

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Orhan ALTAN

**YENİ PN TİPİ HİBRİT AMİNOMETİLFOSFİN LİGANDLAR VE
BUNLARIN Pt(II), Pd(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ PN TİPİ HİBRİT AMİNOMETİLFOSFİN LİGANDLAR VE
BUNLARIN Pt(II), Pd(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Orhan ALTAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 11/08/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Osman SERİNDAG
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Burhan ARIKAN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU
ÜYE

.....
Doç. Dr. Mustafa KELEŞ
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009D7**

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

YENİ PN TİPİ HİBRİT AMİNOMETİLFOSFİN LİGANDLAR VE BUNLARIN Pt(II), Pd(II) METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Orhan ALTAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Yıl: 2014, Sayfa: 125

Jüri : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Burhan ARIKAN

: Prof. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU

: Doç. Dr. Mustafa KELEŞ

Bu çalışmada, potansiyel olarak hemilabil, yeni *PN* hibrit ligandlar olan pridilfosfin bileşikler; N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amin (**L1**), N-(((difenilfosfino) metil) pirazin-2-amin, **L2**, N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen)) bis(3-metilpiridin-2-amin) **L3**, N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin **L4**, bunların oksitleri; (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit, **L1(O)**, difenil ((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit **L2(O)**, bis(((3-metilpiridin-2-il)amino) metil)(fenil) fosfin oksit, **L3(O)**, fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit, **L4(O)** ve Pt(II) Pd(II) metal fosfin kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ³¹P-NMR spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pridilfosfin, *PN* ligand, Hibrit ligand, Platin, Paladyum

ABSTRACT

PhD THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NEW PN TYPE HYBRID AMINOMETHYLPHOSPHINE LIGANDS AND THEIR Pt(II), Pd(II) METAL COMPLEXES

Orhan ALTAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

Year: 2014, Pages: 125

Jury : Prof. Dr. Osman SERİNDAG

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Burhan ARIKAN

: Prof. Dr. Mükerrrem KURTOĞLU

: Assoc Prof. Dr. Mustafa KELEŞ

In this study, new PN type, potentially hemilabile, hybride ligands, pyridylphosphines, N-((diphenylphosphino)methyl)-3-methylpyridin-2-amine, **L1**, N-((diphenylphosphino)methyl)pyrazin-2-amine, **L2**, N,N'-((phenylphosphinediyl)bis(methylene))bis(3-methylpyridin-2-amine), **L3**, N,N'-((phenylphosphinediyl)bis(methylene))bis(pyrazin-2-amine), **L4** and their oxide forms, (((3-methylpyridin-2-yl)amino)methyl)diphenylphosphine oxide, **L1(O)**, diphenyl((pyrazin-2-ylamino)methyl)phosphine oxide, **L2(O)**, bis(((3-methylpyridin-2-yl)amino)methyl)(phenyl)phosphine oxide, **L3(O)**, phenylbis((pyrazin-2-ylamino)methyl)phosphine oxide, **L4(O)** and platinum (II), palladium (II) complexes of **L1**, **L2**, **L3** and **L4** were synthesized. Compounds that have synthesized were characterized by using FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and ³¹P-NMR spectroscopy.

Key Words: Pyridylphosphines, PN ligand, Hybrid ligand , Palladium, Platinum

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince her konuda yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Osman SERİNDAG'a,

Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri, Sayın Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL ve Sayın Prof. Dr. Burhan ARIKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel kısmını laboratuvarında gerçekleştirmem konusunda sonsuz destek veren ve karşılaştığım sorunlarda maddi-manevi her anlamda desteğini ve zamanını esirgemeyen, Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a

Tez çalışmalarımın sırasında sıkıntı yaşadığım durumlarda, laboratuvar imkanlarını sınırsızca sunan, bunun yanı sıra motive edici konuşmaları ile desteklerini esirgemeyen, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Mustafa KELEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında çok önemli bir yere sahip olan, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, maddi ve manevi çok büyük desteklerini gördüğüm, dostum, kardeşim, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Arş. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ' a ve eşi Sevilay YILMAZ'a minnetlerimi sunarım.

Gözümü açtığım ilk andan bugüne, her zaman yanımda olan, daimi yol göstericim, ilk hocam, babam, merhum Prof. Dr. Ali ALTAN'a, desteğini ve sevgisini her zaman hissettiğim annem Fatma ALTAN'a,

Her zaman destekleyici ve anlayışlı davranışlarıyla beni motive eden ve hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan, sevgili eşim Ziyne ALTAN'a

Çalışmalarıma zaman ayırabilmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan kayınbabam Talip KURTAR ve kayınvalidem Püren KURTAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	9
3. MATERYAL VE METOD	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. Çözücüler	21
3.1.2. Sentezler ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar	22
3.1.3. Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Metod	24
3.2.1. Sentezlerde Kullanılacak Çıkış Maddelerinin Bazılarının Sentezi	24
3.2.1.1. Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) Sentezi	24
3.2.1.2. Bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum Klorür Sentezi	25
3.2.1.3. tris(hidroksimetil)fenilfosfonyum Klorür Sentezi	25
3.2.2. Fosfin Oksitlerin Sentezi	26
3.2.2.1. (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit (L1(O)) ..	27
3.2.2.2. difenil((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit (L2(O))	28
3.2.2.3. bis(((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)(fenil)fosfin oksit L3(O). 29	
3.2.2.4. fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit, (L4(O))	30
3.2.3. Fosfin Oksitlerin İndirgenmesi	31
3.2.3.1. LiAlH ₄ çözeltisinin hazırlanması	31
3.2.3.2. Alan (AlH ₃) çözeltisinin hazırlanması	31
3.2.3.3. N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amin (L1)	32
3.2.3.4. N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin (L2)	32

3.2.3.5. N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(3-metilpiridin-2-amin) (L3)	33
3.2.3.6. N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin) (L4)	33
3.2.4 Metal Komplekslerinin Sentezi.....	34
3.2.3.1. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amino) platin(II) (L1Pt)	34
3.2.3.2. cis--Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amino) paladyum(II) (L1Pd)	35
3.2.3.3. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amino) platin(II) (L2Pt)	36
3.2.3.4. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amino) paladyum (II) (L2Pd).....	37
3.2.3.5. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpiridin -2-amino)) platin(II) (L3Pt)	38
3.2.3.6. cis-diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpiridin -2-amino)) paladyum(II) (L3Pd)	39
3.2.3.7. cis-diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2- amino)) platin(II) (L4Pt)	40
3.2.3.8. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2amin)) paladyum(II) (L4Pd)	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Sentezi	43
4.1.1. Ligandların Sentezi	43
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	47
4.2.1. Fosfin Oksitlerin Karakterizasyonu	47
4.2.1.1. (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit (L1(O)) ..	47
4.2.1.2. difenil((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit (L2(O))	49
4.2.1.3. bis(((3-metilpiridin-2-il)amino)metil) (fenil) fosfin oksit, (L3(O))	51
4.2.1.4. fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit, (L4(O))	53
4.2.2. L1, L2, L3 ve L4 Ligandlarına Ait ³¹ P-NMR Spektrumları	54

4.2.3. Metal Komplekslerinin karakterizasyonu	56
4.2.3.1. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin- 2-amin) platin (II) (L1Pt)	56
4.2.3.2. cis - Diklorobis(N - ((difenilfosfino)metil) - 3 - metilpridin – 2 - amin) paladyum (II) (L1Pd)	58
4.2.3.3. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin) platin(II) (L2 Pt)	60
4.2.3.4. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin) paladyum(II) (L2Pd)	62
4.2.3.5. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3- metilpridin-2-amin)) platin(II) (L3Pt)	63
4.2.3.6. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3- metilpridin-2-amin)) paladyum(II) (L3Pd)	65
4.2.3.7. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis (pirazin-2-amin)) platin(II) (L4Pt)	66
4.2.3.8. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis (pirazin-2-amin)) paladyum(II) (L4Pd)	68
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	71
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	83
EKLER	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Ni(CO) ₃ PR ₃ komplekslerinde CO gerilme frekansları.	2
Çizelge 2.1. LaPointe'in kullandığı fosfin, aldehit ve amin çeşitleri.....	14
Çizelge 2.2. LaPointe'in sonuçları.....	15
Çizelge 2.3. Durran'ın sentezlediği ligandların ¹ H-NMR ve ³¹ P-NMR verileri.....	16
Çizelge 2.4. Kalkojenür türevleri piridilfosfin ligandların ¹ H-NMR verileri.....	17
Çizelge 2.5. Piridilfosfin Pt(II) komplekslerinin ¹ H-NMR ve ³¹ P-NMR verileri	18
Çizelge 2.6. Piridilfosfin Pd(II) komplekslerinin ¹ H-NMR ve ³¹ P-NMR verileri.....	20
Çizelge 4.1. Anilin, aminopiridin ve (E)-N'-((1Z,3E)-penta-1,3-dien-1-il)formimidamiddeki atomlarının yükleri	44
Çizelge 4.2. Bileşiklere ait FT-IR sonuçları.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Primer, sekonder ve tersiyer fosfinler	1
Şekil 1.2.	Fosfinlerin σ -verici ve π -alıcı özellikleri	2
Şekil 1.3.	Fosfin ligandlarında konik açı.....	3
Şekil 1.4.	Yaygın olarak kullanılan ve önemli derecede katalitik aktiflik gösteren fosfin ligandaları.....	4
Şekil 1.5.	Hemilabil ligandların koordinasyonu (M = metal, D = güçlü donör, Z = zayıf donör ve L' = substrat)	6
Şekil 2.1.	Literatürdeki ilk piridilfosfin örnekleri	9
Şekil 2.2.	tris(6-bromo-2-piridil)fosfin sentezi	10
Şekil 2.3.	Ph ₂ PPy ve Me ₂ PPy sentezleri.....	10
Şekil 2.4.	2,6-bis(difenilfosfino)piridin sentezi.....	10
Şekil 2.5.	Newkome'ın sentezlediği piridilfosfinler	11
Şekil 2.6.	2000'li yıllara kadar sentezlenen P ve N atomları arasında amino grup bulunduran piridilfosfinler	11
Şekil 2.7.	2-(2-(difenilfosfino)hidrazinil)piridin (2.14) ve 1-((difenilfosfino)metil)-4-(piridin-2-il)piperazin (2.15)	12
Şekil 2.8.	2-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin sentez rotası.....	12
Şekil 2.9.	Nötr veya asidik ortamda meydana gelen Mannich kondensasyonu mekanizması.....	13
Şekil 2.10.	Mannich Reaksiyonu ile aminometilfosfin sentezi	14
Şekil 2.11.	Durran'ın sentezlediği piridilfosfin ligandları	15
Şekil 2.12.	Bazı piridilfosfin ligandların kalkojenür türevleri Durran (2002)	17
Şekil 2.13.	Piridilfosfin Pt(II) komplekslerinin sentezi.....	18
Şekil 2.14.	cis-[PtCl ₂ {2-Ph ₂ PCH ₂ N(H)C ₅ H ₃ (5-Cl)N ₂ }] kompleksinin kristal yapısı	19
Şekil 2.15.	Piridilfosfin Pd(II) kompleksleri	19
Şekil 2.16.	cis-[PtCl ₂ {5-Ph ₂ PCH ₂ N(H)C ₅ H ₃ (2-Cl)N ₂ }] kompleksinin kristal yapısı	20
Şekil 4.1.	Aminopridinin tautomerik yapısı	44

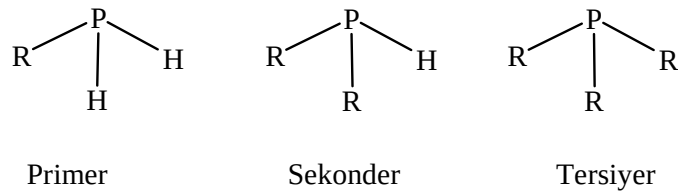
Şekil 4.2.	2-amino pirazin ile hidroksimetildifenilfosfinin reaksiyonundan elde edilen yağimsı maddenin (a) ^1H ve (b) ^{31}P -NMR spektrumları	46
Şekil 4.3.	L1(O) H-NMR spektrumunda NH piki	47
Şekil 4.4.	L1(O) C-NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik	48
Şekil 4.5.	L2(O) CH_2 protonlarına ve NH protonuna ait pikler	49
Şekil 4.6.	L2(O) C-NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik	50
Şekil 4.7.	L3(O) CH_2 protonlarına ait dublet pik	51
Şekil 4.8.	L3(O) ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik	52
Şekil 4.9.	L4(O) ^1H -NMR spektrumunda CH_2 protonlarına ve NH protonuna ait pikler	53
Şekil 4.10.	L1 a), L2 b), L3 c) ve L4 d) ligandlarının ^{31}P -NMR spektrumları	55
Şekil 4.11.	L1Pt kompleksi ^{31}P -NMR spektrumu	57
Şekil 4.12.	L1Pt ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik	58
Şekil 4.13.	L1Pd kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	59
Şekil 4.14.	L2Pt kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	60
Şekil 4.15.	L2Pt ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik	61
Şekil 4.16.	L2Pd kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	62
Şekil 4.17.	L3Pt kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	64
Şekil 4.18.	L3Pd kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	65
Şekil 4.19.	L4Pt kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	67
Şekil 4.20.	L4Pd kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu	68
Şekil 5.1.	Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin oksitleri	71
Şekil 5.2.	Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin ligandları	72
Şekil 5.3.	Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

s	: Singlet
d	: Dublet
m	: Multiplet
δ	: Kimyasal kayma
CDCl ₃	: <i>Dötero</i> -kloroform
NMR	: Nükleer magnetik rezonans spektroskopi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
THF	: Tetrahidrofuran
M	: Metal
s.	: Saat
Et ₃ N	: Trietilamin
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
Cy	: Sikloheksil
Tol	: Tolil
t-Bu	: Tersiyer butil
Py	: Piridil
Me	: Metil

1. GİRİŞ

P_nH_{n+2} şeklindeki fosfor hidrürleri serisinin ilk elemanı olan PH_3 , fosfin yada fosfan olarak adlandırılır. Bununla beraber PR_3 genel formülü ile ifade edilen fosfor bileşikleri de fosfinler olarak adlandırılmakta, R alkil yada aril grupları temsil etmektedir. Aminlere benzer şekilde, fosfor üzerindeki R grupların sayısındaki artışa göre fosfinler; primer, sekonder ve tersiyer olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.1.).



R: Alkil yada Aril.

Şekil 1.1. Primer, sekonder ve tersiyer fosfinler

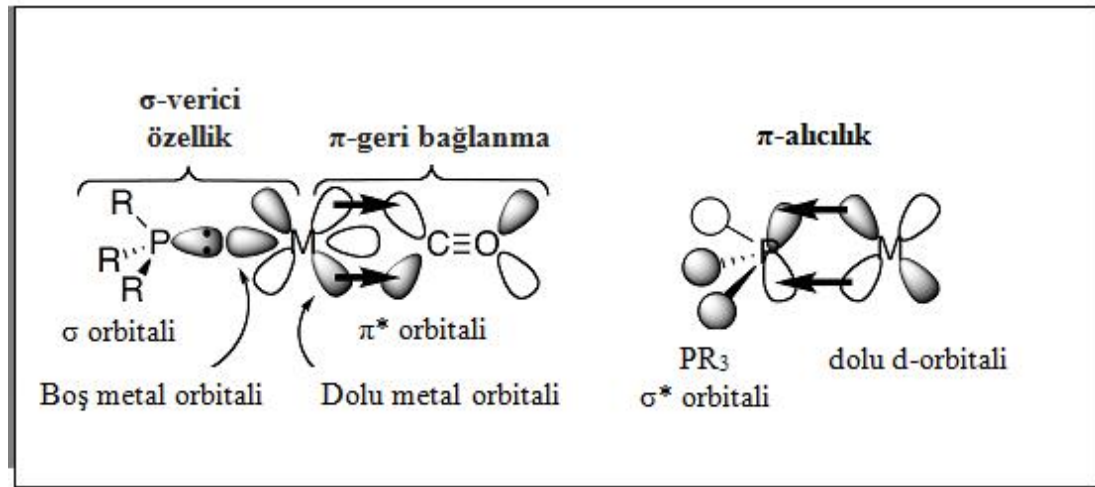
İlk metal fosfor kompleksi, trietilfosfin platin triklorür, Hofmann tarafından 1857 yılında ortaya konulmuştur (Malerbi, 1965). O zamandan beri fosfinler (PR_3) geçiş metalleri için geleneksel ve çok yönlü bir ligand sınıfı haline gelmiştir. Sterik ve elektronik özelliklerini sağlayan, R (R = aril, alkil) grupları çeşitlendirilerek, geniş bir yelpazede aktivite gösteren ligand serileri elde edilebilir (Jover ve ark., 2010, Fey ve ark., 2005 ve 2008).

1970'li yıllarda Tolman, $[Ni(CO)_3(PR_3)]$ kompleksindeki $C=O$ gerilme frekansındaki değişime bakarak, R gruplarının, fosfinin elektronik özelliklerine etkisini nicel olarak ortaya koymuştur (Tolman, 1977). İlgili veriler Çizelge 1.1.'den görülebilir. Bahsedilen çalışmada $Ni(CO)_4$ bileşiğindeki bir CO grubu, ilgilenilen fosfin ligandı ile değiştirilmiş ve CO titreşim frekansındaki değişim IR spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Elektronca daha zengin R grupları, fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak metalin CO'e geri bağlanma etkisini artırmaktadır. Bu da C-O bağının uzamasına ve bağın gerilme frekansının azalmasına sebep olmaktadır.(Şekil 1.2.) Diğer taraftan, $Ni(CO)_4$ kompleksinin oldukça zehirli

olması sebebiyle fosfinlerin elektronik özelliklerinin incelenmesinde Rh ve W karbonil komplekslerinin kullanımı da bilinmektedir (Grim, 1967 ve Vastag, 1979)

Çizelge 1.1. $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ komplekslerinde CO gerilme frekansları

Fosfin	$\nu_{\text{CO}} (\text{A}_1) \text{ cm}^{-1}$ CH_2Cl_2
$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	2056
PCy_3	2056
PMe_3	2064
PPh_3	2069
$\text{P}(\text{OMe})_3$	2080
$\text{P}(\text{OPh})_3$	2085
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	2091
PF_3	2111

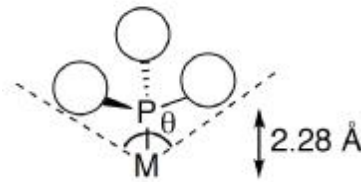


Şekil 1.2. Fosfinlerin σ -verici ve π -alıcı özellikleri

Fosfinler fosfor üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini metallere sunabilmeleri sebebiyle σ -verici olarak kabul edilirler. Elektron sağlayıcı R gruplarının kullanılması, fosfor üzerinde elektron yoğunluğunun artırır ve sonuçta fosfinin σ -verici karakteri artar. Fosfinler aynı zamanda P-R bağındaki σ^* -orbitallerini kullanarak π -alıcı olarak da davranırlar. (Şekil 1.2.) Alkil fosfinler en zayıf π -alıcı karaktere sahip olup, onları aril fosfinler, fosfitler takip etmektedir. PF_3 CO'e benzer bir özellik sergilemektedir. Elektron çekici R gruplarının varlığı π -geri

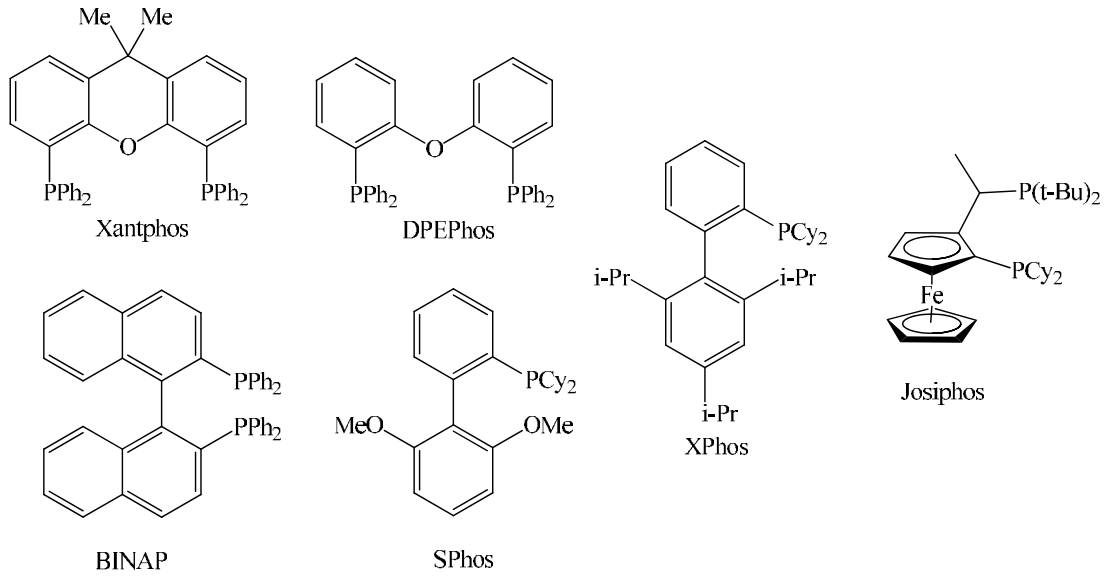
bağlamasını desteklemektedir. Fosfinlerin σ -verici ve π -alıcı özelliklerinin deneysel olarak belirlenmesi oldukça güç olmasına rağmen, çeşitli bilgisayar destekli hesaplama metotlarının kullanıldığı bilinmektedir (Woska, 2000 ve Mitoraj, 2010). Bu çalışmalar fosfinlerin, fosforun sahip olduğu elektron çifti sebebiyle, σ -verici ve metaldeki elektron yoğunluğunun fosforun boş 3p orbitallerine aktarılması sebebiyle, π -alıcı özelliğe sahip olduğu yargısını onaylamaktadır.

Diğer taraftan Tolman, fosfinlerin konik açlarına (ing. *cone angle*) bakarak sterik etkilerini de nicel olarak tarif etmiştir (Tolman, 1977). Daha iri R grupları taşıyan fosfinlerin daha büyük ayrışma oranına sahip olma eğiliminde olduklarını ortaya koymuştur. Fosfinlerin konik açısı aynı zamanda oluşacak kompleksin geometrisinde de etkili olmaktadır. Şekil 1.3'te konik açı kavramı anlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 1.3. Fosfin ligandlarında konik açı

Sanayide ve araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan fosfin ligandları, PCy_3 ve PPh_3 gibi basit ligandlardan, XantPHOS ve BINAP gibi daha karmaşık olanlara kadar çeşitlilik göstermektedir.(Şekil 1.4)



Şekil 1.4. Yaygın olarak kullanılan ve önemli derecede katalitik aktiflik gösteren fosfin ligandları

Fosfin ligandlarının, geçiş metali ligandları arasında başarılı olarak katılmalarından bu yana, sürekli gelişme içinde oldukları tartışmasız bir gerçektir. Buchwald-Hartwig aminlenme reaksiyonlarının tarihçesine bir göz atmak, bu gelişimi net bir şekilde görmek için yeterli olacaktır. (Schlummer, 2004) Önceleri $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ ve $\text{P}(o\text{-tol})_3$ gibi basit fosfinler kullanılmaktayken, sonraları yerlerini BINAP gibi şelat yapıcı bisfosfinlere bırakmışlardır. 1998'de Buchwald ve ark.'nın (Old, ve ark., 1998) bifenil omurgalı monofosfin ligandlarını ve sentezini ortaya koymalarıyla, yeni bir "teknoloji harikası" daha literatürdeki yerini almış oluyordu. Daha sonraki bir kaç yılda Buchwald ve ark. SPhos ve XPhos gibi bu iskelet yapısında daha bir çok ligand sentezlemişlerdir. (Şekil 1.4)

Aminleme reaksiyonlarının yanı sıra, hidroformilleme ve Pd-katalizli eşleşme reaksiyonları da yeni ligandların tasarlanmasını teşvik etmiş ve birçok araştırma grubu bu çalışmalara dahil olmuştur (Bedford, 2004). 1990'ların ortalarında van Leeuwen ve ark. Rh-katalizli hidroformilasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere XantPHOS ve DPEPhos bisfosfin ligandlarını sentezlemiştir (Kranenburg, ve ark. 1995). Yazarlar daha sonra bu ligandların aril halojenürlerin azot içeren çeşitli bileşiklerle olan eşleşme reaksiyonlarında da yüksek aktivite gösterdiklerini ortaya koymuşlardır (Kamer ve ark. 2001). Bu bisfosfinlerin bir diğer ilgi çekici özelliği ise;

geniş kavrama açıları (ing. *bite angle*) sebebiyle metale trans pozisyonda bağlanıyor olmasıdır (Yin ve Buchwald, 2002, Bessel ve ark.2001, Frexia ve van Leeuwen, 2008).

Kavrama açısı bisfosfinlerde koni açısı yerine kullanılan ve ligandın sterik etkisini ifade eden bir terim olmakla beraber, bir ligandın kavrama açısı metalden metale değişkenlik gösterebilir (Dierkes, ve van Leeuwen, 1999). Bisfosfinlerde kavrama açısının etkisi ve hesaplanmasının ayrıntıları için van Leeuwen ve ark. (1999) çalışması incelenebilir. Konunun önemine işaret etmek bakımından, (Mora ve ark., 2008, Asano ve ark., 2008, Kawabata ve ark. 1979, Kamer ve ark., 2001, Birkholz ve ark., 2009) ligandın kavrama açısının katalizörün etkinliği ve seçiciliği üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu ifade etmek gerekir.

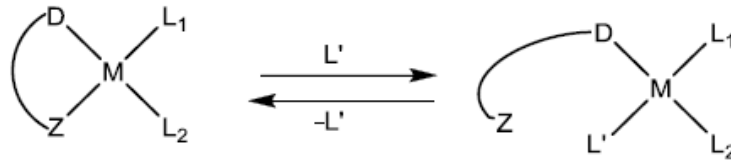
Fosfinlerin yanı sıra fosfitler, fosfinitler ve fosforamiditler gibi daha bir çok fosfor bazlı ligand, koordinasyon kimyasında çalışılmakta ve katalitik kimyada uygulama alanı bulmaktadır (Fernández-Pérez, ve ark., 2011, van Leeuwen ve ark., 2011).

Ligandlar tek dişli, çift dişli vb. olarak sınıflandırılabilirler gibi metallerle sundukları elektron sayıları bakımından, L-tipi ve X-tipi ligandlar şeklinde de sınıflandırılabilir. Son yıllarda Z-tipi ligandların da varlığı tartışılmaya başlanmıştır. Elektron çifti sunan ligandlar L-tipi, tek elektron sunan gruplar X-tipi ligand olarak kabul görmektedir. Bunlara ek olarak metallerden elektron çifti alarak koordine kovalent bağ oluşmasını sağlayan Lewis asitleri ise Z-tipi ligandlar olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Metale sunulması gereken elektron sayısı iki ise L-tipi bir ise X-tipi ligandlar tercih edilir. İki farklı bir sayıda elektron sunulması gereken durumlarda X-tipi ve L-tipi ligandların kombinasyonu tercih edilebilir (Green, 1995).

Metaller ve ligandlar, Pearson'ın sert-yumuşak asit baz prensibine göre de sınıflandırılabilir (Pearson, 1963). Çoğunlukla çalışılan, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag gibi yumuşak (B sınıfı) metaller P ve S gibi yumuşak bazlar ile, Cu, Ni, Co, Fe gibi sert metaller (A sınıfı) ise, N ve O gibi sert bazlar ile bağ oluşturmayı tercih etmektedir.

Sert ve yumuşak bazları bir arada içeren ligandlar gittikçe genişleyen bir kullanım alanına sahip olup, hibrit ligandlar olarak adlandırılır. Bu tür ligandların

özel bir sınıfı "hemilabil ligandlardır. Rauchfuss tarafından 1979 yılında ortaya atılan hemilabil kavramı; (Jeffrey ve Rauchfuss, 1979, Espinet ve Soulantica, 1999) kompleksin isole edilebilmesini sağlayacak kadar iyi bağlanmasına rağmen, uygun substrat ile karşılaştığında metalden ayrılabilen sert bazlar içeren ligandlar olarak tarif edilebilir (Bhattacharyya ve ark., 1998, Lindner, ve ark., 2011).



Şekil 1.5. Hemilabil ligandların koordinasyonu (M = metal, D = güçlü donör, Z = zayıf donör ve L' = substrat)

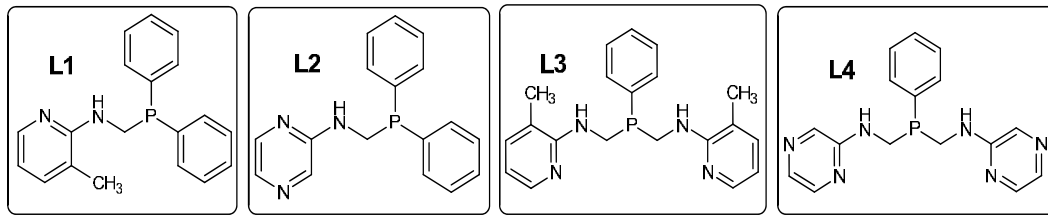
Bu karakter, katalizör olarak kullanılmak istenen komplekslerde özellikle arzu edilen bir özelliktir (Faller ve ark.,1984). Ayrıca bu tür ligandlar, katalitik döngü esnasında, metal iyonlarını çeşitli geometri ve yükseltgenme basamaklarında kararlı kılabilirler (Espinete, ve Soulantica, 1999). Bunlara ek olarak, metale zayıfça bağlanan sert baz, uygun substratın olmadığı durumlarda şelat etkisiyle metale koordinasyonunu koruyabildiğinden, katalizörün bozunmasını ve/veya aktifliğini kaybetmesini de önlemektedir (Espinete, ve Soulantica, 1999).

Geçen bir kaç on yıl boyunca, aslında çeşitlendirilmiş fosfin ligandları olan, bu tür ligandların metal komplekslerinin katalitik özellikleri, her bir donör atomun komplekse kazandırdığı eşsiz özellikler sebebiyle, artan bir ilgiyle incelenmektedir (Davies, ve Hartley, 1979, Lindner ve ark. 1995, Shaffer ve Schmidt, 2008 ve 2009). Homo-donör şelat yapıcı ligandların aksine, hetero-donör ligandlar, özellikle ko-polimerizasyon ve/veya polimerizasyon proseslerinde seçicilik/aktiflik kontrolünde önemli bir rol oynayan farklı bir trans-etkiye sahiplerdir.(Guiry ve Saunders, 2004)

P,N tipi ligandların (Espinete ve Soulantica, 1999, Slawin ve ark.,1996a, 1996b, 1996c, Bhattacharyya ve ark, 1996) ve P,O tipi ligandların (Polosukhin ve ark., 2001) sentezi ve katalitik aktifliği ile ilgili bir çok çalışma literatürdeki yerini almıştır. Literatür incelendiğinde hemilabil ligand olarak çoğunlukla P,N tipindeki ligandların kullanıldığı göze çarpmaktadır. Fosforun π -alıcı özelliği metali düşük

yükseltgenme basamağında karalı kılarken, σ -verici azot atomu metal merkezi yükseltgen katılma reaksiyonlarına daha duyarlı hale getirmektedir. Bu kombinasyon katalitik döngü sırasında oluşan geometrilerin ve ara-yükseltgenme basamaklarının kararlılığını arttırmaktadır. Bütün bu özellikler sebebiyle P,N tipi hetero donör ligandlar P,P veya N,N tipindeki homo-donör ligandlardan oldukça farklı düzeylerde katalitik etki sergilemektedirler (Espineta ve Soulantica, 1999, Guiry ve Saunders, 2004)

Bu çalışmada, potansiyel olarak hemilabil, yeni P,N hibrit ligandlar olan pridilfosfin bileşikler; N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amin (**L1**), N-((difenilfosfino) metil) pirazin-2-amin, **L2**, N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen)) bis(3-metilpiridin-2-amin) **L3**, N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin) **L4**, ve bunların Pt(II) Pd(II) metal komplekslerinin sentezlenmesi amaçlanmaktadır (Şekil 1.5).

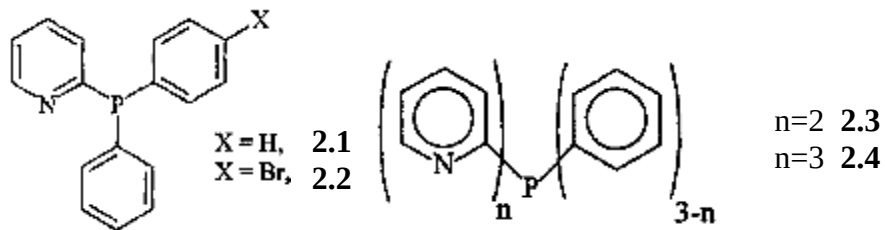


Şekil 1.5. Sentezlenmesi amaçlanan aminometilfosfin ligandları

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

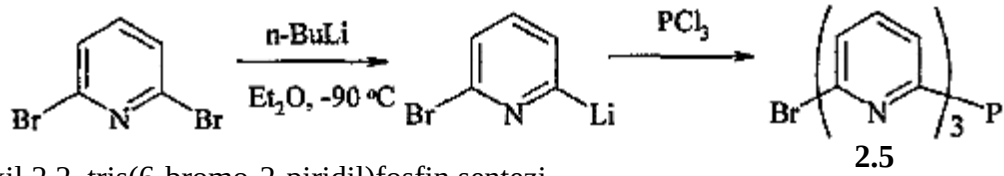
P ve N donör atomları ile potansiyel olarak şelat oluşturabilen piridilfosfin ligandaları ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça fazladır. Mononükleer komplekslerde, ligandın sadece fosfor üzerinden, fosfor ile piridil azotu üzerinden ve 2 veya 3 piridil grubu ile birlikte fosfor üzerinden metale koordine olabildiği bilinmekle birlikte Ph_2PPy tipi ligandların metale genelde fosfor üzerinden koordine olduğu görülmektedir (Farr ve ark., 1983, Olmstead ve ark.1981, Schutte ve ark., 1997) Bu tür ligandlar ile ilgili şu ana kadar üç derleme kaleme alınmıştır (Newkome, 1993, Zhang ve Cheng, 1996 ve Espinet ve Soulantia, 1999).

Piridilfosfinler ilk olarak 1944'te Davies ve Mann tarafından sentezlenmiştir (Davies ve Mann, 1944). Piridilmagnezyum bromürün, fenil(4-bromofenil)klorofosfin ile muamelesi ilk piridilfosfinin (2.2) %5 verimle elde edilmesini sağlamıştır. (Şekil 2.1.) Ardından 2-piridilfosfin ve PCl_3 'ün reaksiyonundan tris-2-piridilfosfin (2.3) %13 verimle (2.1) ve (2.3)'de aynı metotla benzer verimler ile sentezlenmiştir (Mann ve Watson, 1948). 2-lityopiridin'in PCl_3 ile düşük sıcaklıklardaki (-65 , -100°C) reaksiyonu ile (2.3) daha yüksek verimle elde edilebilmiştir.(%66) (Cotton ve M. Matusz, 1988)



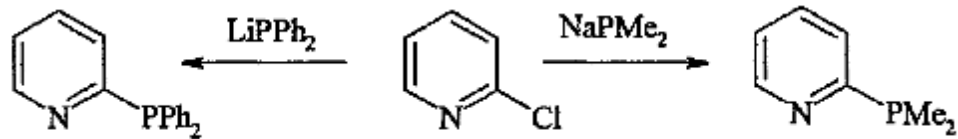
Şekil 2.1. Literatürdeki ilk piridilfosfin örnekleri

Holm ve ark. piridilfosfinleri sentezinde kritik basamak olan lityumlanmış piridil ara ürünlerinin eldesi için optimum koşulları tespit etmişlerdir. Böylelikle tris(6-bromo-2-piridil)fosfin (2.5) %75 verimle sentezlenebilmiştir (Parks ve ark., 1970, 1971). Senteze ilişkin reaksiyon Şekil 2.2.'de gösterilmektedir.

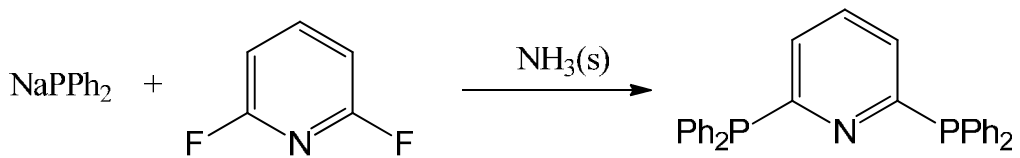


Şekil 2.2. tris(6-bromo-2-piridil)fosfin sentezi

1982'de Balch ve ark. (Maisonnet ve ark., 1982) 2-kloropiridin'in, 20°C THF'de difenilfosfin ve butillityum tepkimesinden elde edilen, $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ile muamelesinden çok yüksek verimle (%94) Ph_2PPy sentezlenebildiğini bildirmişlerdir. Bu prosedürün biraz değişmiş hali piridil türevi dimetil fosfinlerin sentezi için Barder ve ark. çalışmasında karşımıza çıkmaktadır. Bahsedilen her iki reaksiyon Şekil 2.3'de görülebilir.

Şekil 2.3. Ph_2PPy ve Me_2PPy sentezleri

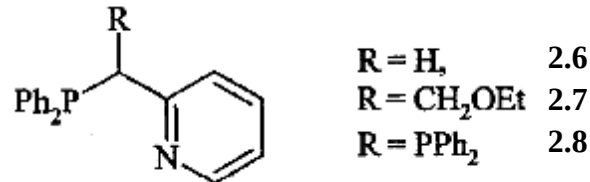
2,6-bis(difenilfosfino)piridin, bir çok dinükleer ve polinükleer kompleksin sentezinde kullanılan potansiyel olarak 3-dişli bir liganddır. McFarlaneve ark. (1990), daha önce bir çok polikis(difenilfosfino)benzen türevi bileşiğin sentezinde kullanılan ve bilindik bir metod olan, tek basamaklı bir sentez metodunu 2,6-bis(difenilfosfino)piridin sentezi için uygulamışlardır. Bu metoda göre; sodyum difenilfosfür ve 2,6-difloropiridin sıvı NH_3 içinde reaksiyona sokulmaktadır. Şekil 2.3. bahsedilen reaksiyonu ifade etmektedir.



Şekil 2.4. 2,6-bis(difenilfosfino)piridin sentezi

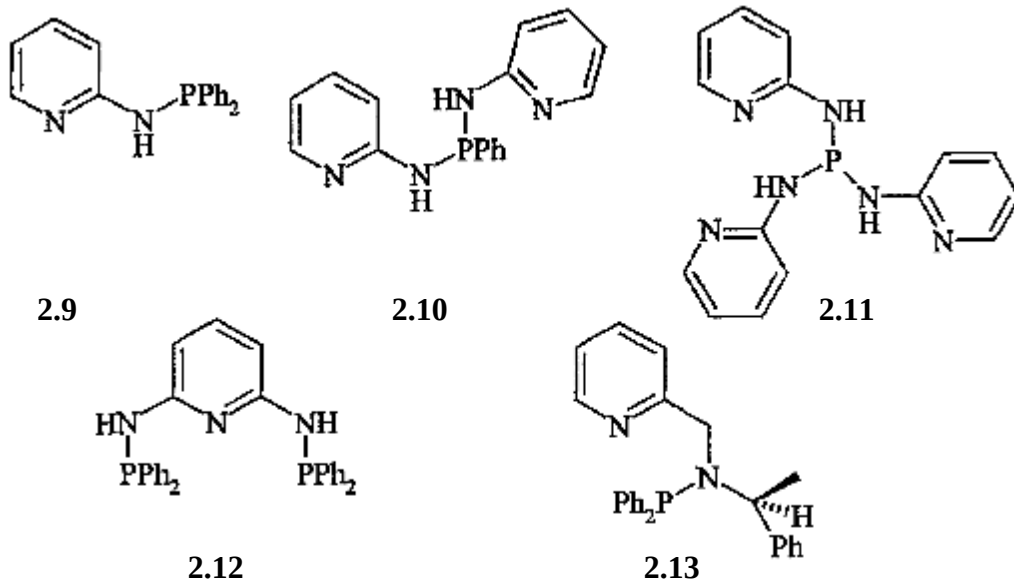
Fosfor ile piridil azotu arasında diğer başka birçok grup bulunduran ligand türleri bilinmektedir (Newkome, 1993). Örneğin, Şekil 2.5.'de gösterilen 2-

(difenilfosfinometil)piridin (2.6), 2-metilpiridinin 0 °C'da eter içerisinde n-BuLi ile lityumlanması ve ardından -78 C Ph_2PCl ile reaksiyona sokulması ve ürünün MeOH'de kristallendirilmesi ile elde edilmektedir (Durran, 2002)



Şekil 2.5. Newkome'ın sentezlediği piridilfosfinler

Beklenenin aksine 2000'li yıllara kadar bu tip ligandların sentezine ilişkin çalışmaların ve sentezlenen ligandların sayısı oldukça azdır. 2000'li yıllara kadar sentezlenen, 2.9 (Aucott ve ark., 2000), 2.10, (Lindner ve ark., 1983), 2.11 (Seidel ve Scholer, 1967), 2.12 Schirmer ve ark., 1987, 1989), ve 2.13 Brunner ve Weber, 1985) ligandlar Şekil 2.6.'da gösterilmiştir.

