos4K-DMBT Bileşiğine Ait $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu

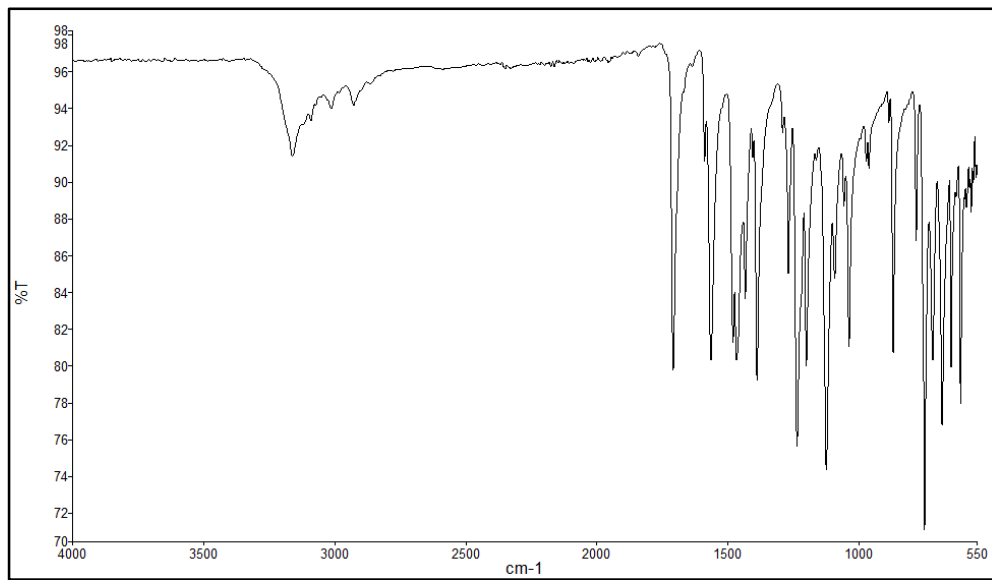


## EK 1.16. Phos4K-DEBT Bileşiğine Ait $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu

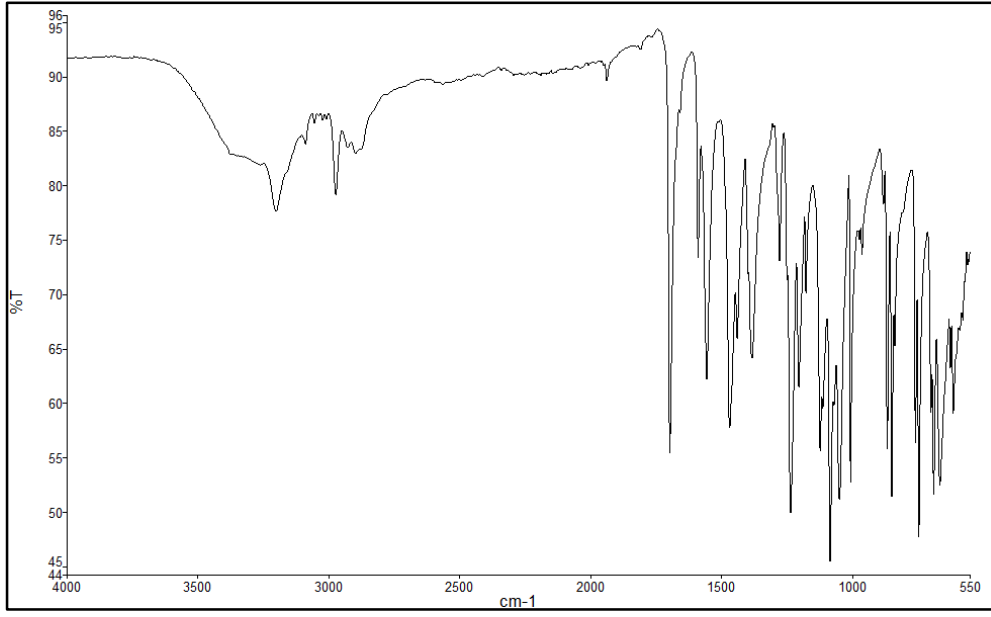


