



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ *BİS*(AMİNOMETİLDİFOSFİN) LİGANDLARI VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ: KATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

SEDA KÖŞKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2016

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ *BIS*(AMİNOMETİLDİFOSFİN) LİGANDLARI VE
METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ: KATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

SEDA KÖŞKER

**Bu tez
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.**

KAHRAMANMARAŞ 2016

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Seda KÖŞKER tarafından hazırlanan “Yeni bis(*aminometildifosfin*) ligandları ve metal komplekslerinin sentezi: katalitik aktivitelerinin incelenmesi” adlı bu tez, jürimiz tarafından 05/02/2016 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Serhan URUŞ (DANIŞMAN)

.....

Kimya Anabilim Dalı, K.S.Ü

Prof. Dr. Mehmet TÜMER (ÜYE)

.....

Kimya Anabilim Dalı, K.S.Ü

Doç. Dr. Mustafa KELEŞ (ÜYE)

.....

Kimya Anabilim Dalı, OKÜ

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Seda KÖŞKER

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

**YENİ *BİS*(AMİNOMETİLDİFOSFİN) LİGANDLARI VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ: KATALİTİK AKTİVİTELERİNİN
İNCELENMESİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

SEDA KÖŞKER

ÖZET

Bu tezde yeni N^1,N^1,N^4,N^4 -tetrakis((difenilfosfino)metil)-benzen-1,4-diamin (L1), N^1,N^1,N^5,N^5 -tetrakis((difenilfosfino)metil)naftalin-1,5-diamin (L2), 4,4'-metilbis(N,N-bis((difenilfosfino) metil)anilin) (L3), 1,1'-(1,3-fenilen) bis (N, N-bis ((difenilfosfino) metil) metanamin) (L4) ligandları ve bu ligantların Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri Schlenk tekniği kullanılarak azot atmosferinde sentezlenmiştir. Ligantlar ve kompleksler, 1H , $^{31}P\{H\}$ -NMR, FT-IR, TG/DTA ve element analiz (% C, H, N) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen tüm *tetrakis*(aminometilfosfin)-Ru(II) komplekslerinin katalitik özellikleri asetofenon türevlerinin transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Tetrakis(aminometilfosfin)-Pd(II) kompleksleri ise Heck karbon-karbon eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Ru(II) komplekslerinin hepsi, kloro ve bromoasetofenon türevlerinin katalitik transfer hidrojenasyonunda %90-99 dönüşümle aktif katalitik etki göstermiştir. L3-Pd(II) kompleksi, bütülaçrilat ve 4-metilbromobenzen arasındaki Heck reaksiyonunda %99 dönüşümle en iyi katalitik aktiviteyi gösteren komplekstir.

Anahtar Kelimeler : Fosfin, Aminometilfosfin, Metal Kompleksi, Heck Reaksiyonu, Transfer Hidrojenasyon.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Şubat /2016

Danışman : Doç. Dr. Serhan URUŞ

Sayfa Sayısı:108

**THE SYNTHESIS OF NOVEL BIS(AMINOMETHYLDIPHOSPHINE) LIGANDS
AND THEIR METAL COMPLEXES: INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC
ACTIVITIES
(M.Sc. THESIS)**

SEDA KÖŞKER

ABSTRACT

In this thesis, The novel N^1, N^1, N^4, N^4 -*tetrakis*((diphenylphosphino)methyl)benzene-1,4-diamine, N^1, N^1, N^5, N^5 -*tetrakis*((diphenylphosphino)methyl)naphthalene-1,5-diamine, ,4,4'-methylenebis(N,N-bis((diphenylphosphino)methyl)aniline),1,1'-(1,3-phenylene)bis(N,N-bis((diphenylphosphanyl)methyl)methanamine) ligands and their Pd(II) and Ru(II) complexes have been synthesized under a nitrogen atmosphere using Schlenk technique. The ligands and the complexes were characterized using 1H , ^{31}P -NMR, FT-IR, TG/DTA, elemental analysis (C, H, N %). All the synthesized *tetrakis*(aminomethylphosphine)-Ru(II) complexes were used as catalysts in the transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. Besides, Pd(II) complexes of *tetrakis*(aminomethylphosphine) ligands were used as catalysts in the Heck carbon-carbon coupling reactions. All the Ru(II) complexes showed active catalytic properties with the conversion of 90-99% in the catalytic transfer hydrogenation of chloro and bromo acetophenone derivatives. L3-Pd(II) complex was the most active catalyst with the conversion of 99% in the Heck coupling reaction of butyl acrylate and 4-methylbromobenzene.

Keywords: Phosphine, Aminomethyl phosphine and Metal Complexes, Heck Reaction, Transfer Hydrogenation

University of Kahramanmaraş Sütçü İmam
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry , February/ 2016

Supervisor: Doç. Dr. Serhan URUŞ

Page Numbers:108

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince ilgisini ve desteğini hissettiğim, mesleki bilgi ve tecrübeleriyle eğitimimde ve çalışmalarımda beni yönlendiren değerli hocam, tez danışmanım Sayın Doç .Dr. Serhan URUŞ'a teşekkürü bir borç bilirim

Tez çalışmalarım süresince mesleki deneyimleriyle bana her türlü konuda yardımcı olan, Sayın Prof.Dr Mehmet TÜMER 'e, Doç.Dr. Mustafa KELEŞ'e, Yrd.Doç.Dr Gökhan CEYHAN 'a teşekkür ederim

Ayrıca yüksek lisans öğrenimim süresince bana emeği geçen tüm hocalarıma, çalışmalarım süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma, Hamza ADIGÜZEL, Mahmut ÇAYLAR, Mehmet KURT ve Mahmut İNCESUYA'ya teşekkür ederim.

Ve son olarak da eğitimim boyunca benden sevgi ve desteklerini esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

SEDA KÖŞKER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
EK ŞEKİLER DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
1.1. Aminofosfinler	2
1.1.1 Aminofosfinlerin sentezleri	6
1.1.1.1. Kondenzasyon reaksiyonları	6
1.1.1.2. Scrambling reaksiyonu	7
1.1.1.3. Transaminasyon reaksiyonu	8
1.1.2. Aminofosfinlerin reaksiyonları	8
1.1.3. Aminofosfin metal kompleksleri	9
1.2. Katalizör	10
1.3. Heck Reaksiyonu ve Mekanizması	11
1.4 Hidrojenasyon	12
1.4.1. Moleküler hidrojenasyon	12
1.4.2 Transfer hidrojenasyon	13
1.4.2.1 Transfer hidrojenasyon reaksiyonları üzerine yapılan mekanizma çalışmaları	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	16
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Materyal	26

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
3.1.2. Kullanılan cihazlar	26
3.2. Metot.....	27
3.2.1. Fosfonyum tuzu $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ sentezi.....	27
3.2.2. <i>Tetradentat</i> ((difenilfosfino)metil)amino ligandlarının sentezi (L1-L2-L3-L4).....	27
3.2.2.1. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,4-diamin (L1).....	28
3.2.2.2. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^5, \text{N}^5$ -tetradentat((difenilfosfino)metil)naftalin-1,5-diamin (L2).....	28
3.2.2.3. 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfino)metil)anilin) (L3)	29
3.2.2.4. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3$ -tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,3-diamin (L4).....	30
3.2.3. Bis(Aminometildifosfin) ligandların Pd(II) kompleksi sentezi	30
3.2.3.1. $[\text{Pd}_2(\text{L1})\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$ (L1-Pd(II))	31
3.2.3.2 $[\text{Pd}_2(\text{L2})\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$ (L2-Pd(II))	31
3.2.3.3. $[\text{Pd}_2(\text{L3})\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$ (L3-Pd(II))	32
3.2.3.4. $[\text{Pd}_2(\text{L3})\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3,2(\text{H}_2\text{O})$ (L4-Pd(II)).....	33
3.2.4. Bis(Aminometildifosfin) ligandların Ru(II) kompleksi sentezi	33
3.2.4.1. $[\text{Ru}_2(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{L1-Ru(II)})$	34
3.2.4.2. $[\text{Ru}_2(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{L2-Ru(II)})$	34
3.2.4.3. $[\text{Ru}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{L3-Ru(II)})$	35
3.2.4.4. $[\text{Ru}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4].\text{N}(\text{Et})_3(\text{L4-Ru(II)})$	36
3.2.5. Transfer Hidrojenasyon.....	36
3.2.6. Heck C-C Eşleşme Reaksiyonu.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Ligandlarının Karakterizasyonu	39
4.1.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	39
4.1.2. FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	39
4.1.3. ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	40
4.2. Bis(aminometildifosfin)Pd(II) ve Ru(II) Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu.....	41