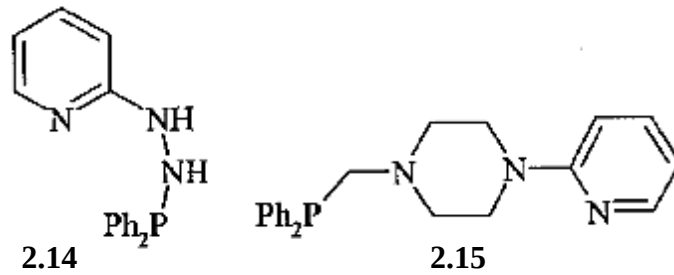


Şekil 2.6. 2000'li yıllara kadar sentezlenen P ve N atomları arasında amino grup bulunduran piridilfosfinler

2.9'un sentezine ilişkin ilk çalışma 1967'de yayınlanmış ve sentez; eter içerisindeki 2-aminopiridin ve NEt_3 'in üzerine Ph_2PCl 'nin damla damla ilavesi

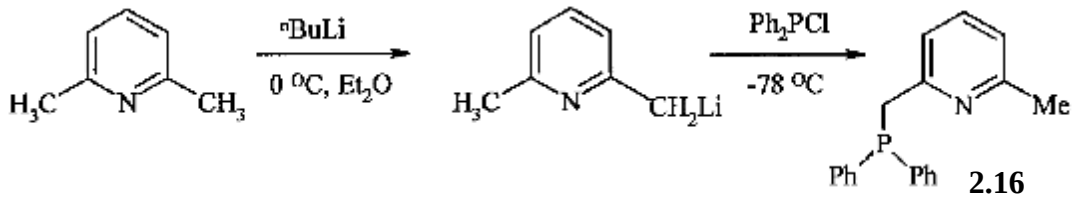
şeklinde tarif edilmiştir (Seidel ve Scholer, 1967). Ardından 1970 yılında 4-metipirin ve 6-metilpiridin ile de 2.9 türevleri sentezlenmiştir (Ainscough ve Perterson, 1970).

2001 yılında Clarke ve ark. Şekil 2.7.'de 2.14 ve 2.15 ile gösterilen ligandların sentezini, sırasıyla %50 ve %51 verimle gerçekleştirdiklerini bildirmişlerdir.



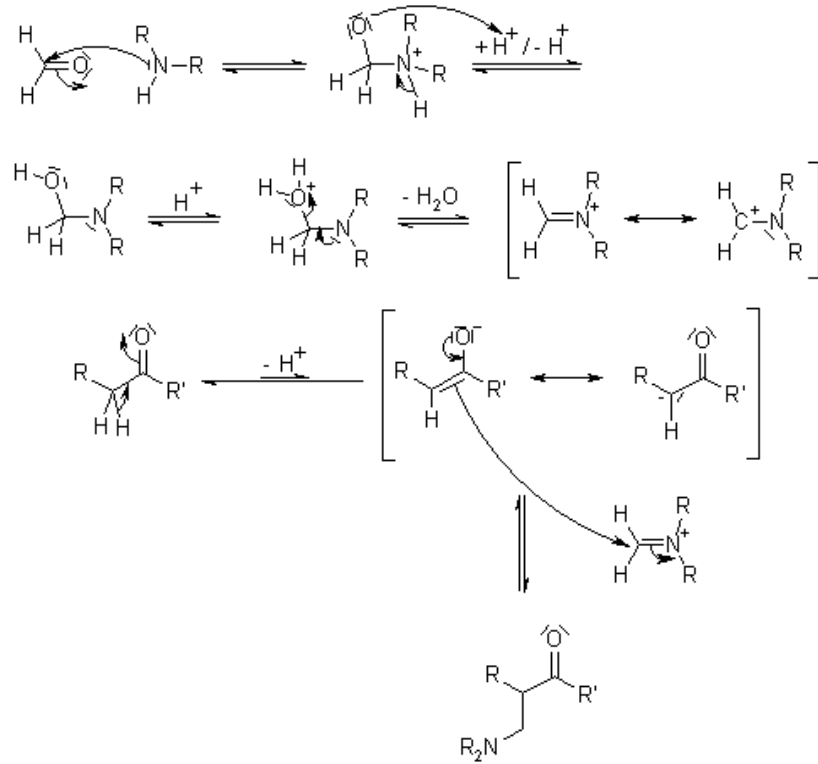
Şekil 2.7. 2-((difenilfosfino)hidrazinil)piridin (2.14) ve 1-((difenilfosfino)metil)-4-(piridin-2-il)piperazin (2.15)

$C_5H_3(2-CH_3)(6-CH_2Li)N$ ve Difenilklorofosfin'in düşük sıcaklıktaki tepkimesinden, 2-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin (2.16), Yang ve ark. (1997) tarafından %63 verimle sentezlenebilmiştir. İlgili reaksiyon Şekil 2.8.'de görülebilmektedir.



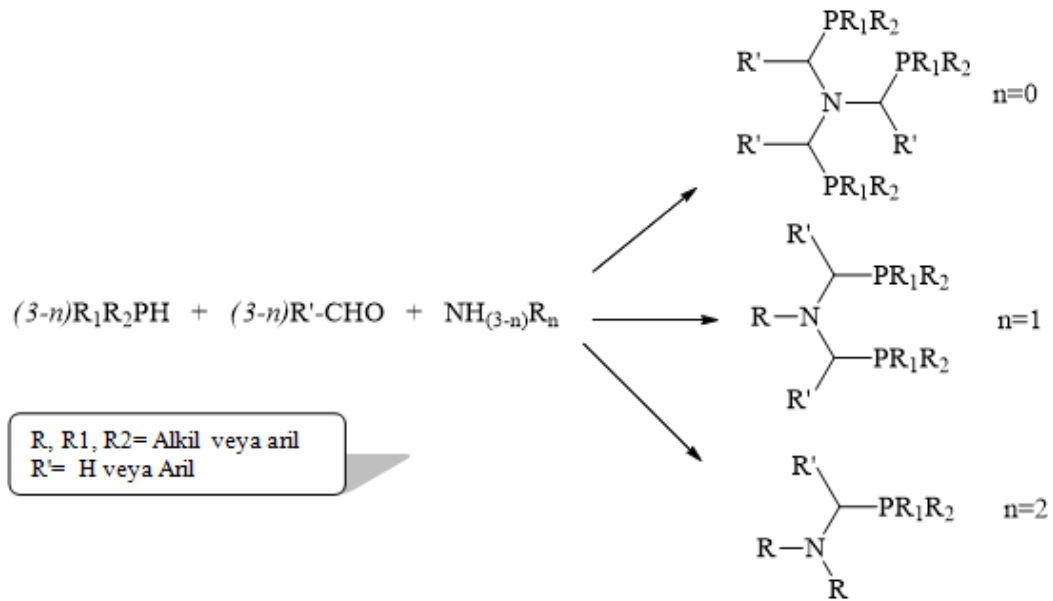
Şekil 2.8. 2-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin sentez rotası

Enol yapısı oluşturabilen bileşikler formaldehitte ve birincil veya ikincil aminlerle tepkimeye girerek Mannich bazı olarak adlandırılan bileşikler meydana getirirler. Mannich tepkimesi, tepkimeye giren bileşikler ve uygulanan deneysel şartlara göre farklı mekanizmalar üzerinden yürüyebilir. Nötr veya asidik ortamda meydana gelen tepkime mekanizması Şekil 2.9.'da görülebilir.



Şekil 2.9. Nötr veya asidik ortamda meydana gelen Mannich kondensasyonu mekanizması

Mannich Reaksiyonunun, Coates, Hoyer (1960) ve Maier (1965) tarafından fosfinlere uygulanması, P-C-N bağı içeren ligandların sentezinde yeni bir kapı açmıştır. Bu sayede, çok çeşitli şelat yapıcı fosfinin nispeten daha kolay yoldan sentezlenebilmiştir. Mannich Reaksiyonun fosfinlerde kullanımının bir özeti Şekil 2.10.'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Mannich Reaksiyonu ile aminometilfosfin sentezi

LaPointe 1999 yılında Çizelge 2.1.'de görülen fosfin aldehit ve aminlerin çeşitli kombinasyonlarını glove box içinde robot vasıtasıyla sentezlemiştir. Elde edilen sonuçların bir kısmı Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

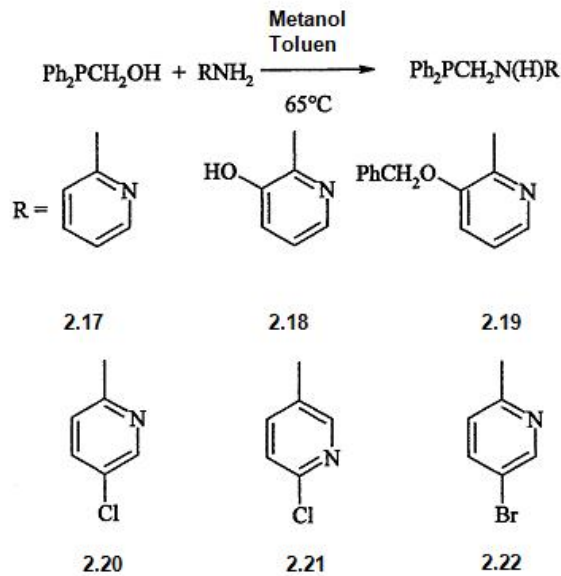
Çizelge 2.1. LaPointe'in kullandığı fosfin, aldehit ve amin çeşitleri

P	C
 1 2	 1 2 3 4 5 6
N	
 1 2 3 4 5 6 7 8	

Çizelge 2.2. LaPointe'in sonuçları

KODU	Verim (%)	Safılık (%)	³¹ P-NMR (δ)
PCN{2,4,6}	82	83	-0.2
PCN{1,5,5}	87	88	-14.7
PCN{1,4,8}	88	97	-16.4
PCN{2,6,7}	89	99	1.8
PCN{1,2,2}	74	82	-14.9
PCN{1,4,6}	94	86*	-18.0
PCN{2,2,8}	80	>95*	-6.4
PCN{2,2,1}	54	89*	-4.1
PCN{1,1,8}	63	85	-19.4
PCN{1,2,7}	77	79	-17.2
PCN{2,5,2}	76	82	-0.1
PCN{1,4,7}	87	87	-16.2
PCN{1,2,6}	87	93	-15.1
PCN{1,5,7}	82	90	-15.0
PCN{2,5,4}	79	82	0.3
PCN{1,4,1}	85	91	-15.1
PCN{2,2,5}	80	90	-1.9
PCN{2,1,8}	81	>95*	-4.5
PCN{2,1,1}	80	80*	-1.8
PCN{2,4,5}	82	82	-0.3

2002 yılında Durran, Mannich reaksiyonu ile hidroksi ve halojen takılı bir seri piridil fosfin ligandını iyiden çok iyiye kadar değişen verimlerle sentezlemeyi başarmıştır. Kullandığı sentez rotası ve elde ettiği ligandlar Şekil 2.11.'de verilmektedir.



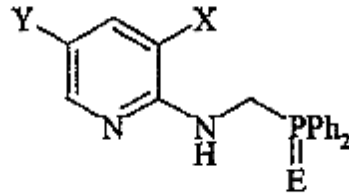
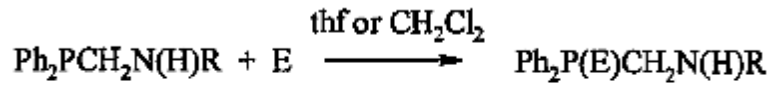
Şekil 2.11. Durran'ın sentezlediği piridilfosfin ligandları

Durran sentezlediği ligandların çözünürlüklerine ilişkin şu bilgiyi vermiştir: 2.18 haricindeki bileşikler, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF gibi genel organik çözücülerde iyi çözünüp Et_2O 'de az çözünmektedir. Buna karşın, 2.18, MeOH, Me_2CO , Me_2SO gibi polar çözücülerde iyi çözünmesine rağmen CH_2Cl_2 , Et_2O ve toluende az çözünmektedir. Bahsedilen bileşiklere ait ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri Çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Durran'ın sentezlediği ligandların ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri

Bileşik	δP	$\delta\text{H}(\text{NH})$	$\delta\text{H}(\text{Aromatik})$	$\delta\text{H}(\text{CH}_2)$	$^2\text{J}(\text{PH})$	$\delta\text{H}(\text{OH})$
2.17	-17.4	4.50	8.12-6.40	4.08	10.1	
2.18	-16.8	5.61(12.5) ^c	7.57-6.40	4.23	9.8	9.70
2.19	-15.7	5.06	7.80-6.47	4.31,4.96	10.5	
2.20	-17.4	4.71	8.05-6.34	4.05	10.3	
2.21	-19.3	4.61	7.75-6.89	3.80		
2.22	-18.1	4.52	8.11-6.28	4.04		

Bunun yanı sıra Durran (2002), bazı ligandların kalkojenür türevlerini de %39-88 arasında değişen verimler ile sentezlemiştir. Sentezlenen bileşikler ve reaksiyon Şekil 2.1.2.7.'den görülebilir. Elde edilen ^1H -NMR değerleri ise Çizelge 2.4.'de verilmiştir.



X = H, Y = H, E = O	2.23
X = OH, Y = H, E = O	2.24
X = OH, Y = H, E = S	2.25
X = OH, Y = H, E = Se	2.26
X = H, Y = Cl, E = O	2.27

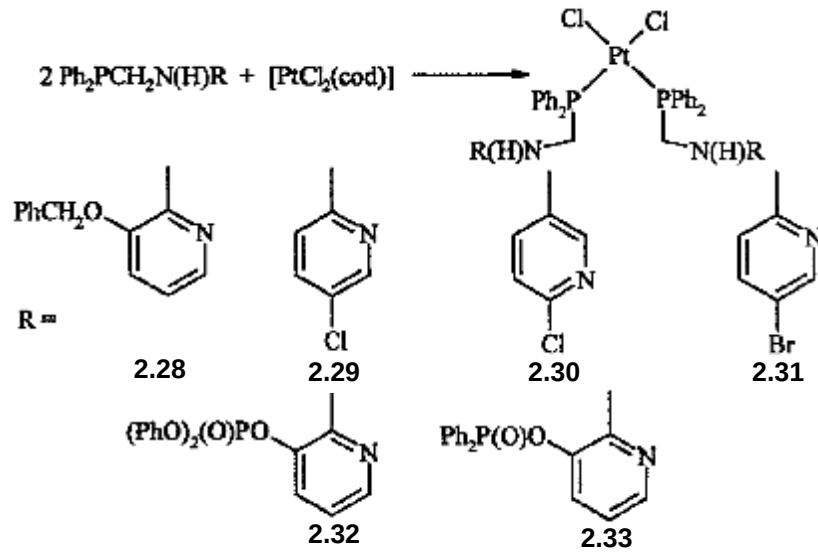
Şekil 2.12. Bazı piridilfosfin ligandların kalkojenür türevleri Durran (2002)

Çizelge 2.4. Kalkojenür türevleri piridilfosfin ligandların ¹H-NMR verileri

Bileşik	δP _(E)	¹ J(PSe)	δH(NH)	δH(Aromatik)	δH(CH ₂)
2.23	30,0	-	6,47	7,93-6,60	4,43
2.24	35,3	-	6,10	7,84-6,45	4,51
2.25	41,8	-	6,40	7,91-6,81	4,55
2.26	34,9	721	5,71	7,92-6,45	4,66
2.27	29,7	-	5,25	8,04-6,39	4,37

Durran daha sonra, bu ligandların Pt(II), Pd(II), Rh(III), Ir(III), Ru(II) ve Au(I) komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını tek kristal X-ışını spektroskopisi ile ortaya koymuştur. Bu bölümde yalnızca Pt(II) ve Pd(II) kompleksleri ile ilgili sonuçlar özetlenecektir.

PtCl₂(COD) ile ligandların CH₂Cl₂ ortamında ve oda sıcaklığında, 1:2 orandaki reaksiyonundan Şekil 2.13.'de gösterilen piridilfosfin Pt(II) komplekslerini elde edilmiştir.



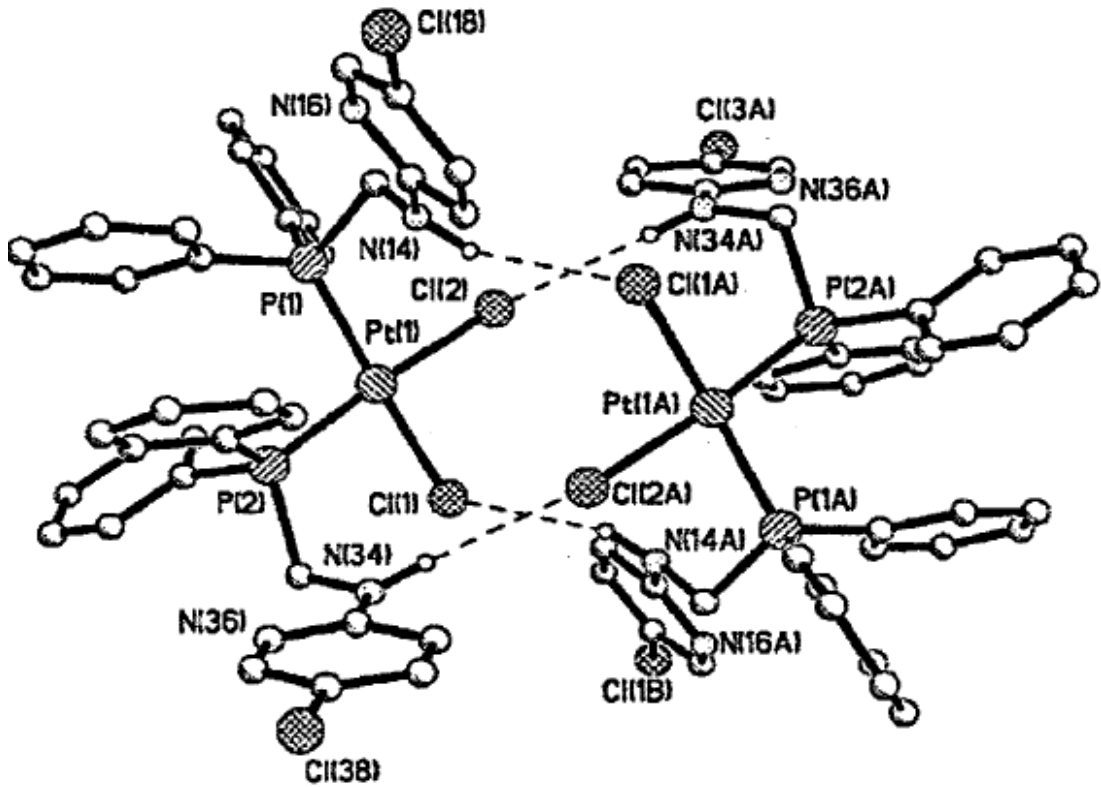
Şekil 2.13. Piridilfosfin Pt(II) komplekslerinin sentezi

Komplekslere ait ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Piridilfosfin Pt(II) komplekslerinin ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri

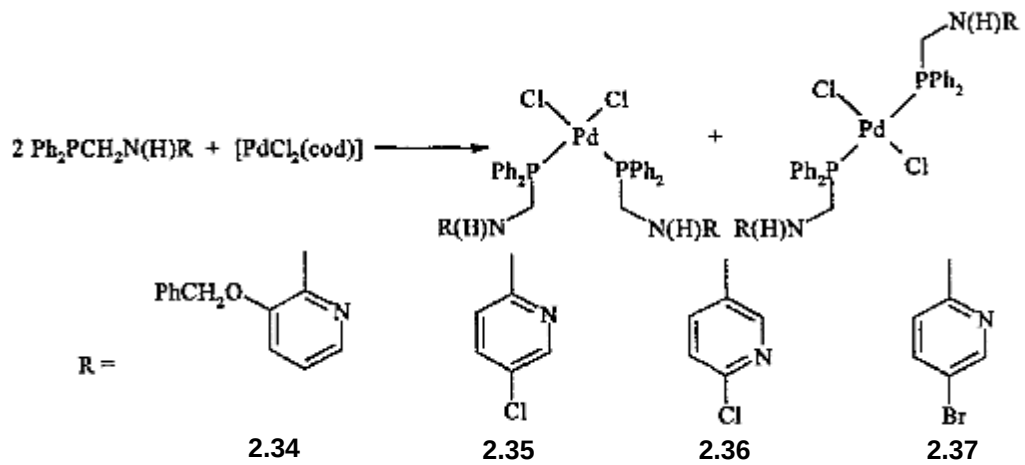
Bileşik	δP	$\delta\text{P}_{(\text{O})}$	J(PtP)	$\delta\text{H(NH)}$	$\delta\text{H(Aromatik)}$	$\delta\text{H(CH}_2\text{)}$
2.28	8,10		3647	6,38	7,47-6,78	4,75
2.29	7,70		3682	5,80	7,90-6,48	4,64
2.30	6,15		3700	4,95	7,52-6,67	4,23
2.31	7,65		3677	5,95	7,94-6,52	4,66
2.32	7,50	-16,3	3669	6,04	7,53-6,40	4,77
2.33	10,4	34,9	3700	6,37	8,16-6,33	4,72

Komplekslerin tamamında yalnızca fosfor üzerinden koordinasyon gözlenmiş ve L_2PtCl_2 tipinde yapılar elde edilmiştir. Bu yapılara bir örnek olarak, $\text{cis-[PtCl}_2\{2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{N(H)C}_5\text{H}_3(5\text{-Cl)N}_2\}]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 2.14.'de verilmiştir.



Şekil 2.14. cis-[PtCl₂{2-Ph₂PCH₂N(H)C₅H₃(5-Cl)N₂}] kompleksinin kristal yapısı

Benzer şekilde, Durran, PdCl₂(COD) ile ligandların, CH₂Cl₂ ortamında ve oda sıcaklığında, 1:2 orandaki reaksiyonundan Şekil 2.15.'de gösterilen piridilfosfin Pd(II) komplekslerini elde edilmiştir. Komplekslerin çözücü ortamında cis, trans karışımı katı ortamda ise, cis geometriye sahip olduklarını bildirmiştir.



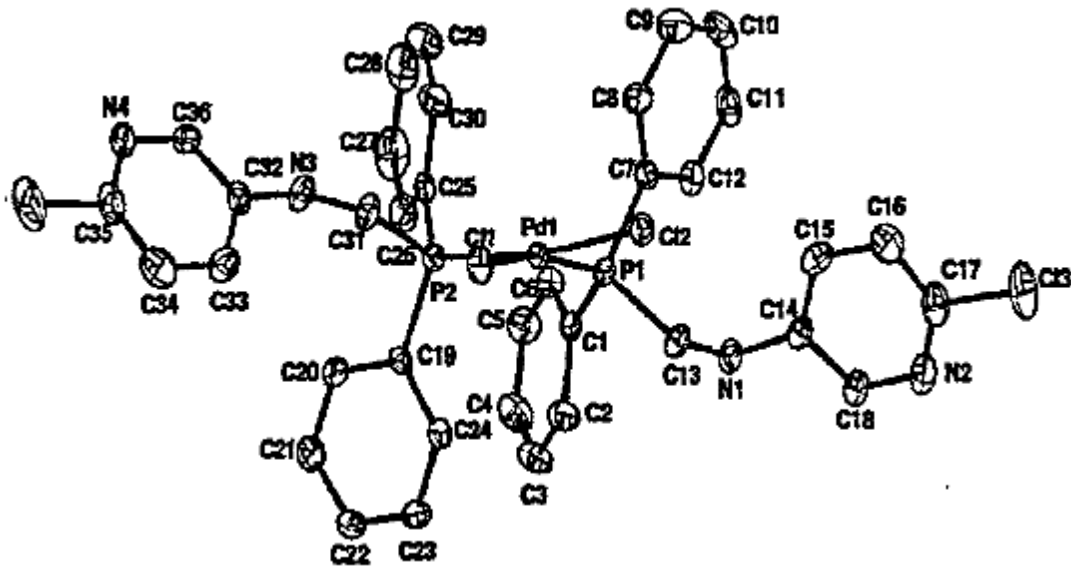
Şekil 2.15. Piridilfosfin Pd(II) kompleksleri

Komplekslere ait ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri Çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Piridilfosfin Pd(II) komplekslerinin ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR verileri

Bileşik	$\delta\text{P}^{\text{III}}_{\text{cis}}$	$\delta\text{P}^{\text{III}}_{\text{trans}}$	$\delta\text{H}(\text{NH})$	$\delta\text{H}(\text{Aromatik})$	$\delta\text{H}(\text{CH}_2)$
2.34	29,8	16,2	6,38	7,86-6,76	4,80
2.35	29,7	15,4	5,59	7,89-6,57	4,69
2.36	26,0	14,0	4,83	7,75-6,68	4,30
2.37	29,8	15,4	5,60	8,00-6,16	4,69

Komplekslerin tamamında yalnızca fosfor üzerinden koordinasyon gözlenmiş ve L_2PtCl_2 tipinde yapılar elde edilmiştir. Bu yapılara bir örnek olarak, $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{5\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_3(2\text{-Cl})\text{N}_2\}]$ kompleksinin kristal yapısı Şekil 2.16.'da verilmiştir.



Şekil 2.16. $\text{cis-}[\text{PtCl}_2\{5\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_3(2\text{-Cl})\text{N}_2\}]$ kompleksinin kristal yapısı

3. MATERYAL VE METOD

3. 1. Materyal

3.1.1. Çözücüler

Dietileter, TEKKİM marka temin edilen bu kimyasal peroksitlerden arındırıldıktan sonra (Armarego ve Chai, 2003) sodyum ve benzofenon varlığında destile edilip ligandların ve metal komplekslerinin çöktürülmesi aşamasında kullanılmıştır.

Diklorometan, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup fosfor pentaoksit varlığında destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin sentezi sırasında kullanılmıştır.

Toluen, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup sodyum ve benzofenon varlığında destile edildikten sonra ultrasonik banyoda degaze edilerek ligandların sentezi sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Hekzan, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup sodyum varlığında destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin saflaştırılma aşamasında kullanılmıştır.

Etanol, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup Ar atmosferinde destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin sentez ve saflaştırılma işlemlerinde kullanılmıştır.

Metanol, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup Ar atmosferinde destile edildikten sonra ligandların ve metal komplekslerinin sentez ve saflaştırılma işlemlerinde kullanılmıştır.

Dötero-kloroform, Fluka marka temin edilen bu kimyasal herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan ligandların NMR ölçümleri sırasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Su, Deiyonize su degaze edilerek ligand sentezlerinde çözücü olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Sentezler ve Saflaştırma Çalışmalarında Kullanılan Kimyasallar

Magnezyum sülfat (susuz), Merck marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan organik fazların kurutulması amacıyla kullanılmıştır.

Difenilfosfin, ABCR marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan aminometil fosfin ligandlarının sentezi sırasında kullanılmıştır.

Diklorofenilfosfin, Aldrich firmasından temin edilmiş ve fenil fosfin eldesinde kullanılmıştır

Trifenilfosfin, Fluka marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan bis(dihidroksimetil)difenilfosfonyum klorür sentezinde kullanılmıştır.

Trietilamin, Fluka marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup KOH ile kurutularak reaksiyonlarda baz olarak kullanılmıştır

Paladyum(II) klorür, Merck marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan diklorosiklooktadien paladyum(II) sentezi sırasında kullanılmıştır.

Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II), metal komplekslerinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılmıştır.

Hidroklorik asit, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan diklorosiklooktadien paladyum(II) sentezinde ve fosfonyum tuzlarının eldesinde kullanılmıştır. sırasında kullanılmıştır.

Formaldehit, Analitik saflıkta, Aldrich firmasından temin edilmiş ve fosfonyum tuzlarının eldesinde kullanılmıştır.

1,5-Siklooktadien, Fluka marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan diklorosiklooktadien paladyum(II) sentezi sırasında kullanılmıştır.

Lityum, Energizer® Ultimate Lithium AA Batteries marka ve modeli pilin içerisindeki lityum folyo çıkartılarak bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum klorür tuzunun hazırlanmasında kullanılmıştır.

Lityum Alüminyum Hidrür, Merck firmasından temin edilmiş ve AlH_3 eldesinde ve fenilfosfin eldesinde kullanılmıştır.

Sodyum, Sigma marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan toluen, dietil eter ve hekzan çözücülerinin saflaştırılması sırasında kullanılmıştır.

Benzofenon, Fluka marka temin edilen bu kimyasal analitik saflıkta olup herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan toluen ve dietil eter çözücülerinin saflaştırılması sırasında kullanılmıştır.

Moleküler elek (Tip 4A), Fluka marka temin edilen bu kimyasal $300^{\circ}C$ ' de 4 saat süreyle aktive edildikten sonra trietilaminin saflaştırılması ve destillenen çözücülerin saklanması aşamasında kurutucu olarak kullanılmıştır.

Argon, Linde firmasından yüksek saflıkta (%99,99) temin edilmiş olup inert gaz atmosferi yaratmak amacı ile kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Kontak termometreli ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, IKA marka temin edilmiş olup, sentezler ve uygulama reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Döner buharlaştırıcı, düşük basınçta çözücülerin uzaklaştırılması amacı ile kullanılmıştır.

Cam malzemeler, genel kullanım amaçlı cam malzemeler olup sentezler ve uygulama reaksiyonları sırasında kullanılmıştır.

Schlenk sistemi, hava ve nemden etkilenen bileşiklerin kullanımı ve sentezler sırasında inert gaz atmosferi sağlamak amacı ile kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo, Çözücüler içerisinde çözünmüş halde bulunabilecek gazların uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Bruker 400 MHz NMR Spectrometer, sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumlarını almak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

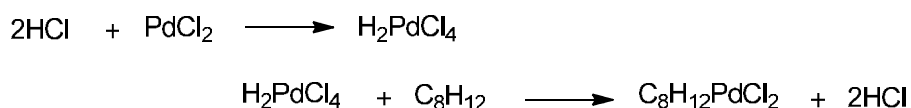
Çalışmada gerçekleştirilen bütün işlemler, aksi belirtilmedikçe, standart Schlenk tekniği ile Argon atmosferinde kuru cam malzemeler ve çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılanlar dört ana başlık altında toplanabilir.

- 1) Sentezlerde kullanılacak çıkış maddelerinin bazılarının sentezi.
- 2) Fosfin oksitlerinin sentezi
- 3) Fosfin oksitlerin indirgenmesi
- 4) Metal komplekslerinin sentezi

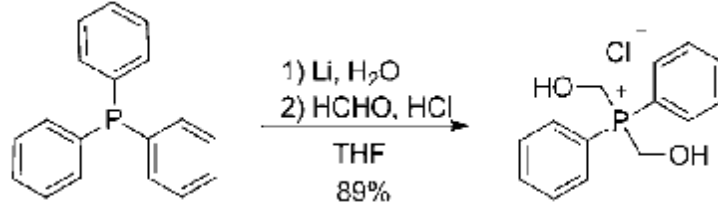
3.2.1. Sentezlerde Kullanılacak Çıkış Maddelerinin Bazılarının Sentezi

3.2.1.1. Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II) Sentezi



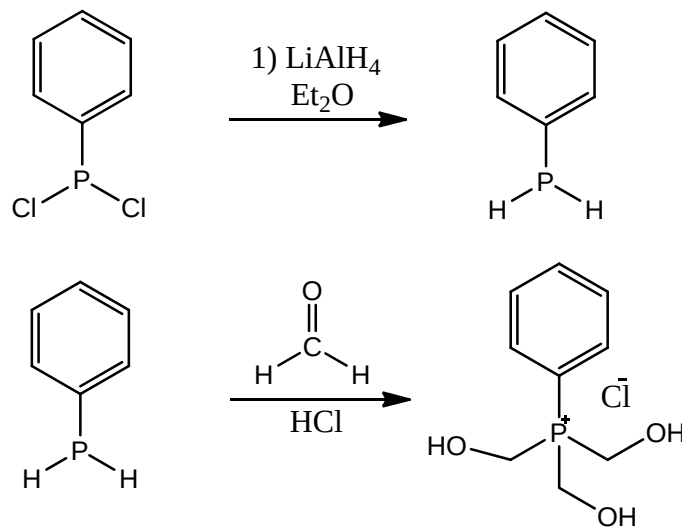
Paladyum(II) klorür (2,0 g, 11,3 mmol) 5 mL konsantre hidroklorik asit içerisinde çözüldü ve bu sırada çözeltide az da olsa ısınma gözlemlendi. Oda sıcaklığına soğuması beklenen karışım 150 mL etanol içerisine aktarıldıktan sonra filtre edildi. Süzgeç kâğıdında kalan katı etanol ile yıkandı ve süzüntü karıştırılırken üzerine 3 mL 1,5-siklooktadien ilavesi yapıldı. İlave işleminden sonra sarı renkli katı oluşumu gözlemlendi. Bir süre daha beklenerek katıların tamamen ayrılması sağlandı ve süzülerek ayrılan katı birkaç kez dietileter ile yıkanarak kurutuldu (2,90 g, % 90). (209°C, bozunma sıcaklığı).

3.2.1.2. Bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum Klorür Sentezi



10,00 g (38,13 mmol) PPh_3 ve lityum folyodan küçük parçalar halinde kesilmiş yaklaşık 1 g lityum, geri soğutucu ve damlatma hunisi takılmış, üç-boyunlu 250 mL balon içerisinde manyetik balık vasıtasıyla Ar atmosferinde 30 dakika karıştırıldı. Karıştırma devam ederken kuru THF damla damla ilave edildi. İlk birkaç damla ile birlikte karışım kahve kırmızı bir renk aldı. THF ilavesi bittikten sonra 3 saat daha karıştırıldı. Ardından su ile hidroliz edildi. Berrak açık sarı hale gelen karışımın üzerine 5,6 mL formaldehit ve 3,5 mL der. HCl ilave edildi. Uçucu bileşenlerden indirgenmiş basınç altında döner buharlaştırıcıda arındırıldı. Kalan yağımsı madde etanolde $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kristallendirildi. 5,24 g renksiz kristal elde edildi. Verim % 47 (e.n. $195\text{-}196\text{ }^\circ\text{C}$)

3.2.1.3. tris(hidroksimetil)fenilfosfonyum Klorür Sentezi

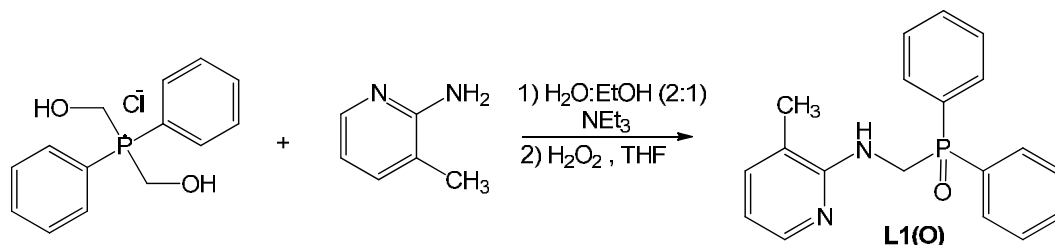


2,10 g (55 mmol) LiAlH_4 , damlatma hunisi ve geri-soğutucu takılmış 500 mL 3-boyunlu balon içerisinde 150 mL kuru Et_2O süspanse edildi. Karışım LiAlH_4 'ün çözünebilmesi için geri soğutucu altında bir kaç saat kaynatıldı. Sonra 40 mL kuru Et_2O içindeki 9.8 g. (50 mmol) PhPCl_2 3 saat boyunca damla damla ilave edildi. Her damlada beyaz katı oluşumu gözlemlendi. İlave tamamlandıktan sonra karıştırmaya bir saat daha devam edildi. 0 °C'ye soğutulan karışım 20 mL H_2O ilavesi ile hidroliz edildi. Celite üzerinden Ar atmosferinde süzülde, MgSO_4 üzerinde kurutuldu (Freedman ve Doak, 1952). Et_2O uçuruldu ve kalan yağimsı madde 2,61 mL (35 mmol) formaldehit ve 2,93 mL der. HCl ilave edildi. Ürünün oldukça higroskopik karakterde olması sebebiyle etanolde kristallendirme gerçekleştirilemedi. Ürün her seferinde yağimsı olarak ayrıldı. Bu sebeple uçucu bileşenlerin büyük çoğunluğu indirgenmiş basınç altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra kalan su, desikatörde NaOH üzerinde bir gece bekletilerek uzaklaştırıldı. 5,372 g kristalin katı elde edildi. Kullanım kolaylığı açısından 30 mL EtOH içerisinde çözüldü ve bu şekilde saklandı. Verim % 38,8.

3.2.2. Fosfin Oksitlerin Sentezi

L1 ve L2 ligandlarının sentezi için bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum klorür ve difenilfosfin ile iki ayrı yöntem denenmiştir. L3 ve L4 ligandları tris(hidroksimetil)fenilfosfonyum klorür tuzundan yola çıkılarak sentezlenmiştir. Sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

3.2.2.1. (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit (L1(O))



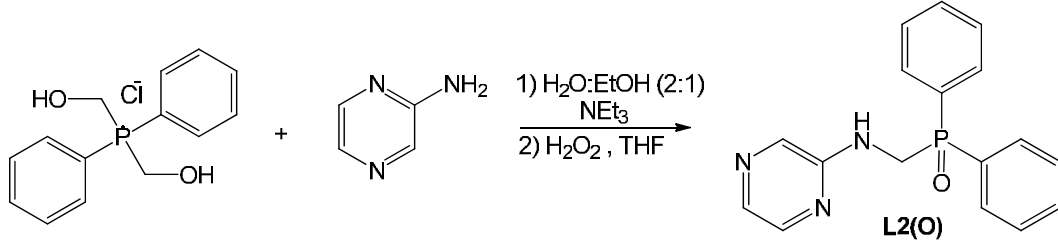
876 mg (3,1 mmol) bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum klorür 15 mL EtOH:H₂O (2:1) karışımında çözüldü ve 1,0 mL NEt₃ ilave edildi. Beyaz bulanık karışım üzerine 324 mg (3,0 mmol) 3-metilpridin-2-amin mikro-pipet yardımı ile ilave edildi ve karışım Ar atmosferinde yaklaşık 36 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ligand diklorometan (3 x 10 mL) ile ekstrakte edildi. Diklorometan çözeltisi MgSO₄ üzerinde kurutuldu. İndirgenmiş basınç altında döner buharlaştırıcıda uçucu bileşenler uzaklaştırıldı ve sarı yağimsı madde elde edildi. Kalıntı 5 mL THF'de çözüldü ve 1 mL H₂O₂ (%30) ilave edilip 24 saat karıştırıldı. Daha sonra hekzan ile çöktürülerek 250 mg beyaz katı elde edildi. Verim % 25,3

¹H NMR (400 MHz,) δ 8.05 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 7.48 – 7.27 (m, 10H), 7.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 6.59 (s, 1H), 6.53 (dd, *J* = 6.9, 5.2 Hz, 1H), 4.47 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 2.04 (s, 3H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 156.56 (d, *J* = 4.3 Hz), 145.42 (s), 136.79 (s), 135.86 (d, *J* = 141.74 Hz), 132.96 (d, *J* = 17.7 Hz), 128.97 (d, *J* = 6.7 Hz), 128.65 (d, *J* = 6.5 Hz), 116.90 (s), 113.03 (s), 40.25 (d, *J* = 77.4 Hz), 16.61 (s).

³¹P NMR (162 MHz,): δ 30.99 (s).