## EK 2. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR SPEKTRUMLARI

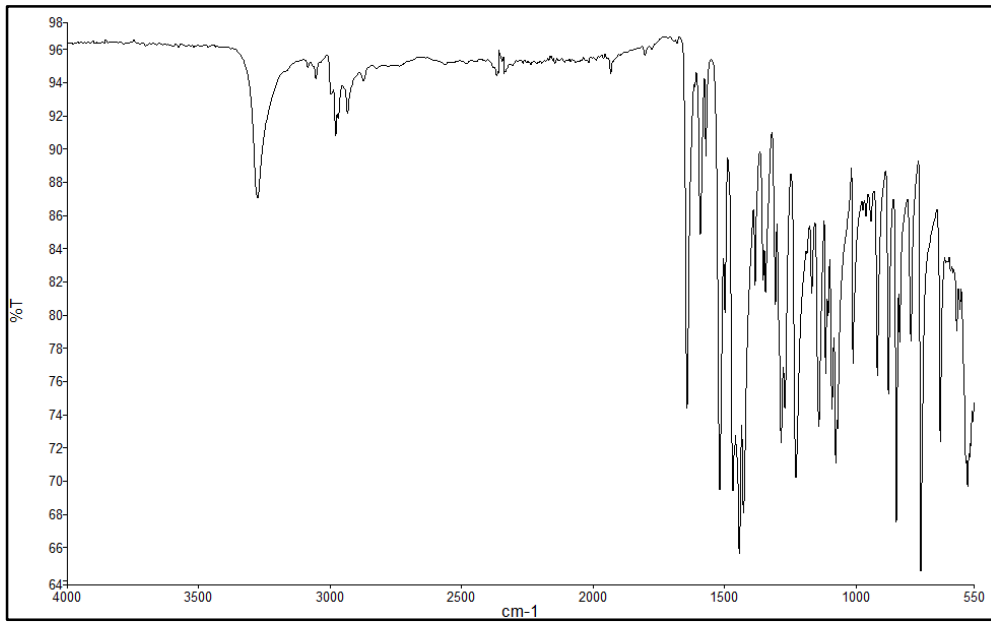
### EK 2.1. 2K-DMBT Ligandına Ait FT-IR Spektrumu



### EK 2.2. 4K-DMBT Ligandına Ait FT-IR Spektrumu



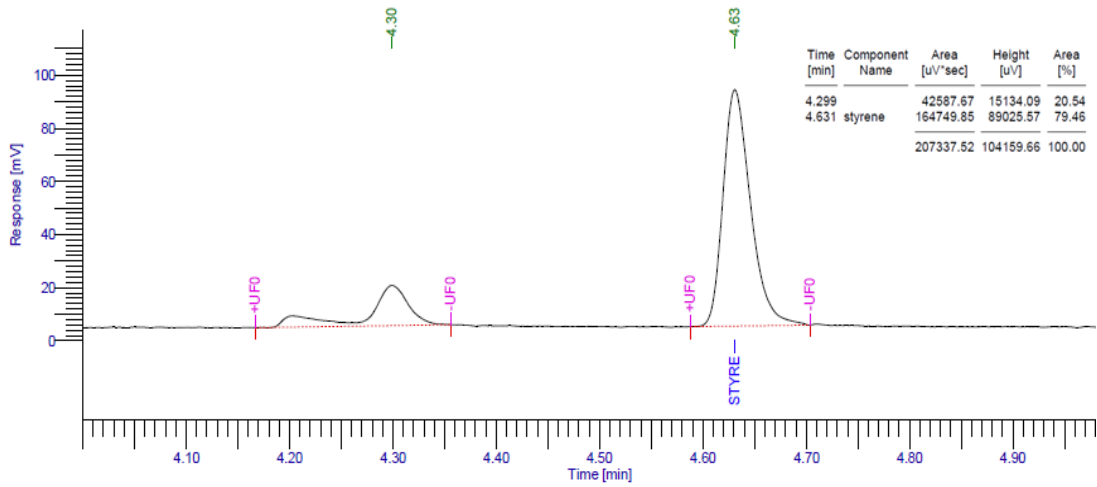
### EK 2.3. 4K-DEBT Ligandına Ait FT-IR Spektrumu