4.2.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	42
4.2.2. FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	42
4.2.3. ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının değerlendirilmesi.....	44
4.2.4. DTA/TGA spektrumlarının değerlendirilmesi	47
4.2.5. Transfer hidrojenasyon tepkimesi	49
4.2.6. Heck C-C eşleşme reaksiyonları tepkimesi.....	53
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR.....	58
EKLER	65
ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Derece Santigrat
ν	: Frekans
g	: Gram
δ	: Kimyasal Kayma
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
cm	: Santimetre
%	: Yüzde
ppm	: Milyonda bir
EtOH	: Etil alkol
MeOH	: Metil alkol
CHCl₃	: Kloroform
IPA	: İzopropilalkol
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
ACN	: Asetonitril
M.A.	: Molekül ağırlığı
¹H-NMR	: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
³¹P-NMR	: Fosfor Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA/DTA	: Termagravimetrik analiz ve Diferansiyal termal analiz
GC	: Gaz Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Fosfor azot bağlı bileşiklerin yapısı	3
Şekil 1.2 Aminofosfin grubuna dahil olan bazı bileşikler ve spesifik isimleri	3
Şekil 1.3 Fosfor merkezine bağlı amin gruplarının sayısına göre aminofosfinler.....	4
Şekil 1.4 Aminofosfinlerin iki izomerik formu	4
Şekil 1.5 R_2P-NHR' nin reaksiyonlarından organofosfor bileşiklerinin sentezi	9
Şekil 1.6. Heck reaksiyon mekanizması	11
Şekil 1.7. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon yöntemiyle indirgenmesi	12
Şekil 1.8. Hidrojen vericisi DH_2 'den A substratına hidrür transferi, DH_2 : Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı	13
Şekil 1.9. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi	13
Şekil 1.10. 2-propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü	14
Şekil 2.1 $[M(cod)Cl_2]$ ($M = Pd$ or Pt ; $cod = cycloocta-1,5-diene$) 1 ve 2. Reaksiyonların metal kompleksleri	16
Şekil 2.2 Bis(diaminofosfin) sentezi	17
Şekil 2.3 $(Ph_2P)_2NCH_2C_6H_4CH_2N(PPh_2)_2$ (1, $xdppa$) molekülünün kristal yapısı	19
Şekil 2.4 $[Ru_2(m-H)_2(m-PBut_2)(-CO)_4(m-xdppa)Ru_2(m-H)_2(m-PBut_2)(CO)_4](BF_4)_2$ (4) dikasyon molekülünün kristal yapısı	19
Şekil 2.5 Mo^0 , Ru^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} and Au^I komplekslerin sentezleri	20
Şekil 2.6 Tetradentat(fosfino)amin ligandının metal kompleksi sentezi	21
Şekil 2.7 1,4-fenildiamintetra(fosfonit) ligandının metal kompleksi sentezi	21
Şekil 2.8 Tiyofen-2-metilenaminden türetilen P-N ligandının metal kompleksi sentezi	22
Şekil 2.9 N,N,N',N' tetrakis (difenilfosfino)etilendiamin ligandının metal kompleksi sentezi	22
Şekil 2.10 $(Ph_2PNH)_2-C_{10}H_6N_2$, $(Ph_2P(E)NH)_2-C_{10}H_6N_2$, $(Ph_2PO)_2-C_{10}H_6N_2$ ve $(Ph_2P(E)O)_2-C_{10}H_6N_2$ ($E = O, S, Sc$) oluşumu	23
Şekil 2.11 Suzuki–Miyaura reaksiyonunda kullanılan Pd-iminofosfin kompleksleri	24

Şekil 3.1. $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ Sentezi	27
Şekil 3.2. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -tetradentat((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin Ligandının Sentezi	28
Şekil 3.3. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^5, \text{N}^5$ -tetradentat((difenilfosfino)metil)naftalin-1,5-diamin Ligandının Sentezi	28
Şekil 3.4. 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) Ligandının Sentezi	29
Şekil 3.5. $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3$ -tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,3-diamin Ligandının Sentezi	30
Şekil 3.6. L1-Pd(II) Kompleksi	31
Şekil 3.7. L2-Pd(II) Kompleksi	31
Şekil 3.8. L3-Pd(II) Kompleksi	32
Şekil 3.9. L4-Pd(II) Kompleksi	33
Şekil 3.10. trans- L1-Ru(II) Kompleksi	34
Şekil 3.11. trans-L2-Ru(II) Kompleksi	34
Şekil 3.12. trans-L3-Ru(II) Kompleksi	35
Şekil 3.13. trans-L4-Ru(II) Kompleksi	36
Şekil 3.14. Heck C-C eşleşme reaksiyonu.....	37
Şekil 4.1. L1,L2,L3 ve L4 ligantlarının çakıştırılmış spektrumları.	40
Şekil 4.2.1 L1-Pd ve L1-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları.....	43
Şekil 4.3. L2-Pd ve L2-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları.....	43
Şekil 4.4. L3-Pd ve L3-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları.....	44
Şekil 4.5. L4-Pd ve L4-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları.....	44
Şekil 4.6. Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	26
Çizelge 4.1 Asetofenon türevleri ve dönüşümleri	50
Çizelge 4.2 Asetofenon türevleri ve dönüşümleri	52
Çizelge 4.3 Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu ve dönüşümleri	54
Çizelge 4.4 Brombenzen ile akrilat arasındaki Heck reaksiyonu ve dönüşümleri	55

EKLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Ek- A. Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri	66
Ek- B. Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri	67
Ek -C Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları.....	68
Ek -D Komplekslerin ³¹ P-NMR dataları	69
Ek -E Sentezlenen ligandlarının ve Ru(II), Pd(II) komplekslerinin FTIR spektrumları	70
Şekil E1 L1 ligandının FTIR spektrumu	70
Şekil E2 L2 ligandının FTIR spektrumu	70
Şekil E3 L3 ligandının FTIR spektrumu	71
Şekil E4 L4 ligandının FTIR spektrumu	71
Şekil E5 L1-Pd kompleksinin FTIR spektrumu	72
Şekil E6 L1-Ru kompleksinin FTIR spektrumu.....	72
Şekil E7 L2-Pd kompleksinin FTIR spektrumu	73
Şekil E8 L2-Ru kompleksinin FTIR spektrumu.....	73
Şekil E9 L3-Pd kompleksinin FTIR spektrumu	74
Şekil E10 L3-Ru kompleksinin FTIR spektrumu.....	74
Şekil E11 L4-Pd kompleksinin FTIR spektrumu	75
Şekil E12 L4-Ru kompleksinin FTIR spektrumu.....	75
Ek-F Sentezlenen ligandlarının ve Ru(II), Pd(II) komplekslerinin ¹ H-NMR ve ³¹ P-NMR spektrumları.....	76
Şekil F1 L1 ligandının ¹ H-NMR spektrumu	76
Şekil F2 L1 ³¹ P-NMR spektrumu	76
Şekil F3 L1-Pd ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil F4. L1-Pd ³¹ P-NMR spektrumu	77
Şekil F5. L1-Ru ¹ H-NMR spektrumu.....	78
Şekil F6 L1-Ru ³¹ P-NMR spektrumu	78