3.2.2.2. difenil((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit (L2(O))



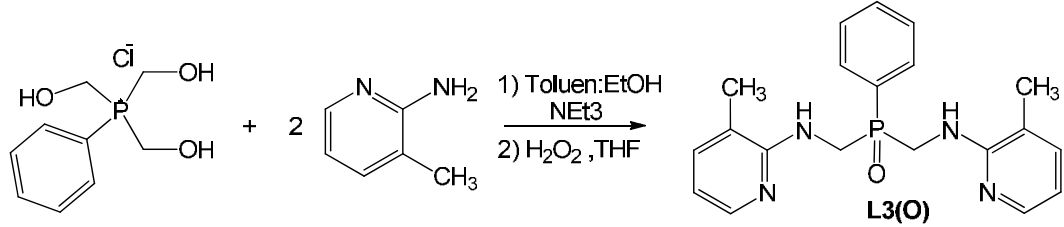
876 mg (3,1 mmol) bis(hidroksimetil)difenilfosfonyum klorür 15 mL EtOH:H₂O (2:1) karışımında çözüldü ve 1,0 mL NEt₃ ilave edildi. Beyaz bulanık karışım üzerine 286 mg (3,0 mmol) pyrazin-2-amine katı olarak ilave edildi ve karışım Ar atmosferinde yaklaşık 30 saat reflux edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ligand diklorometan (3 x 10 mL) ile ekstrakte edildi. Diklorometan çözeltisi MgSO₄ üzerinde kurutuldu. İndirgenmiş basınç altında döner buharlaştırıcıda uçucu bileşenler uzaklaştırıldı ve sarı yağimsı madde elde edildi. Kalıntı 5 mL THF'de çözüldü ve 1 mL H₂O₂ (%30) ilave edilip 24 saat karıştırıldı. Daha sonra Et₂O ile çöktürülüp soğuk diklorometan (2 mL) ile yıkandı. 365 mg açık sarı renkte katı elde edildi. Verim % 39,4.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.07 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.89 (dd, *J* = 2.6, 1.4 Hz, 1H), 7.83 – 7.75 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.59 – 7.35 (m, 6H), 6.56 (s, 1H), 4.42 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.21 (d, *J* = 5.9 Hz), 141.08 (s), 133.66 (d, *J* = 154.6 Hz), 132.34 (d, *J* = 2.8 Hz), 131.36 (s), 131.10 (d, *J* = 9.8 Hz), 130.37 (s), 128.76 (d, *J* = 11.8 Hz), 40.25 (d, *J* = 78.9 Hz).

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 30.17 (s).

3.2.2.3. bis(((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)(fenil)fosfin oksit, (L3(O))



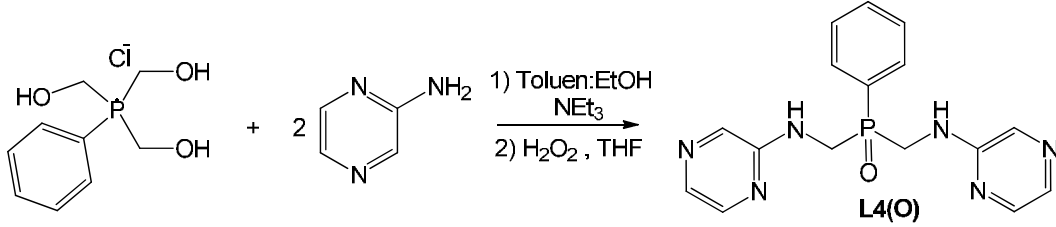
tris(hidroksimetil)fenilfosfonyum klorür'ün etanoldeki çözeltisinin (5,372 g / 30mL EtOH) 4,0 mL'si (3,03 mmol), toluen (10 mL) etanol (5 mL) karışımına ilave edildi. Ardından 5 mL NEt_3 ilavesi ile bulanık bir hal alan karışıma 649 mg (6 mmol) 3-metilpiridin-2-amin mikro-pipet yardımı ile eklenerek yaklaşık 30 saat reflüks edildi. Uçucu bileşenler indirgenmiş basınçta döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen yağimsı madde 10 mL diklorometanda çözülüp degaze edilmiş su (2 x 10 mL) ile yıkandı. Diklorometan fazı ayrıldı ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırılıp sarı yağimsı madde elde edildi. Kalıntı 5 mL THF'de çözüldü ve 1 mL H_2O_2 (%30) ilave edilip 24 saat karıştırıldı. Daha sonra Et_2O ile çöktürülüp soğuk diklorometan (2 mL) ile yıkandı. 215 mg beyaz katı elde edildi. Verim % 19.4

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.05 (d, $J = 4.9$ Hz, 2H), 7.64 – 7.38 (m, 5H), 7.17 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 6.53 (dd, $J = 6.9, 5.2$ Hz, 2H), 6.02 (s, 2H), 3.79 (d, $J = 3.5$ Hz, 4H), 2.04 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 155.21 (s), 144.06 (s), 137.56 (s), 133.52 (d, $J = 3.0$ Hz), 132.97 (d, $J = 7.8$ Hz), 128.74 (d, $J = 11.2$ Hz), 118.70 (s), 117.20 (d, $J = 68.5$ Hz), 114.16 (s), 35.22 (d, $J = 48.6$ Hz), 17.25 (s).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 18.09 (s).

3.2.2.4. fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit, (L4(O))



tris(hidroksimetil)fenilfosfonyum klorür'ün etanoldeki çözeltisinin (5,372g/30ml EtOH) 4,0 mL'si (3,03 mmol), toluen (10 mL) etanol (5 mL) karışımına ilave edildi. Ardından 5 mL NEt_3 ilavesi ile bulanık bir hal alan karışıma 571 mg (6 mmol) pirazin-2-amin katı halde eklenerek yaklaşık 30 saat reflüks edildi. Uçucu bileşenler indirgenmiş basınçta döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen yağımsı madde 10 mL diklorometanda çözülüp degaze edilmiş su (2 x 10 mL) ile yıkandı. Diklorometan fazı ayrıldı ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırılıp sarı yağımsı madde elde edildi. Kalıntı 5 mL THF'de çözöldü ve 1 mL H_2O_2 (%30) ilave edilip 24 saat karıştırıldı. Daha sonra Et_2O ile çöktürölüp soğuk diklorometan (1 mL) ile yıkandı. 280 mg beyaz katı elde edildi. Verim % 28,5

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.07 (d, $J = 1.0$ Hz, 2H), 7.90 (dd, $J = 2.4, 1.2$ Hz, 2H), 7.84 – 7.75 (m, 2H), 7.73 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 7.56 – 7.39 (m, 3H), 5.84 (s, 2H), 3.67 (d, $J = 3.5$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz,) δ 154.21 (d, $J = 5.8$ Hz), 141.09 (s), 132.34 (d, $J = 1.9$ Hz), 131.36 (s), 131.10 (d, $J = 9.5$ Hz), 130.38 (s), 128.76 (d, $J = 11.7$ Hz), 117.21 (d, $J = 71.9$ Hz), 35.22 (d, $J = 50.5$ Hz).

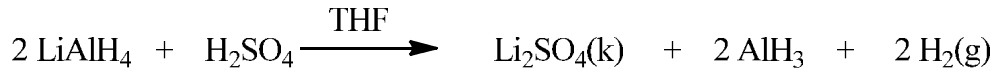
^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 17.98 (s).

3.2.3. Fosfin Oksitlerin İndirgenmesi

3.2.3.1. LiAlH₄ çözeltisinin hazırlanması

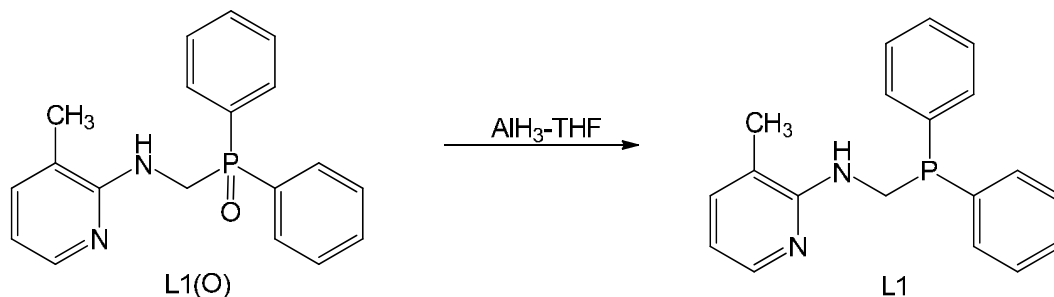
8,55 g LiAlH₄ ve 150 mL, daha önce Na-Bezofenon üzerinde destile edilmiş, kuru THF 250 mL'lik 2-boyunlu balonda Ar atmosferinde 3 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra Celite üzerinden süzüldü. Çözeltiden şırınga ile alınan 0,5 mL'lik kısım 10,0 mL metanolün üzerinde eklendi ve oluşan gaz bir bürette toplanarak miktarı ölçüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve ortalama 49,3 mL H₂(g) oluştuğu hesaplandı. Buna göre, LiAlH₄ çözeltisinin derişimi 1,1 M olarak hesaplandı.

3.2.3.2. AlH₃-THF çözeltisinin hazırlanması



10 mL LiAlH₄-THF çözeltisi (1,1 M, 11 mmol) 10 mL kuru THF'nin üzerine eklendi. Bu karışıma, 293 µL oleum yavaşça ilave edildi ve ciddi gaz çıkışı gözlemlendi. Bu şekilde bir gece çökeleğin durulması için bekletildi. Daha sonra karışımın üst kısmından alınan 1,0 mL'lik kısım, 10,0 mL metanolün üzerinde eklendi ve oluşan gaz bir bürette toplanarak miktarı ölçüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı ve ortalama 40,3 mL H₂(g) oluştuğu hesaplandı. Buna göre, AlH₃ çözeltisinin derişimi 0,55 M olarak hesaplandı.

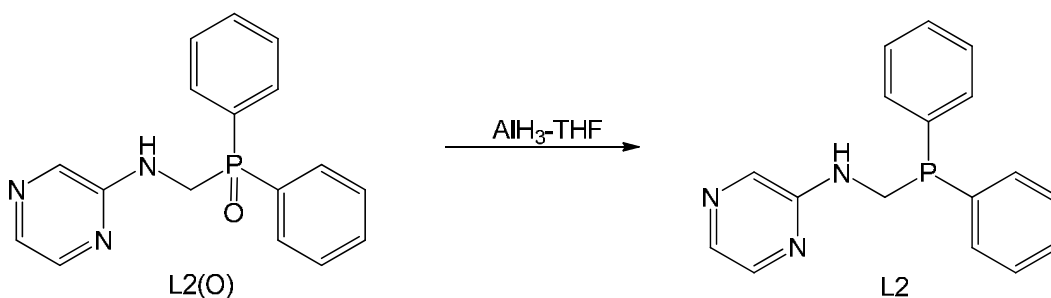
3.2.3.3. N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpiridin-2-amin (L1)



250 mg L1(O) (0,78 mmol) 5 mL kuru THF'de çözüldü ve 1,48 mL AlH_3 -THF (0,55 M, 0,80 mmol) yavaşça ilave edilip reflüks edildi. 1 saat sonra reaksiyon ortamından alınan örneğin ^{31}P -NMR spektrumu alındı. İndirgenmiş fosfor piki görüldükten sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve 95 μL metanol (2,33 mmol) ilave edildi. Celite üzerinden süzülüp sıcak THF (3 x 5 mL) ile yıkandı. Organik çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve renksiz 200 mg yağimsı madde elde edildi. Verim % 84.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ -16.73 (s).

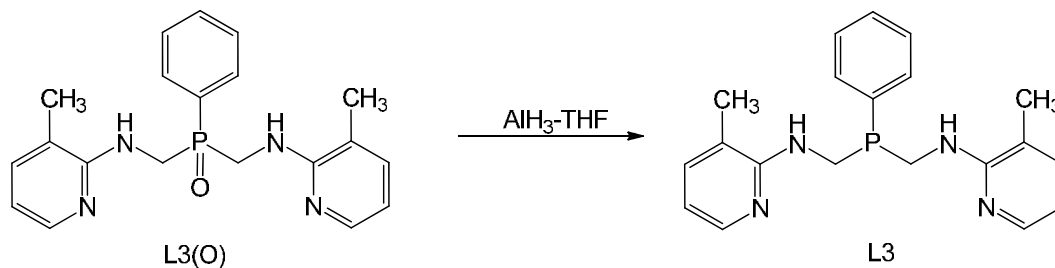
3.2.3.4. N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin (L2)



L1 için anlatılan metot kullanılarak 225 mg renksiz yağimsı madde elde edildi. Verim % 88.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ -17.01 (s).

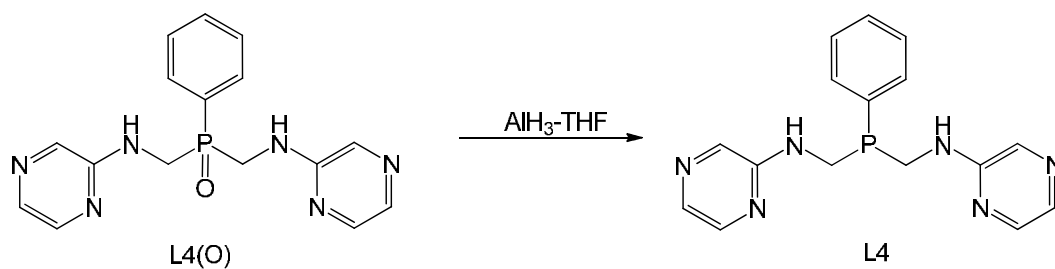
3.2.3.5. N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(3-metilpiridin-2-amin) (L3)



L1 için anlatılan metot kullanılarak 173 mg renksiz yağmsı madde elde edildi. Verim % 82.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ -29.11 (s), 18.02 (s)

3.2.3.6. N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin) (L4)

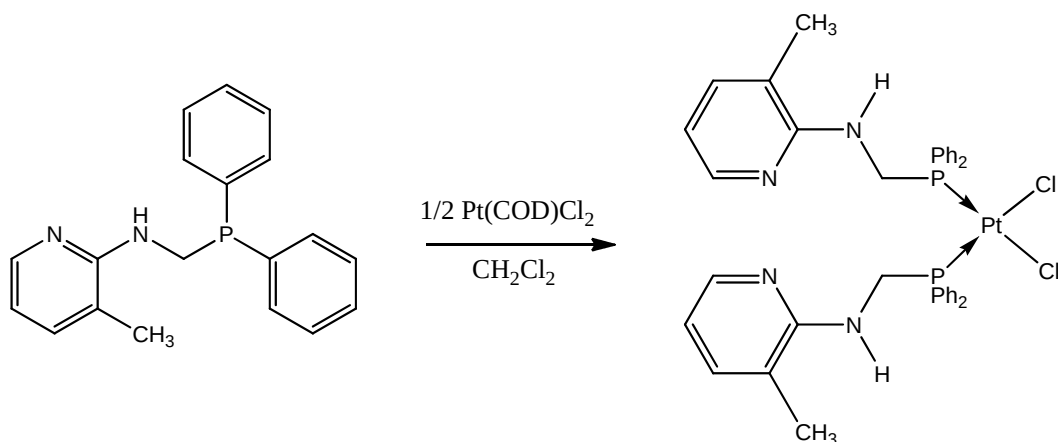


L1 için anlatılan metot kullanılarak 152 mg renksiz yağmsı madde elde edildi. Verim % 86.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ -30.08 (s), 17.41 (s) (6:1)

3.2.4 Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.3.1. cis-diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin-2-amino) platin(II) (L1Pt)



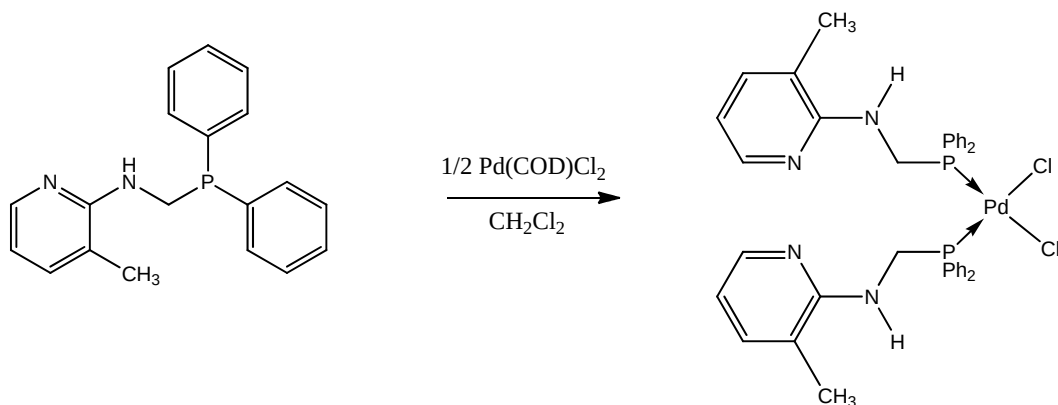
94 mg (0,31 mmol) N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin-2-amin (**L1**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 56 mg (0,15 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)platin(II) ($\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et_2O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 108 mg beyaz katı elde edildi. Verim % 82.

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.04 (s, 2H), 7.54 – 7.30 (m, 20H), 7.17 (s, 2H), 6.53 (s, 2H), 4.44 (s, 4H), 1.90 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz,) δ 156.57 (d, $J = 3.6$ Hz), 145.42 (s), 136.80 (s), 133.90 (d, $J = 92.4$ Hz), 132.96 (d, $J = 18.3$ Hz), 128.97 (d, $J = 6.6$ Hz), 128.65 (d, $J = 6.6$ Hz), 116.90 (s), 113.03 (s), 39.89 (d, $J = 68.2$ Hz), 16.61 (s).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 5.69 ($J_{\text{Pt-P}} = 3547$ Hz)

3.2.3.2. cis--Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin-2-amino) paladyum(II) (L1Pd)



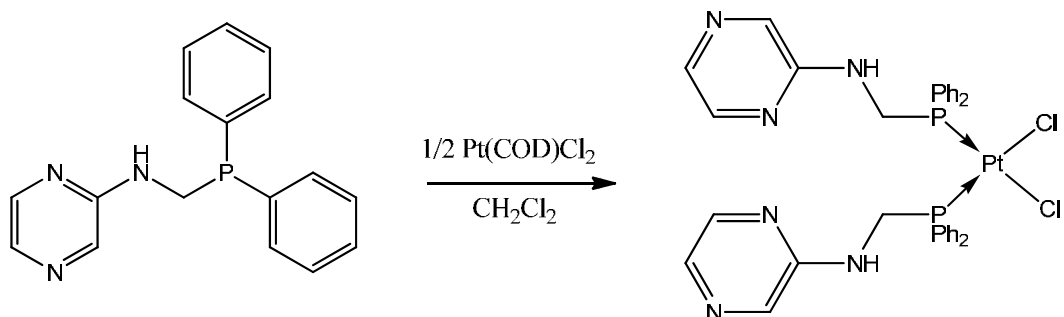
94 mg (0,31 mmol) N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin-2-amin (**L1**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 43 mg (0,15 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)paladyum(II) ($\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et_2O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 102 mg sarı renkli katı elde edildi. Verim % 86.

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.04 (s, 2H), 7.53 – 7.29 (m, 20H), 7.17 (s, 2H), 6.54 (s, 2H), 5.69 (s, 2H), 4.46 (s, 4H), 1.90 (s, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz,) δ 156.57 (d, $J = 3.6$ Hz), 145.42 (s), 136.80 (s), 133.90 (d, $J = 94.4$ Hz), 132.96 (d, $J = 18.3$ Hz), 128.97 (d, $J = 6.6$ Hz), 128.65 (d, $J = 6.6$ Hz), 116.90 (s), 113.03 (s), 39.89 (d, $J = 69.4$ Hz), 16.61 (s).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 25.47 (s)

3.2.3.3. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amino) platin(II) (L2Pt)



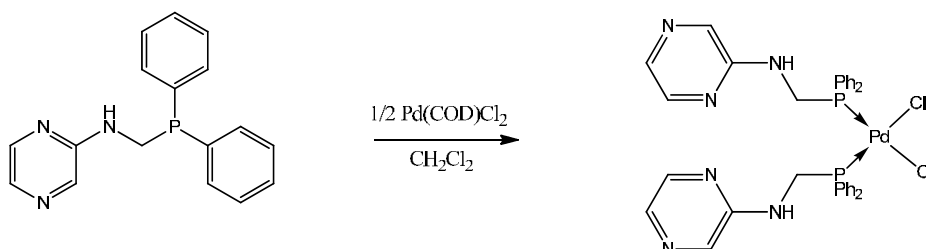
111 mg (0,38 mmol) N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin (**L2**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 64 mg (0,17 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)platin(II) ($\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et_2O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 106 mg beyaz katı elde edildi. Verim % 73.

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.07 (s, 2H), 7.90 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 7.85 – 7.76 (m, 8H), 7.74 (s, 2H), 7.59 – 7.38 (m, 12H), 4.95 (s, 2H), 4.13 (s, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz,) δ 154.21 (d, $J = 5.8$ Hz), 141.09 (s), 132.34 (d, $J = 1.9$ Hz), 131.33 (d, $J = 6.5$ Hz), 131.10 (d, $J = 9.5$ Hz), 130.38 (s), 128.76 (d, $J = 11.7$ Hz), 117.07 (d, $J = 44.0$ Hz), 40.18 (d, $J = 67.1$ Hz).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 6.22 ($J_{\text{Pt-P}} = 3672.5$ Hz)

3.2.3.4. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amino) paladyum(II) (L2Pd)



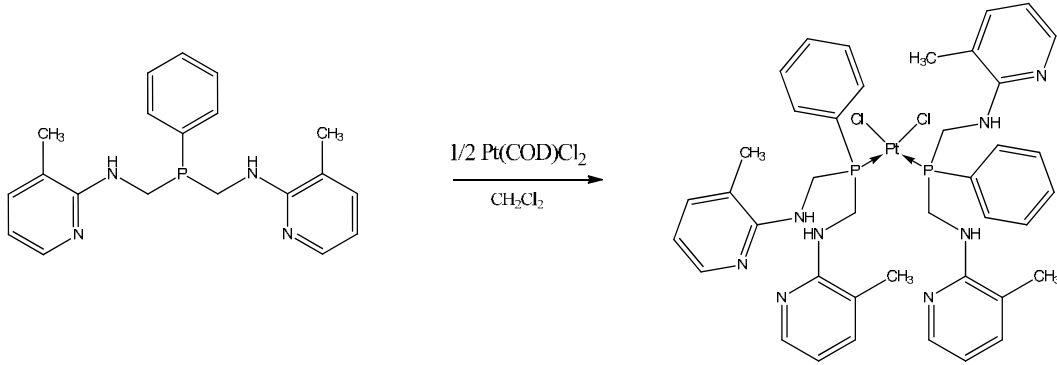
111 mg (0,38 mmol) N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin (**L2**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 49 mg (0,17 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)paladyum(II) ($\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et_2O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 82 mg sarı renkli katı elde edildi. Verim % 63.

^1H NMR (400 MHz,) δ 8.07 (s, 2H), 7.90 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 7.83 – 7.75 (m, 4H), 7.73 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 7.56 – 7.40 (m, 6H), 5.22 (s, 2H), 4.31 (s, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz,) δ 154.21 (d, $J = 5.8$ Hz), 141.09 (s), 132.54 (d, $J = 104.2$ Hz), 132.34 (d, $J = 1.9$ Hz), 131.36 (s), 131.10 (d, $J = 9.5$ Hz), 130.38 (s), 128.76 (d, $J = 11.7$ Hz), 40.33 (d, $J = 65.1$ Hz).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ 26.54 (s)

3.2.3.5. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amino)) platin(II) (L3Pt)



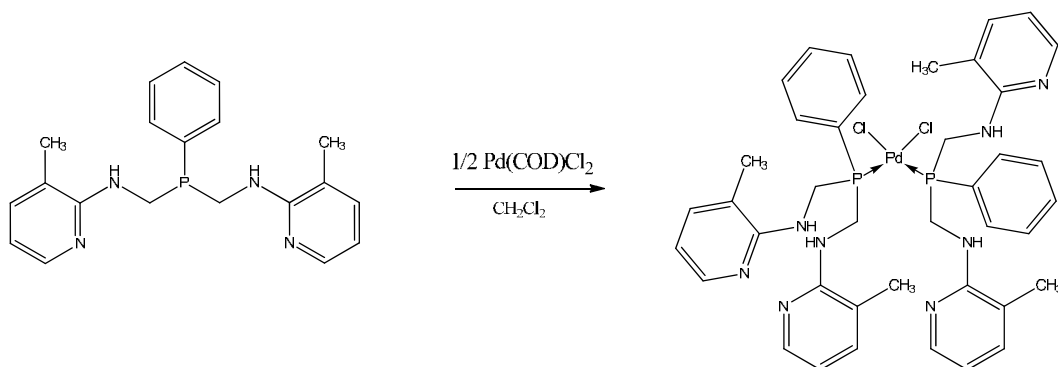
85 mg (0,24 mmol) N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amin (**L3**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 41 mg (0,11 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)platin(II) (Pt(COD)Cl₂) ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et₂O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 75 mg açık sarı renkte katı elde edildi. Verim % 70.

¹H NMR (400 MHz,) δ 8.04 (s, 4H), 7.58 – 7.37 (m, 10H), 7.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 6.62 – 6.44 (m, 4H), 4.37 (s, 4H), 3.29 (s, 8H), 2.04 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz,) δ 155.21 (s), 144.06 (s), 137.56 (s), 133.53 (d, *J* = 2.7 Hz), 132.97 (d, *J* = 8.1 Hz), 128.74 (d, *J* = 11.0 Hz), 118.70 (s), 116.63 (d, *J* = 46.2 Hz), 114.20 (d, *J* = 8.6 Hz), 34.79 (d, *J* = 39.6 Hz), 17.25 (s).

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ -4.77 (*J*_{Pt-P} = 3626.3 Hz)

3.2.3.6. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amino)) paladyum(II) (L3Pd)



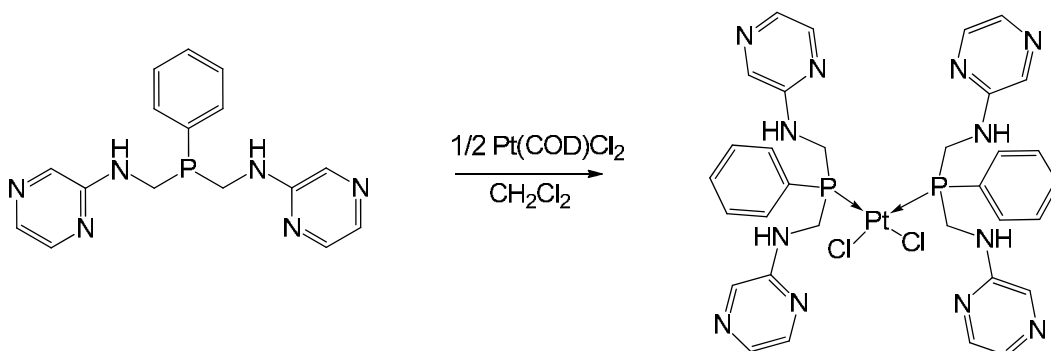
85 mg (0,24 mmol) N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amin (**L3**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 31 mg (0,11 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)paladyum(II) (Pd(COD)Cl₂) ileve edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et₂O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 62 mg sarı renkte katı elde edildi. Verim % 64.

¹H NMR (400 MHz,) δ 8.04 (s, 4H), 7.64 – 7.34 (m, 10H), 7.17 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 6.64 – 6.42 (m, 4H), 4.57 (s, 4H), 3.35 (s, 8H), 2.04 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz,) δ 155.21 (s), 144.06 (s), 137.56 (s), 133.53 (d, *J* = 2.7 Hz), 132.97 (d, *J* = 8.1 Hz), 128.74 (d, *J* = 11.0 Hz), 118.70 (s), 116.63 (d, *J* = 46.8 Hz), 114.16 (s), 113.43 (s), 34.79 (d, *J* = 40.0 Hz), 17.25 (s).

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 14.58

3.2.3.7. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amino)) platin(II) (L4Pt)



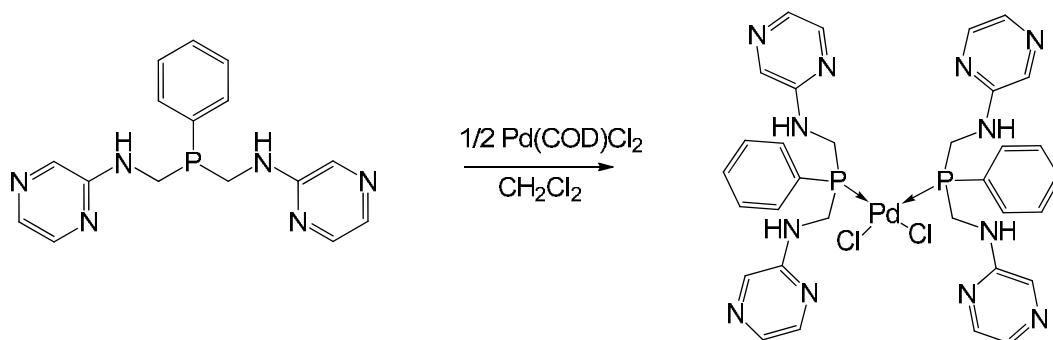
73 mg (0,23 mmol) N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(3-metilpridin-2-amin (L4) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 41 mg (0,11 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)platin(II) (Pt(COD)Cl₂) ileve edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et₂O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 77 mg açık sarı renkte katı elde edildi. Verim % 76.

¹H NMR (400 MHz,) δ 8.07 (d, *J* = 1.0 Hz, 4H), 7.90 (dd, *J* = 2.4, 1.2 Hz, 4H), 7.83 – 7.75 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 7.56 – 7.40 (m, 6H), 4.55 (s, 4H), 3.21 (s, 8H).

¹³C NMR (101 MHz,) δ 154.21 (d, *J* = 5.8 Hz), 141.09 (s), 132.34 (d, *J* = 1.9 Hz), 131.33 (d, *J* = 6.5 Hz), 131.10 (d, *J* = 9.5 Hz), 130.38 (s), 128.76 (d, *J* = 11.7 Hz), 117.07 (d, *J* = 44.0 Hz), 35.15 (d, *J* = 43.3 Hz).

³¹P NMR (162 MHz,) δ -4.19 (*J*_{Pt-P} = 3502.2 Hz).

3.2.3.8. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin)) paladyum(II) (L4Pd)



73 mg (0,23 mmol) N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amin) (**L3**) 5 mL diklorometan içerisindeki çözeltisine, 5 mL diklorometan içerisindeki 31 mg (0,11 mmol) dikloro(siklookta-1,5-dien)paladyum(II) (Pd(COD)Cl₂) ileve edildi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra çözücü hacmi 3-4 mL'ye indirilip kompleks Et₂O ile çöktürüldü. Açık havada mavi-bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. 63 mg sarı renkte katı elde edildi. Verim % 69.

¹H NMR (400 MHz,) δ 8.07 (d, *J* = 1.0 Hz, 4H), 7.90 (dd, *J* = 2.4, 1.2 Hz, 4H), 7.84 – 7.75 (m, 4H), 7.73 (d, *J* = 2.7 Hz, 4H), 7.56 – 7.40 (m, 6H), 4.64 (s, 4H), 3.34 (s, 8H).

¹³C NMR (101 MHz,) δ 154.21 (d, *J* = 5.8 Hz), 141.09 (s), 132.34 (d, *J* = 1.9 Hz), 131.33 (d, *J* = 6.5 Hz), 131.10 (d, *J* = 9.5 Hz), 130.38 (s), 128.76 (d, *J* = 11.7 Hz), 117.08 (d, *J* = 46.2 Hz), 35.17 (d, *J* = 44.9 Hz).

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ 15.25

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Sentezi

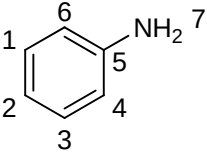
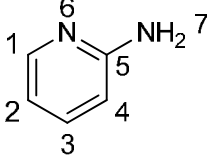
4.1.1. Ligandların Sentezi

Mannich Reaksiyonun fosfin bileşiklerinde kullanımının amino metil fosfinlerin sentezinde milat olduğu söylenebilir. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan lignadlar için de Mannich Reaksiyonuna dayanan yöntemler kullanılmıştır.

Özellikle hidroksimetil fosfinler ile aminler arasındaki Mannich Reaksiyonun mekanizması tartışma konusu olmakla beraber, (Swor ve ark., 2011) alkil ve aril aminler ile bir çok aminometil fosfin ligandının 1-4 saat gibi kısa sürelerde sentezlenebildiği bilinmektedir (Serindağ ve ark, 1993, 1999, 2007). Diğer taraftan, alkil aminler gibi, anilin ve türevleri de benzer reaksiyon sürelerinde çift dişili (P-C-N-C-P) fosfin ligandlarını oluşturabildikleri halde, aminopiridinler ile bu sürelerde izole edilebilir bir ürün elde etmek dahi mümkün olmamaktadır.(Stephan ve ark., 2008)

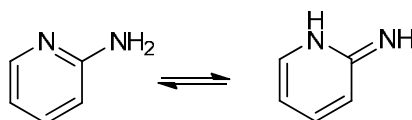
Stephan ve ark. (2008) bu durumu, halka azotunun, amino grubu azotunun nükleofiliklik karakterini azaltması ve sonuçta Mannich Reaksiyonu'nun zorlaşması şeklinde yorumlamışlardır. Yapıda karbona göre daha elektronegatif bir atom bulunması bu düşüncenin doğru olabileceği kanısını yaratabilir. Ancak, amino piridin yapısı delokalize elektronları sayesinde, elektron yoğunluğunu dağıtabilmekte ve beklenilenin aksine, amino piridindeki amin daha nükleofilik karakterde olmaktadır. Anilin, aminopiridin ve (E)-N'-((1Z,3E)-penta-1,3-dien-1-il)formimidamiddeki atomlarının yükleri Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde, aminopiridinde amin azotunun yükünün, aniline göre daha az olduğu, bunun yanında, beklenildiği gibi, halkalı yapıda olmayan, ancak konjuge çift bağlar içeren yapının amin azotu üzerindeki elektron yoğunluğunun, ciddi oranda azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.1. Anilin, aminopiridin ve (E)-N'-((1Z,3E)-penta-1,3-dien-1-il) formimidamiddeki atomlarının yükleri

Atom Yükleri (Huckel)*					
					
C(1)	Alken	-0.01930	C(1)	Alken	0.13727
C(2)	Alken	-0.18093	C(2)	Alken	-0.22356
C(3)	Alken	-0.01930	C(3)	Alken	0.0014598
C(4)	Alken	-0.17527	C(4)	Alken	-0.20093
C(5)	Alken	0.185955	C(5)	Alken	0.29722
C(6)	Alken	-0.17528	N(6)	Pyridin	-0.32868
N(7)	Enamin	0.106807	N(7)	Enamin	0.084607

* ChemDraw Ultra Chem3D Pro

Diğer taraftan aminopiridin tautomerik yapısı bilinmektedir. (Şekil 4.1.) Reaksiyonun yavaşlığı, aminopiridin türevi yapıların amin-imin dengesine bağlanabilir. Öyle ki, alkil ve aril aminler kolaylıkla çift dişli (P-P) aminometilfosfinleri oluşturabilirken, aminopridin türevi aminler çoğunlukla tek-dişli aminometilfosfin oluşturma eğilimindedir. (Durran, 2001 ve Stephan ve ark., 2008) Bu durum, reaksiyon üzerine tautomerik yapının etkisine önemli bir işaret olarak görülebilir.



Şekil 4.1. Aminopridinin tautomerik yapısı

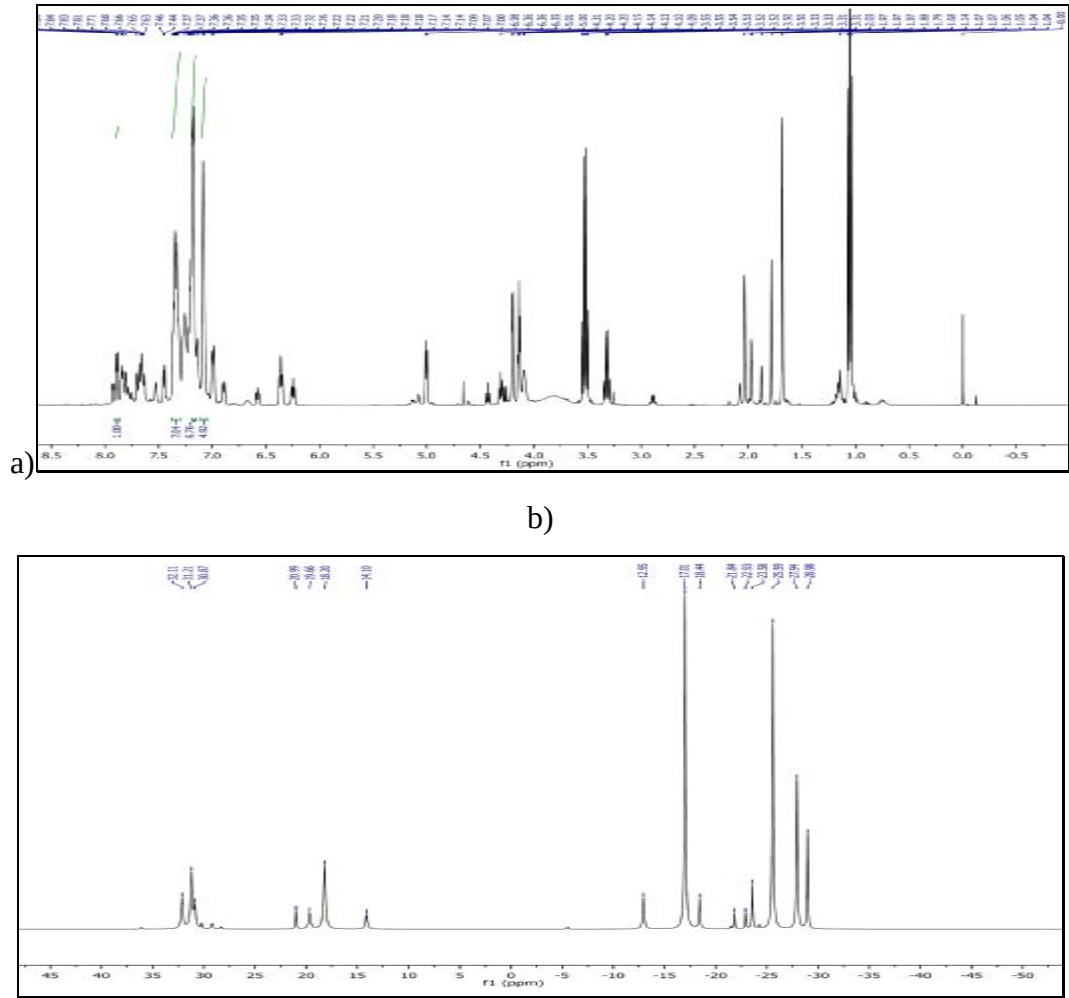
Reaksiyonun hızını etkileyen bu durum sebebiyle, tez kapsamına tek dişli aminometil fosfinler alınmış ve sentezlenmek istenen ligandlar için, literatüre benzer şekilde, (Durran, 2002) aril ve alkil aminlere nazaran daha uzun reaksiyon süreleri (24-50 saat) denenmiştir. Her ne kadar literatürde bu tür ligandların reaksiyon ortamından metanol veya etanolde kristallendirilerek izole edildiği belirtilse de, tez

kapsamında kullanılan 2-amino-3-metil piridin ve 2-amino pirazin ile aminometil fosfinler katı halde elde edilememiştir. Denemeler sonucunda ham ürün olarak yağimsı maddeler elde edilmiştir. Bu yağimsı maddelerin ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde ürün karışımları tespit edilmiştir. Bu denemelere örnek olarak, 2-amino pirazin ile hidroksimetildifenilfosfinin reaksiyonundan elde edilen yağimsı maddenin ^1H ve ^{31}P -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 a) ve b)'de görülebilir.

Uzun reaksiyon süreleri ligandın oksitlenme ihtimalini arttırmasının yanı sıra, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ 'ın ^{31}P -NMR'da -25 ppm civarında pik veren ve tanımlanamayan bir fosfor türevine dönüşmesine sebep olmaktadır (Durran, 2002 ve Iborra, 2012). Bütün bu birbirine benzer özelliklerdeki fosfor türevi bileşikler birbirinden ayırmak mümkün olmamıştır.