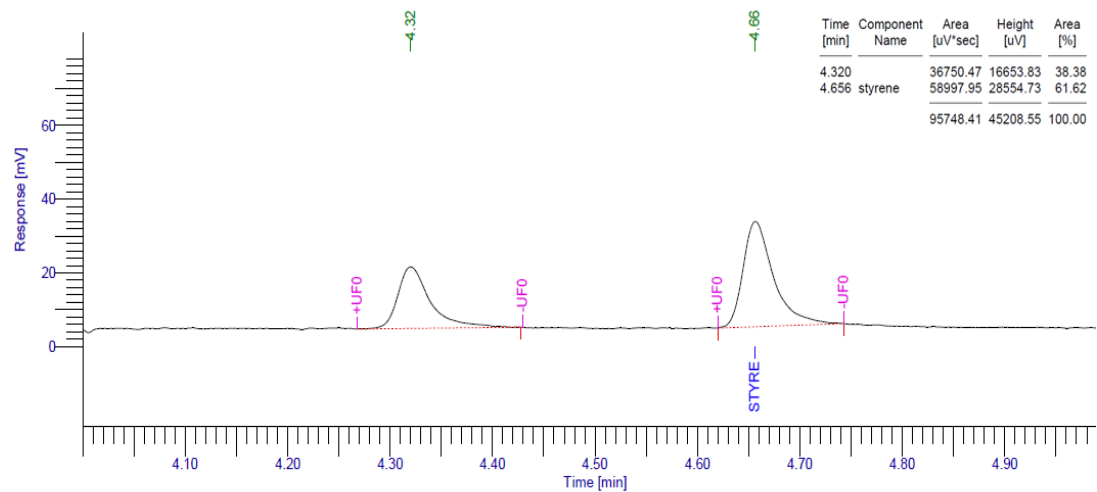
### EK 3. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN VARLIĞINDA HİDROJENASYON UYGULAMALARINA İLİŞKİN GC SONUÇLARI

#### EK 3.1. L1 Ligandının [Rh(COD)Cl<sub>2</sub>] Bileşiği ile Birlikte, Seçilen Model Substrat Bileşiklerinin Hidrojenasyonunda Katalizör Olarak Kullanımı Sonucu Elde Edilen GC Sonuçları

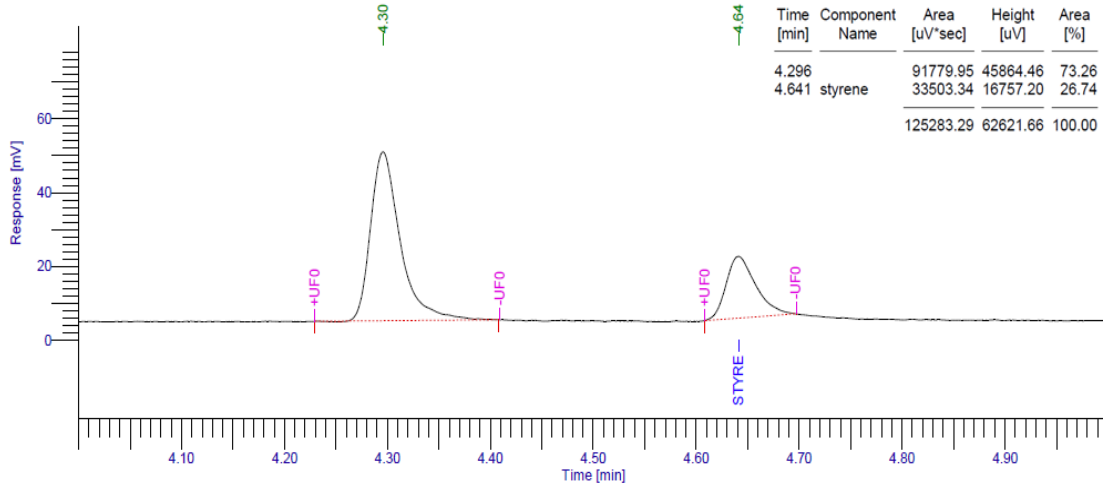
Hidrojenasyon süresi: 1 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren



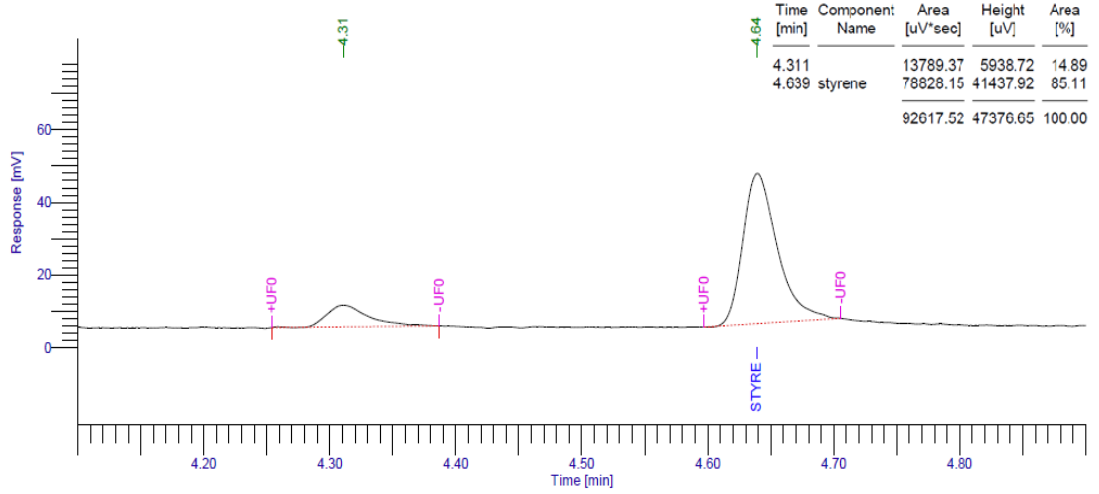
Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 50 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren



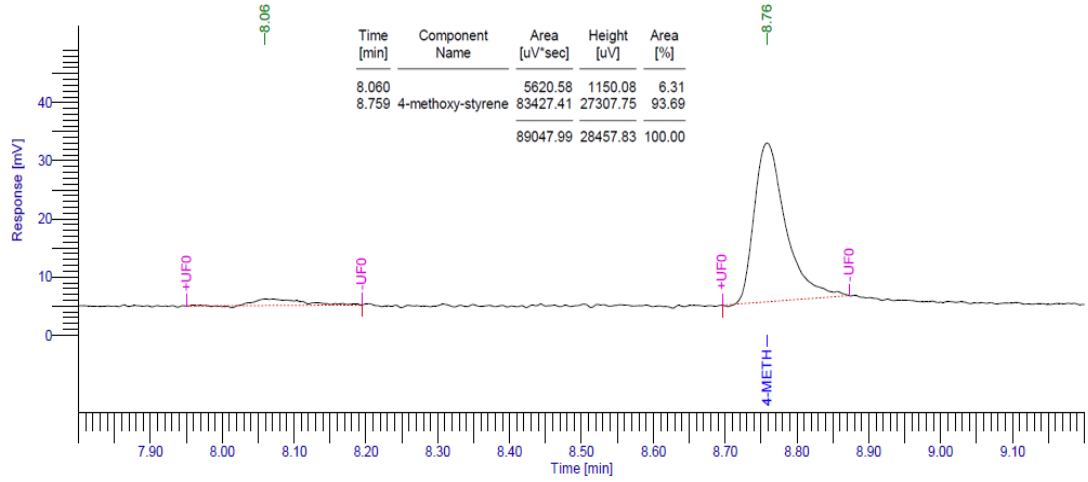
**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren**



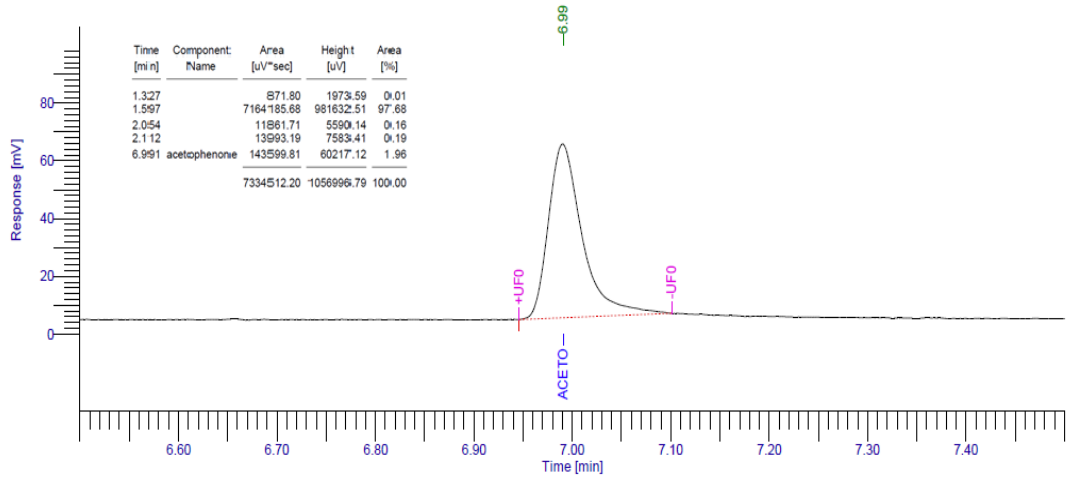
**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren, Katalizör sadece L1 ligandı**