Şekil F7 L2 ^1H -NMR spektrumu.....	79
Şekil F8. L2 ^{31}P -NMR spektrumu	79
Şekil F9 L2-Pd ^1H -NMR spektrumu	80
Şekil F10 L2-Pd ^{31}P -NMR spektrumu	80
Şekil F11 L2-Ru ^1H -NMR spektrumu.....	81
Şekil F12 L2-Ru ^{31}P -NMR spektrumu	81
Şekil F13 L3 ^1H -NMR spektrumu.....	82
Şekil F14 L3 ^{31}P -NMR spektrumu	82
Şekil F15 L3-Pd ^1H -NMR spektrumu	83
Şekil F16 L3-Pd ^{31}P -NMR spektrumu	83
Şekil F17 L3-Ru ^1H -NMR spektrumu.....	84
Şekil F18 L3-Ru ^{31}P -NMR spektrumu	84
Şekil F19 L4 ^1H -NMR spektrumu.....	85
Şekil F20 L4 ^{31}P -NMR spektrum	85
Şekil F21 L4-Pd ^1H -NMR spektrumu	86
Şekil F22 L4-Pd ^{31}P -NMR spektrumu	86
Şekil F23 L4-Ru ^1H -NMR spektrumu.....	87
Şekil F24 L4-Ru ^{31}P -NMR spektrumu	87
Ek-G Sentezlenen Ru(II) ve Pd(II) komplekslerin DTA/TGA spektrumları	88
Şekil G1 L1-Pd DTA/TGA spektrumu.....	88
Şekil G2 L1-Ru DTA/TGA spektrumu	88
Şekil G3 L1-Pd ve L1-Ru TGA spektrumlarının karşılaştırılması.....	89
Şekil G4 L2-Pd DTA/TGA spektrumu.....	89
Şekil G5 L2-Ru DTA/TGA spektrumu	90
Şekil G6 L2-Pd ve L2-Ru TGA spektrumların karşılaştırılması.....	90
Şekil G7 L3-Pd DTA/TGA spektrumu.....	91
Şekil G8 L3-Ru DTA/TGA spektrumu	91

Şekil G9 L3-Pd ve L3-Ru TGA spektrumlarının karşılaştırılması.....	92
Şekil G10 L4-Pd DTA/TGA spektrumu.....	92
Şekil G11 L4-Ru DTA/TGA spektrumu	93
Şekil G12 L4-Pd ve L4-Ru TGA spektrumlarının karşılaştırılması.....	93
Ek-H Katalizörlerin transfer hidrojenasyon dönüşümlerinin GC spektrumu.....	94
Şekil H1. L1 katalizörünün o-metilasetoftenon GC spektrumu	94
Şekil H2. L1 katalizörünün m-metoksiasetoftenon GC spektrumu.....	94
Şekil H3. L1 katalizörünün p-metoksiasetoftenon GC spektrumu.....	95
Şekil H4. L1 katalizörünün m-bromoasetoftenon GC spektrumu	95
Şekil H5. L1 katalizörünün p-bromoasetoftenon GC spektrumu	96
Şekil H6. L1 katalizörünün m-kloroasetoftenon GC spektrumu	96
Şekil H7. L2 katalizörünün o-metilasetoftenon GC spektrumu	97
Şekil H8. L2 katalizörünün p-metilasetoftenon GC spektrumu	97
Şekil H9. L2 katalizörünün m-metoksiasetoftenon GC spektrumu.....	98
Şekil H10. L2 katalizörünün o-bromoasetoftenon GC spektrumu	98
Şekil H11. L2 katalizörünün o-kloroasetoftenon GC spektrumu	99
Şekil H12. L3 katalizörünün o-metilasetoftenon GC spektrumu	99
Şekil H13. L3 katalizörünün m-metoksiasetoftenon GC spektrumu.....	100
Şekil H14. L3 katalizörünün m-bromoasetoftenon GC spektrumu	100
Şekil H15. L3 katalizörünün m-kloroasetoftenon GC spektrumu	101
Şekil H16. L4 katalizörünün o-metilasetoftenon GC spektrumu	101
Şekil H17. L4 katalizörünün m-metoksiasetoftenon GC spektrumu.....	102
Şekil H18. L4 katalizörünün o-bromoasetoftenon GC spektrumu	102
Şekil H19. L4 katalizörünün o-kloroasetoftenon GC spektrumu	103
Ek-I Katalizörlerin Heck C-C eşleşme reaksiyon dönüşümlerinin GC spektrumu	103
Şekil I1 L1-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	103
Şekil I2 L1-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	104

Şekil I3 L2-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	104
Şekil I4 L2-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	105
Şekil I5 L4-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	105
Şekil I6 L4-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu.....	106

1. GİRİŞ

Fonksiyonel P-temelli ligandların, metal katalizörlerin aktivite ve/veya seçiciliğini önemli ölçüde geliştirdiğinin keşfinden bu yana, bu tür ligandların hazırlanması geniş bir araştırma konusu olmuştur (Yang ve ark 1995). Metal içeren homojen kataliz reaksiyonları ve çeşitli uygulamalarında yeni P(III) ligandların gelişimi çok büyük öneme sahiptir (Gaw ve ark. 2000). Özellikle P-NH yapısındaki aminofosfin ve P-N-P yapısı içeren bis(fosfino)amin ligandlarla ilgili son otuz yılda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar katalitik reaksiyonları içeren endüstriyel süreçlerin geliştirilmesinde yaygın organometalik uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Zuburi ve Woollins 2003). P ve N atomu taşıyan bu ligandlar, Suzuki-Heck reaksiyonları dahil olmak üzere çok farklı ve önemli katalitik süreçlerde yer almaktadırlar (Reddy ve ark 2000), (Clarke ve ark 2001). Çok sayıda aminofosfin ve bis(fosfino)amin ligandlarından elde edilen kompleksleri, allilik alkilasyon, aminasyon, Sonogashira, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonları dahil olmak üzere farklı katalitik reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır (Wang ve ark.2002), (Urgaonkar ve ark. 2004), (Cheng ve ark. 2004), (Saluzzo ve ark. 2002), (Boaz ve ark. 2005), (Pugin ve ark. 2006). Ayrıca üç değerlikli fosfor bileşikleri, ilaç olarak ve pek çok organik reaksiyonda katalizör olarak kullanılabilen geçiş metal kompleksleri için temel ligandlardır. Bu nedenle spesifik ve iyi karakterize edilmiş sterik, elektronik ve çözünürlük özelliklerine sahip yeni fosfinlerin sentezine yoğun bir ilgi vardır (Barg ve ark.1998).

Genel formülü $R_2PNR_1R_2$ olan aminofosfinler oldukça dikkat çekici özelliklere sahip oldukları halde genellikle göz ardı edilmiş olan ligandlardır. P-N bağının kolay oluşmasına rağmen bu bağ hidrolize yatkın olduğu için çıkan problemler çoğunlukla koordinasyonla elimine edilir (Burrows ve ark. 2000). Karbon iskeletli fosfinlerle ilgili çalışmalarla karşılaştırıldığında, heteroatom bulunduran fosfinler çok azdır. Bis(difenilfosfino)amin ile bisfosfinohidrazin, difenilfosfinometan ise difenilfosfinoetan ile izoelektroniktir ve benzer koordinasyon özelliği gösterirler ancak karbon ve azotun farklı elektronik özellikleri, bu ligandların katalitik özelliklerini önemli ölçüde etkiler (Appleby ve ark.2002). P-N bağlı bileşikler üzerinden yapısal modifikasyonlarla yeni bileşikler elde edilebilmektedir (Gaw ve ark. 2002). Son yıllarda, çok yönlü koordinasyon kimyaları ve katalitik uygulamaları nedeniyle, PN bağına sahip aminofosfinlere artan bir ilgi vardır