L2 sentezi çalışmalarında kazara ligandın oksit formunun saf bir şekilde elde edilmesinden sonra çalışma, reaksiyonda oluşan ligandların H_2O_2 ile oksitlenip, oksit formunun izolasyonu ve karakterizasyonu üzerine yönelmiştir. Bu şekilde, (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit **L1(O)**, difenil((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit **L2(O)**, bis(((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)(fenil)fosfin oksit **L3(O)** ve fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit **L4(O)** başarılı bir şekilde karakterize edilebilmiştir.

Fosfin oksitlerin indirgenmesine yönelik literatürde bir çok yöntem mevcuttur ve bu yöntemlerin bir özeti Önceki Çalışmalar kısmında verilmiştir. Bu yöntemlerde kullanılan reaktifler arasında AlH_3 , kimyasal seçiciliği yönünden ilgi çekicidir. Bunun yanı sıra fosfin oksit indirgenmesinde kullanılan bütün reaktiflerin fazlası su ile parçalanmakta, bu ise çoğu zaman fosfinin bir miktar oksidasyonuna sebep olmaktadır. AlH_3 yönteminde ise; AlH_3 'ün fazlası kuru metanol ile yükseltgenmekte ve böylelikle indirgenen fosfinin bir kısmının tekrar oksitlenmesi sorunu ile karşılaşmamaktadır (Griffin ve ark., 1998). Bölüm 4.2.5.'de görülebileceği üzere, indirgenmiş fosfinlerin ^{31}P -NMR spektrumları bu özelliği kısmen yansıtmaktadır. **L2** ve **L3** ligandlarına ait spektrumlardaki oksit piklerinin NMR ölçümü esnasında oluştuğu düşünülmektedir.

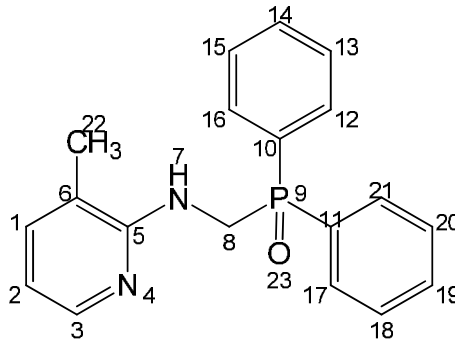


Şekil 4.2. 2-amino pirazin ile hidroksimetildifenilfosfinin reaksiyonundan elde edilen yağimsı maddenin (a) ^1H ve (b) ^{31}P -NMR spektrumları

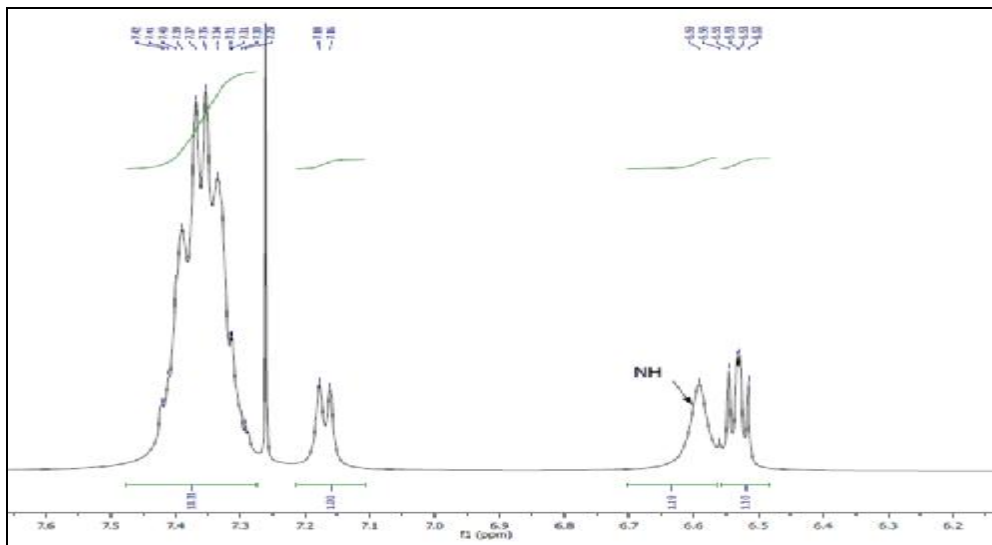
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

4.2.1. Fosfin Oksitlerin Karakterizasyonu

4.2.1.1. (((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)difenilfosfin oksit (L1(O))

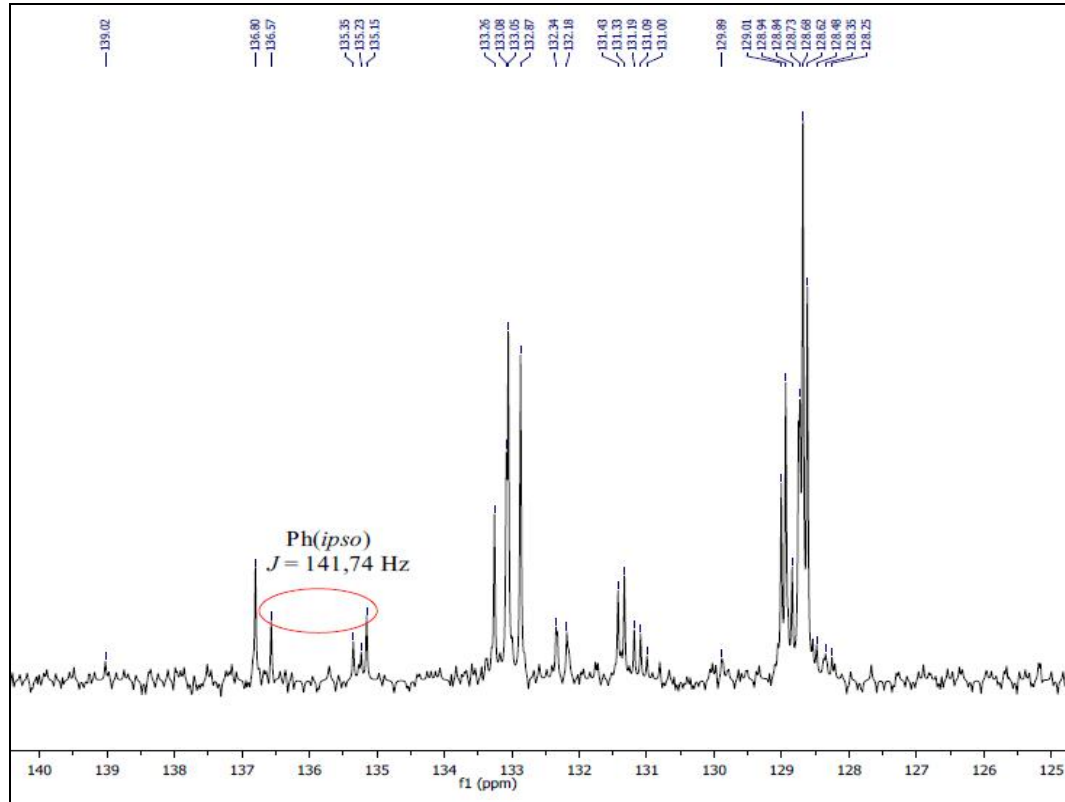


Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 8.05 ppm'deki dublet (d, $J = 4.8$ Hz) 3 nolu hidrojeni, 7.48 – 7.27 ppm aralığındaki multiplet, 12-21 nolu, 7.17 ppm'deki dublet (d, $J = 6.9$ Hz) 1 nolu, 6.59 ppm'deki singlet 7 nolu (Şekil 4.3.), 6.53 ppm'deki dubletin dubleti (dd, $J = 6.9, 5.2$ Hz) 2 nolu, 4.47 ppm'deki dublet (d, $J = 5.2$ Hz), 8 nolu, ve 2.04 ppm'deki singlet (s, 3H) 22 nolu hidrojenlere aittir.



Şekil 4.3. L1(O) ^1H -NMR spektrumunda NH piki

^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, ^1H -NMR spektrumunda da görülebilen, safsızlıklardan (çözücü vb.) dolayı bileşiğe ait olmayan pikler vardır. Bununla beraber, 156.56 ppm'deki dublet (d, $J = 4.3$ Hz) **5** nolu, 145.42 ppm'deki singlet **3** nolu, 136.79 ppm'deki singlet **1** nolu, 135.86 ppm'deki dublet (d, $J = 141.74$ Hz) **10** ve **11** nolu (Şekil 4.4.), 132.96 ppm'deki dublet (d, $J = 17.7$ Hz) **14** ve **19** nolu, 128.97 ppm'deki dublet (d, $J = 6.7$ Hz) **12**, **16**, **17** ve **21** nolu, 128.65 ppm'deki dublet (d, $J = 6.5$ Hz) **13**, **15**, **18** ve **20** nolu, 116.90 ppm'deki singlet **6** nolu, 113.03 ppm'deki singlet, **2** nolu, 40.25 ppm'deki dublet (d, $J = 77.4$ Hz) **8** nolu ve 16.61 ppm'deki singlet **22** nolu karbonlara ait pikler olarak değerlendirilmektedir.

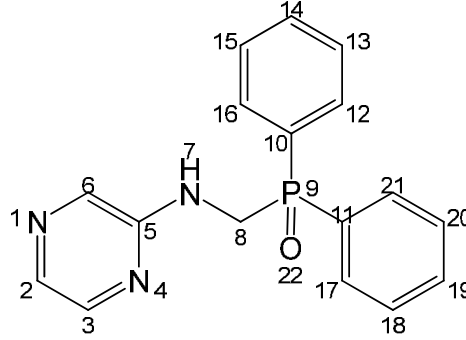


Şekil 4.4. **L1(O)** ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik

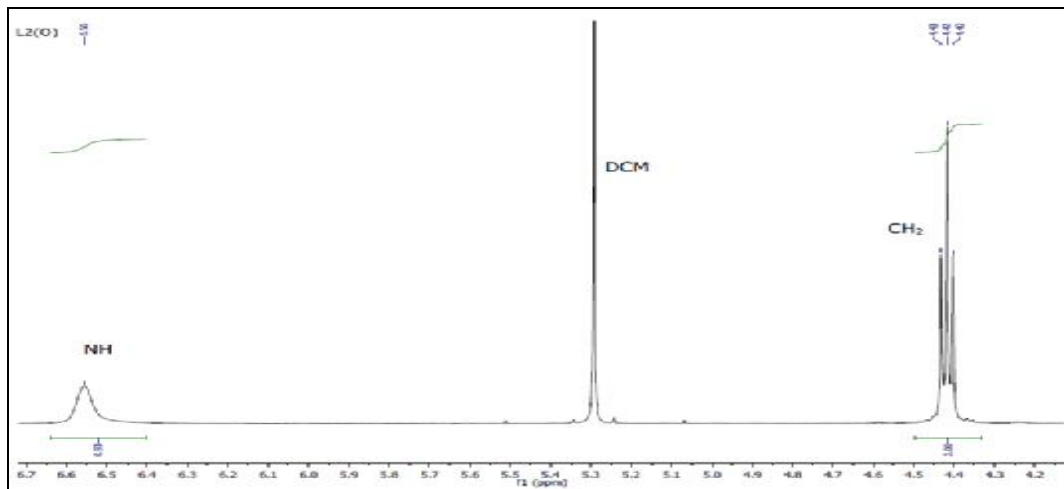
Diğer taraftan ^{31}P -NMR spektrumunda 30,99 ppm'de gözlenen singlet yapının beklenildiği gibi fosfin oksit olduğunun kanıtıdır.

Bahsedilen NMR spektrumlarının EKLER bölümünde görülebilir.

4.2.1.2. difenil((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit (L2(O))

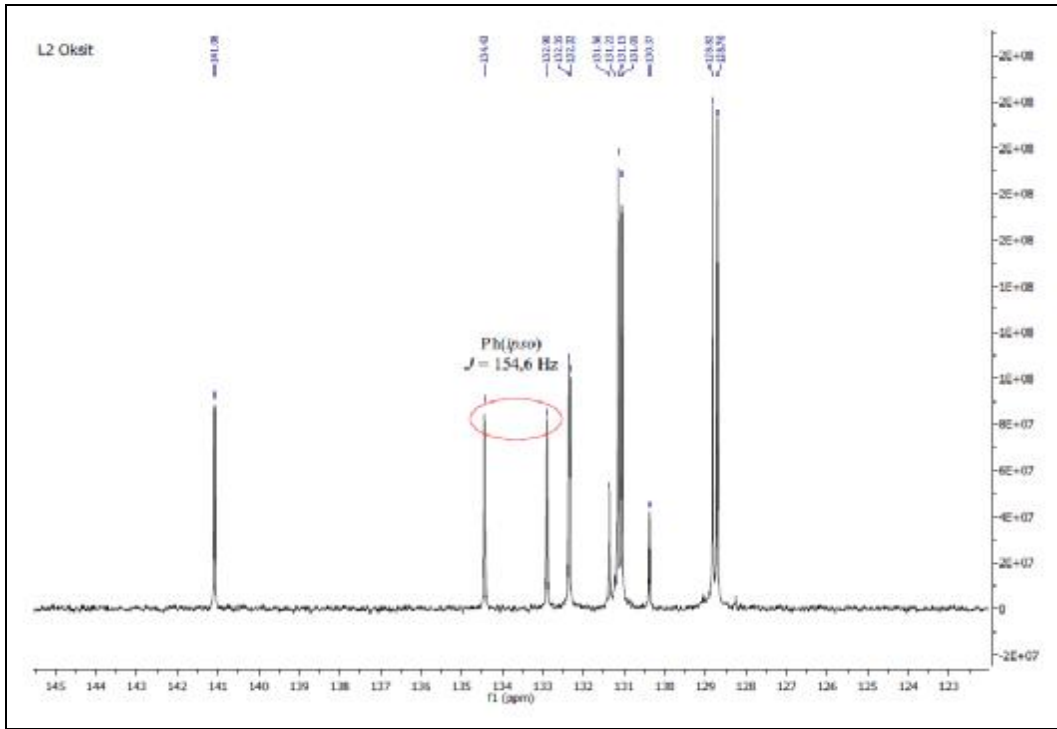


Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 8.07 ppm'deki dublet **3** nolu hidrojene (d, $J = 1.2$ Hz), 7.89 ppm'deki dubletin dubleti (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz) **2** nolu hidrojene, 7.83 – 7.75 ppm aralığındaki multiplet **12**, **16**, **17** ve **21** nolu hidrojenlere, 7.73 ppm'deki dublet (d, $J = 2.8$ Hz) **6** nolu hidrojene, 7.59 – 7.35 ppm aralığındaki multiplet, **13**, **14**, **15**, **18**, **19** ve **20** nolu hidrojenlere, 6.56 ppm'deki yayvan singlet **7** nolu hidrojene ve 4.42 ppm'deki triplet (t, $J = 6.0$ Hz) **8** nolu hidrojenlere ait (Zhang ve ark., 2007) pikler göze çarpmaktadır. 4.42 ppm'deki triplet pik muhtemelen aynı yarılmaya sahip bir dubletin dubleti ($J_{\text{NH}} = 6.0$ Hz ve $J_{\text{P}} 6.0$ Hz). Maalesef diğer fosfin oksitlerde NH yarılmaları gözlemlenememiştir. Şekil 4.5.'de L2(O) CH_2 protonlarına ait triplet ve NH protonuna ait singlet pikler görülebilir.



Şekil 4.5. L2(O) CH_2 protonlarına ve NH protonuna ait pikler

^{13}C -NMR spektrumunda, 154.21 ppm'deki dublet ($J = 5.9$ Hz), 5 nolu karbona, 141.08 ppm'deki singlet, 3 nolu karbona, 133.66 ppm'deki dublet ($J = 154.6$ Hz) **10** ve **11** nolu karbonlara, 132.34 ppm'deki dublet ($J = 2.8$ Hz), **14** ve **19** nolu karbonlara, 131.36 ppm'deki singlet **6** nolu karbona, 131.10 ppm'deki dublet ($J = 9.8$ Hz), **12**, **16**, **17** ve **21** nolu karbonlara, 130.37 ppm'deki singlet, **2** nolu karbona, 128.76 ppm'deki dublet ($J = 11.8$ Hz), **13**, **15**, **18** ve **20** nolu karbonlara ve 40.25 ppm'deki dublet ($J = 78.9$ Hz) 8 nolu karbona ait pikler olarak değerlendirilmektedir.

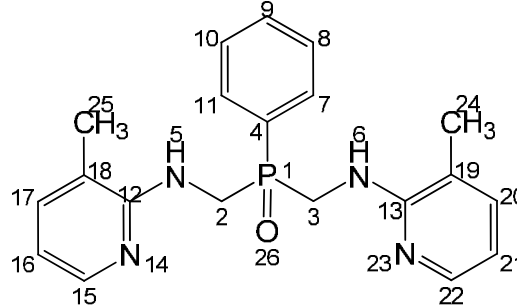


Şekil 4.6. **L2(O)** ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik

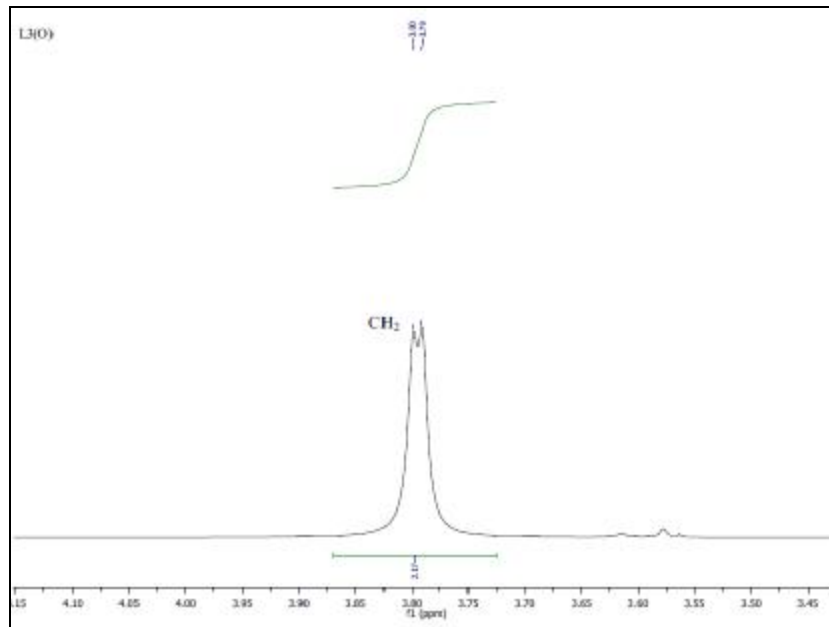
Diğer taraftan ^{31}P -NMR spektrumunda 30,17 ppm'de gözlenen singlet yapının beklenildiği gibi fosfin oksit olduğunun kanıtıdır.

Bahsedilen NMR spektrumları EKLER bölümünde görülebilir.

4.2.1.3. bis(((3-metilpiridin-2-il)amino)metil)(fenil)fosfin oksit, (L3(O))

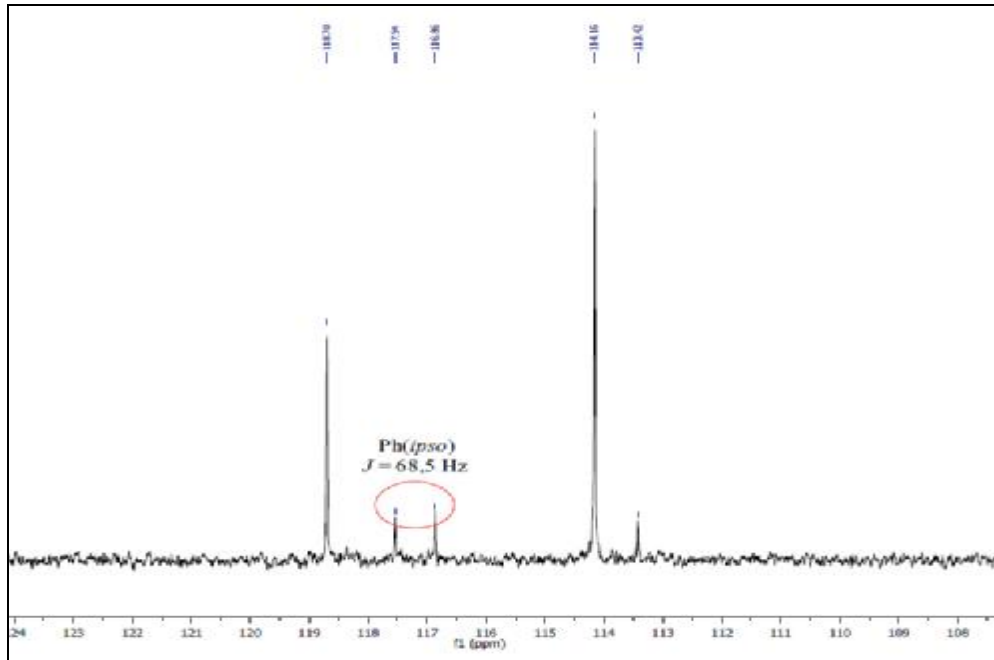


Bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda, 8.05 ($J = 4.9$ Hz), **15** ve **22** nolu hidrojenlere, 7.64 – 7.38 ppm aralığındaki multiplet, **7**, **8**, **9**, **10** ve **11** nolu, 7.17 ppm'deki dublet ($J = 6.9$ Hz), **17** ve **20** nolu hidrojenlere, 6.53 ppm'deki dubletin dubleti ($J = 6.9, 5.2$ Hz), **16** ve **21** nolu hidrojenlere, 6.02 ppm'deki singlet **5** ve **6** nolu, 3.79 ppm'deki dublet ($J = 3.5$ Hz), **2** ve **3** nolu hidrojenlere ve 2.04 ppm'deki singlet **24** ve **25** nolu hidrojenlere aittir.



Şekil 4.7. **L3(O)** CH₂ protonlarına ait dublet pik

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumunda, 155.21 ppm'deki singlet **12** ve **13** nolu karbonlara, 144.06 ppm'deki singlet **15** ve **22** nolu karbonlara, 137.56 ppm'deki singlet, **17** ve **20** nolu karbonlara, 133.52 ppm'deki dublet ($J = 3.0$ Hz) **9** nolu karbona, 132.97 ppm'deki dublet ($J = 7.8$ Hz) **7** ve **11** nolu karbonlara, 128.74 ppm'deki dublet ($J = 11.2$ Hz) **8** ve **10** nolu karbonlara, 118.70 ppm'deki singlet, **18** ve **19** nolu karbonlara, 117.20 ppm'deki dublet ($J = 68.5$ Hz) **4** nolu karbona, 114.16 ppm'deki singlet, **16** ve **22** nolu karbonlara, 35.22 ppm'deki dublet ($J = 48.6$ Hz) **2** ve **3** nolu karbonlara ve 17.25 ppm'deki singlet **24** ve **25** nolu karbonlara ait piklerdir.

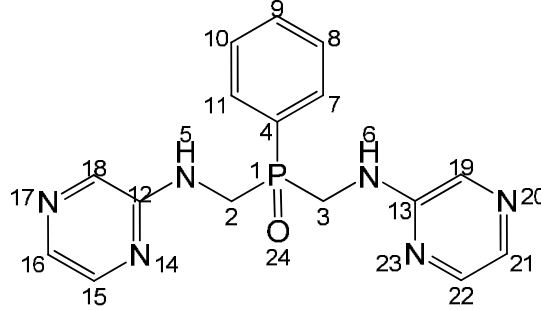


Şekil 4.8. **L3(O)** ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik

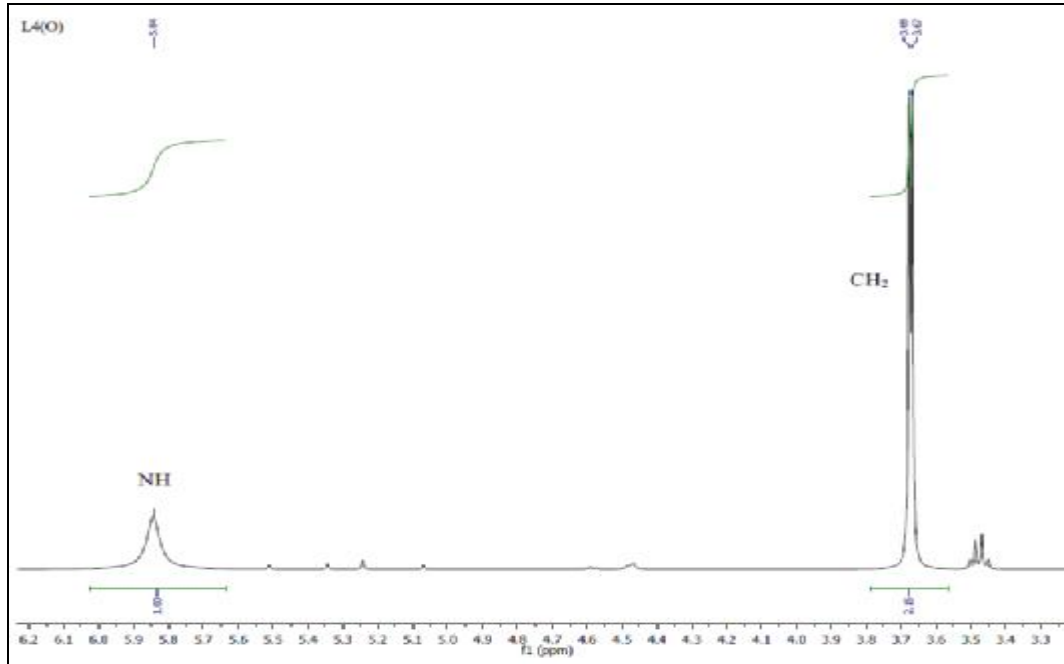
Diğer taraftan ^{31}P -NMR spektrumunda 18.06 ppm'de gözlenen singlet yapının beklenildiği gibi fosfin oksit olduğunun kanıtıdır.

Bahsedilen NMR spektrumları EKLER bölümünde görülebilir.

4.2.1.4. fenilbis((pirazin-2-ilamino)metil)fosfin oksit, (L4(O))



Bileşiğin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde, 8.07 ppm'deki dublet ($J = 1.0$ Hz) **15** ve **22** nolu hidrojenlere, 7.90 ppm'deki dubletin dubleti (dd, $J = 2.4, 1.2$ Hz) **16** ve **21** nolu hidrojenlere, 7.84 – 7.75 ppm aralığındaki multiplet **7** ve **11** nolu hidrojenlere, 7.73 ppm'deki dublet (d, $J = 2.7$ Hz) **18** ve **19** nolu hidrojenlere, 7.56 – 7.39 ppm aralığındaki multiplet, **8**, **9** ve **10** nolu hidrojenlere, 5.84 ppm'deki yayvan singlet **5** ve **6** nolu hidrojenlere ve 3.67 ppm'deki dublet ($J = 3.5$ Hz) **2** ve **3** nolu hidrojenlere ait pikler olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4.9. **L4(O)** ^1H -NMR spektrumunda CH_2 protonlarına ve NH protonuna ait pikler

^{13}C -NMR spektrumunda, 154.21 ppm'deki dublet ($J = 5.8$ Hz), **12** ve **13** nolu karbonlara, 141.09 ppm'deki singlet, **15** ve **22** nolu karbonlara, 132.34 ppm'deki dublet ($J = 1.9$ Hz), **9** nolu karbona, 131.36 ppm'deki singlet **18** ve **19** nolu karbonlara, 131.10 ppm'deki dublet ($J = 9.5$ Hz), **7** ve **11** nolu karbonlara, 130.38 ppm'deki singlet, **16** ve **21** nolu karbonlara, 128.76 ppm'deki dublet ($J = 11.7$ Hz), **8** ve **10** nolu karbonlara 117.21 ppm'deki dublet ($J = 71.9$ Hz), **4** nolu karbona ve 35.23 ppm'deki dublet ($J = 50.5$ Hz) **2** ve **3** nolu karbonlara ait pikler olarak değerlendirilmektedir.

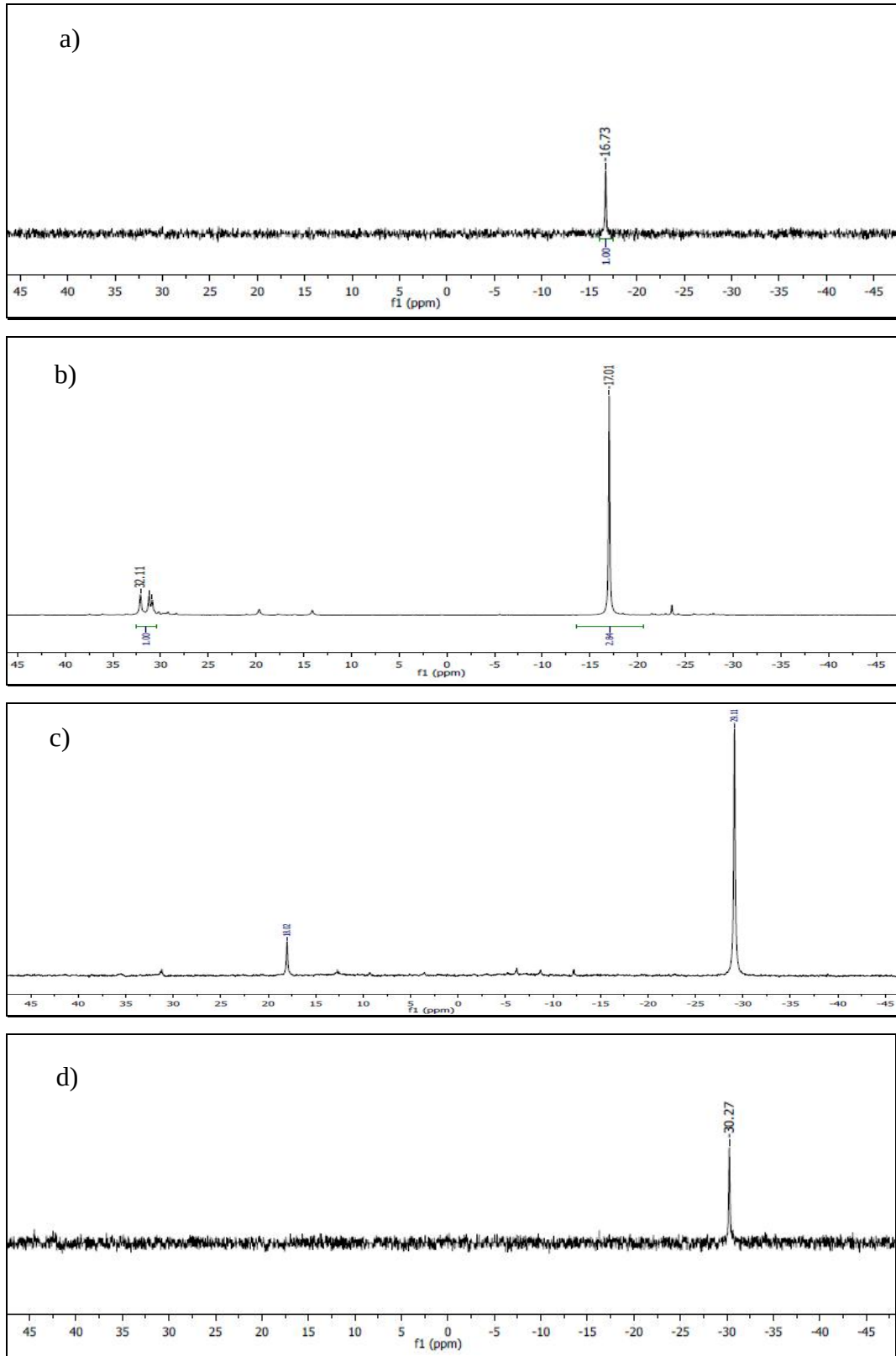
Diğer taraftan ^{31}P -NMR spektrumunda 17,98 ppm'de gözlenen singlet yapının beklenildiği gibi fosfin oksit olduğunun kanıtıdır.

Bahsedilen NMR spektrumları EKLER bölümünde görülebilir.

4.2.2. L1, L2, L3 ve L4 Ligandlarına Ait ^{31}P -NMR Spektrumları

Py-NH-CH₂-PPh₂ tipindeki fosfin ligandları için ^{31}P -NMR spektrumunda, -17 ppm civarındaki pikler karakteristiktir. (Durran ve ark., 2006, Stephan ve ark., 2007, Zhang ve ark., 2007). İndirgeme işlemleri sırasında reaksiyon ortamından numuneler alınmış ve P-NMR spektrumları incelenmiştir. **L1** için 16,73 ppm ve **L2** için 17,01 ppm'de singlet pikler görülmüştür. **L2** ^{31}P -NMR spektrumunda 31,40 ppm'de küçük bir multipler göze çarpmaktadır. Bu pikin NMR ölçümü esnasında ligandın kısmen oksitlenmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Bu veriler ışığında, **L1(O)** ve **L2(O)** bileşiklerinin AlH₃ ile başarıyla indirgendikleri ve **L1** ve **L2** ligandlarının saf bir şekilde elde edildiği sonucuna varılabilir.

(Py-NH-CH₂)₂PPh tipindeki ligandlara literatürde rastlanmamakla birlikte, (Ad-NH-CH₂)₂PPh bileşiğinin -26,6 ppm'de pik verdiği bilgisine ulaşılmıştır (Kuznetsov, 2001). Dolayısıyla **L3(O)**'in indirgenmesi reaksiyonundan alınan örnekte gözlenen -29,11 ppm'deki pik ve **L4(O)**'in indirgenmesi reaksiyonundan alınan örnekte gözlenen 30,27 ppm'deki pik, **L3** ve **L4**'ün elde edildiği kanısını oluşturmuştur. Şekil 4.10.'da **L1** a), **L2** b), **L3** c) ve **L4** d) ligandlarının P-NMR spektrumları görülebilir.



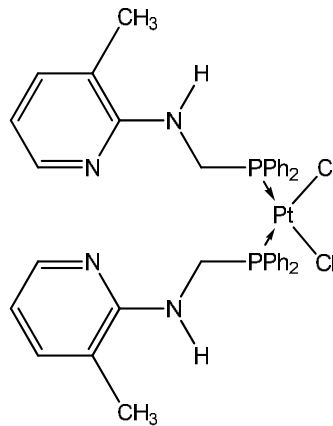
Şekil 4.10. L1 a), L2 b), L3 c) ve L4 d) ligandlarının ^{31}P -NMR spektrumları

4.2.3. Metal Komplekslerinin karakterizasyonu

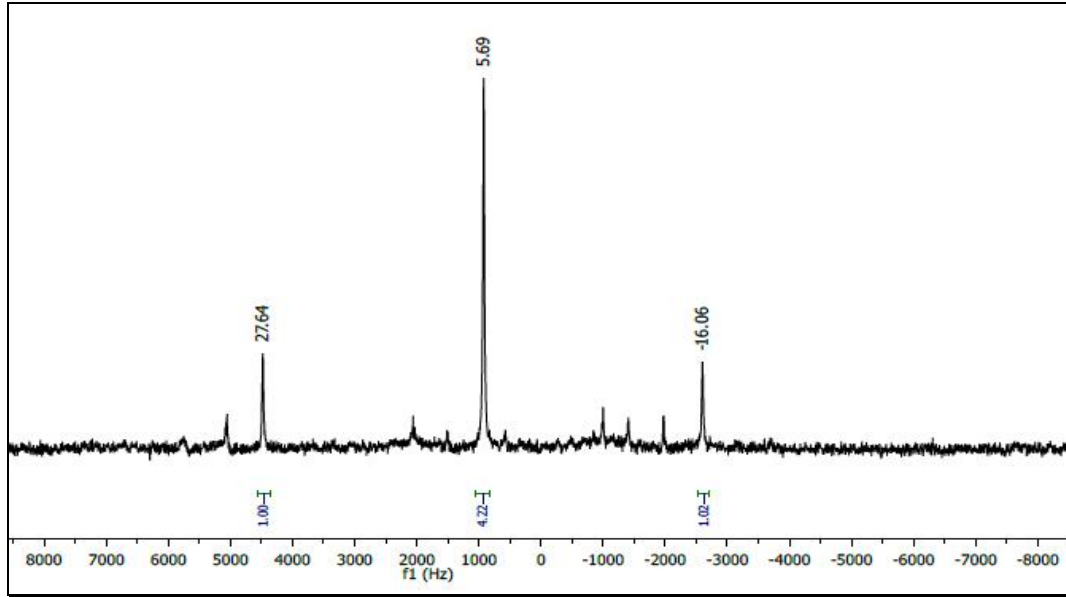
Sert-yumuşak asit-baz yaklaşımına göre P-Pt ve P-Pd koordinasyonları N-Pt veya N-Pd koordinasyonlarına göre daha olasıdır. Dolayısıyla, kompleksleşme reaksiyonunda ligand : metal oranı 2 : 1 olarak ayarlanmış reaksiyonlardan P,N kompleksi oluşması pek muhtemel değildir (Durrant ve ark., 2006, Zhang ve ark., 2007, Jun-Feng ve ark., 2010).

Bütün komplekslerin geometrisi, diğer bir çok dört koordinasyonlu Pt(II) ve Pd(II) kompleksinde olduğu gibi kare-düzlem olarak öngörülmektedir.

4.2.3.1. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)-3-metilpridin-2-amin) platin(II) (L1Pt)



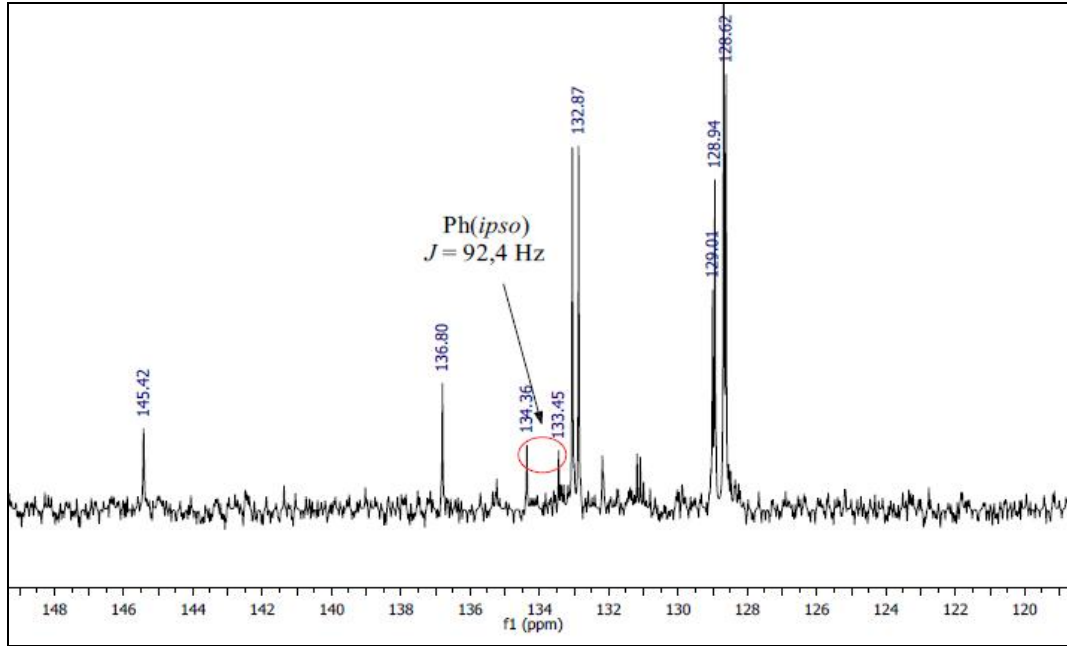
Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumudur (Şekil 4.11.). ^{31}P -NMR spektrumunda 5.69 ppm'deki ($J_{\text{Pt-P}} = 3547 \text{ Hz}$) pik P-Pt koordinasyonuna işaret etmektedir (Serindağ ve ark., 1999). 3547 Hz'lik Pt-P yarılmaları, fosforların cis pozisyonunda koordine olduğunu göstermektedir (Davies ve ark., 1993, Durrant, 2002).