**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: 4-metoksistiren**

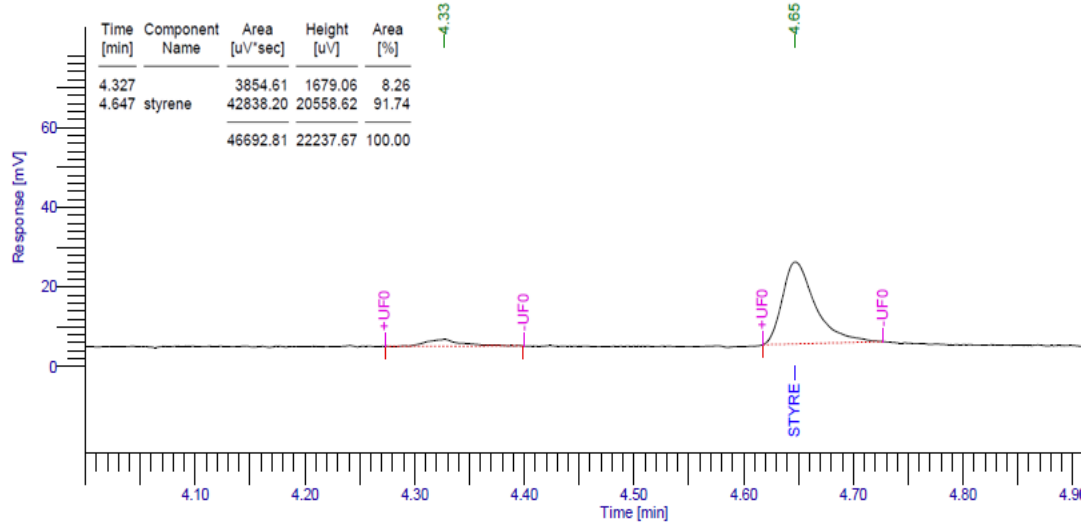


**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Asetofenon**

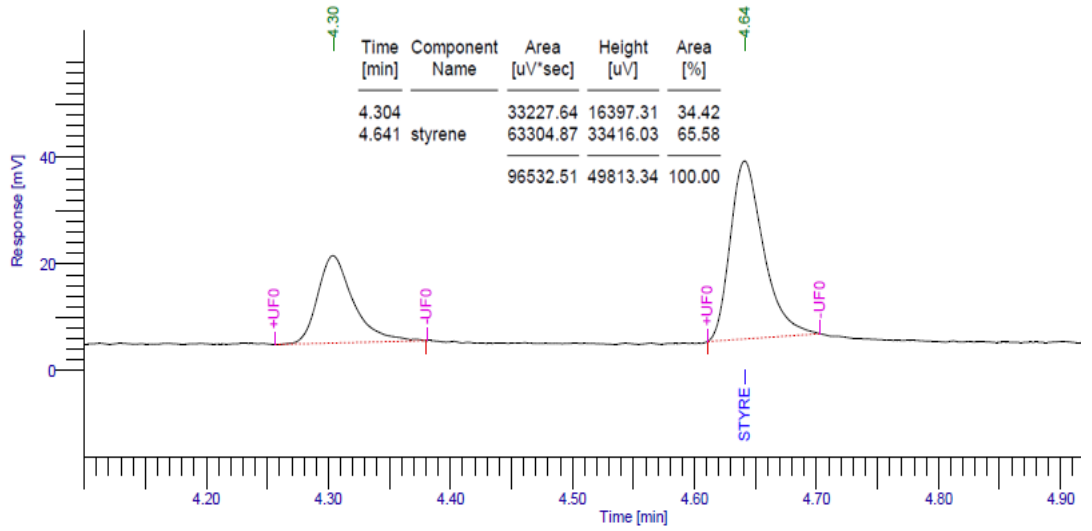


**EK 3.2. L2 Ligandının [Rh(COD)Cl<sub>2</sub>] Bileşiği ile Birlikte, Seçilen Model Substrat Bileşiklerinin Hidrojenasyonunda Katalizör Olarak Kullanımı Sonucu Elde Edilen GC Sonuçları**