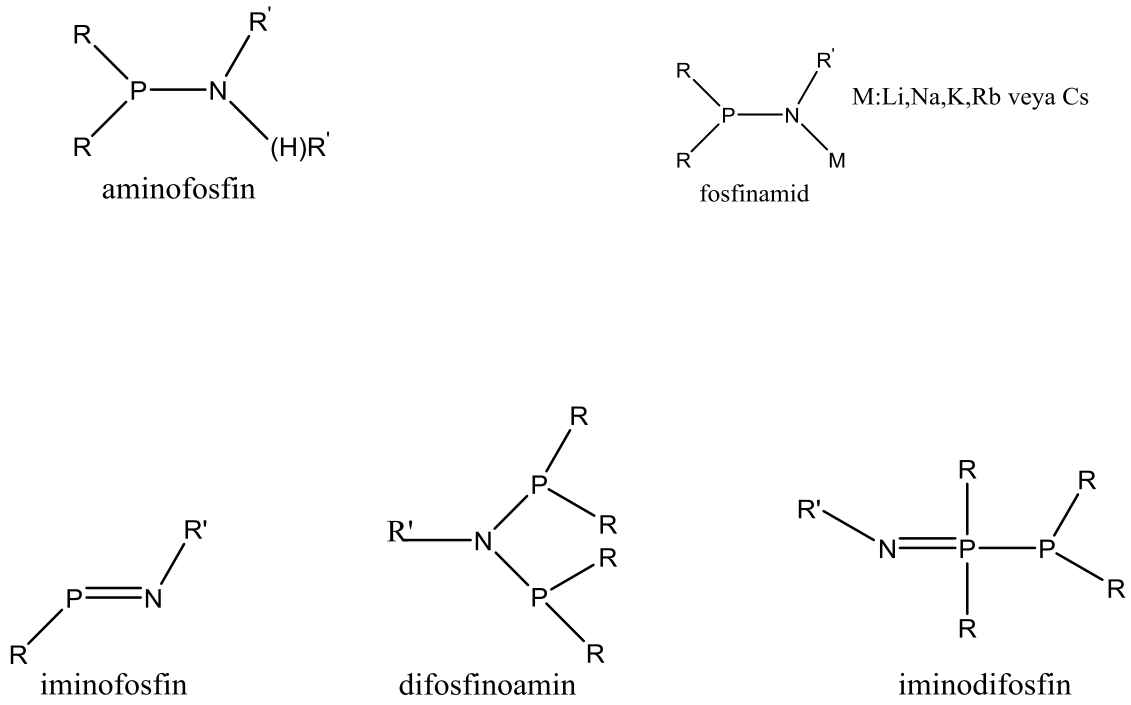
(Durap ve ark.2008, Gümgüm ve ark. 2006,Slawin ve ark. 2003,Saluzzo ve ark. 2002,Cheng ve ark.2003).

Son yıllarda fosfin ligandlarının ve komplekslerinin endüstride hidrojenasyon, hidroformülasyon ve polimerleşmede katalitik etki ve tıpta antitümör, antibakteriyal etki gösterdiği deneysel olarak saptanmıştır ve böylece fosfin komplekslerine duyulan ilgi artmıştır.Ayrıca fosfin ve aminofosfin içeren metal komplekslerinin elektro- ve fotoluminesans ve fotolitografik uygulamalarda, display, detektorler, voltaik piller, katı hal aydınlatma gibi elektronik aletlerde ve diğer elektronik illuminating aletlerde kullanıldıkları bilinmektedir.

Spesifik ve sterik, elektronik ve çözünürlük özellikleri iyi karakterize edilmiş yeni aminofosfinlerin ve metal komplekslerinin sentezi yeni katalizörlerin geliştirilmesinde, komplekslerin katalitik aktiviteleri üzerinde ligandların sterik ve elektronik etkilerinin araştırılmasında ve metal komplekslerinin katalizlediği yeni sentezlerin yapılabilmesi açısından önemlidir. Kompleksleşme çalışmaları, katalitik ve tıbbi uygulamalar açısından önemli olabilecek yeni aminofosfin ligandları sentezlenmesi amaçlanmıştır. Aminofosfin ligandlarının sterik ve elektronik özelliklerinin değerlendirilmesi amacıyla molibden metali seçilmiştir. Katalizör olarak kullanılabilecek heterodonör atomlar bulunduran yeni ligandların sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve ligandların koordinasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

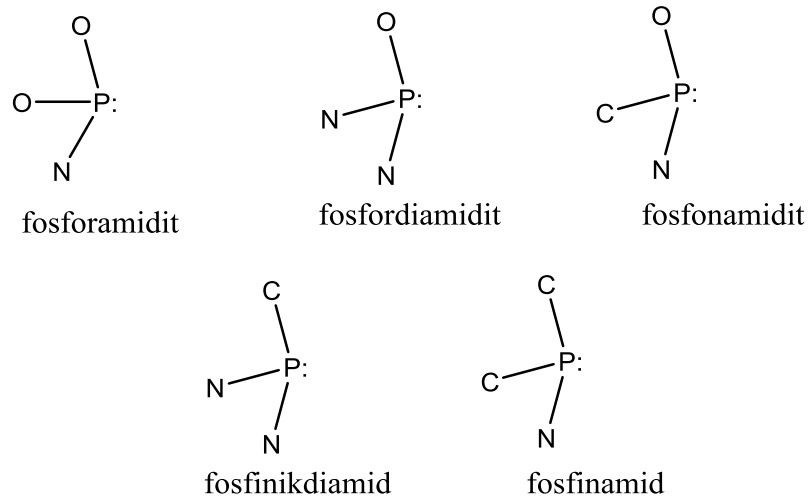
1.1 Aminofosfinler

Fosfor atomunun doğrudan azot atomuna bağlı olduğu bileşiklerin kimyası, uzun zamandan beri bilinmekle beraber, kullanım alanlarının giderek yaygınlaşması nedeniyle daha çok ilgi çekmektedir. Fosfor atomu içeren ligandlar üzerindeki çalışmalar, organometalik kimyada ve endüstriyel işlemlerde çok değişik katalitik reaksiyonlardaki uygulamaları nedeniyle son otuz yıldan beri artmaya devam etmektedir. P, N bileşikleri arasında, fosfor ve azot atomu arasında tek bağ bulunduran bileşikler en eski ve en çok gelişen bileşiklerdir. Fosfor ve azot atomları arasında ikili ve uçlu bağ içeren bileşiklerin gelişimi hızlı olmamıştır. Şekil 1.1’ de gösterildiği gibi P-N atomları arasında tek bağ içeren bileşikler aminofosfinler veya fosfazanlar, P=N çift bağlı bileşikler iminofosfinler veya fosfazenler, uc bağlı fosfor azot bileşikleri ise fosfazinler veya fosfor nitritler olarak bilinir (Fei ve ark. 2005).



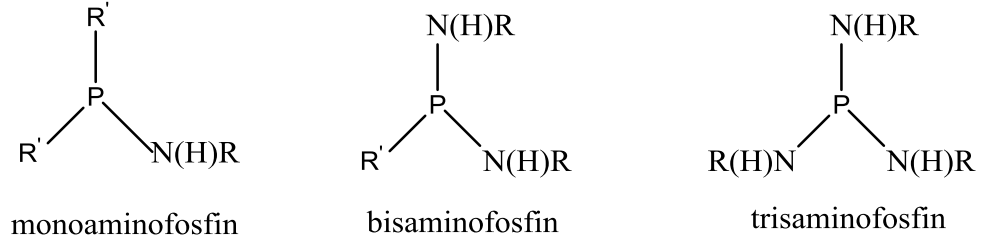
Şekil 1.1 Fosfor azot bağlı bileşiklerin yapısı

P(III)-N bileşikleri için, aminofosfinler, fosfinoaminler, fosfinoamidler, fosforamidler, fosfazanlar ve amidofosfor (III) gibi farklı isimler kullanılmakla beraber en yaygın olarak aminofosfin ismi kullanılmaktadır. En az bir tane P-N bağı içeren ve aminofosfin grubuna dahil olan bazı bileşikler ve spesifik isimleri Şekil 1.2’de gösterilmiştir (Gopalakrishnan ve ark.2009).



Şekil 1.2 Aminofosfin grubuna dahil olan bazı bileşikler ve spesifik isimleri

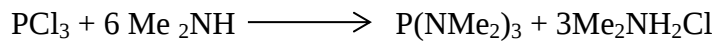
P-N tekli bağııı içeren bileşiklere aminofosfin (AMP) adı verilir. Aminofosfinler, fosfor (III) merkezine primer veya sekonder amino grubunun bağlandığıı bileşiklerdir. Uc koordinasyonlu P(III) ve fosfora bağııı uc koordinasyonlu N(III) merkezi içermektedirler (Gopalakrishnan ve ark.2009). Aminofosfinler fosfora bağlanan amin grubu sayısına göre sınıflandırılır. Genel olarak fosfora bağııı amin grubunun sayısı arttıkça, aminofosfinin kararlılığıı azalmaktadır.