Şekil 4.11. **L1Pt** kompleksi ^{31}P -NMR spektrumu

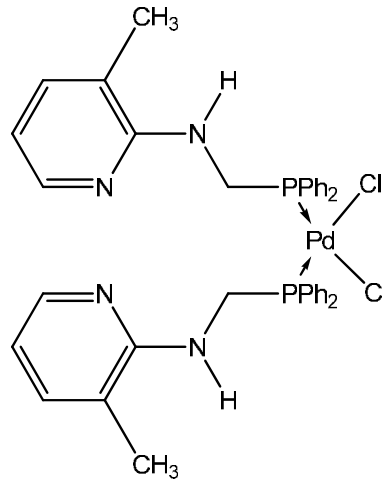
Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L1(O)**'da 4,47 ppm'de dublet olarak gözlenen $\text{N-CH}_2\text{-P}$ protonlarının, platin kompleksinde 4,44 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir. Şöyle ki; fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun, fosforun geri bağlanma özelliği sebebiyle, metal kompleksinde oksit formuna göre, daha fazla olması beklenebilir. Bu da karbon ve dolayısıyla hidrojen üzerindeki elektron yoğunluğunu artırarak pikin daha yüksek alanda gözlenmesini sağlayabilir. Pikin singlet olarak gözlenmesi de aynı sebeple yarıлма sabitinin ($J_{\text{P-H}}$) azalması ve NMR ölçümlerinin derişik çözeltilerde gerçekleştirilmesiyle ilişkilendirilebilir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L1(O)**'da 135.86 ppm'deki dublet ($J = 141.74$ Hz) fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir ve fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun çok düşük olması sebebiyle oldukça büyük bir yarıлма sabitine sahiptir. Aynı karbon platin metal kompleksinde 133.90 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarıлма ($J = 92.4$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir (Şekil 4.12.). Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan $\text{N-CH}_2\text{-P}$ karbonunda da gözlenmektedir. **L1(O)**'da 40.25 ppm'deki dublet ($J = 77.4$ Hz), platin kompleksinde 39.89 ppm'de daha küçük bir yarıлма sabiti ($J = 68.2$ Hz) ile gözlenmektedir.

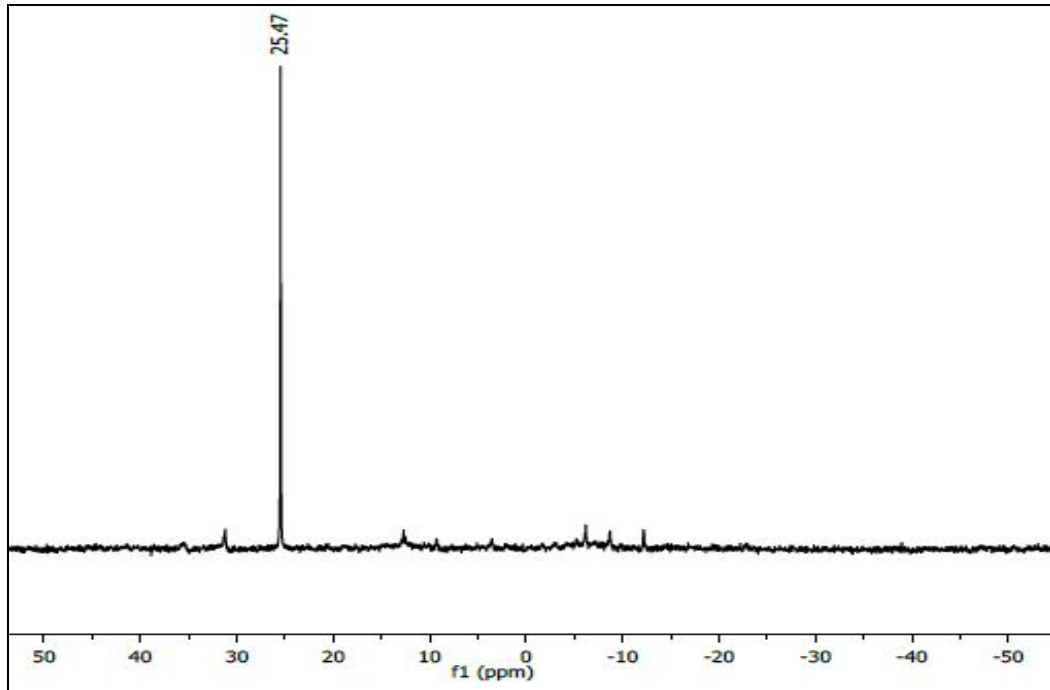


Şekil 4.12. **L1Pt** ^{13}C -NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik

4.2.3.2. cis - diklorobis(N - ((difenilfosfino)metil) - 3 - metilpridin - 2 - amin) paladyum (II) (L1Pd)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumudur (Şekil 4.13.). ^{31}P -NMR spektrumunda 25.47 ppm'deki pik P-Pd koordinasyonuna işaret etmektedir.

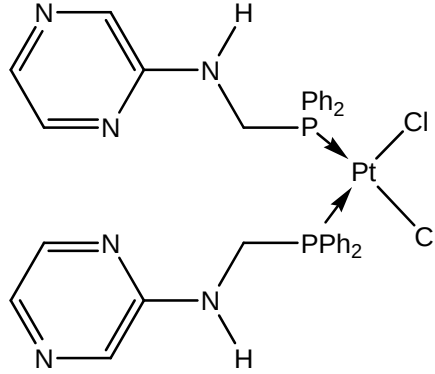


Şekil 4.13. **L1Pd** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

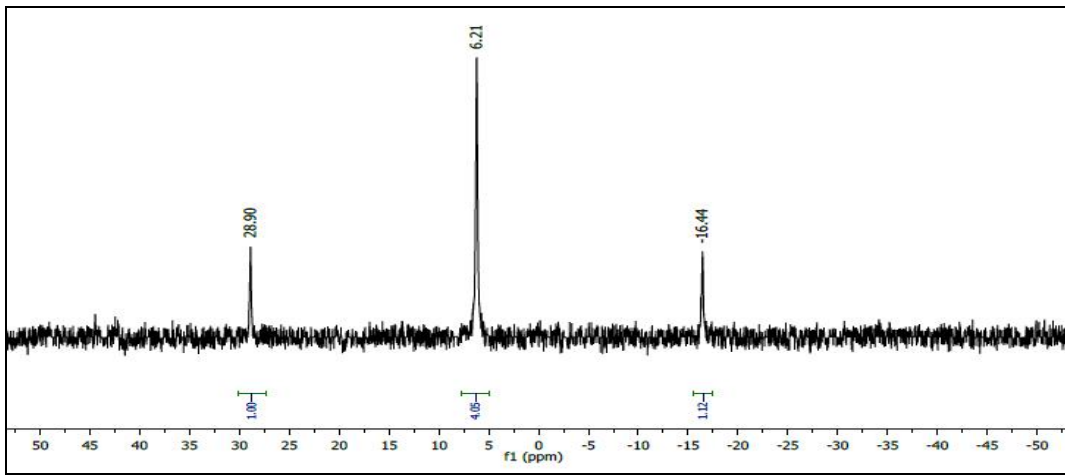
Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L1(O)**'da 4,47 ppm'de dublet olarak gözlenen $\text{N-CH}_2\text{-P}$ protonlarının, paladyum kompleksinde 4,46 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor paladyum koordinasyonuna bir işarettir. Kaymanın platin kompleksine göre daha az olması daha hacimli olan platinin daha şiddetli geri-bağlanma yapabilmesiyle ilişkilendirilebilir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L1(O)**'da 135.86 ppm'deki dublet ($J = 141.74$ Hz) fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir ve fosfor üzerindeki elektron yoğunlunun çok düşük olması sebebiyle oldukça büyük bir yarılmaya sahiptir. Aynı karbon paladyum metal kompleksinde 133.90 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarılmaya ($J = 94.4$ Hz) sahiptir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan $\text{N-CH}_2\text{-P}$ karbonunda da gözlenmektedir. **L1(O)**'da 40.25 ppm'deki dublet ($J = 77.4$ Hz), paladyum kompleksinde 39.89 ppm'de daha küçük bir yarılmaya ($J = 69.4$ Hz) ile gözlenmektedir. Yine bu yarılmaya sabitlerinin büyüklüklerinin aynı ligandın platin kompleksine göre daha büyük olması platinin daha şiddetli geri-bağlanma yapabilmesi ile ilişkilendirilebilir.

4.2.2.3. cis-diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin) platin(II) (L2Pt)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumdur (Şekil 4.14.). ^{31}P -NMR spektrumunda 6.22 ppm'deki ($J_{\text{Pt-P}} = 3672.5$ Hz) pik P-Pt koordinasyonuna işaret etmektedir (Serindağ ve ark., 1999) 3672.5 Hz'lik Pt-P yarılmaları, fosfinlerin metale cis pozisyonunda koordine olduğunu göstermektedir (Davies ve ark., 1993, Durran, 2002).

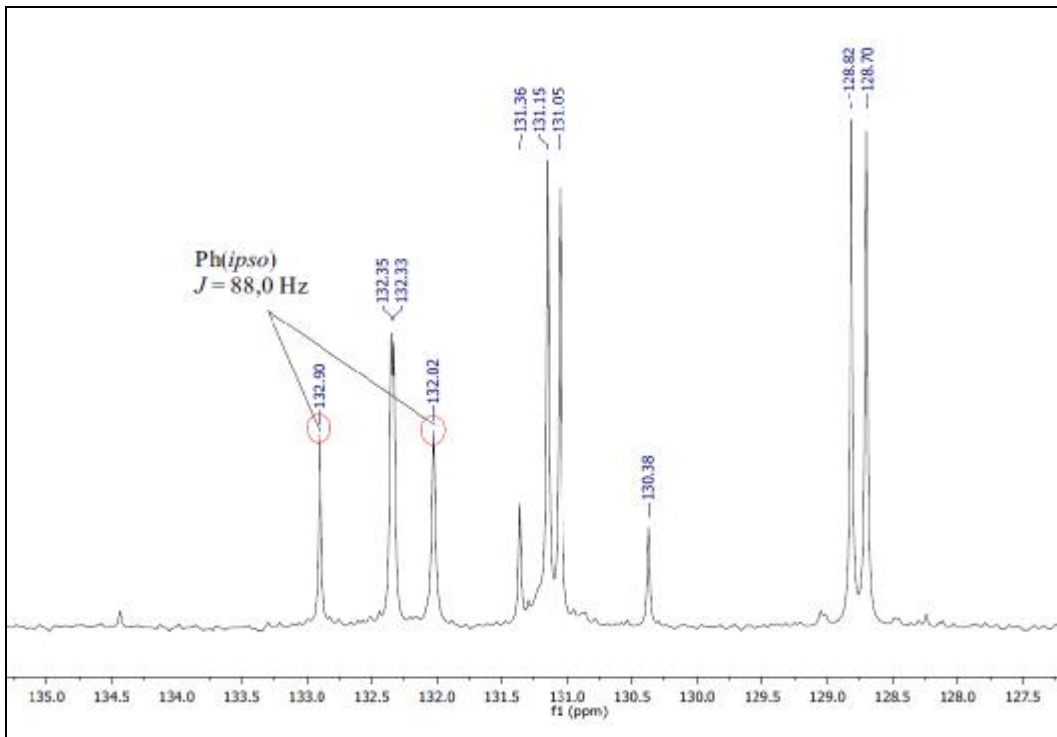


Şekil 4.14. **L2Pt** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L2(O)**'da 4,42 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz) olarak gözlenen N-CH₂-P protonlarının, platin kompleksinde 4,13 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir.

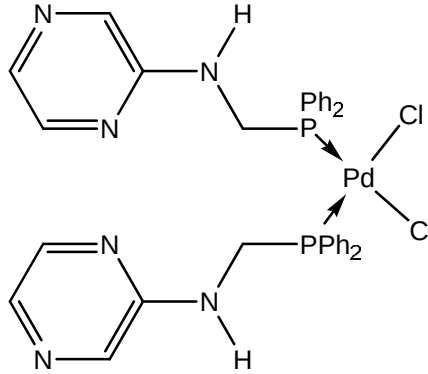
Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L2(O)**'da 133.66 ppm'deki dublet ($J = 154.6$ Hz)

fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir ve fosfor üzerindeki elektron yoğunlunun çok düşük olması sebebiyle oldukça büyük bir yarıлма sabitine sahiptir. Aynı karbon platin metal kompleksinde 132.46 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarıлма ($J = 88.0$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir (Şekil 4.15.). Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan N-CH₂-P karbonunda da gözlenmektedir. L2(O)'da 40.25 ppm'deki dublet ($J = 78.9$ Hz), platin kompleksinde 40.18 ppm'de daha küçük bir yarıлма sabiti ($J = 67.1$ Hz) ile gözlenmektedir.

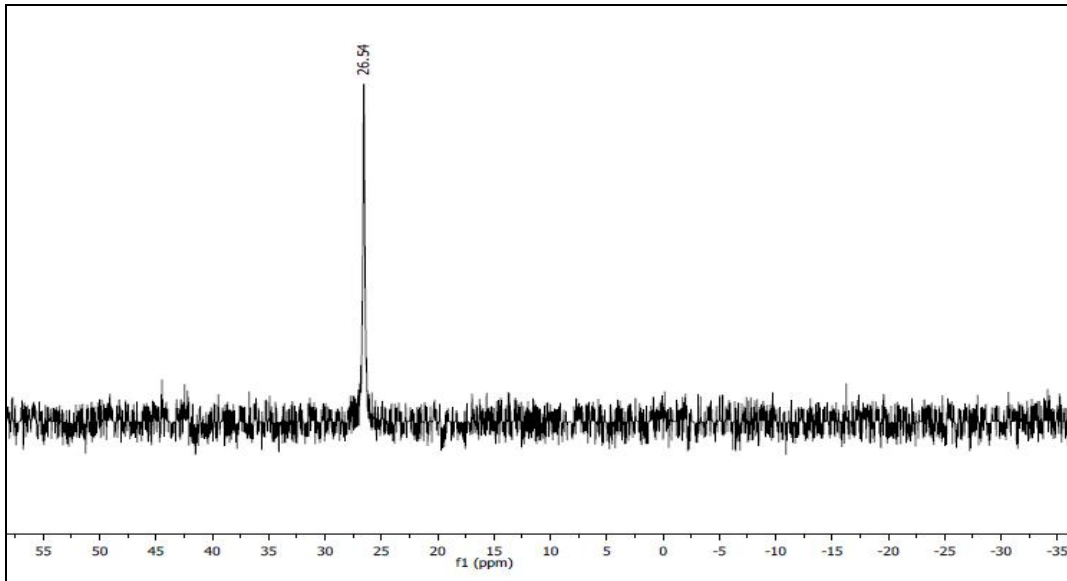


Şekil 4.15. L2Pt ¹³C-NMR spektrumunda Ph(ipso) karbonuna ait dublet pik

4.2.3.4. cis-Diklorobis(N-((difenilfosfino)metil)pirazin-2-amin) paladyum(II) (L2Pd)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumudur ve spektrumunda 26.58 ppm'deki pik P-Pd koordinasyonunun bir sonucudur.



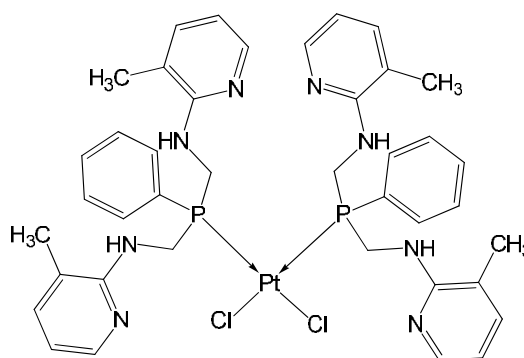
Şekil 4.16. **L2Pd** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L2(O)**'da 4,42 ppm'de triplet ($J = 6.0$ Hz) olarak gözlenen N-CH₂-P protonlarının, platin kompleksinde 4,31 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir.

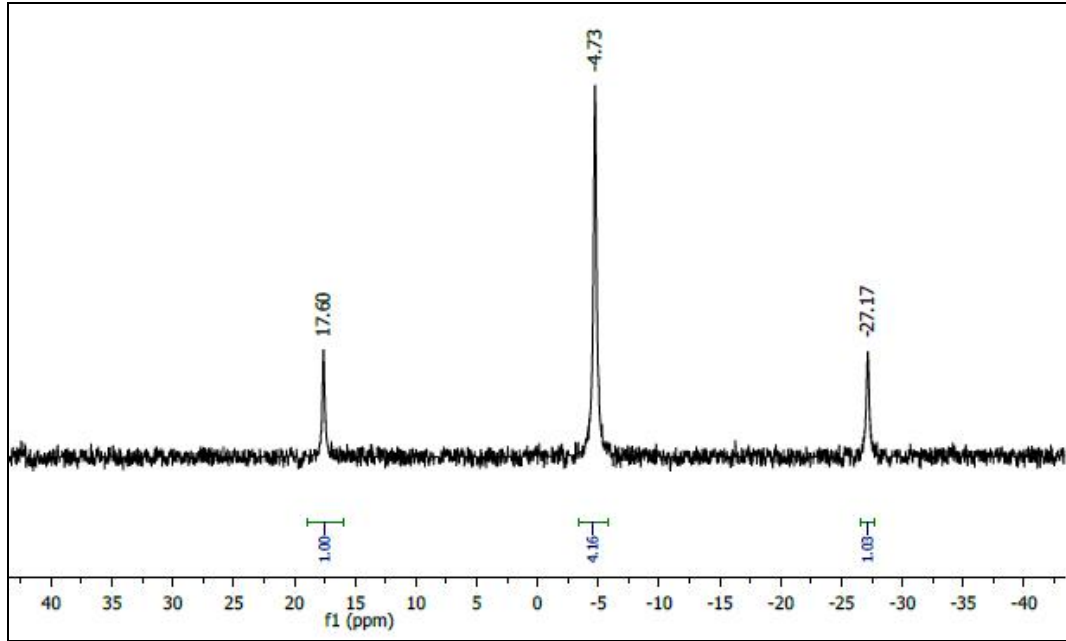
Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L2(O)**'da 133.66 ppm'deki dublet ($J = 154.6$ Hz)

fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir ve fosfor üzerindeki elektron yoğunlunun çok düşük olması sebebiyle oldukça büyük bir yarıma sabitine sahiptir. Aynı karbon paladyum metal kompleksinde 132.54 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarıma ($J = 104.2$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan N-CH₂-P karbonunda da gözlenmektedir. **L2(O)**'da 40.25 ppm'deki dublet ($J = 78.9$ Hz), paladyum kompleksinde 40.33 ppm'de daha küçük bir yarıma sabiti ($J = 65.1$ Hz) ile gözlenmektedir.

4.2.3.5. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amin)) platin(II) (L3Pt)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ³¹P-NMR spektrumudur ve spektrumda -4.77 ppm'deki ($J_{Pt-P} = 3626.3$ Hz) pik P-Pt koordinasyonuna işaret etmektedir. 3672.5 Hz'lik Pt-P yarılmaları, fosfinlerin metale cis pozisyonunda koordine olduğunu göstermektedir.

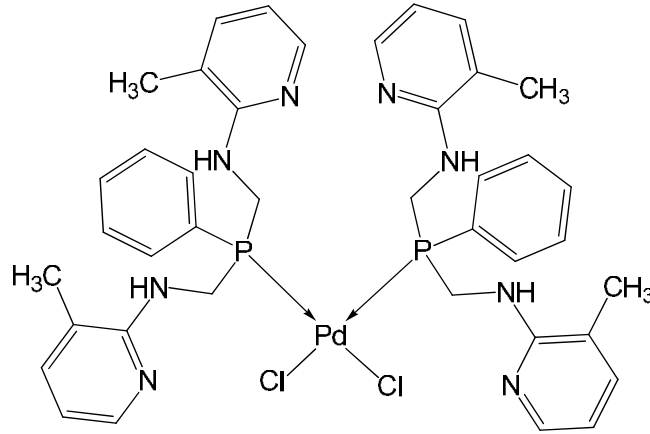


Şekil 4.17. **L3Pt** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

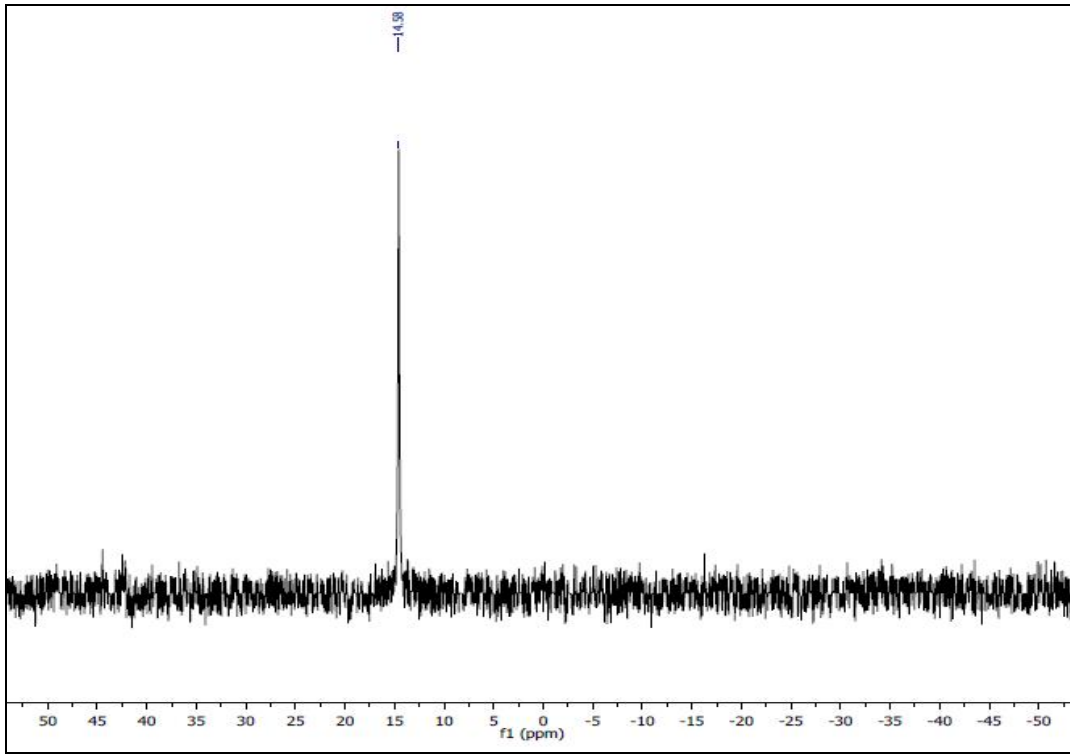
Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L3(O)**'da 3.79 ppm'de dublet ($J = 3.5$ Hz) olarak gözlenen $\text{N-CH}_2\text{-P}$ protonlarının, platin kompleksinde 3.29 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L3(O)**'da 117.20 ppm'deki dublet ($J = 68.5$ Hz) fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir. **L3(O)** bileşiğinde fosfora bir fenil iki alkil grubu bağlı olması fosfor üzerindeki elektron yoğunlunun, iki fenil ve bir alkil grubu bağlı olan **L1(O)** ve **L2O**'dan daha yüksek olmasını sağlamakta ve böylelikle daha küçük bir yarılmama sabitine neden olmaktadır. Aynı *ipso* karbonu platin metal kompleksinde 116.63 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarılmama ($J = 46.2$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan $\text{N-CH}_2\text{-P}$ karbonunda da gözlenmektedir. **L3(O)**'da 35.22 ppm'deki dublet ($J = 48.6$ Hz), platin kompleksinde 34.79 ppm'de daha küçük bir yarılmama sabiti ($J = 39.6$ Hz) ile gözlenmektedir.

4.2.3.6. **cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilene))bis(3-metilpridin-2-amin)) paladyum(II) (L3Pd)**



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumudur ve spektrumunda 14.58 ppm'deki pik P-Pd koordinasyonunun bir sonucudur.

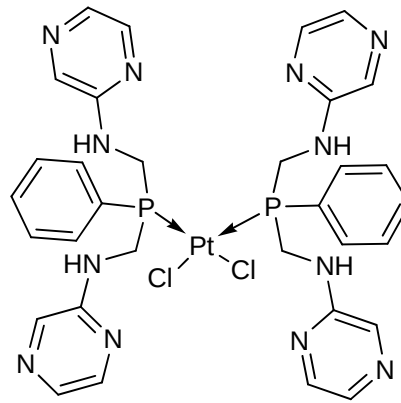


Şekil 4.18. **L3Pd** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

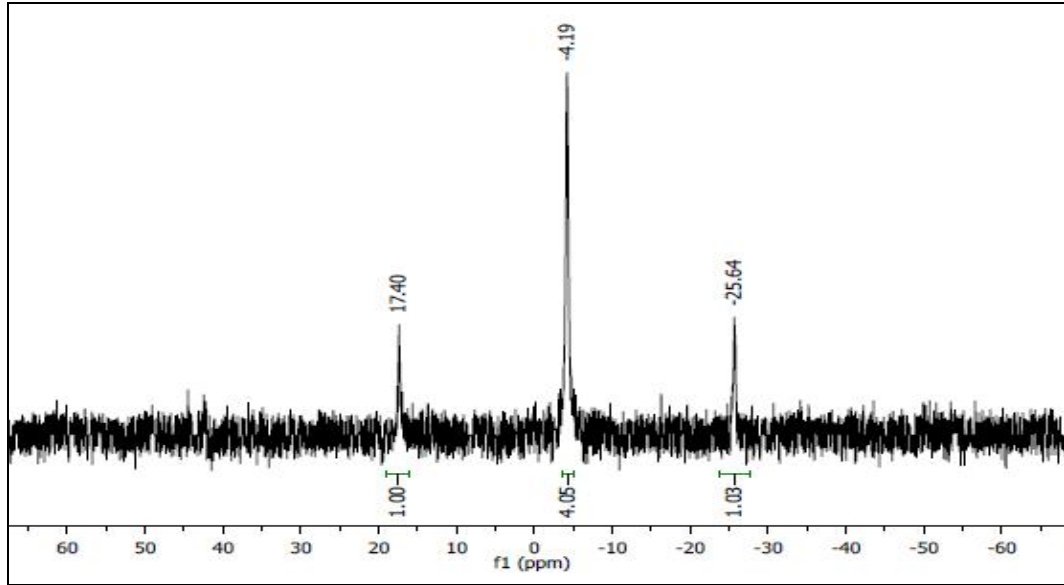
Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L3(O)**'da 3.79 ppm'de dublet ($J = 3.5$ Hz) olarak gözlenen N-CH₂-P protonlarının, platin kompleksinde 3.35 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ¹³C-NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L3(O)**'da 117.20 ppm'deki dublet ($J = 68.5$ Hz) fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir. Aynı *ipso* karbonu paladyum kompleksinde 116.63 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarımla ($J = 46.8$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan N-CH₂-P karbonunda da gözlenmektedir. **L3(O)**'da 35.22 ppm'deki dublet ($J = 48.6$ Hz), paladyum kompleksinde 34.79 ppm'de daha küçük bir yarımla sabiti ($J = 40.0$ Hz) ile gözlenmektedir.

4.2.3.7. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin)) platin(II) (L4Pt)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ³¹P-NMR spektrumudur ve spektrumda -4.19 ppm'deki ($J_{Pt-P} = 3502.2$ Hz) pik P-Pt koordinasyonuna işaret etmektedir (Şekil 4.19.). 3502.5 Hz'lik Pt-P yarımlası, fosfinlerin metale cis pozisyonunda koordine olduğunu göstermektedir.

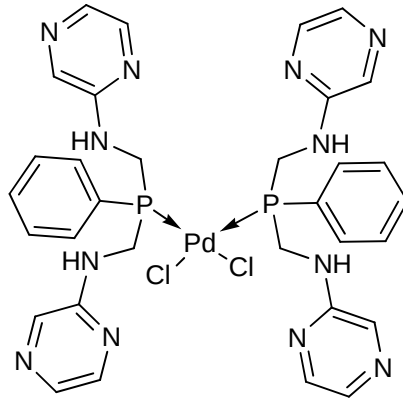


Şekil 4.19. **L4Pt** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

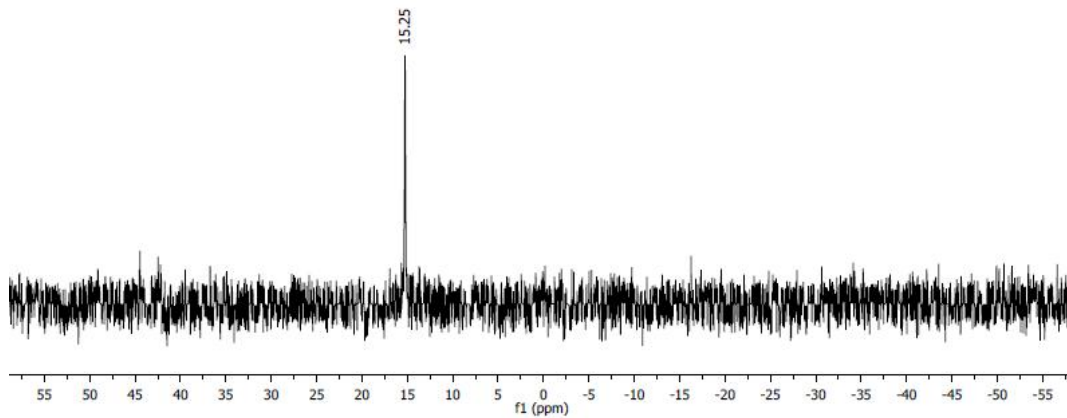
Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L4(O)**'da 3.67 ppm'de dublet ($J = 3.5$ Hz) olarak gözlenen $\text{N-CH}_2\text{-P}$ protonlarının, platin kompleksinde 3.21 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor platin koordinasyonuna bir işarettir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L4(O)**'da 117.21 ppm'deki dublet ($J = 71.9$ Hz) fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir. Aynı *ipso* karbonu platin metal kompleksinde 117.07 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarımla ($J = 44.0$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan $\text{N-CH}_2\text{-P}$ karbonunda da gözlenmektedir. **L4(O)**'da 35.15 ppm'deki dublet ($J = 50.5$ Hz), platin kompleksinde 34.79 ppm'de daha küçük bir yarımla sabiti ($J = 43.3$ Hz) ile gözlenmektedir.

4.2.3.8. cis-Diklorobis(N,N'-((fenilfosfindiil)bis(metilen))bis(pirazin-2-amin)) paladyum(II) (L4Pd)



Kompleksin oluşmasına ilişkin en önemli gösterge ^{31}P -NMR spektrumudur ve spektrumunda 15.25 ppm'deki pik P-Pd koordinasyonunun bir sonucudur.



Şekil 4.20. **L4Pd** kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumu

Diğer taraftan ligandın oksit formu olan **L4(O)**'da 3.67 ppm'de dublet ($J = 3.5$ Hz) olarak gözlenen N-CH₂-P protonlarının, platin kompleksinde 3.34 ppm'e kayması ve singlet olarak gözlenmesi fosfor paladyum koordinasyonuna bir işarettir.

Fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu değişiminin yansımaları ^{13}C -NMR spektrumunda da gözlenmektedir. **L4(O)**'da 117.21 ppm'deki dublet ($J = 71.9$ Hz)

fosfora bağlı fenil *ipso* karbonuna aittir. Aynı *ipso* karbonu paladyum metal kompleksinde 117.08 ppm'de yine dublet fakat daha küçük bir yarımlama ($J = 46.2$ Hz) sabitiyle gözlenmektedir. Benzer etki fosfora doğrudan bağlı bir diğer karbon olan N-CH₂-P karbonunda da gözlenmektedir. **L4(O)**'da 35.15 ppm'deki dublet ($J = 50.5$ Hz), platin kompleksinde 35.17 ppm'de daha küçük bir yarımlama sabiti ($J = 44.9$ Hz) ile gözlenmektedir.

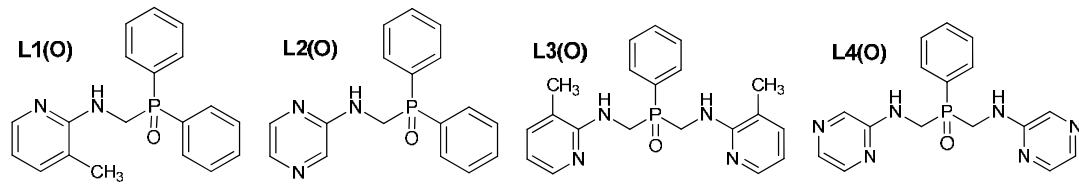
Bileşiklere ait FT-IR sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşiklere ait FT-IR sonuçları

Bileşik	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{Pt-Cl})$	$\nu(\text{Pd-Cl})$
L1(O)	1178	3250	-	-
L2(O)	1164	3258	-	-
L3(O)	1196	3314	-	-
L4(O)	1205	3318	-	-
L1Pt	-	3341	316, 287	-
L1Pd	-	3327	-	327, 285
L2Pt	-	3362	315, 288	-
L2Pd	-	3353	-	319, 284
L3Pt	-	3429	311, 283	-
L3Pd	-	3402	-	318, 284
L4Pt	-	3395	314, 285	-
L4Pd	-	3384	-	319, 286

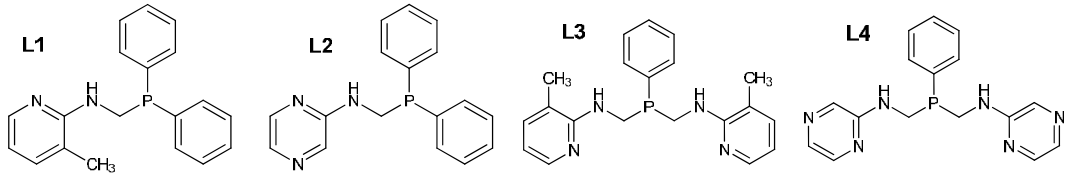
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tezin giriş bölümünde aminometilfosfin türevi piridil fosfin bileşiklerinin sentezlenmesinin amaçlandığı belirtilmiştir. Aminopiridin türevi bileşiklerin Mannich reaksiyonlarının nispeten yavaş olması sebebiyle uzun reaksiyon sürelerinin gerekliliği bilinmektedir. Literatürde benzer sürelerde Mannich reaksiyonu ile benzer bileşiklerin sentezlenebildiği ve izole edilebildiği bildirilmesine rağmen çalışma kapsamında hedeflenen ligandlar reaksiyon ortamından saf bir şekilde izole edilememiştir. Saflaştırma konusunda yaşanan bu sorun, ligandların oksit formlarının kolay izole edilebilir olduğunun tespit edilmesiyle aşılmıştır. H_2O_2 ile oksitlenen ligandlar reaksiyon ortamından Et_2O ile çöktürülerek kolayca ve temiz bir şekilde izole edilebilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin oksitleri Şekil 5.1.'de verilmiştir.



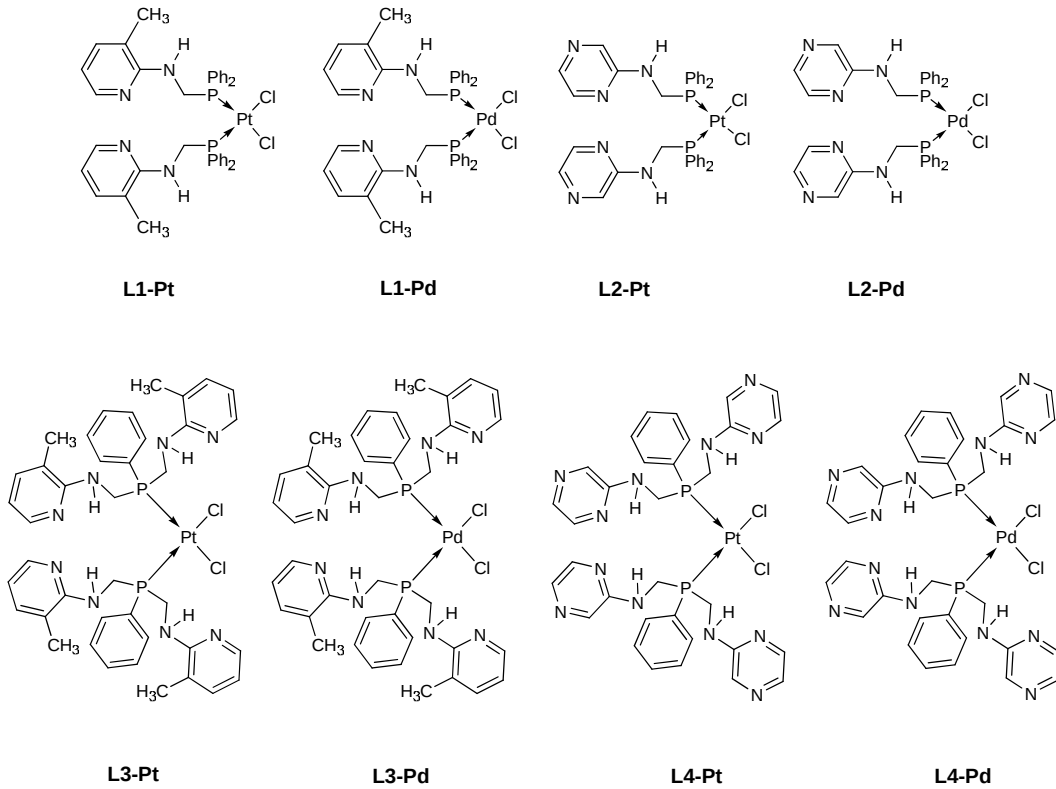
Şekil 5.1. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin oksitleri

Fosfin oksitlerin indirgenmesine yönelik bir çok metod literatürde mevcuttur. Bu yöntemlerden biri olan AlH_3 ile indirgeme yöntemi, tez kapsamında elde edilen aminometilfosfin türevi piridilfosfin oksitlerin indirgenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır. İndirgemenin gerçekleştiği reaksiyon ortamından alınan örneklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında, -16,73 (**L1**), 17,01 (**L2**), 29,11 (**L3**) ve 30,08 (**L4**) ppm'lerdeki piklerin gözlenmesi ile tespit edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin ligandları Şekil 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin ligandları

Fosfin oksitlerin indirgenmelerinin hemen akabinde, oksitlenmesine fırsat vermeden, Cl_2PtCOD ve Cl_2PdCOD bileşikleriyle reaksiyonu sonucu Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri Şekil 5.3.'de verilmiştir.



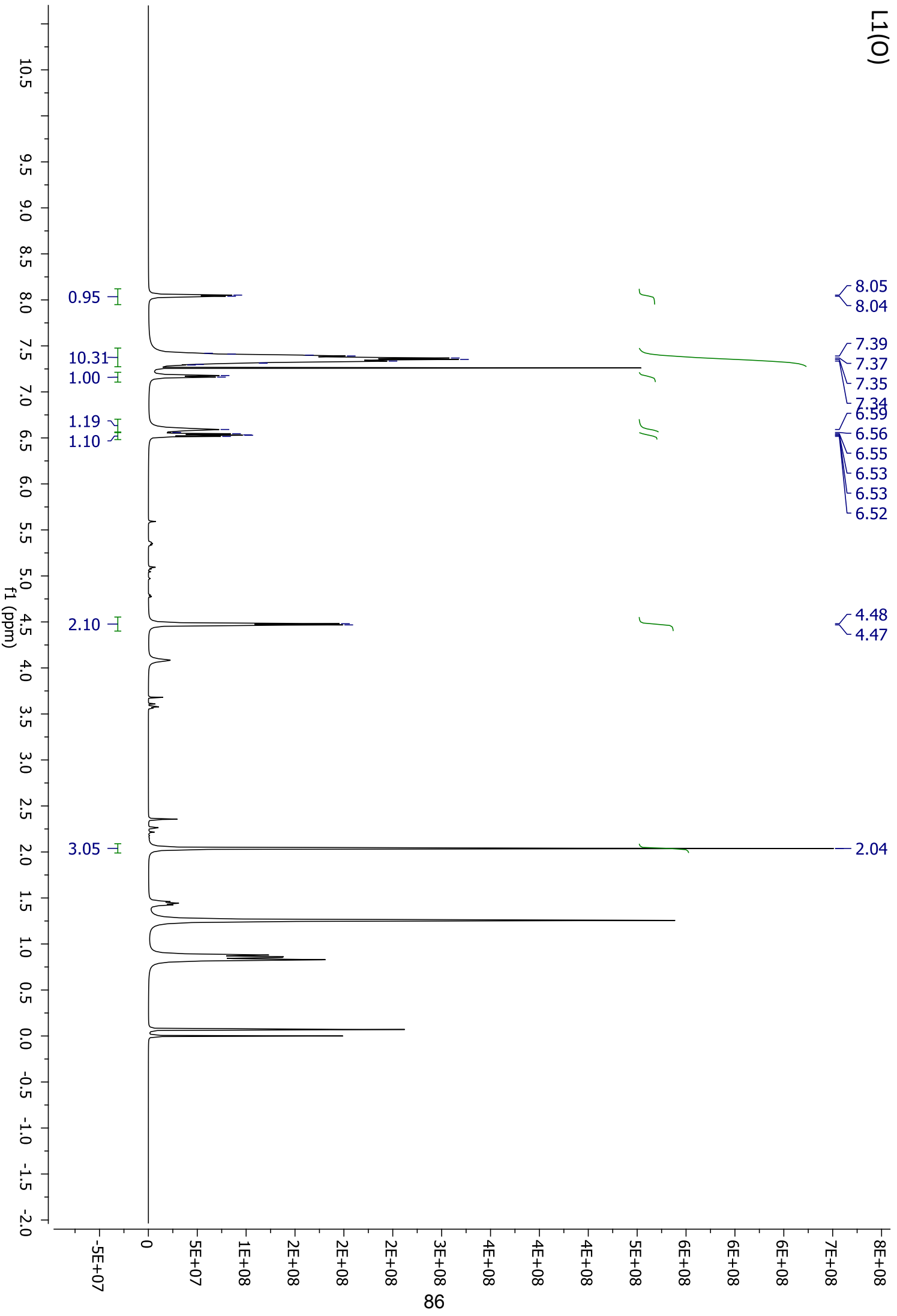
Şekil 5.3. Tez kapsamında sentezlenen piridilfosfin Pt(II) ve Pd(II) metal kompleksleri

Sonuç olarak, potansiyel olarak hemilabil, 4 yeni hibrit ligand ve 4 yeni piridilfosfin oksit bileşiği ile 8 yeni metal kompleksi sentezlenip, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR spektroskopileri ile yapıları açıklanmıştır.