**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 50 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren**

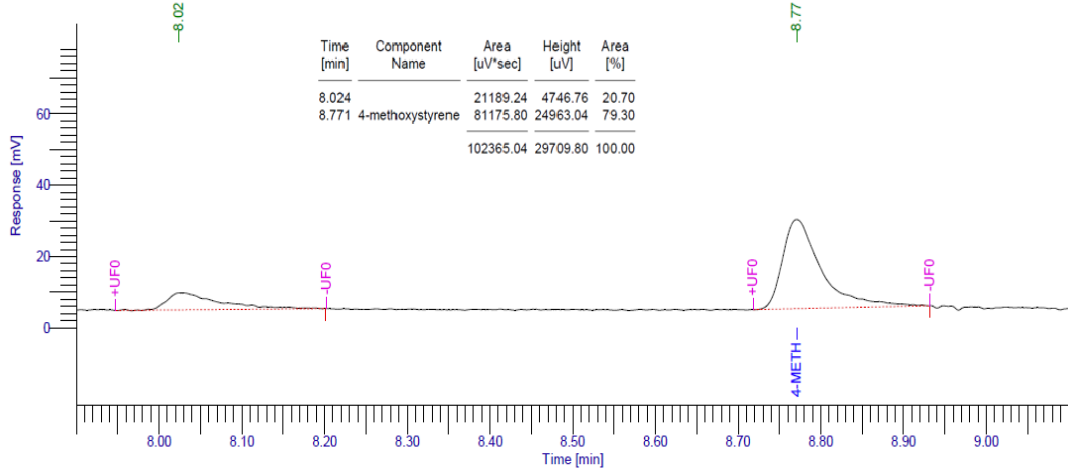


**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren**



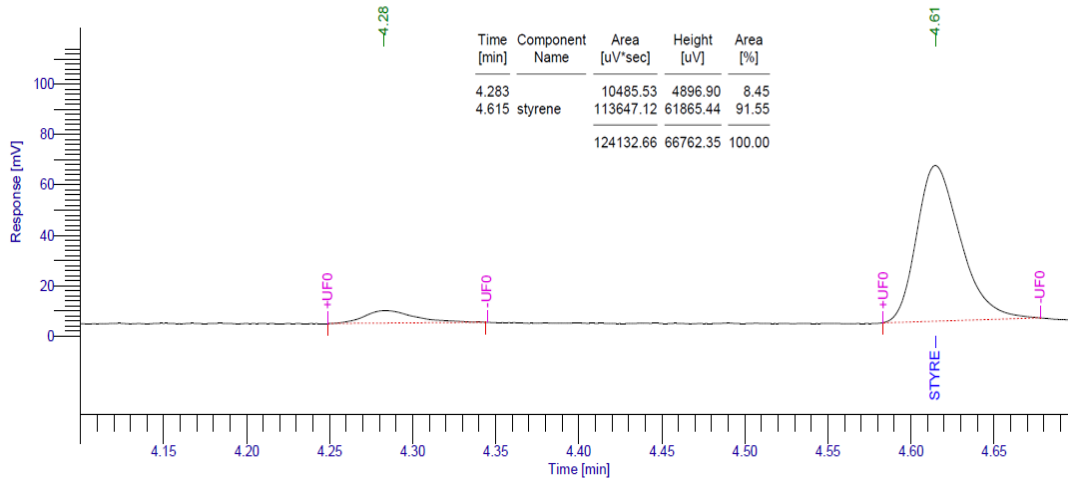


**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: 4-metoksistiren**

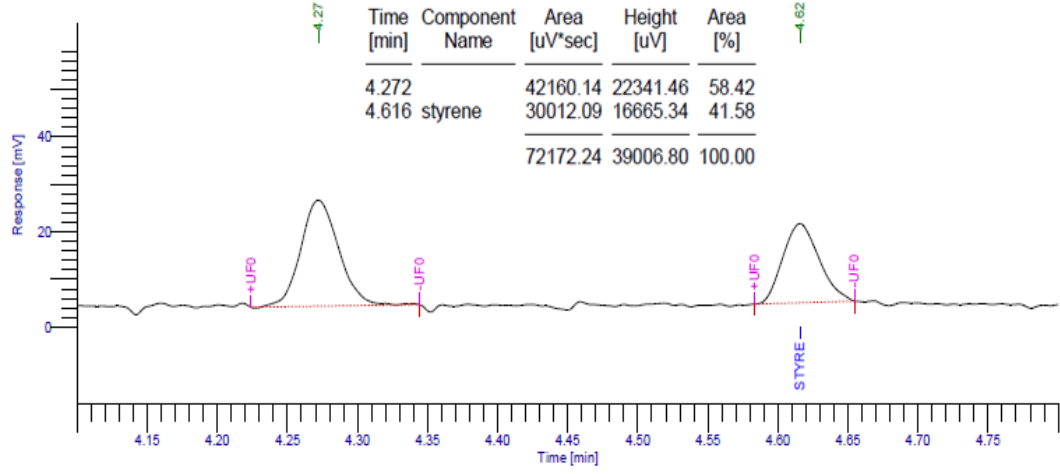