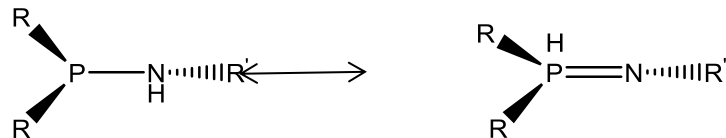
Şekil 1.3 Fosfor merkezine bağııı amin gruplarının sayısına göre aminofosfinler

P-N bağııı aminofosfinler geniş bir yapısal çeşitlilik göstermektedir. Halkalı, kafes ve polimerik P-N bileşikleri bulunmaktadır. Supramolekuler yapılar da sentezlenmiştir(Gopalakrishnan ve ark.2009).

Aminofosfinler ilk olarak 1903'de Michaelis tarafından elde edilmiştir (Gopalakrishnan ve ark.2009).



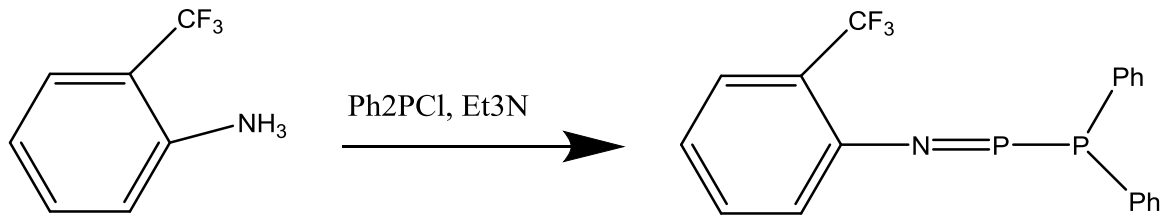
Aminofosfinler Şekil 1.4'de gösterildiğıı gibi iki izomerik formda bulunabilir (Fei ve ark. 2005).



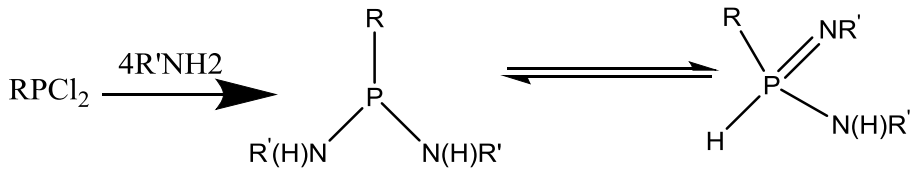
Şekil 1.4 Aminofosfinlerin iki izomerik formu

Primer amino substitue fosfinler, $R_2P(NHR')$ çok kararsızdırlar, çözücüye ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak, kolaylıkla P–H substitue fosfinimine tautomerleşirler (Gopalakrishnan ve ark.2009).

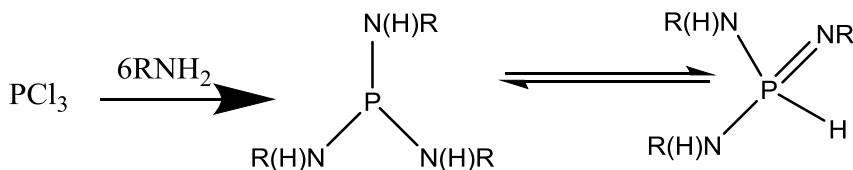
R_2PNHR' 'a $\rightarrow R_2P(H)=NR'$ dengesi; azot ve fosfora bağlı gruplara, çözücüye ve sıcaklığa bağlıdır [12]. Halkalı sistemler, açık zincirli aminofosfinlerden daha kararludur. Azot atomu üzerinde güçlü elektron çekici gruplar varsa trietilamin veya butillityum kullanılarak aminofosfin elde edilemez. Bu reaksiyonlarda iminodifosfin oluşur.



Bisaminofosfinler $RP[N(H)R']_2$ ($R, R' =$ alkil, aril) genellikle monoaminofosfinlerden daha kararsızdırlar ve kolaylıkla $N=P(IV)-N$ tipi ürün vermek üzere kondenzasyon reaksiyonları verirler (Fei ve ark. 2005).



Trisaminofosfinler $P[N(H)R]_3$ uzun yıllardır bilinirler ancak kararsızdırlar. Sentezlerindeki ana problem kondenzasyona eğilimli olmalarıdır. Azot atomuna bağlı büyük bir grup tris(arilamino)fosfinlerin oluşumunu kolaylaştırır. Ancak büyük gruplar bağlı aminler kullanıldığında bile $P[N(H)R]_3$ 'ün $[R(H)N]_2PH=NR'$ a kondenzasyonunun önlenemediği bilinmektedir.



1.1.1 Aminofosfinlerin sentezleri

Aminofosfinlerin sentezi için kondenzasyon, scrambling ve transaminasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmasına rağmen en yaygın olarak kullanılan metot kondenzasyon reaksiyonudur (Gopalakrishnan ve ark.2009)

1.1.1.1 Kondenzasyon reaksiyonları

Fosfor (III) halojenür ile primer veya sekonder bir aminin kondenzasyon reaksiyonundan amino fosfin elde edilmektedir (Gopalakrishnan ve ark.2009).



Kondenzasyon metodunun secimi; başlangıç maddelerinin ucuz ve kolay bulunabilir olmasına, reaktivliklerine, yan ürünlerin ortamdan kolay ayrılabilir olmasına ve reaksiyonun kontrol edilebilirliğine bağlıdır.

P-O bağı bulunduran aminofosfinlerin sentezinde önemli olan ilk önce P-O bağının daha sonra P-N bağının oluşturulmasıdır. Önce P-N bağı oluşturulacak olursa, ikinci basamakta ROH ile reaksiyon, P-N bağının kırılmasına ve alkil fosfit, (RO)3P, oluşmasına neden olmaktadır. Sentez stratejilerinin dikkatle belirlenmesiyle PNP, PNXNP, P2NXNP2 tipi çok dişli aminofosfinler sentezlenebilmektedir (Gopalakrishnan ve ark.2009).

Primer aminler, alkil veya arildiklorofosfinlerle trietilamin varlığında reaksiyona girerek bis(amino)fosfinleri ve bis(fosfino)aminleri oluşturmaktadır (Hill ve ark.1989).

Monoaminofosfinler R2PNHR'(R,R'=alkil veya aril) genellikle karardır ve kolay sentezlenmektedirler. Bir aminle, bir klorofosfinin reaksiyonu aminofosfinlerin sentezi için en çok kullanılan metottur. Reaksiyon trietilamin gibi organik bir baz varlığında gerçekleşmektedir. Alternatif bir reaksiyon ise amin yerine aminosilanın kullanılmasıdır (Fei ve ark. 2005).

Trietilamin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda, reaksiyon ürününün yanında aminhidroklorür de bulunur. Ürünün izolasyonu ve saflaştırılması zor olmaktadır. Hegzan veya benzen gibi çözücüler kullanıldığında amin hidroklorür süzülerek ortamdan uzaklaştırılabilir. [(R)(R')(R'')P←N(H)R2].HCl oluşumu da bir olasılıktır (Gopalakrishnan ve ark.2009).

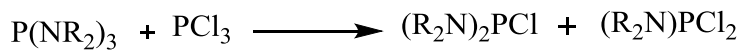
Trietilamin yerine n-BuLi gibi organik bir baz kullanılarak bu problemin üstesinden gelinebilmektedir (Gopalakrishnan ve ark.2009). Aminofosfin sentezlerinde baz olarak n-BuLi kullanıldığında, aminin, n-BuLi ile reaksiyonundan elde edilen LiNR₂, klorofosfinler ile reaksiyona girerek aminofosfinleri oluşturur (Olmstead ve ark.1988,Karaçar ve ark.2002).

Ancak reaksiyonda farklı ürünlerin oluşması ve pahalı olması gibi dezavantajları vardır (Gopalakrishnan ve ark.2009). Lityumlanmış aminin, reaksiyonda oluşan aminofosfindeki NH protonunu da kopararak istenmeyen yan ürün oluşturabilmesi, termal ve hidrolitik hassaslıklarını nedeniyle aminofosfinlerin distilasyon ve kromatografi gibi metotlarla saflaştırılamamaları nedeniyle n- butillityum gibi güçlü bazlar tercih edilmemektedir (Lindner ve ark.2000).