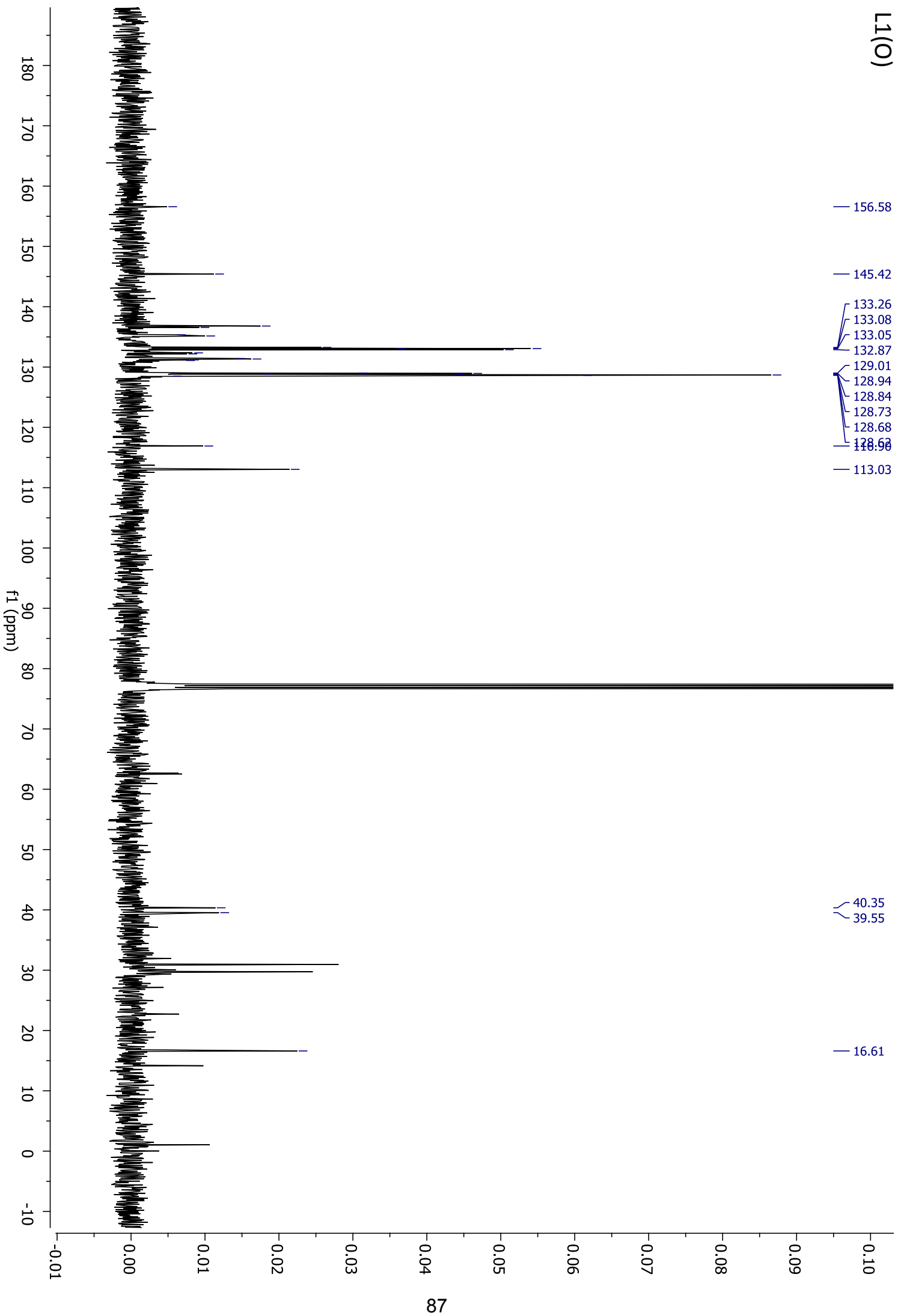
İleriki çalışmalarda, elde edilen bu komplekslerin çeşitli organik reaksiyonlardaki katalitik aktifliklerinin yanı sıra anti-mikrobiyal ve anti-tumor etkileri incelenebilir. Diğer taraftan, ligandlar ve/veya kompleksler kullanılarak homo ve heterobimetallik kompleksler elde edilebilir. Elde edilecek bu yeni kompleksler için de katalitik ve biyolojik aktiflik incelemeleri yapılabilir.

EKLER

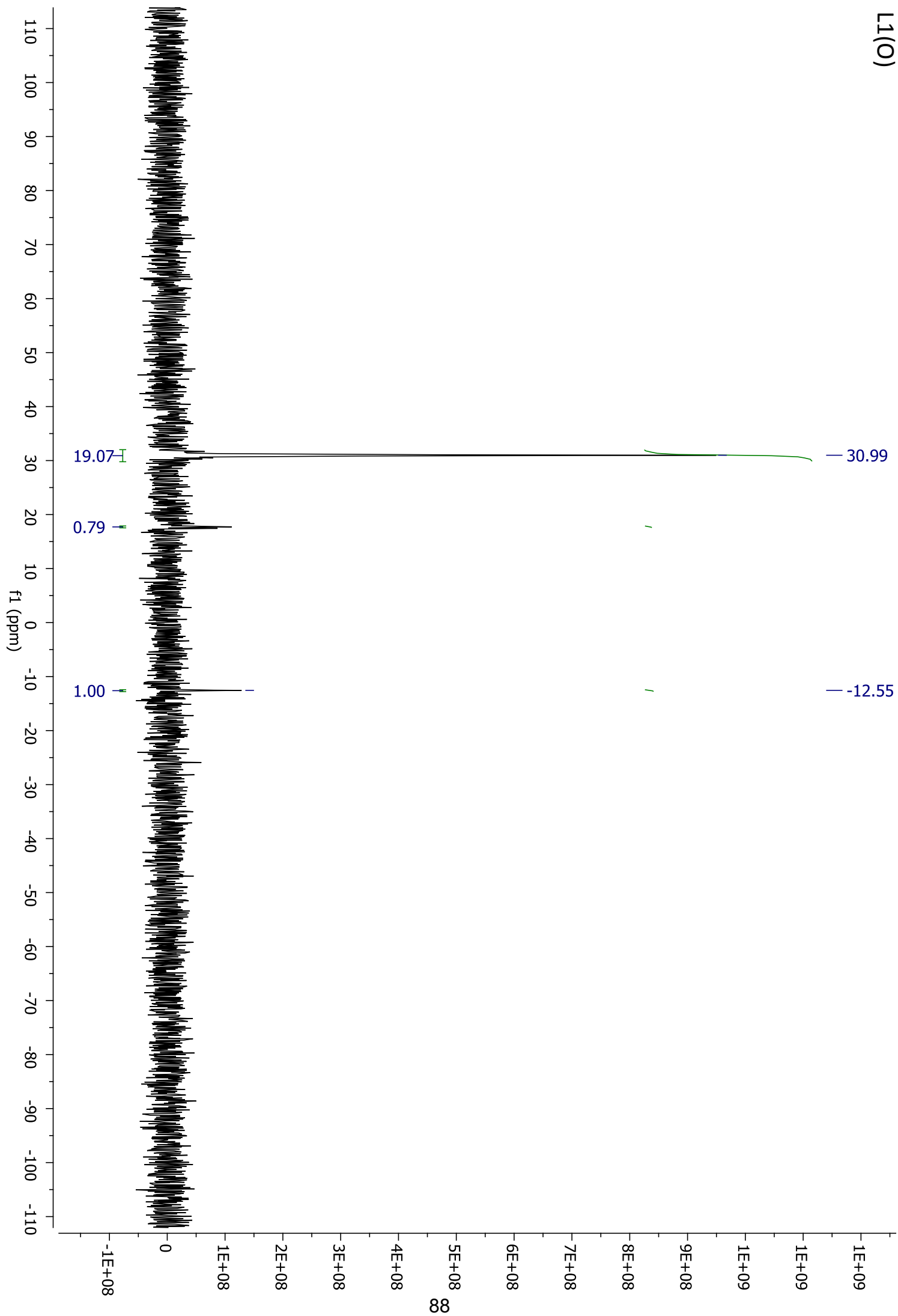
L1(0)



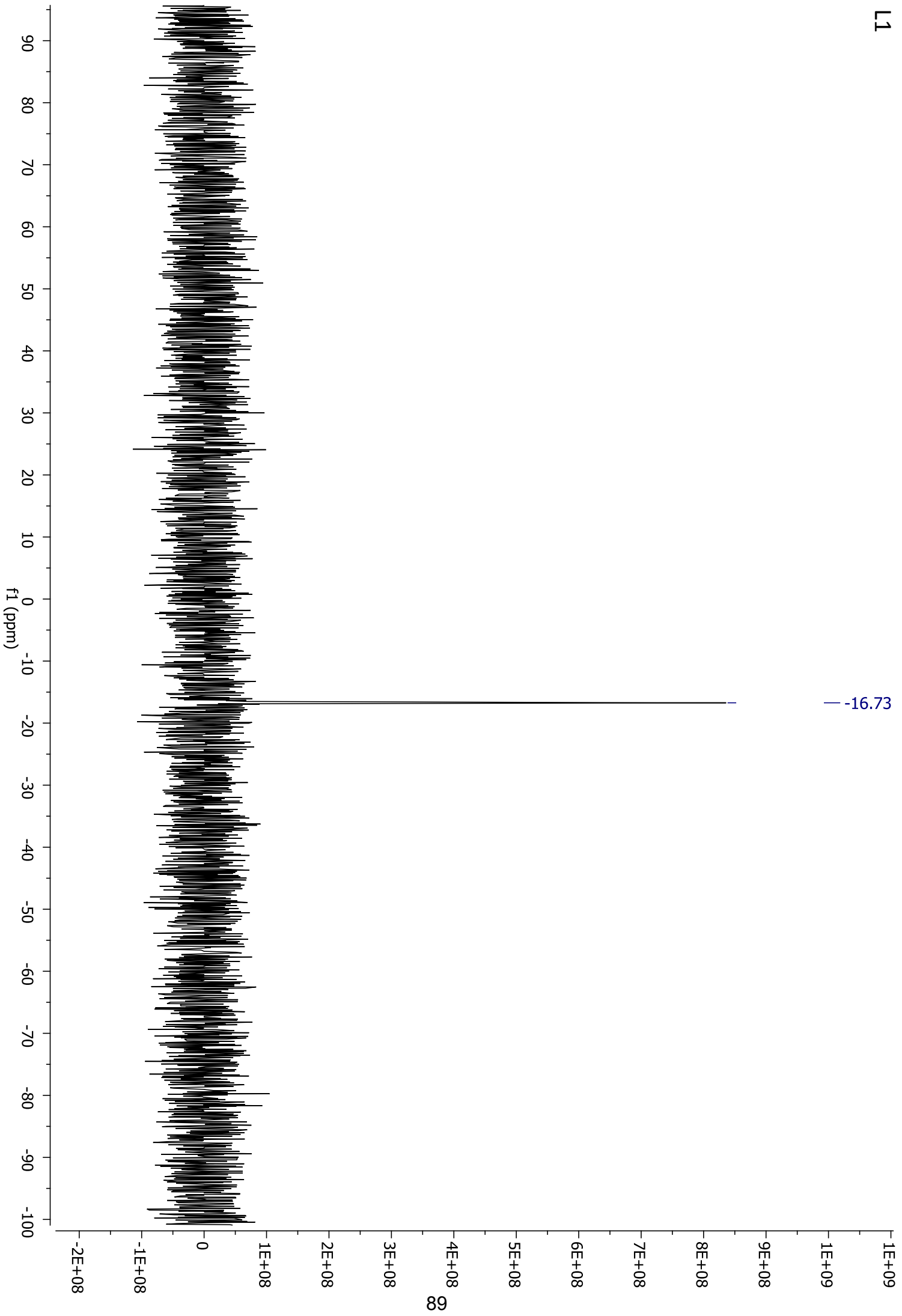
L1(O)



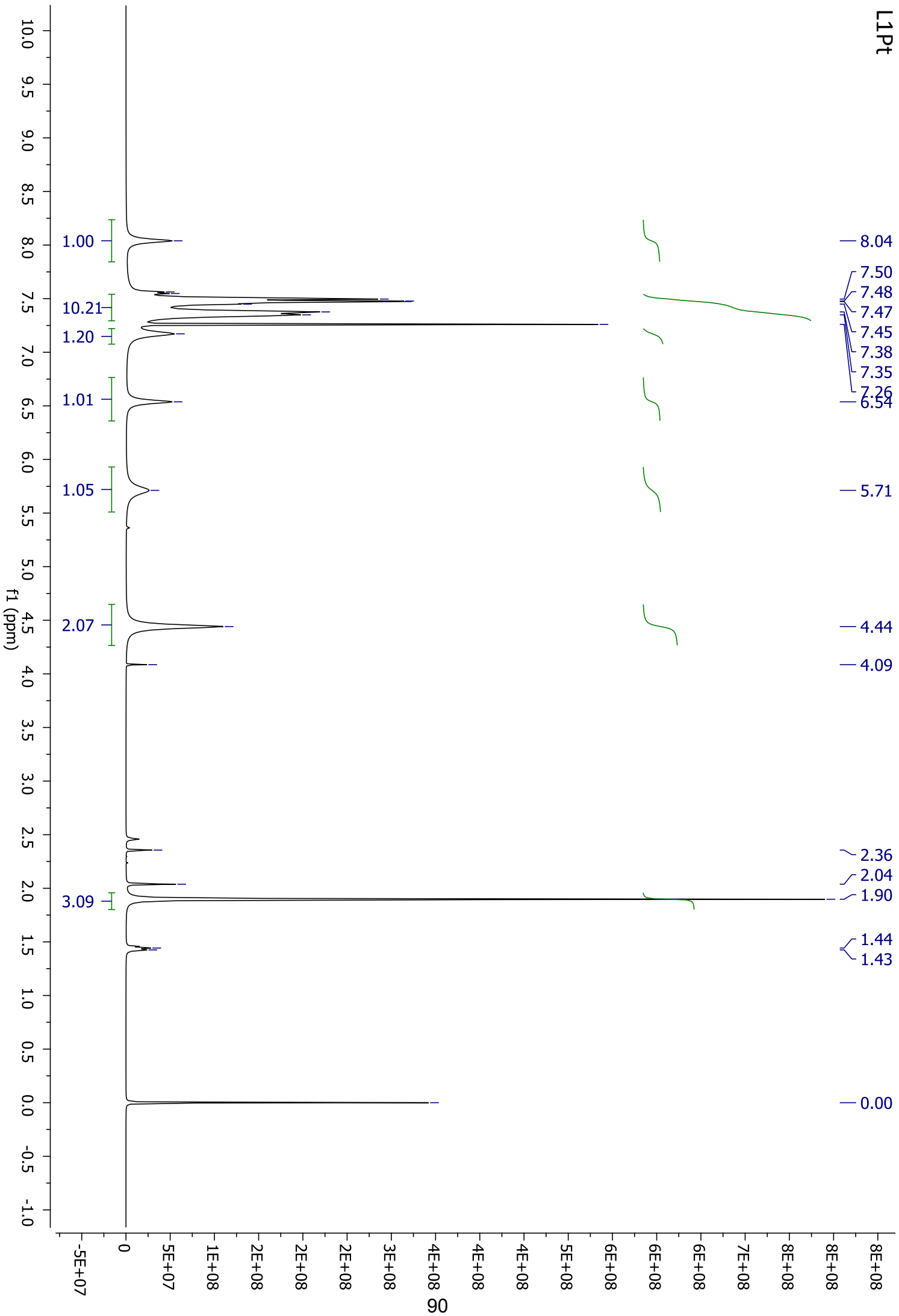
L1(O)

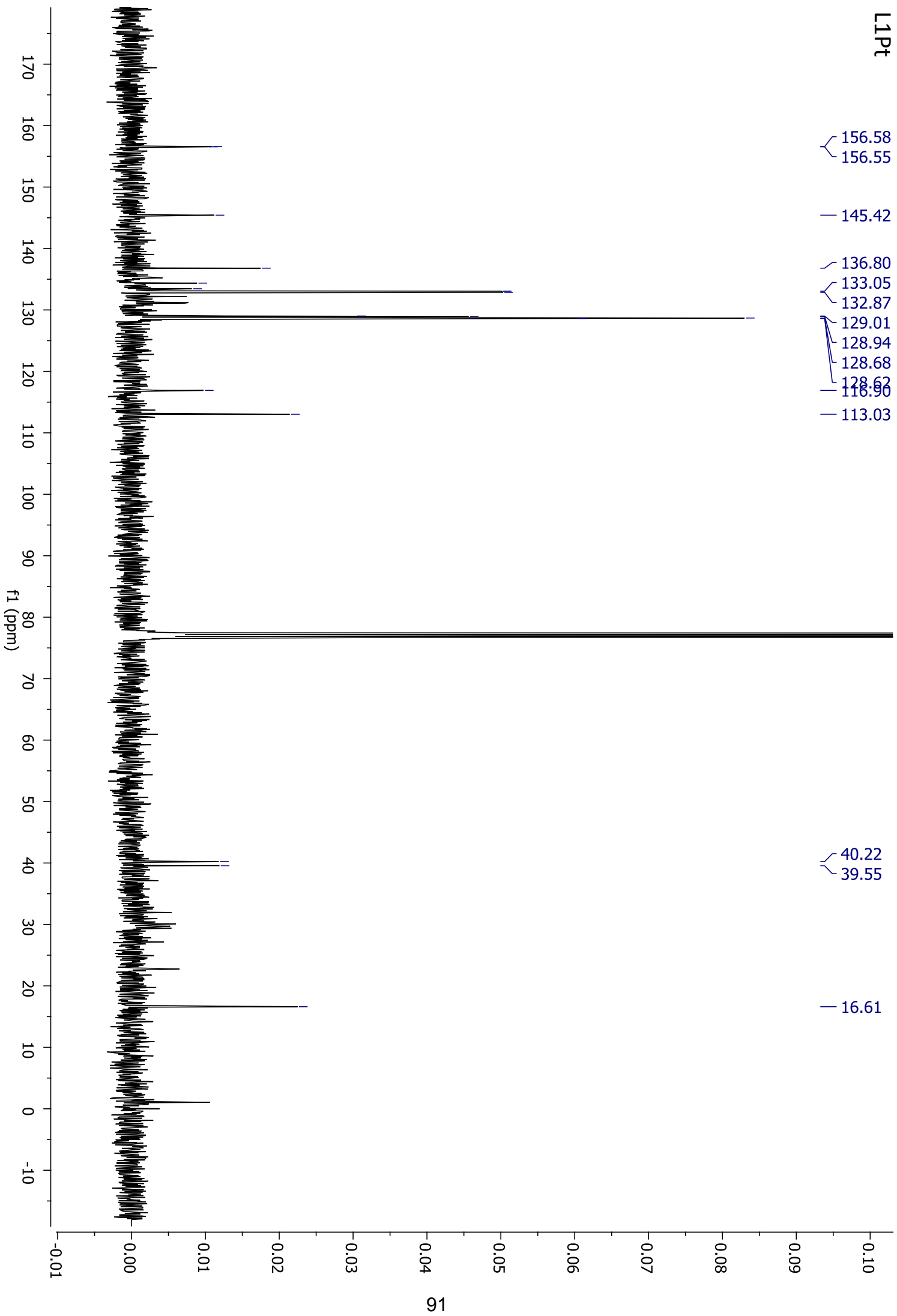


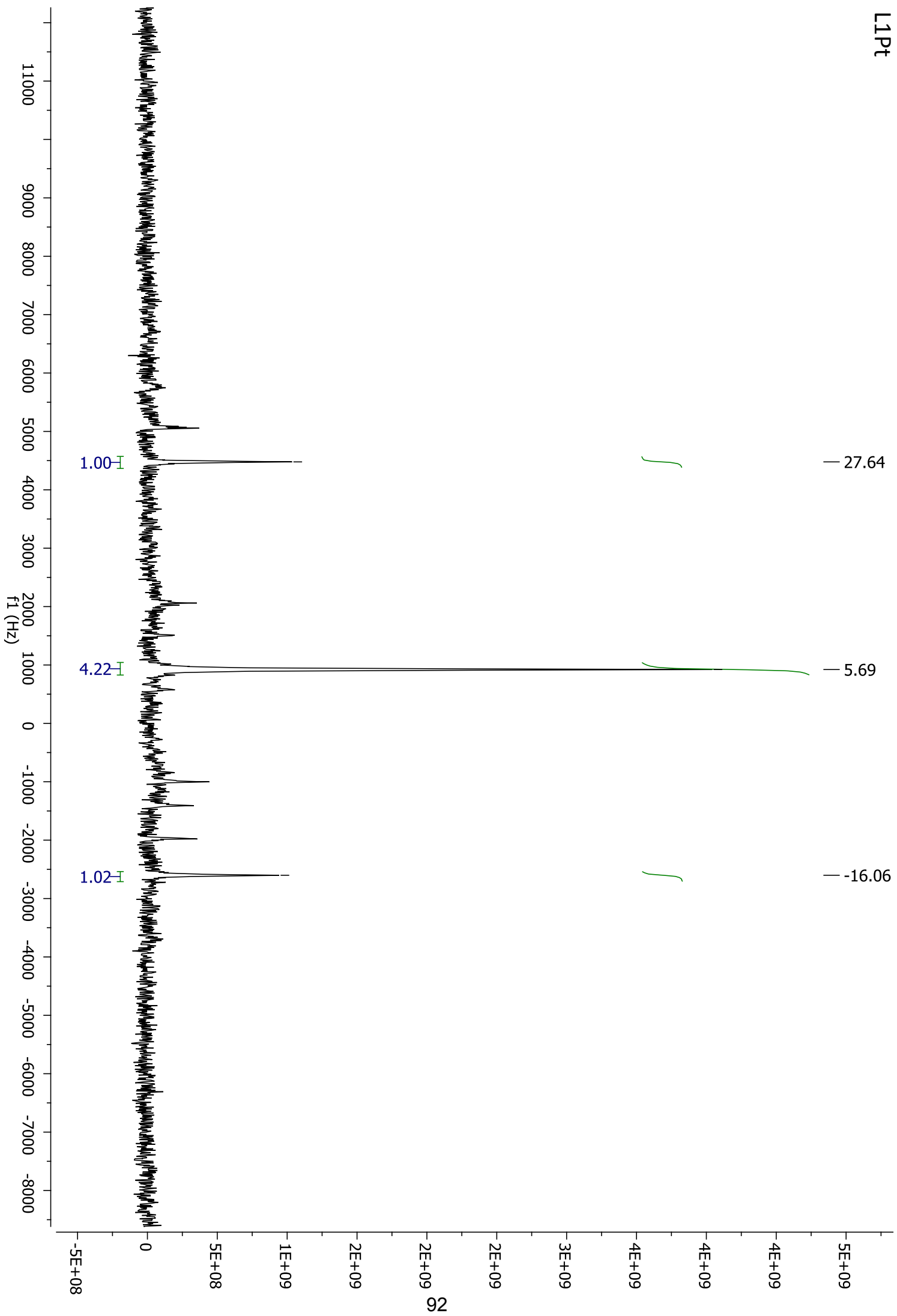
L1



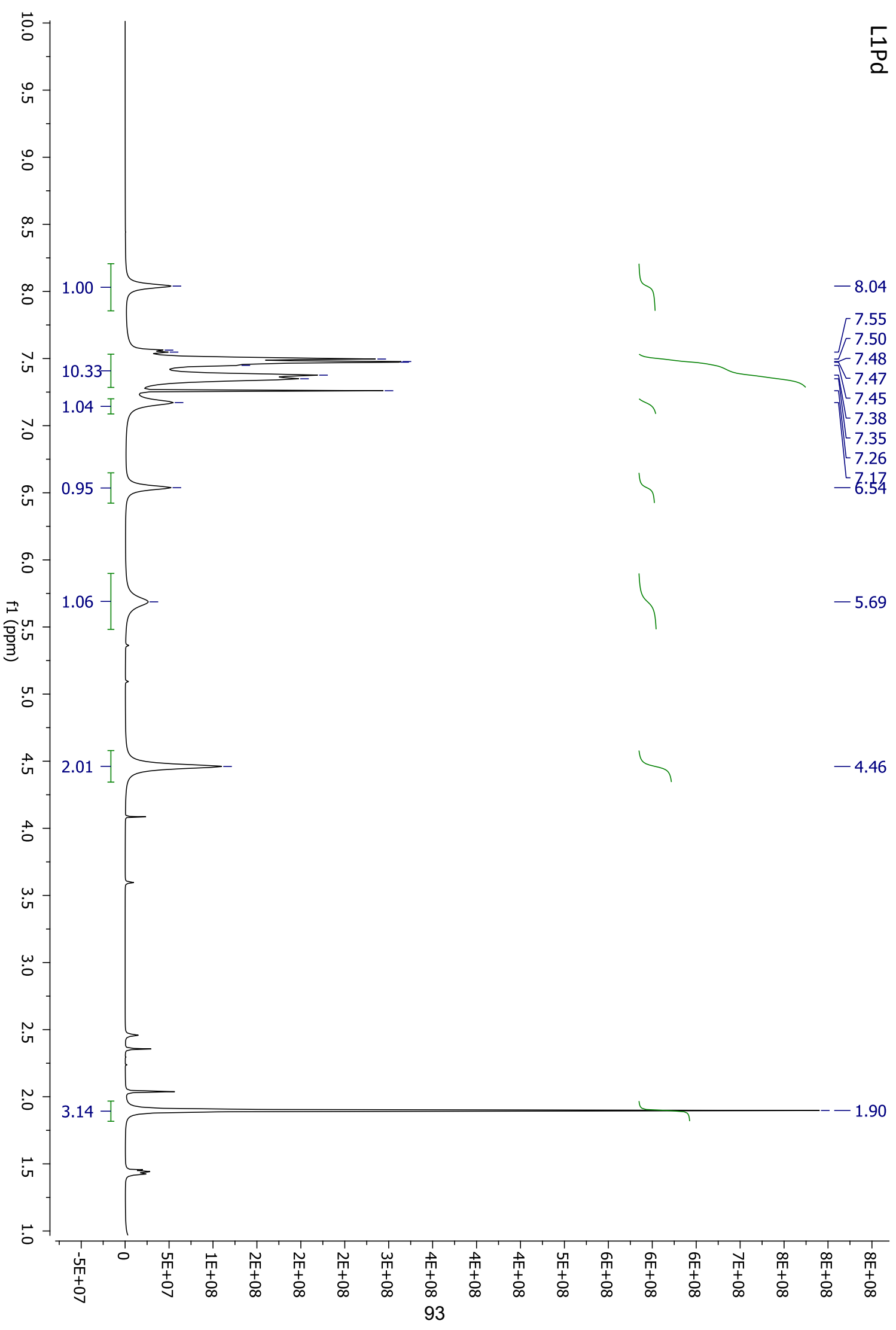
69

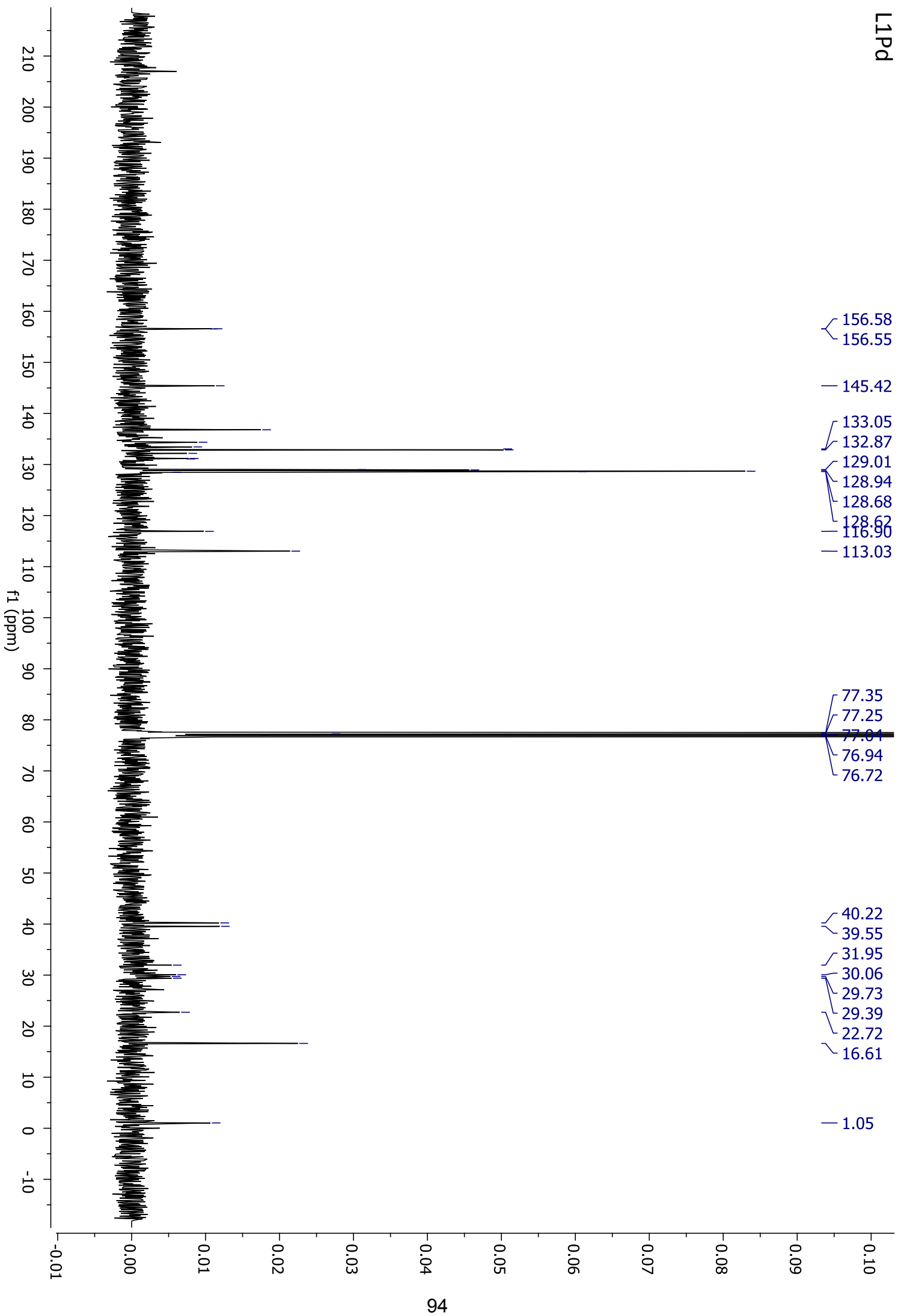




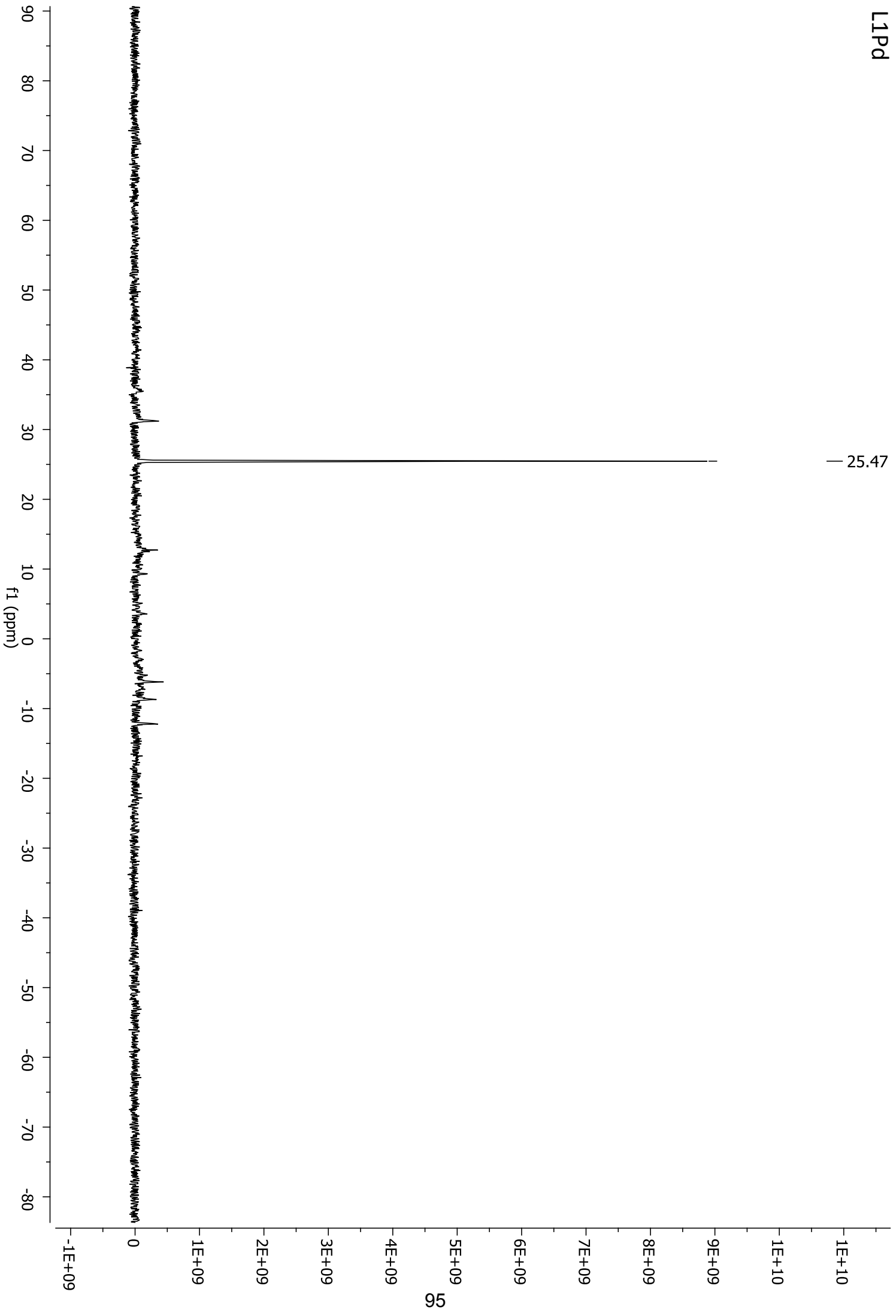


L1Pd

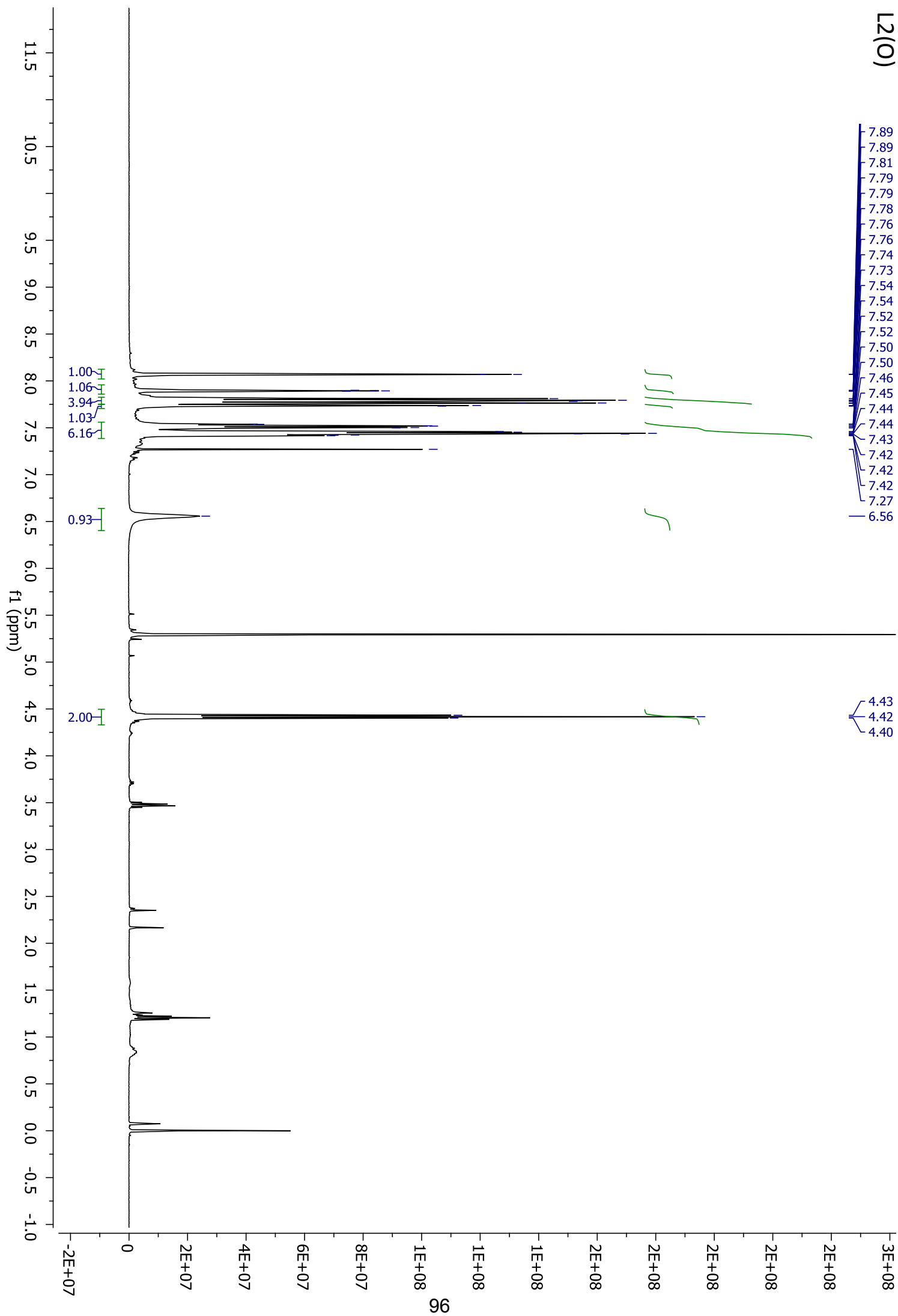




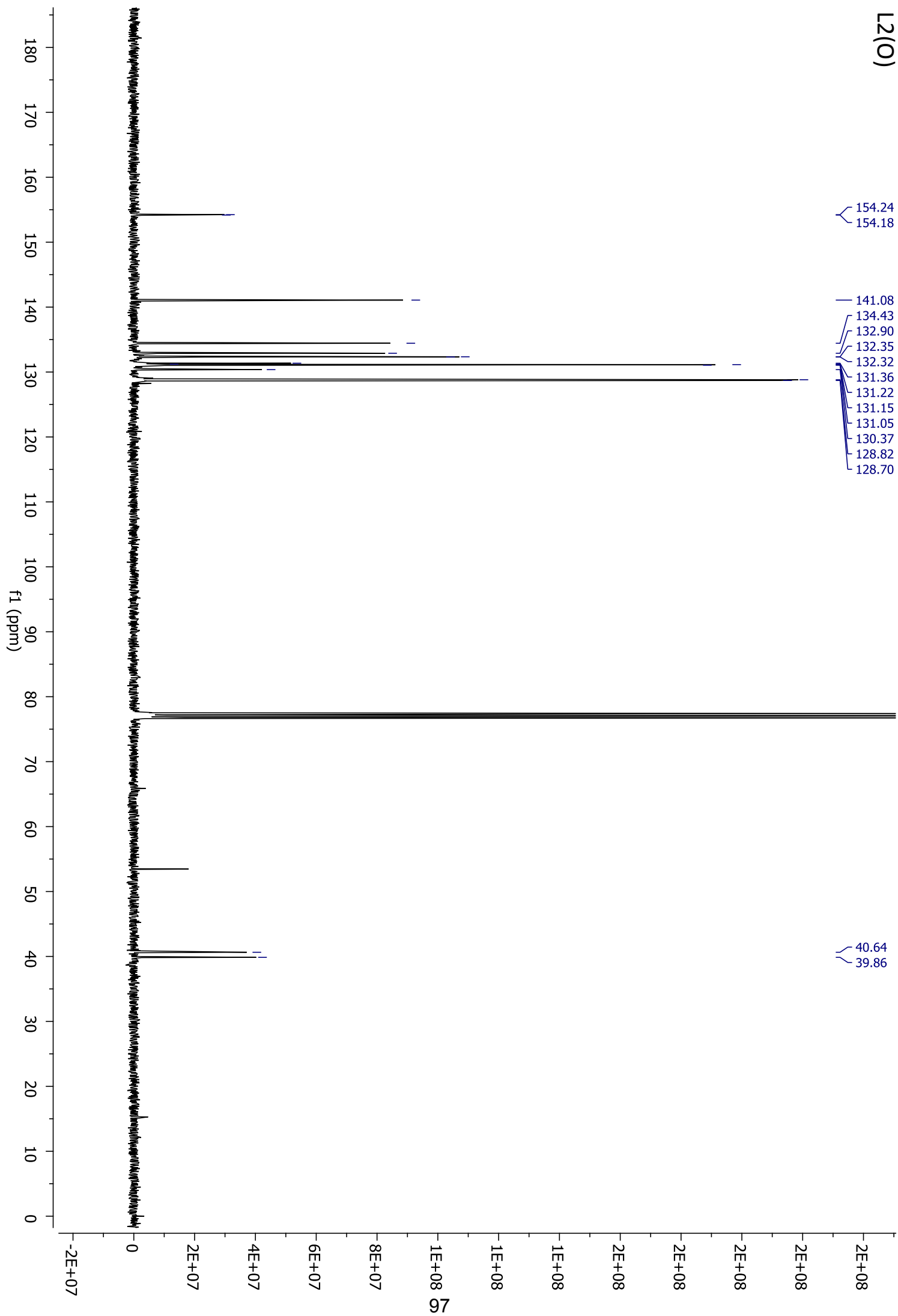
L1Pd



L2(0)