**EK 3.3. L3 Ligandının [Rh(COD)Cl<sub>2</sub>] Bileşiği ile Birlikte, Seçilen Model Substrat Bileşiklerinin Hidrojenasyonunda Katalizör Olarak Kullanımı Sonucu Elde Edilen GC Sonuçları**

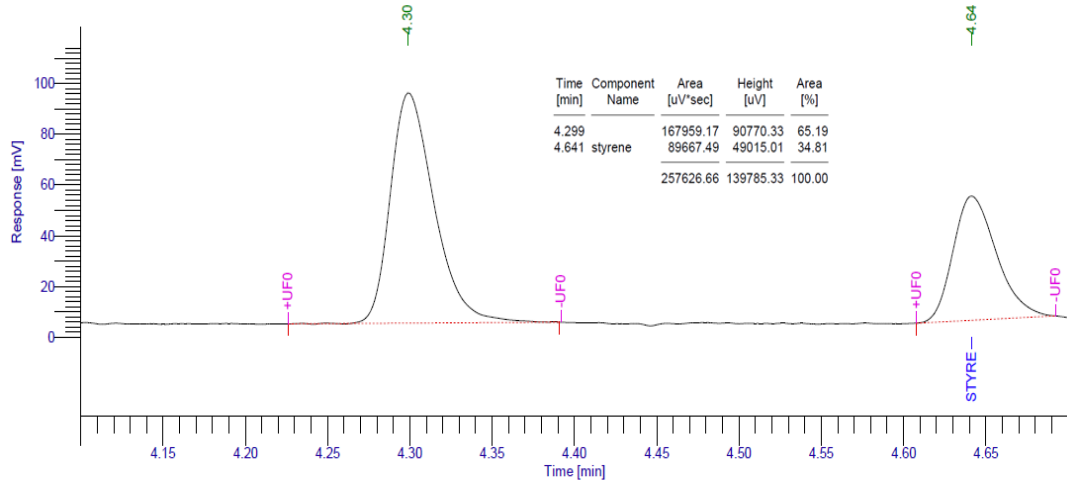
**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 50 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren**



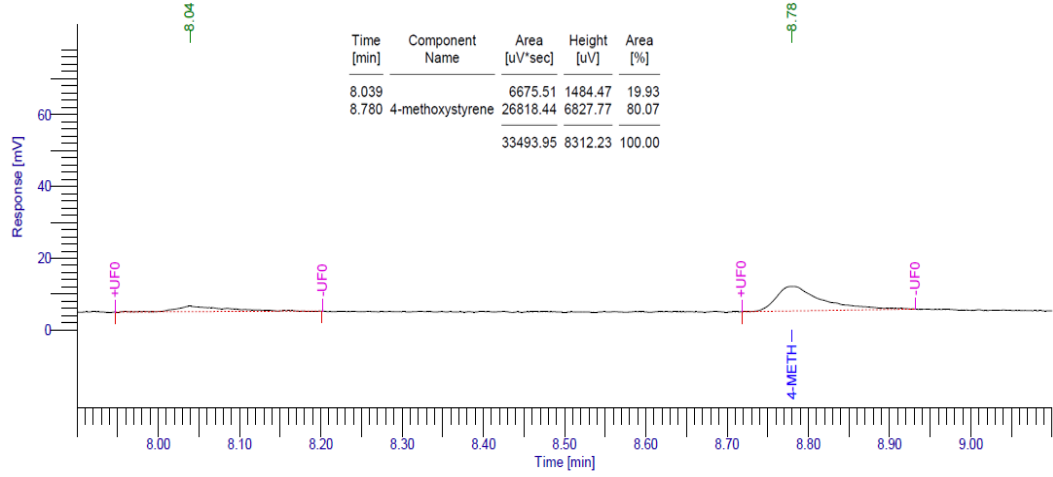
**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Stiren**