Çözücü, reaksiyon sıcaklığı, süresi, stokiometrisi, reaktiflerin ekleme sırası ve kullanılan baz gibi reaksiyon parametreleri oluşacak ürünü ve reaksiyon verimini etkilemektedir (Gopalakrishnan ve ark.2009). Fenil halkasına bağlı olan gruplar da oluşacak ürünü etkiler. Örneğin, Ph₂PCl ile siyanoanilinlerin reaksiyonundan aril grubunun elektronik özelliklerinin değişmesi nedeniyle aminofosfin (RNHPPh₂), bis(fosfino)amin (RN(PPh₂)₂) ve iminobifosfin (RN=P(Ph₂)-PPh₂) şeklinde üç ürün elde edildiği bilinmektedir. Aynı reaksiyon 1:2 mol oranında gerçekleştirildiğinde ürün olarak bis(fosfino)amin ve iminobifosfin oluşmuştur. Ayrıca Ph₂P(NHR), Ph₂PCl ile reaksiyona sokulduğunda ise R grubuna bağlı olarak bis(fosfino)amin veya iminobifosfin oluşmaktadır (Gopalakrishnan ve ark.2009). Benzer bir reaksiyonda, nitril grubu bulunduran aminofosfinin (Ph₂PN(H)C₆H₄(o-CN)), P-N-P ürünü yerine N=P-P bileşiği oluşmaktadır. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi, Ph₂PN(H)C₆H₄(o-Ph), klorodifenilfosfin ile reaksiyona girdiğinde ise sadece PNP ürünü (Ph₂P)₂NC₆H₄(o-Ph) oluşmuştur (Fei ve ark. 2005,Fei ve ark.2003).

1.1.1.2 Scrambling reaksiyonu

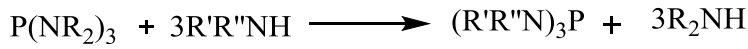
Tris(amino)fosfin ve fosfortriklorür arasındaki scrambling reaksiyonu yeni P-N bağlı fosfinleri oluşturmaktadır. Bu reaksiyonda genellikle yeni amino(kloro)fosfin oluşmaktadır.



Genellikle bu reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşir ve ürünler kaynama noktaları arasındaki farktan yararlanarak ayrılır. Bu yöntem, yeni sentezlenen bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasının zorluğu nedeniyle sınırlı olarak uygulanmaktadır (Gopalakrishnan ve ark.2009).

1.1.1.3 Transaminasyon reaksiyonu

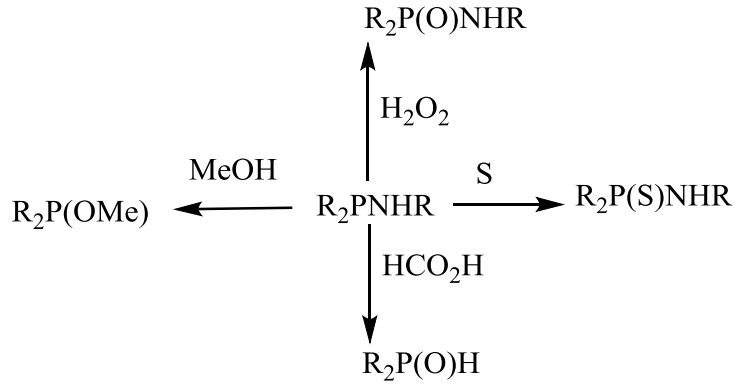
Transaminasyon reaksiyonu, scrambling reaksiyonunun bir türüdür. Tris(amino)fosfinin primer veya sekonder bir aminle oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla yeni aminofosfin elde edilmektedir.



Bu yöntem, ürün olarak oluşan amin küçük ve uçucu olduğu zaman tercih edilmektedir (Gopalakrishnan ve ark.2009)

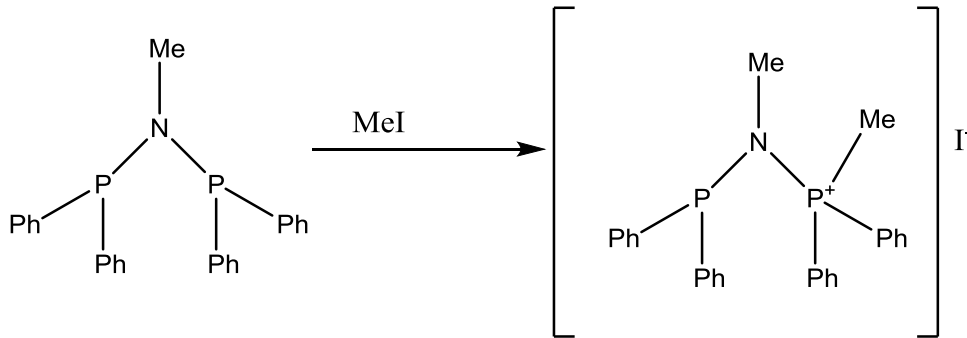
1.1.2 Aminofosfinlerin reaksiyonları

Aminofosfinler P-N bağı üzerinden çeşitli reaksiyonlar ile bir çok bileşik oluşturabilmektedir. Aminofosfinler HCl gazı ile reaksiyona girdiğinde P-N bağı kırılır ve alkilaminhidroklorür ve klorodifenilfosfin oluşur. Seyreltik HCl ile P-N bağı hidroliz olur ve alkilamonyum iyonu ve difenilfosfinoz asit oluşturur. Derişik HCl ise bağı hidroliz etmez fakat uygun hidroklorürleri oluşturur. Bis(triflorometilfosfino)aminler bağ kırılmasına daha dayanıklıdır. Protik veya Lewis asitleriyle reaksiyona girmedikleri gibi gaz amonyakla da tepkime vermezler. Benzer şekilde alkilaminobis(diflorofosfin)'lere BF₃ ile katılma olmaz fakat HCl gazı ile P-N bağları kırılarak klorodiflorofosfinleri oluşturur (Appleby ve ark.2002). Şekil 2.15'de gösterildiği gibi R₂P-NHR ligandlarının reaksiyonları ile bazı organofosfor bileşikleri sentezlenebilmektedir (Kolodiazhnyi ve ark.2003).



Şekil 1.5 R₂P-NHR' nin reaksiyonlarından organofosfor bileşiklerinin sentezi

Bis(difenilfosfino)alkilaminler, reaksiyonlarında difosfinler gibi davranırlar. Ozonla veya mangandioksit ile yükseltgenirler. İki fosfor atomunun arasında N-alkil gruplarının bulunması, bağımsız olarak reaksiyon vermelerini engeller. Alkiliyodur ile reaksiyonunda sadece 1:1 katılması oluşur. Örneğin, bis(difenilfosfino)alkil aminlerin metil iyodur ile reaksiyonu [(Ph₂PMe)N(Ph₂P)]⁺I⁻ bileşiğini oluşturmaktadır. Tersiyer fosfor merkezdir ve oluşan ürün fosfonyum tuzudur. 1:1 katılma olması, üç değerlikli PN sistemlerinde pπ-dπ bağlanmasına bağlı delokalizasyon teorilerini desteklemektedir (Appleby ve ark.2002).



1.1.3 Aminofosfin metal kompleksleri

Aminofosfinlerin koordinasyon kimyası ile ilgili yapılan çalışmalar; fosfinlerle karşılaştırıldığında hala başlangıç aşamasındadır ve hızla gelişmektedir. Fosfor-azot bileşikleri π-elektronca zengin bileşiklerdir. Bundan dolayı sentezleri ve geçiş metalleri ile koordinasyonları dikkat çekmektedir. Aminofosfinler hem fosfor hem de azot atomunun donör özelliklerini taşır. Uygun grupların secimi ile donör özellikleri değiştirilebilen aminofosfinlerin geçiş metalleri ile koordinasyon davranışlarının incelenmesi özellikle metal komplekslerinin katalitik aktivitesi açısından dikkat çekicidir. Çeşitli aminler

kullanılarak farklı bağ acılarına ve farklı elektronik özelliklere sahip aminofosfinlerin sentezi spesifik katalitik uygulamalar için önemlidir. (Gopalakrishnan ve ark.2009)

Fosfinler geçiş metal kimyasında en önemli ligandlar arasındadır. Fosfor-metal bağı içeren metal komplekslerinin sayısı çoktur ve hızla da artmaktadır. Bu ilginin tek sebebi sadece fosfinler değil aynı zamanda metallerdir. Molibden fosfin kompleksleri, yeni ligandların donör özelliklerinin incelenmesinde kullanılabilmektedirler. Yıllar önce bu özellikleri fark edilmiştir ve fosfor bileşiklerinin karşılaştırılması ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır (Zubiri ve ark.2001). Molibden karbonil; organik kimyada, izoksazollerin halka açılması için ve alkinollerin dihidrofuran türevlerine halkalaşması reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır (Morris ve ark.1998).