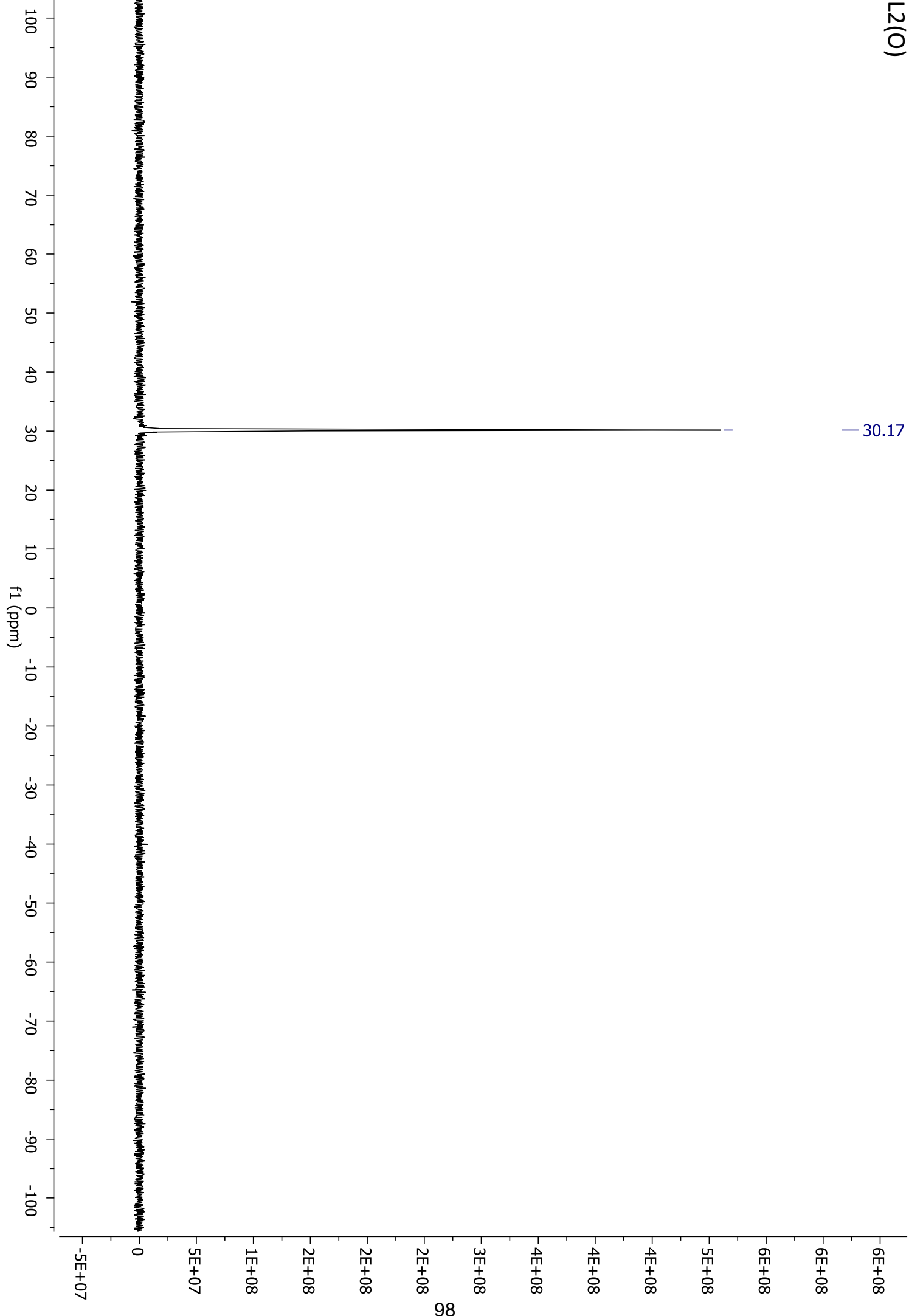


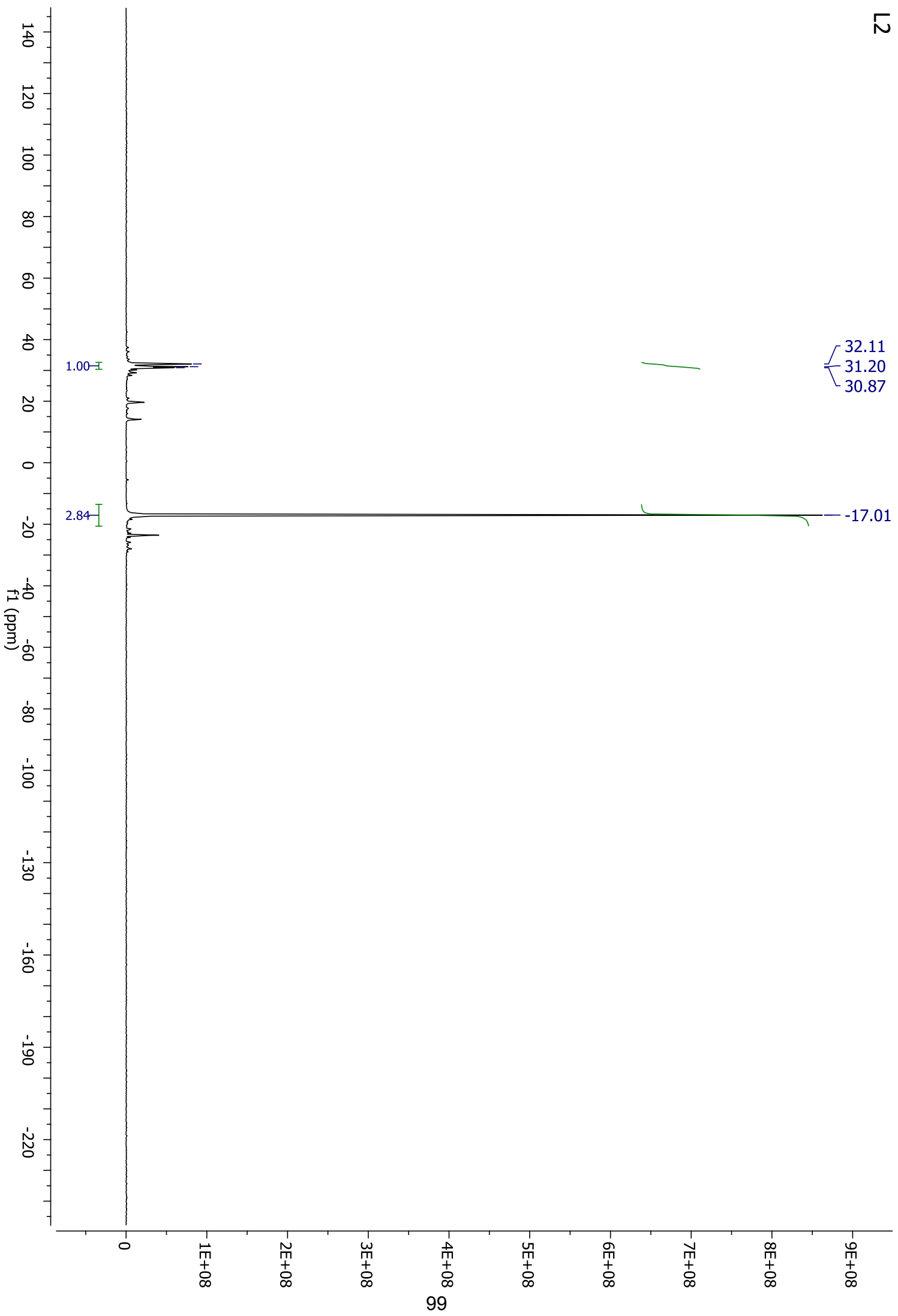
L2(O)

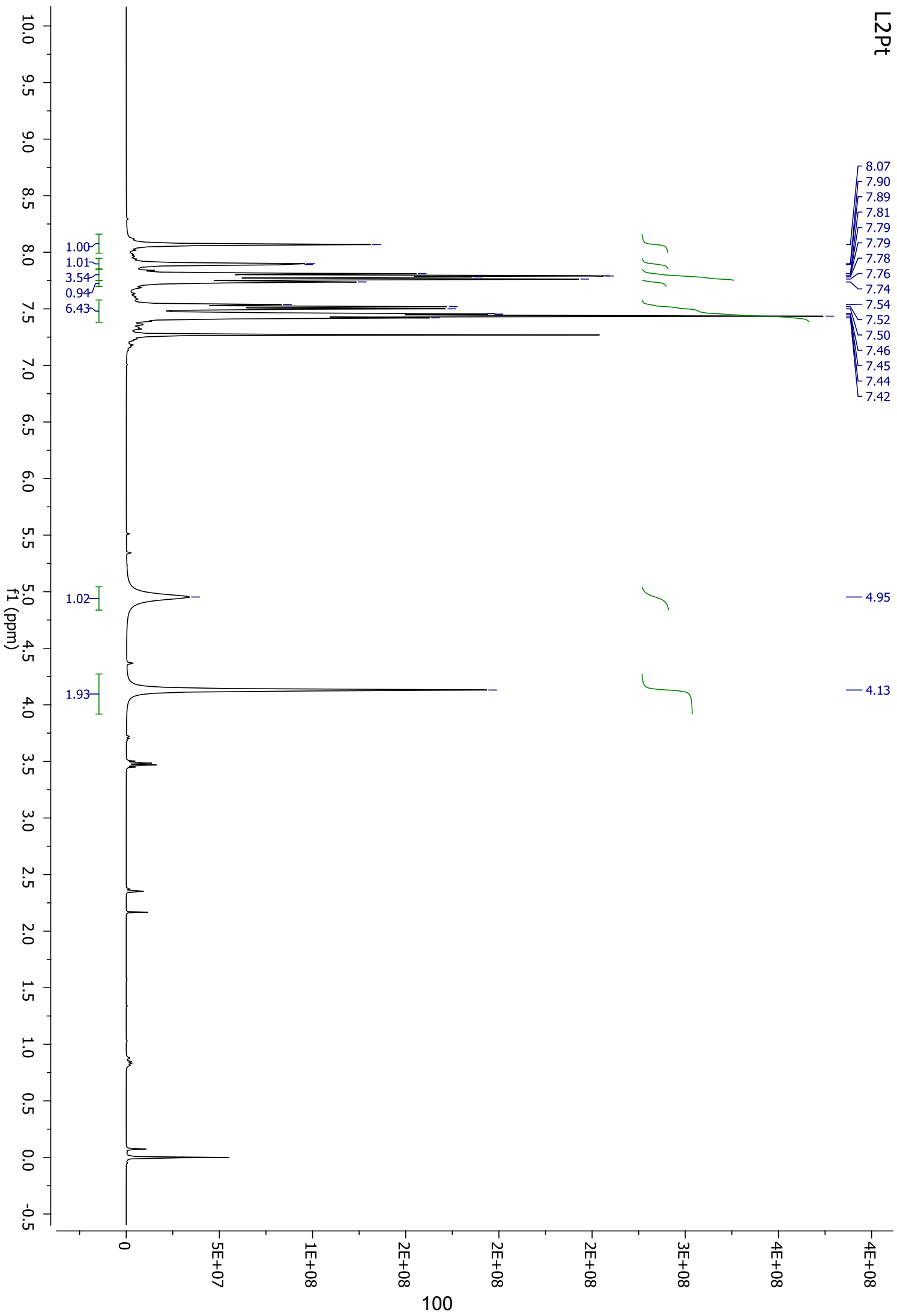


L2(O)

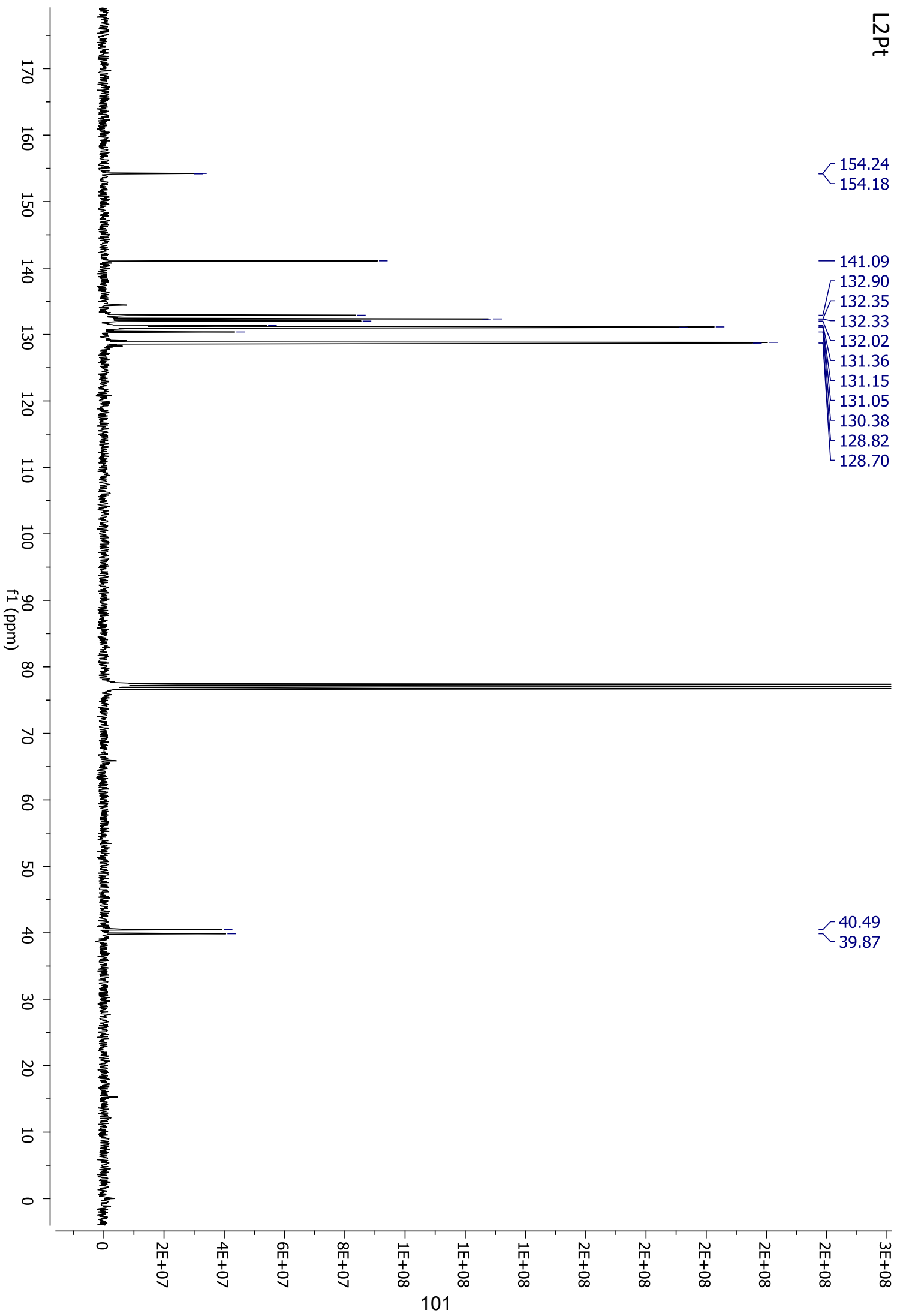
30.17

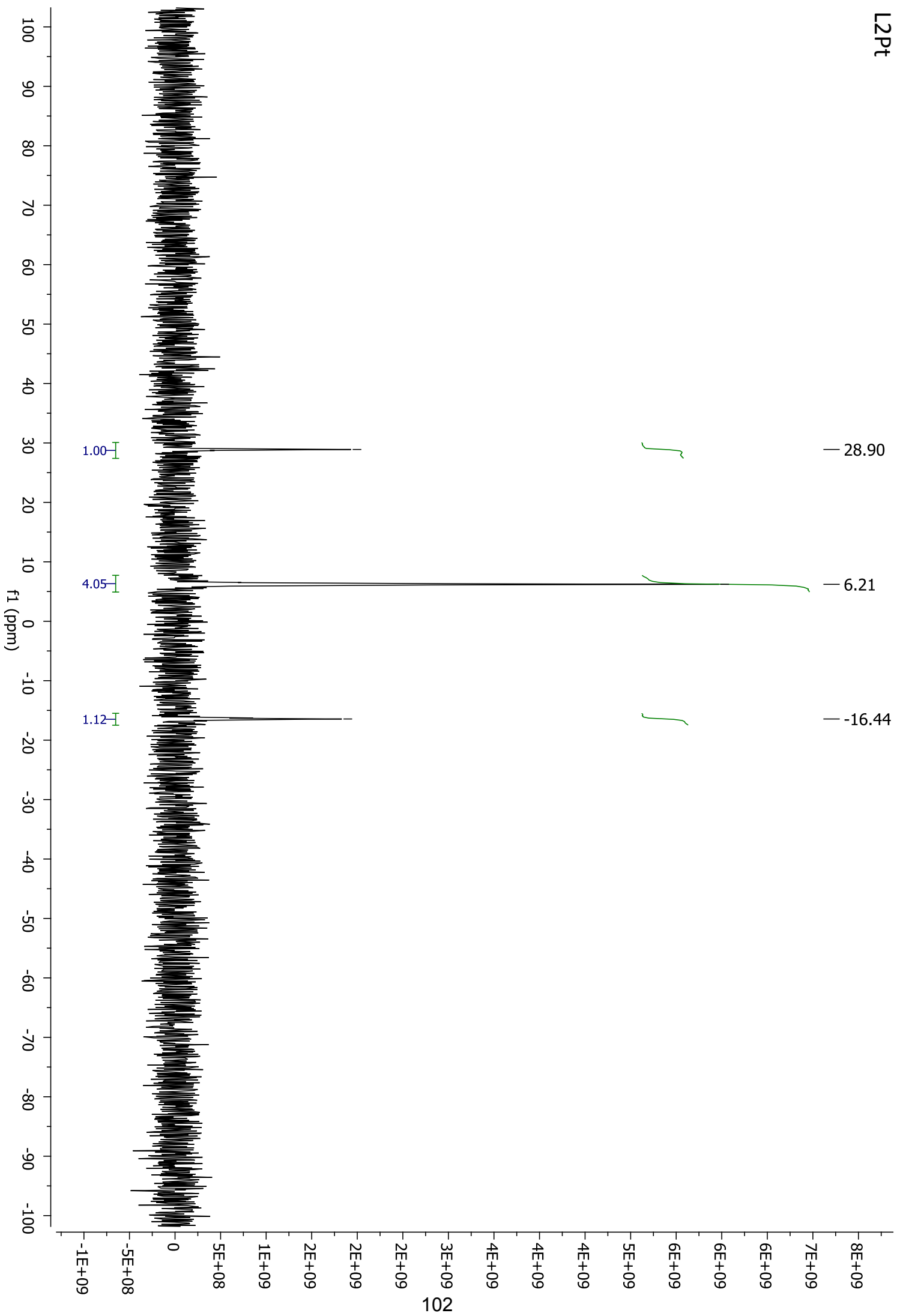


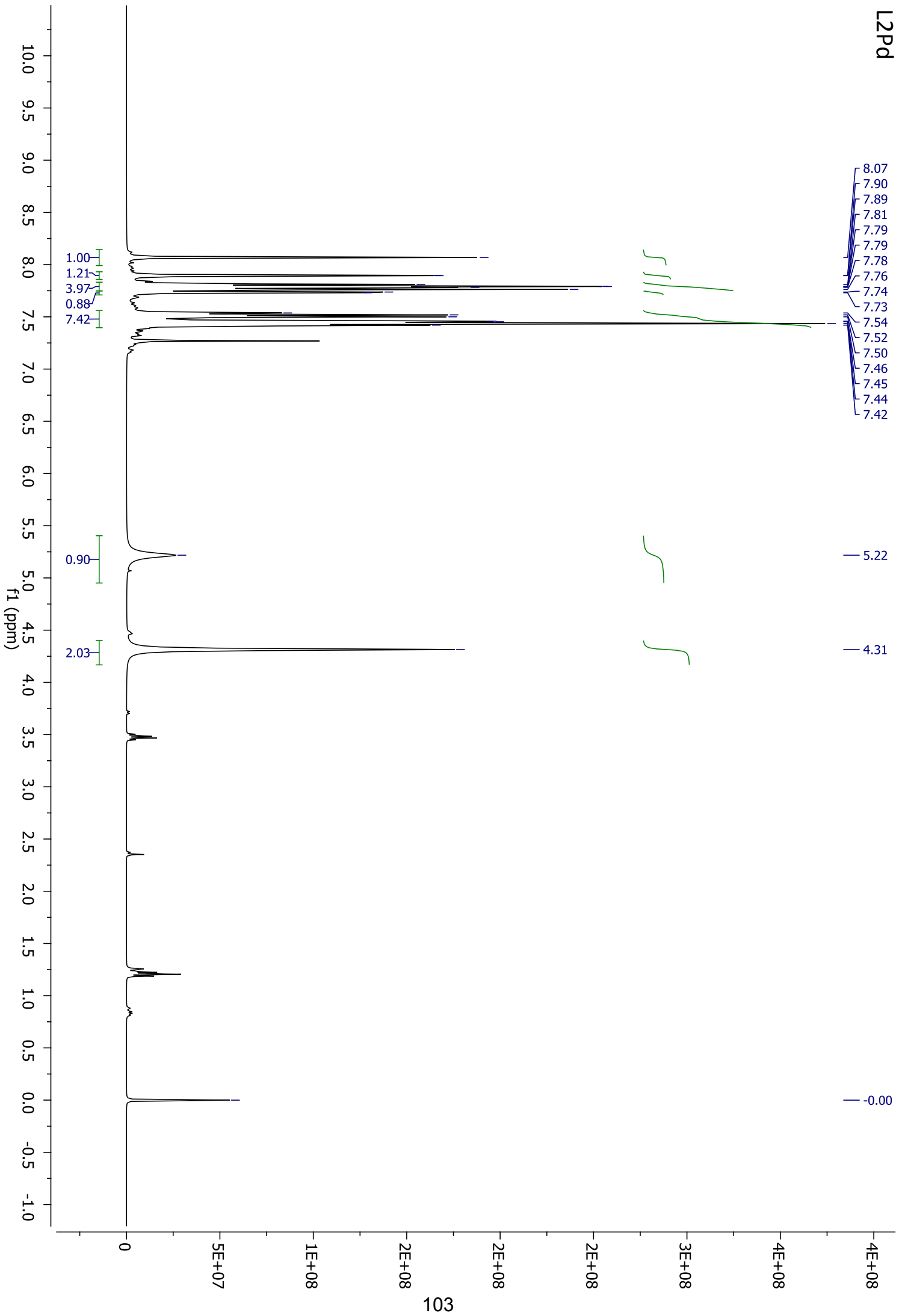


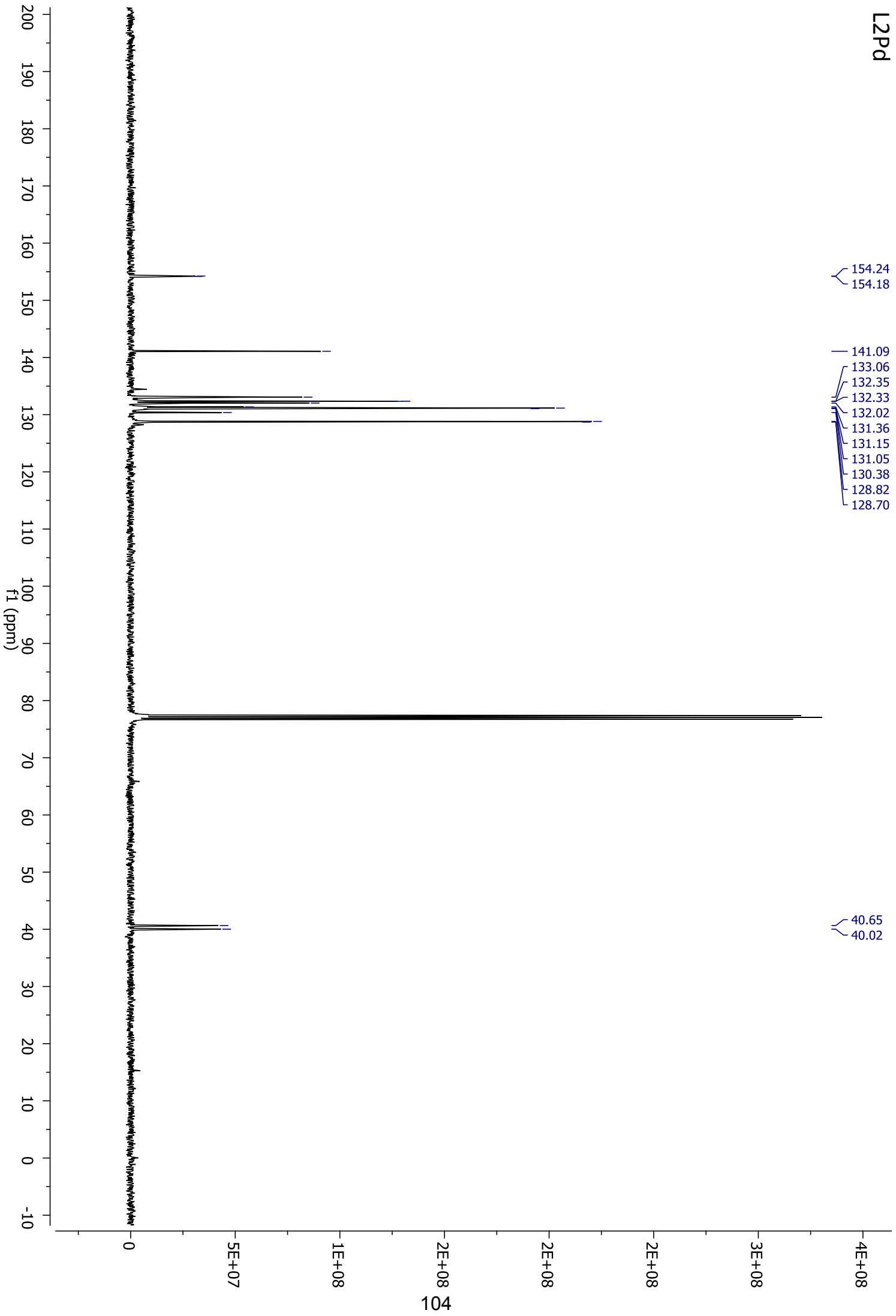


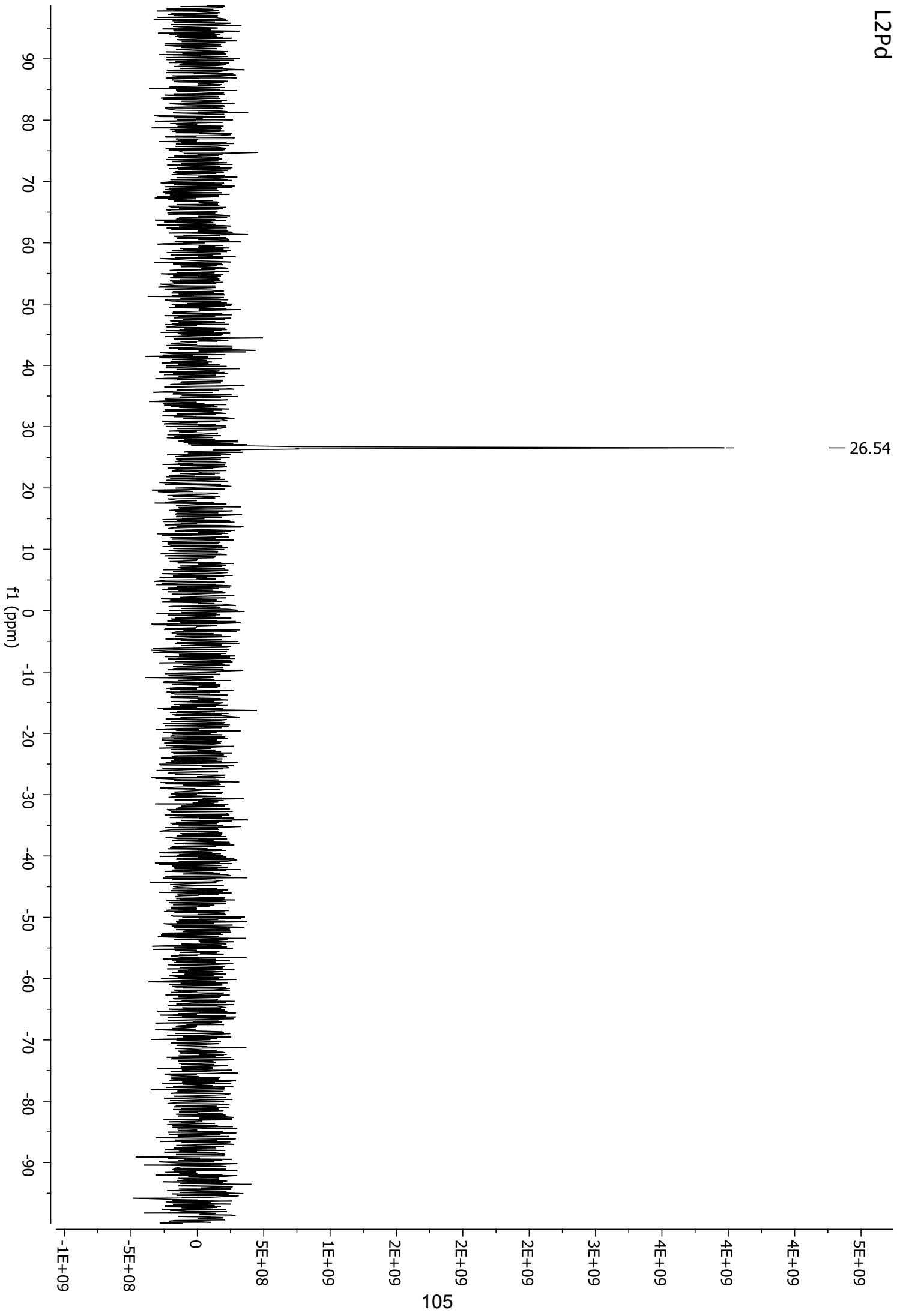
L2Pt



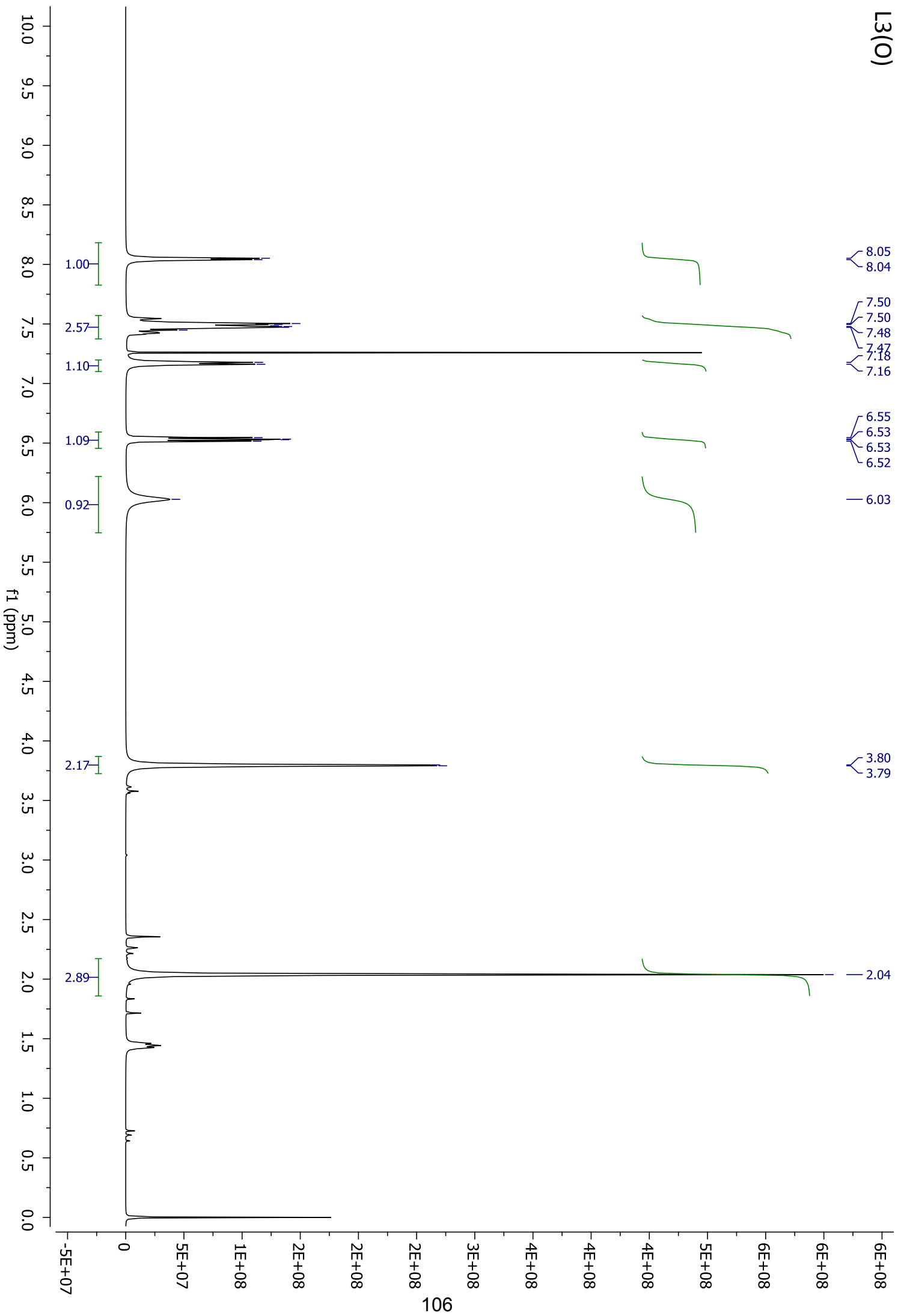




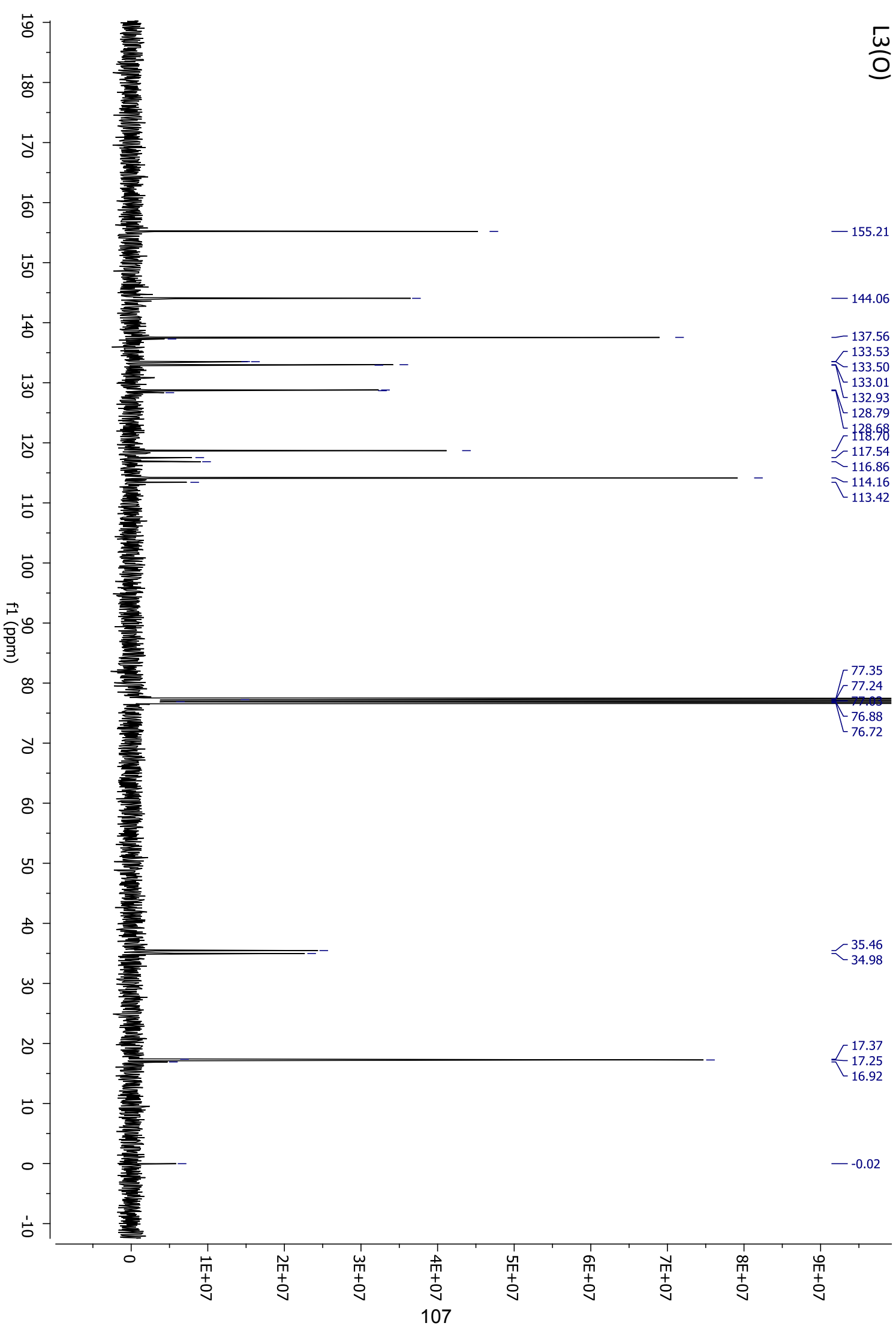




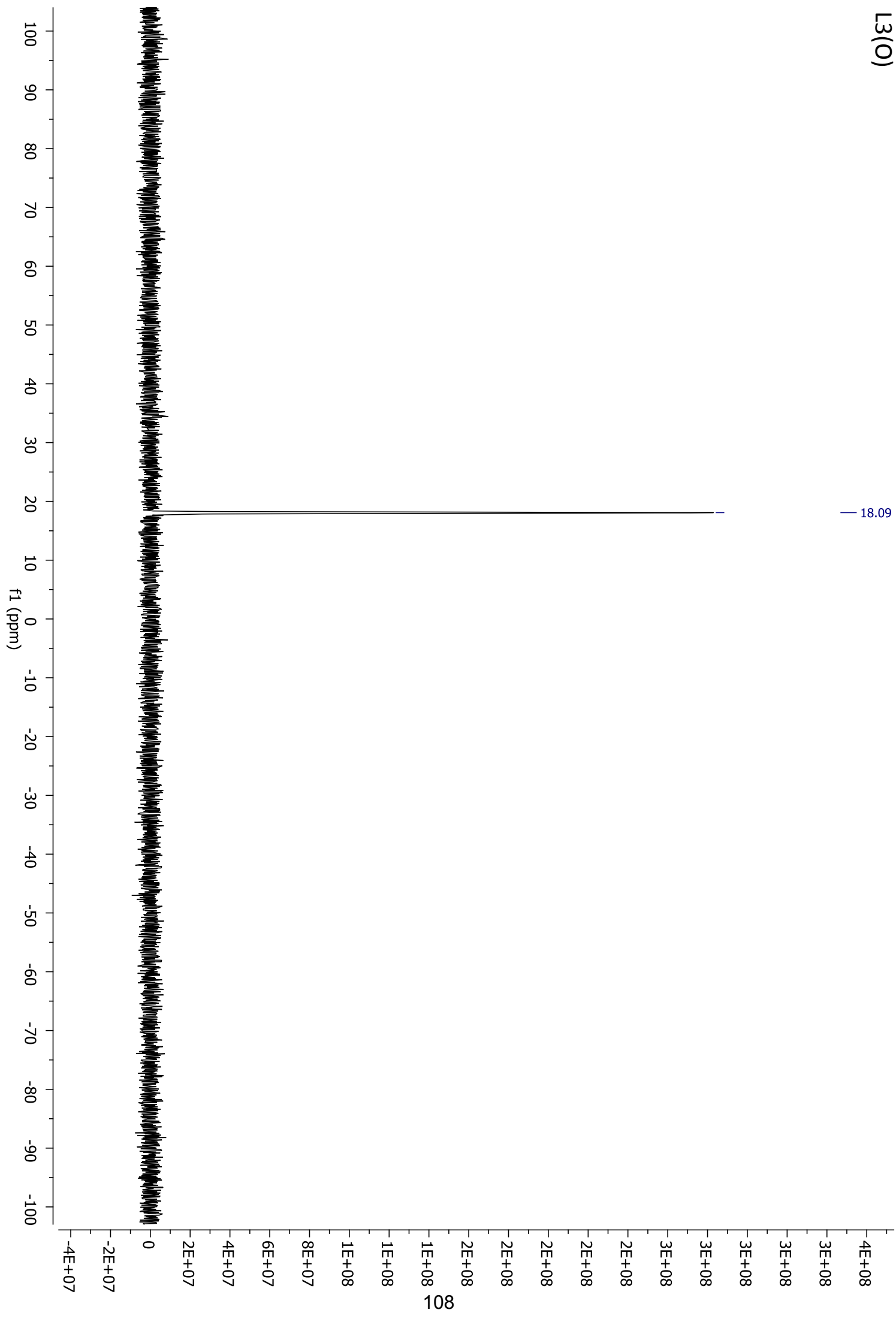
L3(O)