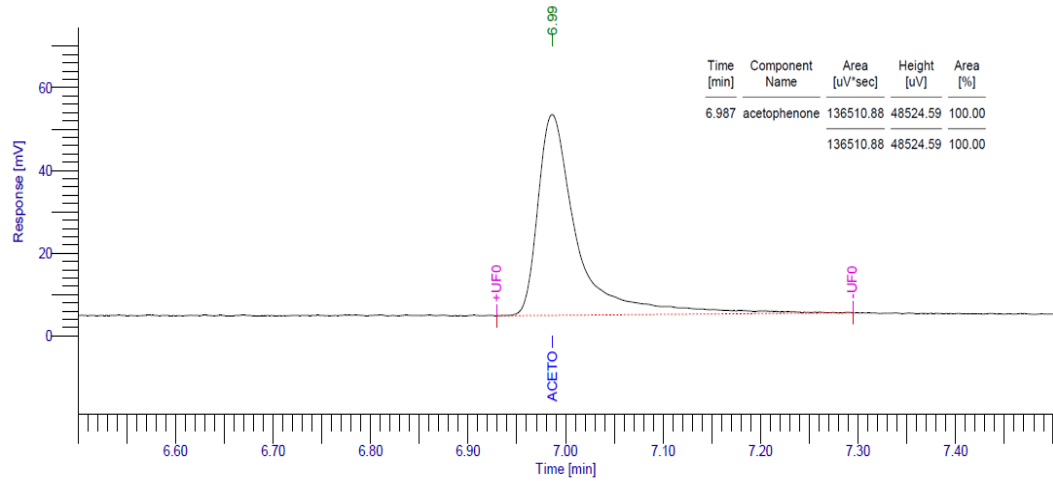
**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: THF, Substrat: Stiren**



**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: 4-metoksistiren**



**Hidrojenasyon süresi: 3 saat, Sıcaklık: 90 °C, Çözücü: DCM, Substrat: Asetofenon**



## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Seda TOPALLAR

**Doğum Tarihi:** 30/ 03 /1988

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Yabancı Dil Hazırlık	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2007-2008
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2012-2014
Pedagojik Formasyon	Kimya/Kimya Teknolojileri	Mersin Üniversitesi	2014

### ESERLER (Kongre Bildirileri)

1. Göktürk Avşar, Orhan Altan, Mustafa Tekin, Seda Topallar, Simay Özdemir “Homojen katalizör olarak yeni fosforamidit türevi ligandların sentezi ve süperkritik karbondioksit ortamında bazı organik tepkimelerde katalitik aktifliklerinin incelenmesi” 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, 1-6 Ekim 2012.
2. Göktürk Avşar, Fatih Mehmet Emen, Seda Topallar, Yılmaz Leba, Nevzat Külcü “N,N-Dialkil-N’-Benzoiltiyöüre ligandları ve metal komplekslerinin (MI, MII) bazı organik tepkimelerde katalitik aktifliklerinin incelenmesi”, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale, 19-22 Mayıs 2011.
3. Göktürk Avşar, Seda Topallar, Nevzat Külcü, Fatih Mehmet Emen, Tuncay Yeşilkaynak “Yeni sekonderamin-benzoiltiyöüre ligand türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu” IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.

4. Seda Topallar, Göktürk Avşar, Orhan Altan “Synthesis of new type of phosphoramidite ligand compounds and investigation of catalytic activities in some organic reactions “ NCC-5, V. Ulusal Kataliz Kongresi, Adana, 23-26 Nisan 2014.

5. Göktürk Avşar, Seda Topallar, Büşra Külekçi “Uçucu bileşen içeren bitkilerden süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile özütleme (skCO<sub>2</sub> ekstraksiyonu)” IV. Kozmetik ongresi, Antalya, 14-16 Şubat 2014.