1.2. Katalizör

Bir kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek hızını arttıran ve reaksiyon sonrasında kimyasal veya fiziksel yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere katalizör denir. Katalizörün reaksiyon üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Kataliz olayı aynı veya farklı fazda gerçekleşebilir. Katalizör ve substratlar aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve substratlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz).

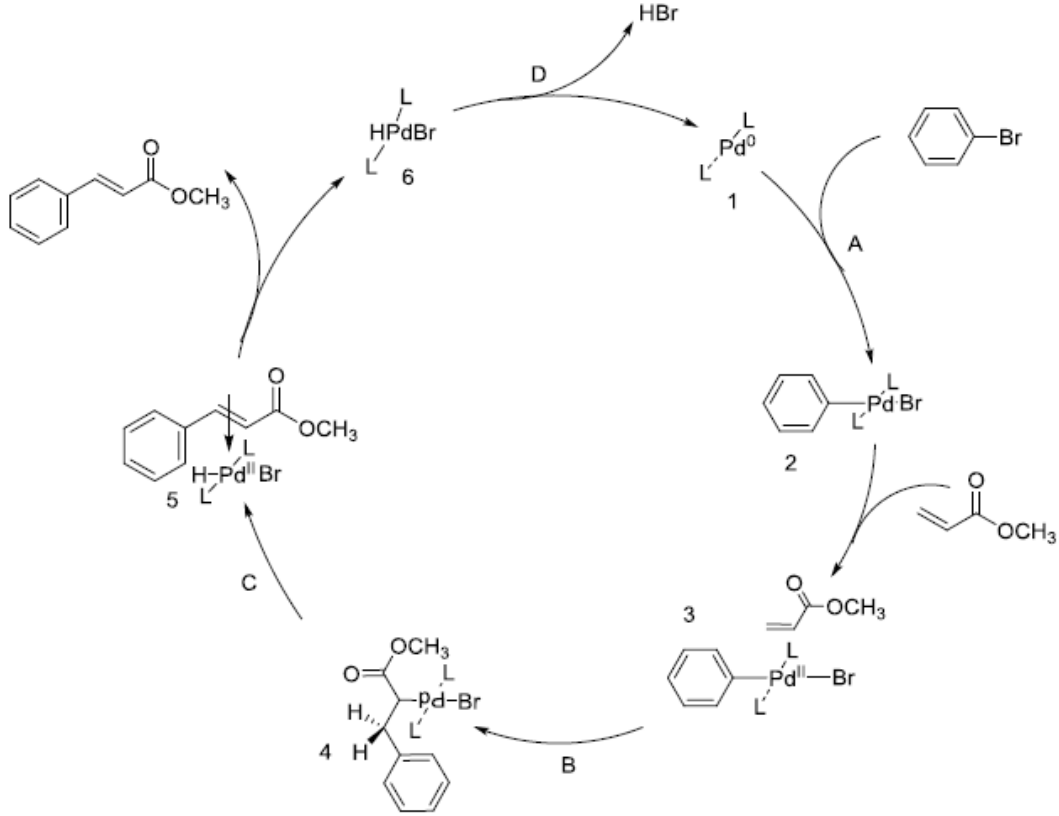
1803 yılında Palas tarafından keşfedilen paladyum metali, önceleri metal kaplama ve değerli ziynet eşyalarında kullanılıyordu. 1959 yılında endüstri alanında Wacker prosesinin icadıyla modern paladyum kimyasına geçilmiş oldu. Alkenlerin CuCl_2 yerine PdCl_2 ile aldehitlere yükseltgenebilirliğinin keşfiyle bu metale olan ilgiyi katalizör olarak daha fazla artırmıştı (Livingstone ve ark.1973).

Paladyum metali, sentez aşamalarında grubun diğer üyeleri nikel ve platine göre daha iyi kararlılık ve etkinlik göstermesi, yükseltgenme basamağının (0) ve (+2) değerlikli olması ve istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirmesi açısından geniş kullanım alanı bulmaktadır. Kolaylıkla hazırlanabilen paladyum kompleksleri, toksit olmayıp havanın oksijenine ve neme karşı hassasiyetleri azdır (Comils ve ark.2000). Organik kimyada karbon-karbon bağ oluşumunu gerektiren reaksiyonlar kuşkusuz oldukça önemlidir. Bu bağ oluşumu, basit yapılardan çok daha kompleks molekül yapılarına geçişte kilit rol oynamaktadır. Karbon-karbon bağ oluşumu yoluyla olan reaksiyonlarda kullanılan birkaç metalden biri de paladyumdur. Paladyum içeren organik reaksiyonlar, Pd(II) tuzları ile oksidatif reaksiyon ve Pd(0) kompleksleri ile katalitik reaksiyonlar olarak iki kısımda

incelenebilir. Pd(II) bileşikleri genellikle yükseltgeyici olarak, bazı reaksiyonlarda ise katalizör olarak görev alırlar. Paladyum kompleksleri ise her zaman katalizör olarak kullanılmaktadır (Çelik ve ark.2007,Miyaura ve ark.1995)

1.3. Heck Reaksiyonu ve Mekanizması

1970'lerin başında Richard Heck ilk önce Hercule Şirketi'nde daha sonrada Dalware Üniversitesi'nde yaptığı çalışmalarda paladyum katalizli reaksiyonları ilk kez kullanmıştır. Reaksiyon, bir alkenin karbon-karbon çift bağındaki vinilik hidrojen ile haloalken veya haloarenlerin karbon gruplarının yer değiştirmesi Heck reaksiyonu olarak bilinir. Özellikle sentetik organik kimyada önemli bir yere sahip olan bu metot yer değiştirme reaksiyonları için sık kullanılan genel metotlardan birisidir (Şekil 1.6) (Argon ve ark.2003).



Şekil 1.6. Heck reaksiyon mekanizması

C-C çapraz kenetleme (Heck reaksiyonu) genellikle Pd(0) geçiş metal kompleksleri ile gerçekleştirilmektedir. Aktif Pd(0), katalizlenen oksidatif bir organik halojenür RX ile reaksiyona girdiğinde reaksiyon başlar (A). Bu reaksiyon oluşumu ile bir organo paladyum

bileşiğı olan $RPdL_2X$ 'te Pd (0)'dan Pd (II)'ye yükseltgenir. Bu süreçte yeni bir paladyum-karbon bağı oluşur. Bir sonraki adımda olefin $RPdL_2X$ 'e koordine olur ve birbiri ile reaksiyon verebilecek konuma gelir. Paladyum üzerinde R grubu koordine olmuş olefinin karbonlarından biri göç eder ve paladyum olefinin diğer karbonuna bağlanır (B) ve böylece karbon-karbon bağı oluşumu ile çapraz kenetlenme gerçekleşmiş olur (C). Son olarak arilhalojenür ile farklı olefinler reaksiyona girerek β -eliminasyonu yoluyla yeni R grubu içeren olefinik yapı elde edilir. Bu adımda, kısa ömürlü $HPdX$ türleri Pd (0) vermek için HX kaybeder (D). Oluşan Pd (0) türleri artık başka bir katalitik döngüye girmek için hazır hale gelir (Schmidt ve ark.2003).

1.4 Hidrojenasyon

1.4.1. Moleküler hidrojenasyon

Hidrojenasyon özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller gibi doymamış organik bileşikler için önemli bir reaksiyondur (Çetinkaya ve ark. 2010). Moleküler hidrojenasyon, genellikle bir geçiş metali olan katalizör yardımıyla organik bir moleküle dihidrojen (H_2) katılmasıdır (Bena 2003). Bu yöntem genellikle basınç altında gerçekleştirilir. İlaç ve petrokimya endüstrisinde çok farklı uygulamaları bulunmaktadır.