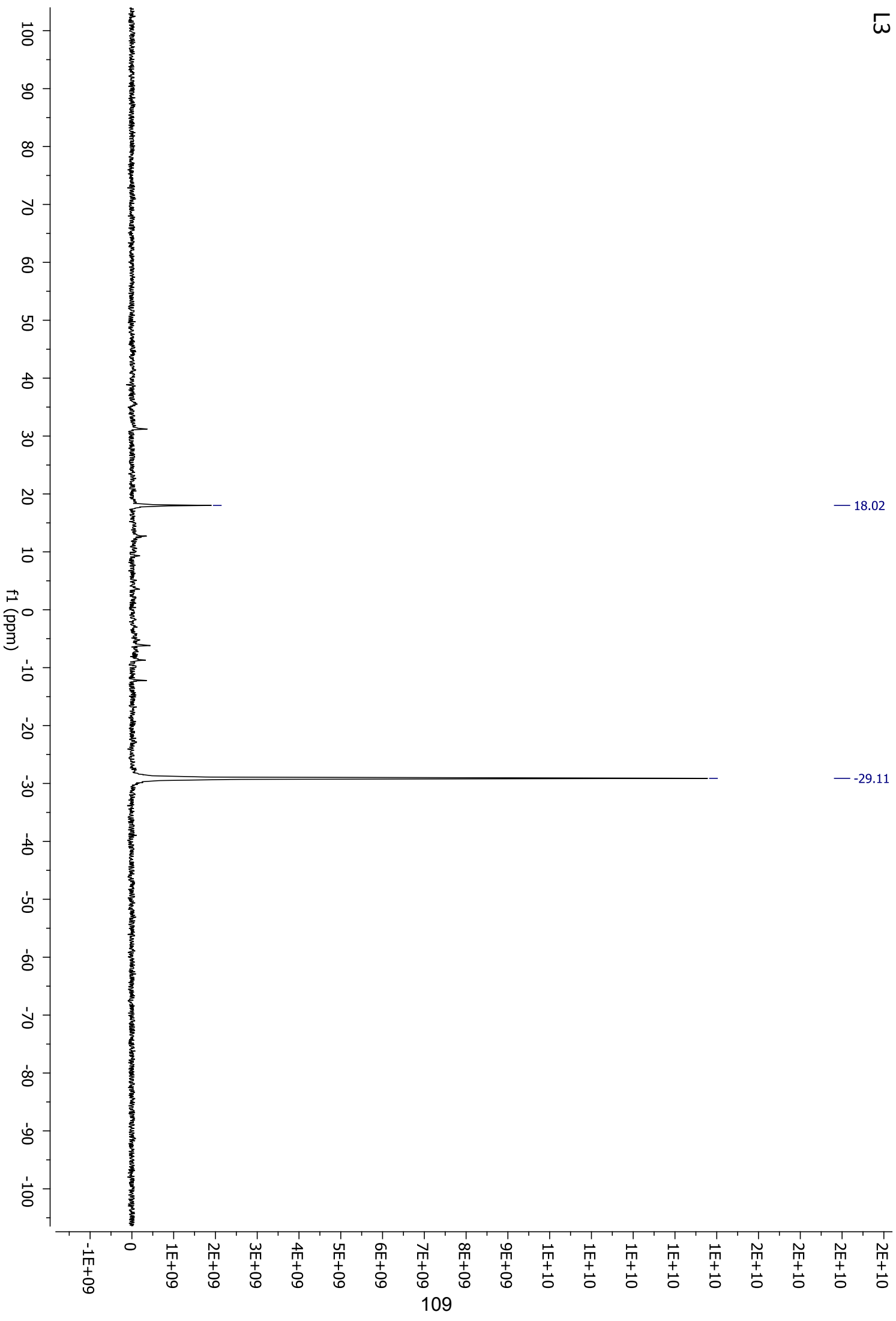


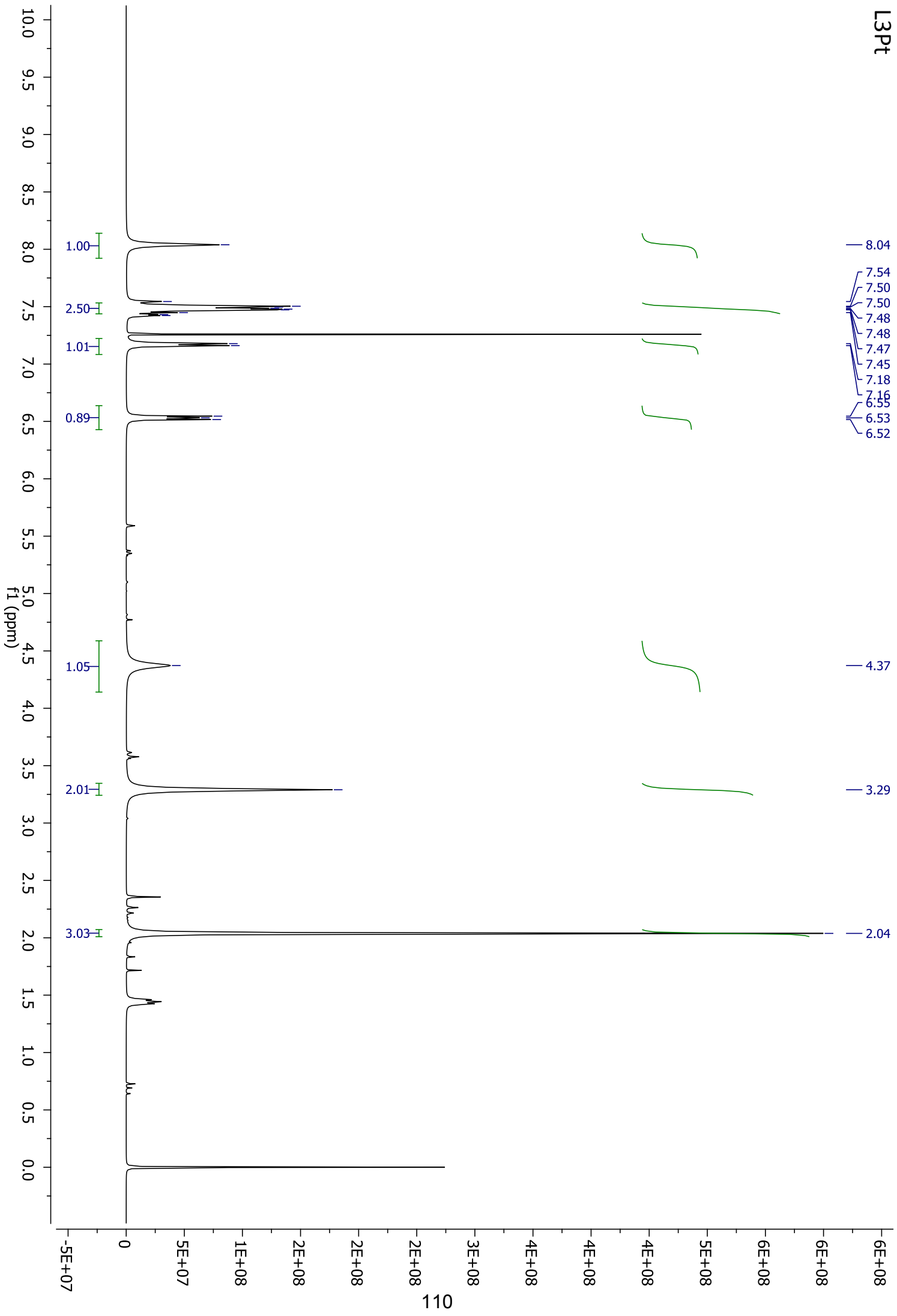
$L_3(O)$

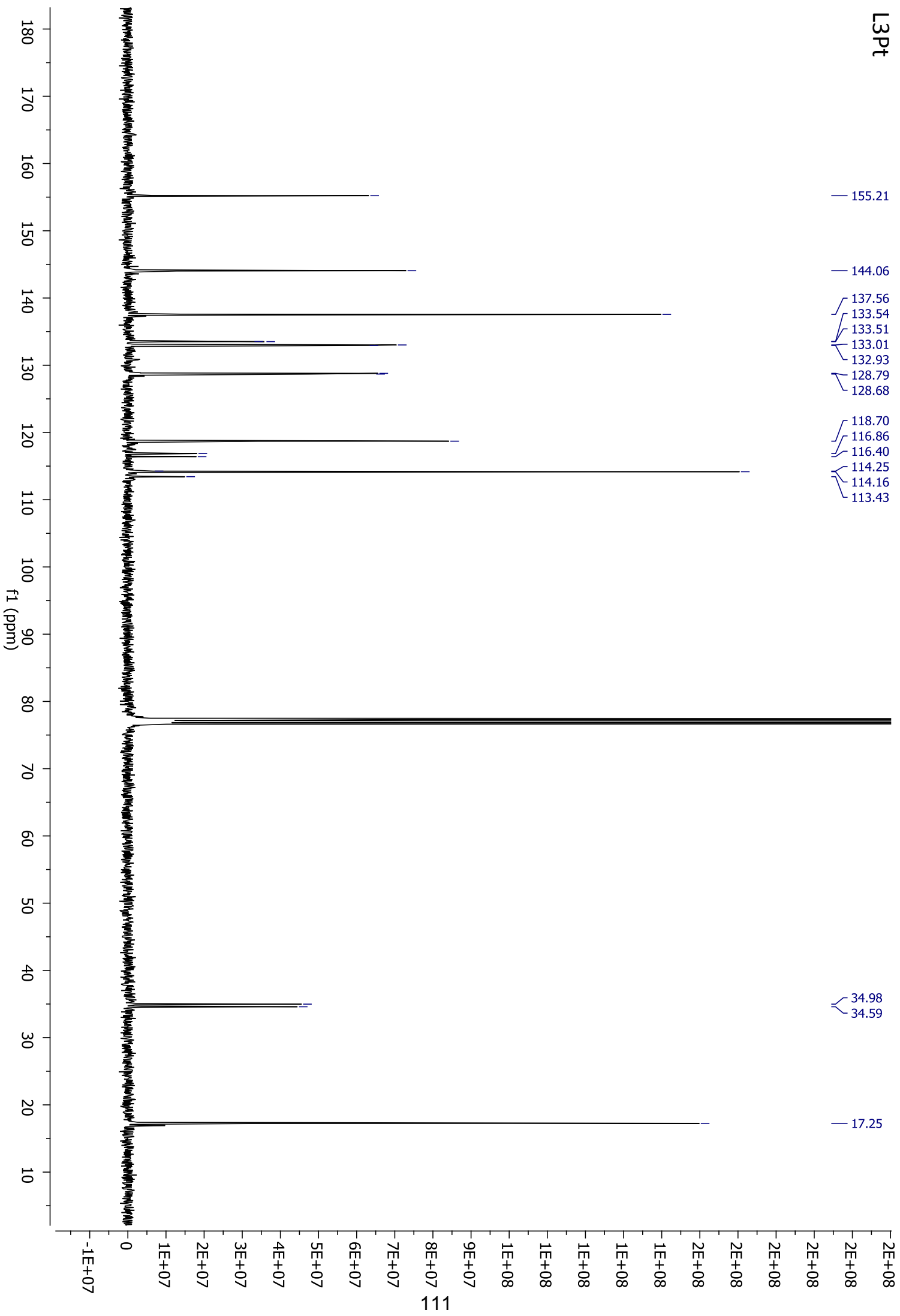


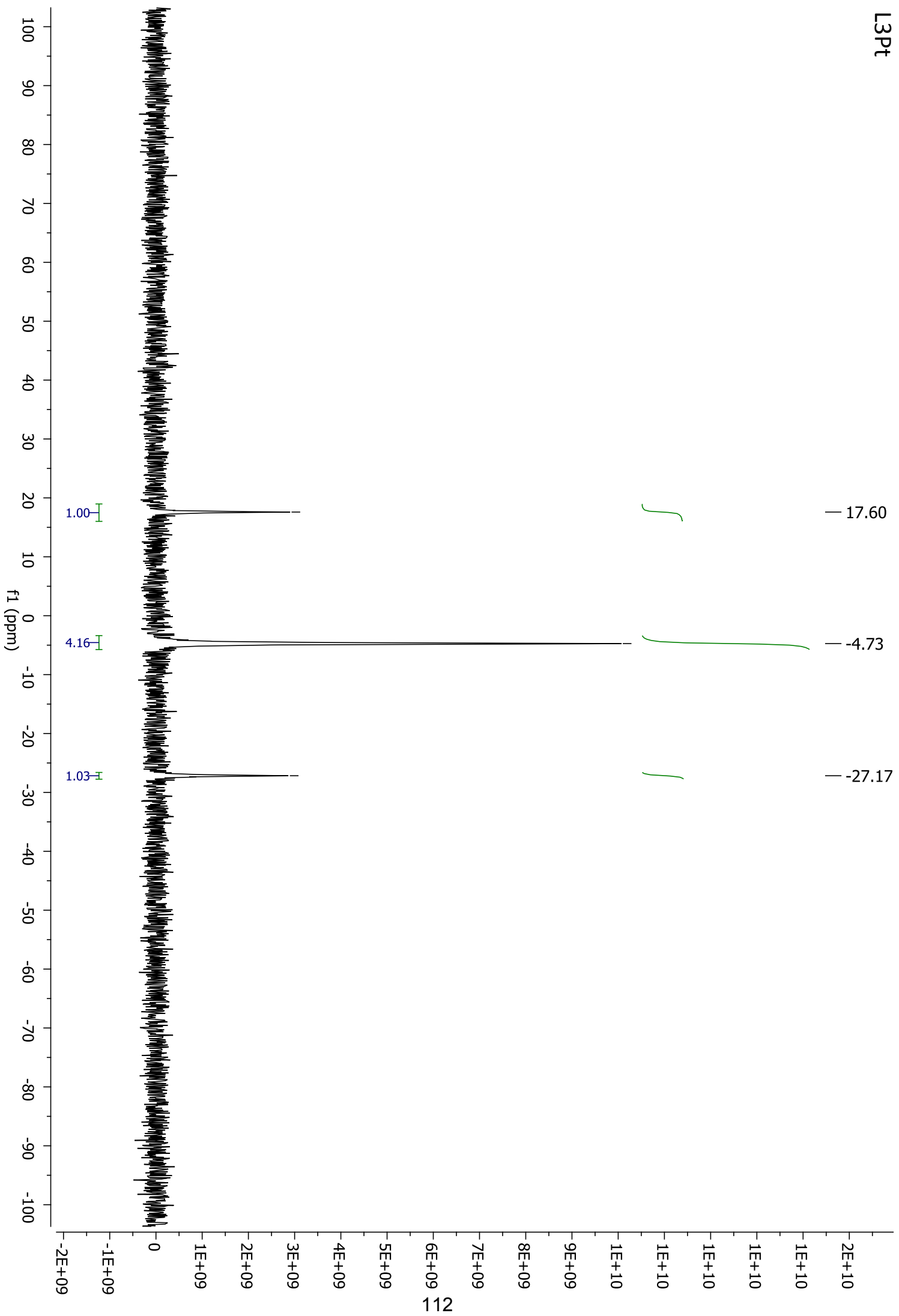
L3(O)



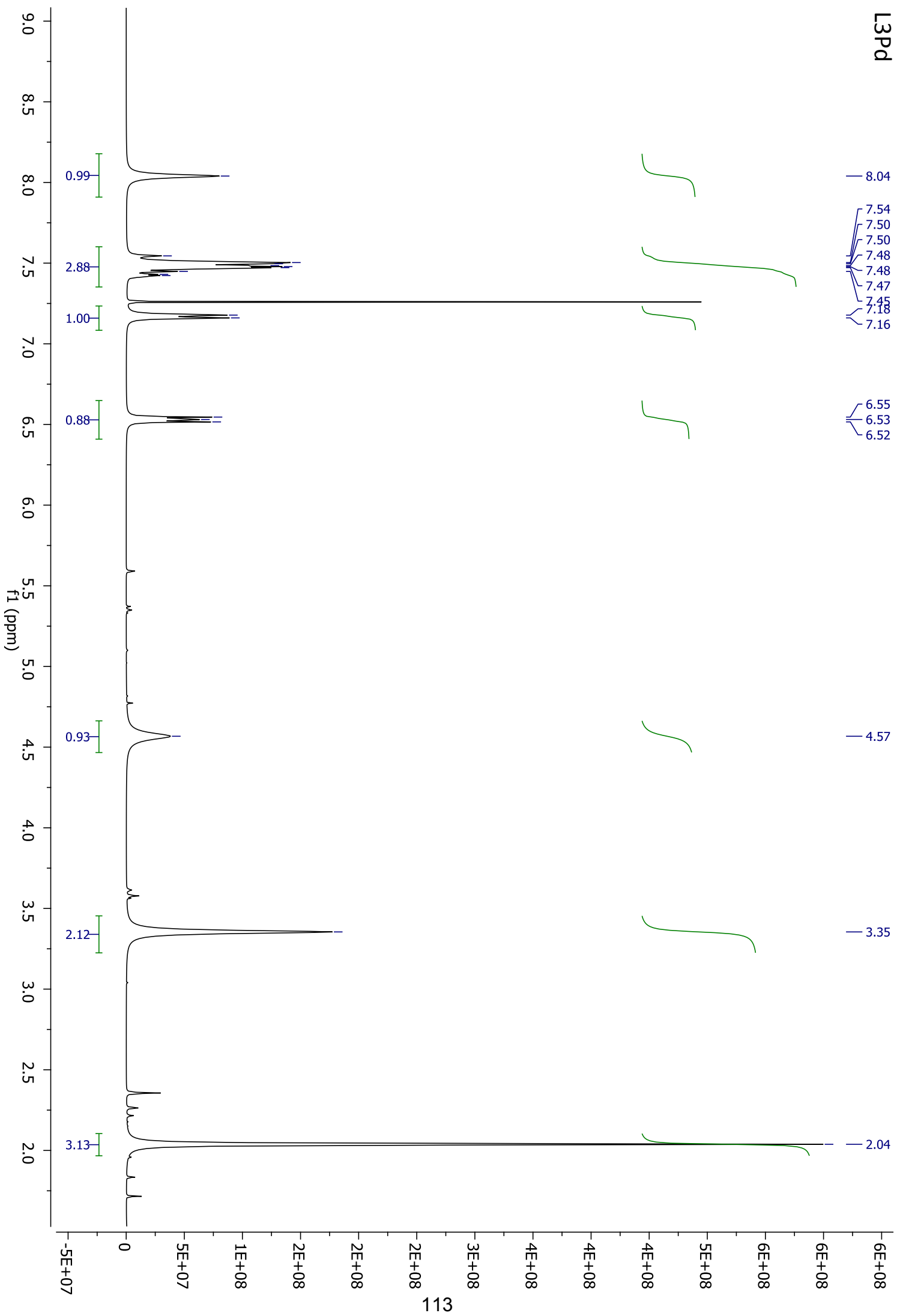


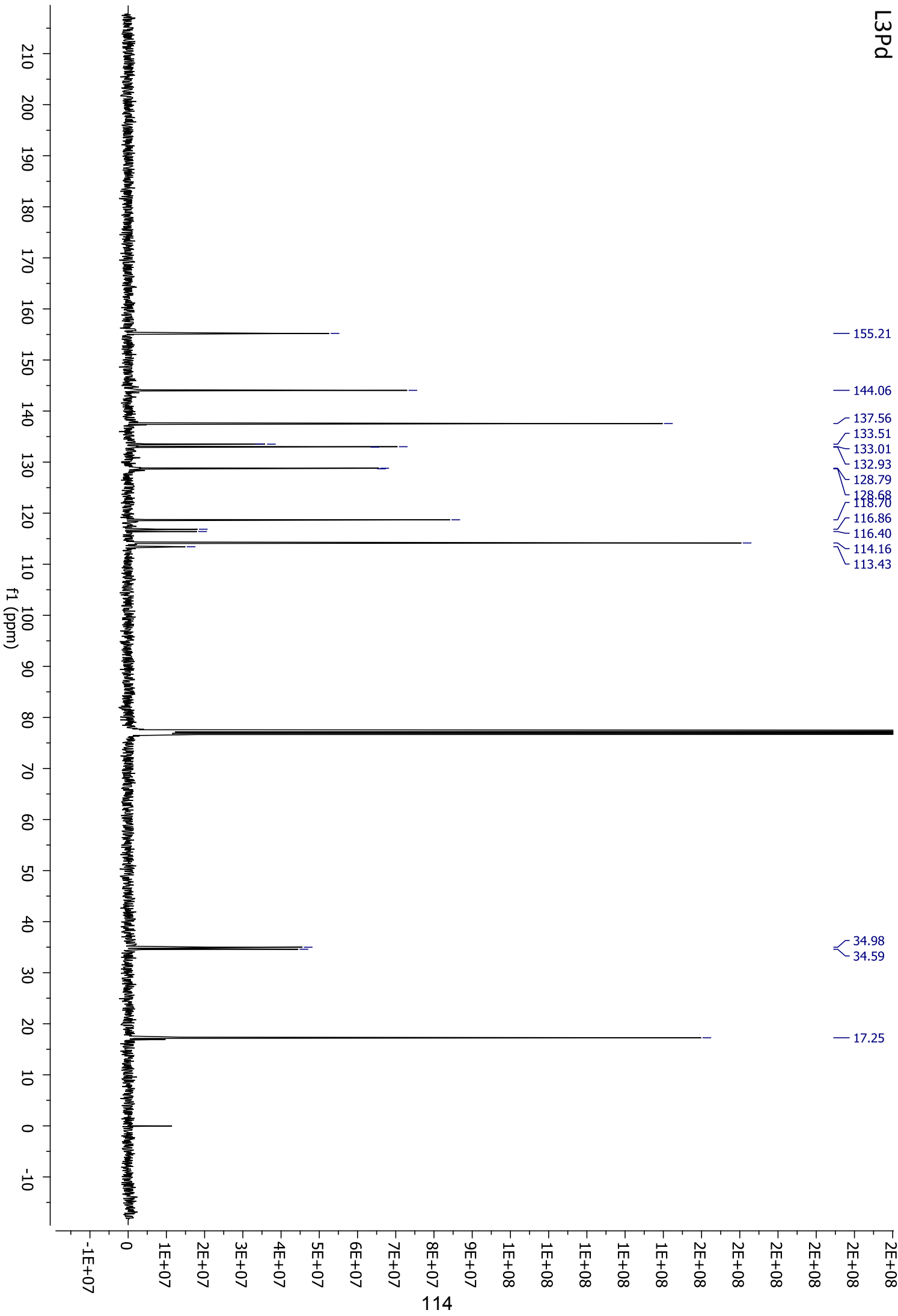




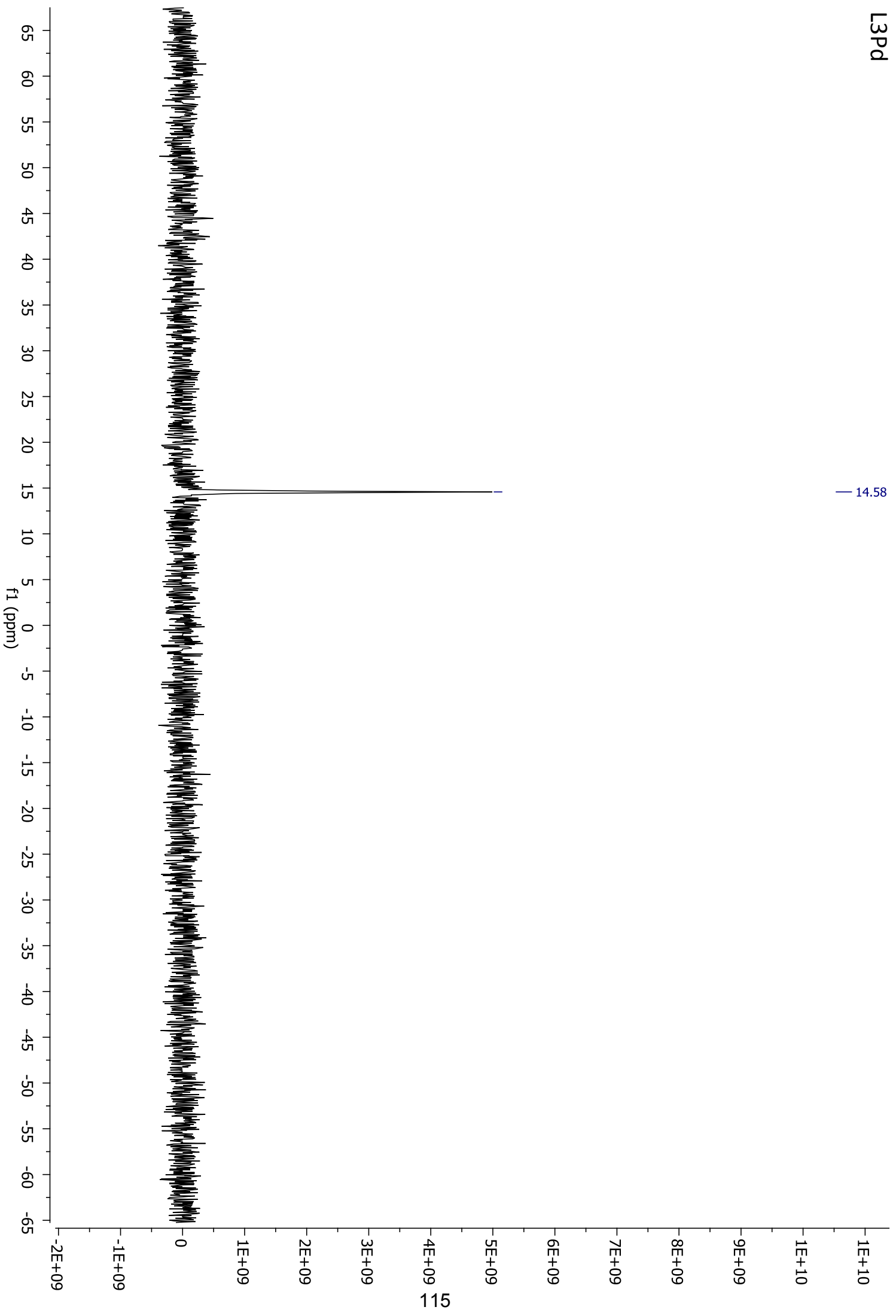


L3Pd

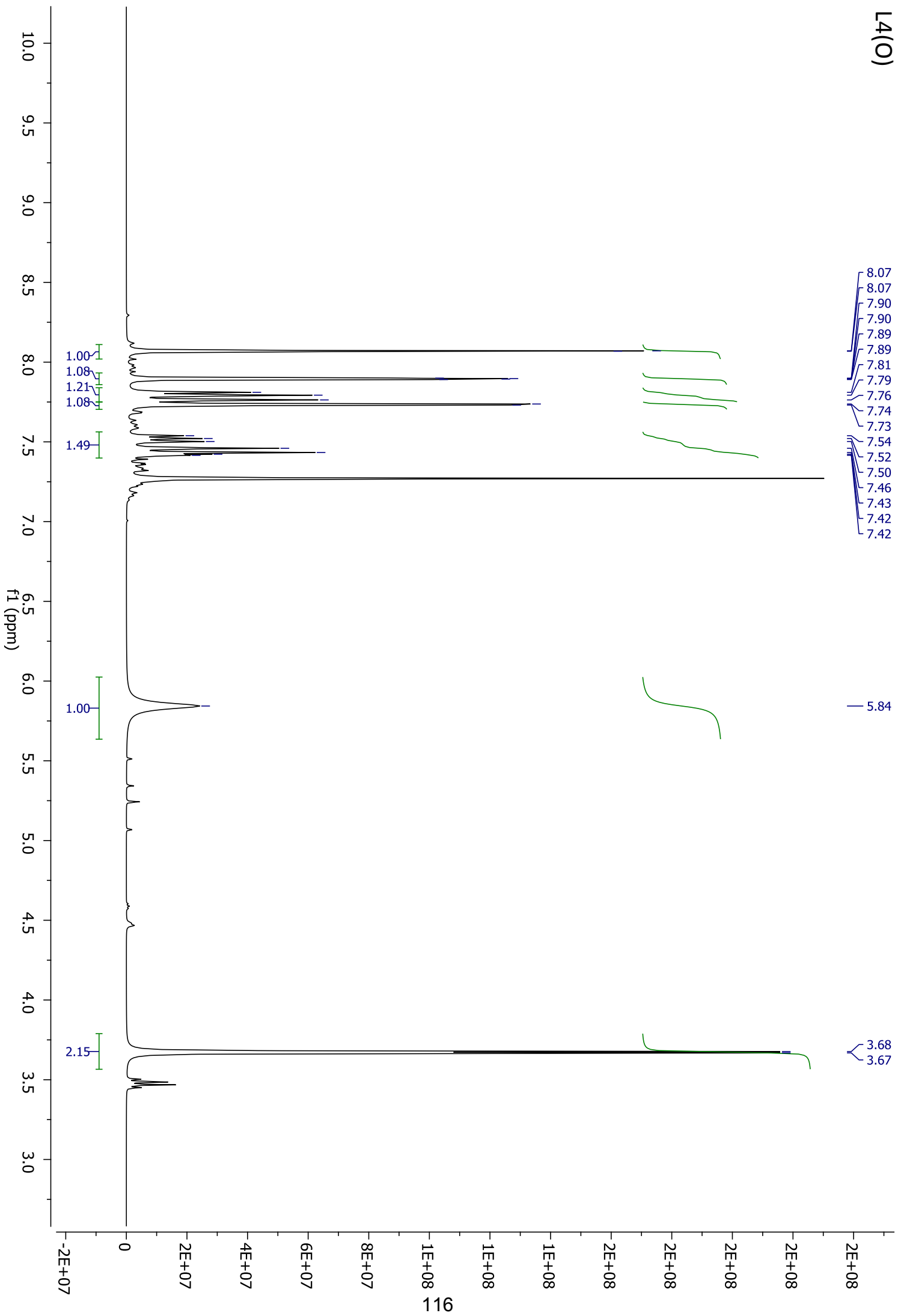




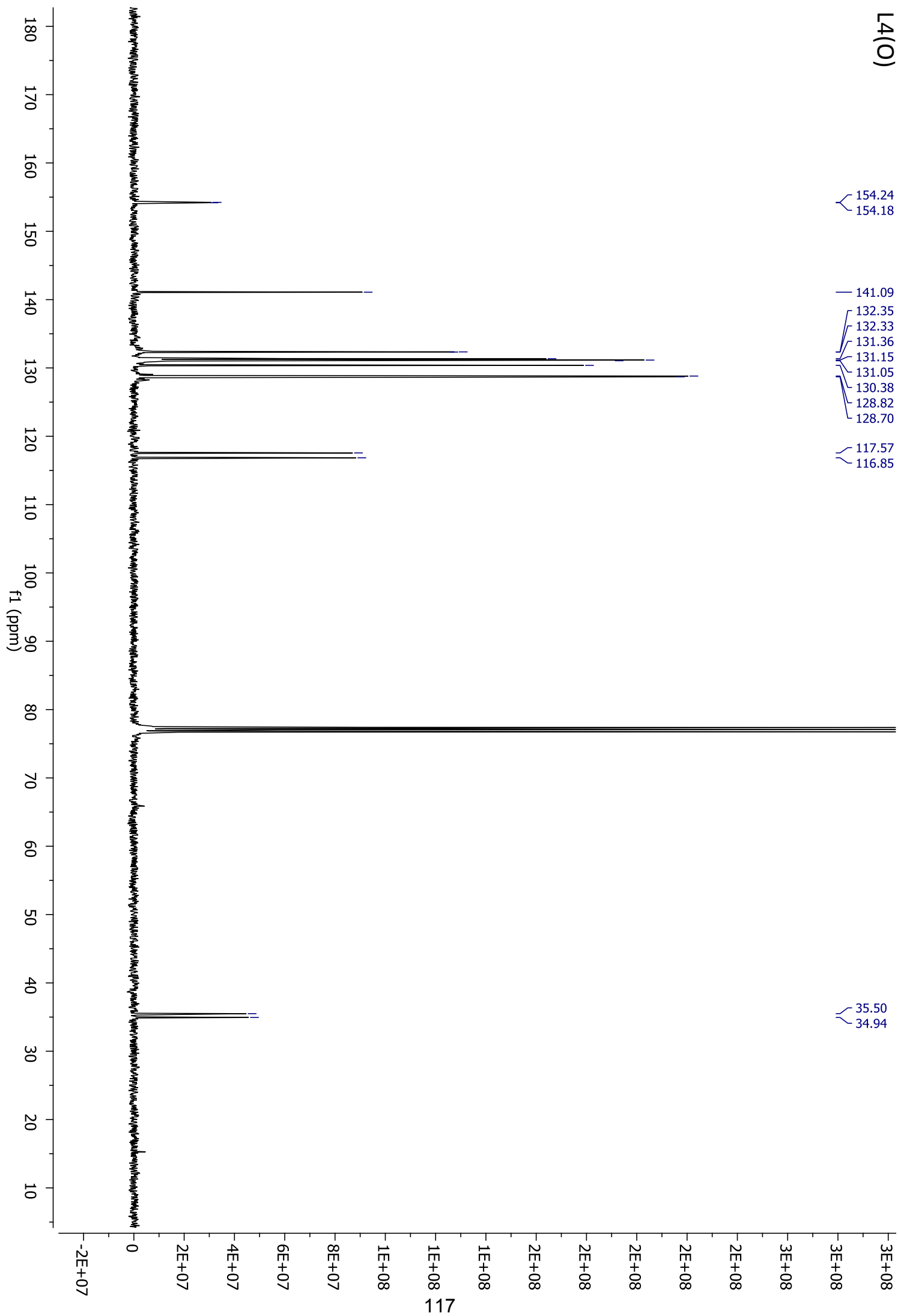
L3Pd



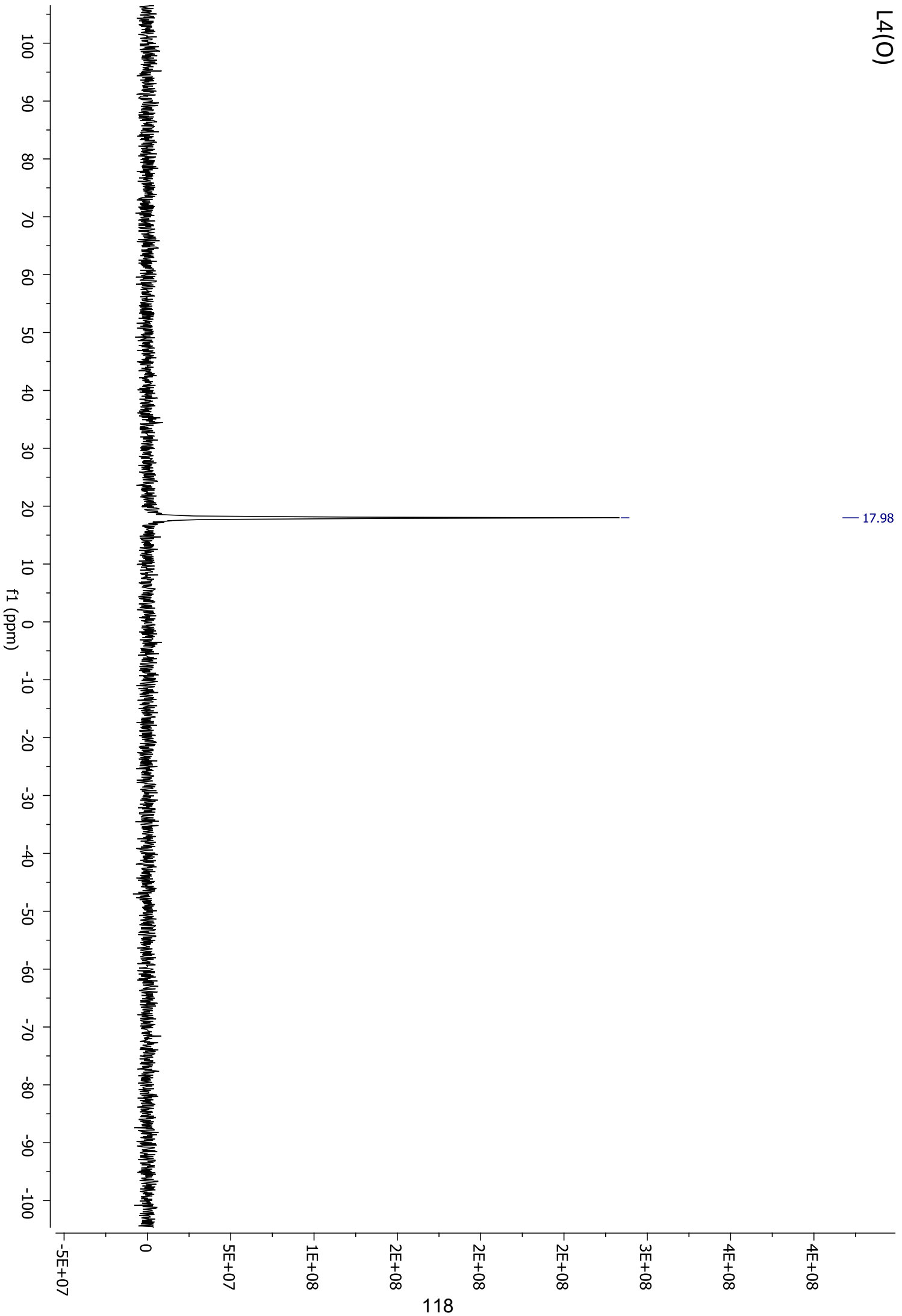
L4(O)



L4(O)



L4(O)



L4