Şekil 1.7. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon yöntemiyle indirgenmesi

Bu yöntem genellikle yüksek basınç ve özel geliştirilmiş malzemeler gerektirdiğinden maliyetli ve son derece riskli özel sistemlerdir (Yiğit ve ark. 2006).

Hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik çevrimde gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Ligandın metalden ayrılması $\leftrightarrow$ Metal ile birleşmesi (18 e- kuralı): Ara ürünlerden ürünlere geçiş aşamasında metalin değerlik elektron sayısı 18 e-'dan 16 e-'a değişmektedir.

- ii. Metal merkezinin indirgenmesi ↔ Yükseltgenmesi
- iii. Yükseltgen katılma ↔ İndirgen ayrılma
- iv. Araya girme (İnsertion) ↔ Ayrılma (Eliminasyon)
- v. Koordine liganda saldırı (Avşar 2008).

1.4.2 Transfer hidrojenasyon

Katalizör varlığında bir hidrojen sunucusu yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak isimlendirilir. Bu hidrojenasyon katalizör yardımıyla bir hidrojen sağlayıcısından hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde yürür (Gladiali ve Alberico 2006), (Özdemir ve ark. 2005). Transfer hidrojenasyon termal, fotokimyasal veya katalitik yollarla gerçekleşebilir. Katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve ark. 2009).



Şekil 1.8. Hidrojen vericisi DH₂'den A substratına hidrür transferi, DH₂: Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı



Şekil 1.9. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi

Katalizör: metal kompleksi; Baz: K₂CO₃, NaOH, KOH, *t*BuOK, Hidrojen vericisi: 2-Propanol, HCO₂H/NEt₃ (Çetinkaya ve ark. 2010)

Transfer hidrojenasyon, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olması ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına bağlı olması güçlü

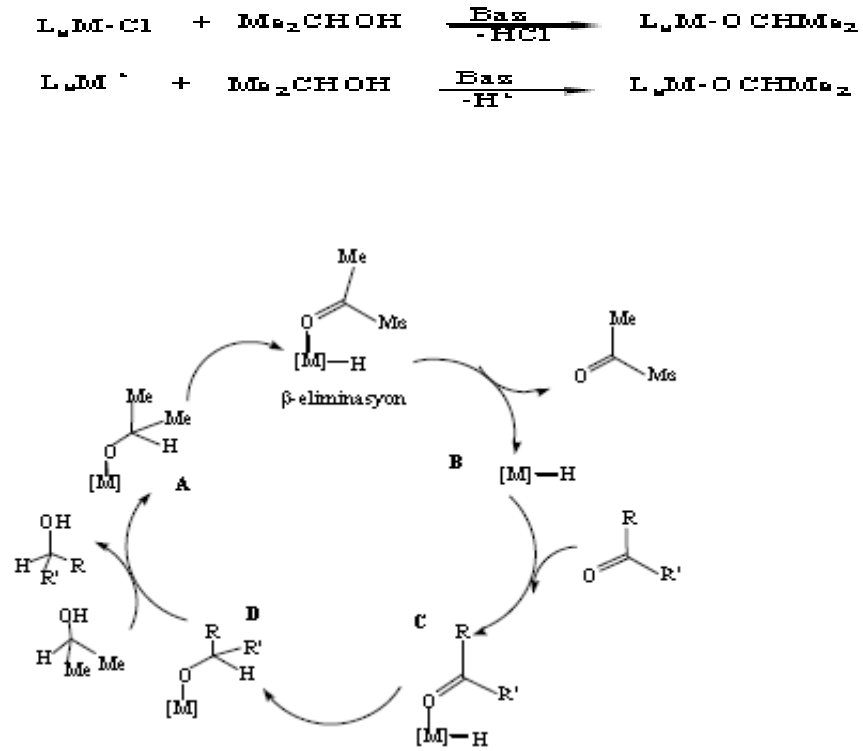
tercih yanlarıdır (Backvall, 2002). Bugün prokiral ketonların asimetrik tranfer hidrojenasyonları saf kimyasallar ve eczacılık için ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif ikincil alkoller sentezlemek için en önemli metottür.

Hidrojen transfer reaksiyonları tersinir reaksiyonlardır, alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, örneğin transfer hidrojenasyonda 2-propanolün fazlası kullanılır. Oppenauer yükseltgenmesinde keton olarak asetonun fazlası kullanılır (Samec ve ark. 2006).

Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından bildirilmiştir (Henbest 1964). İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirilmiştir. Bu uygulamadaki sıcaklığın yüksek ve dönüşümün az olması problem olmuştur (Blum ve ark 1972).

1.4.2.1 Transfer hidrojenasyon reaksiyonları üzerine yapılan mekanizma çalışmaları

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen bir mekanizma Şekil 1.11'de verilmiştir.

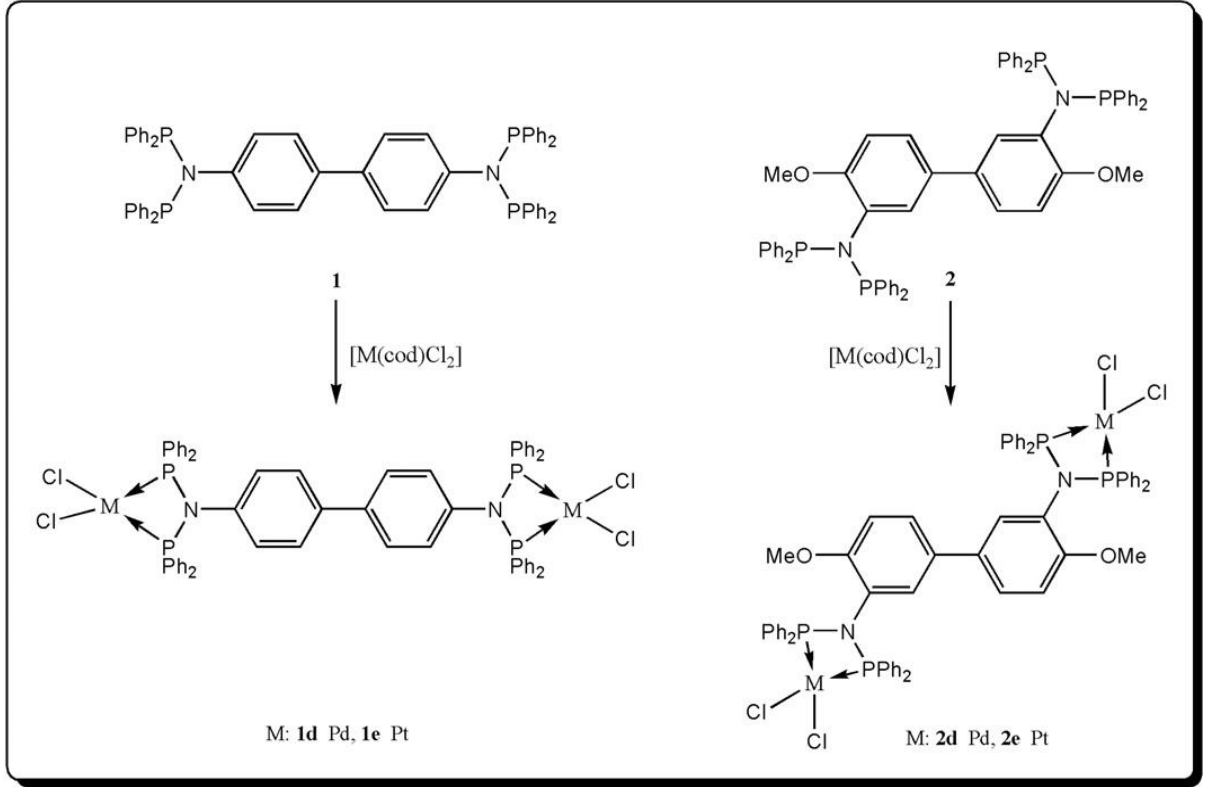


Şekil 1.10. 2-propanol varlığında transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü

Rh komplekslerinin KOH, NaOH gibi bazların etkili olduğu transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizde aktif bir tür olan metalalkoksit ara ürünü üzerinden metal-hidrür yolunu izlemektedir. Kompleks Cl atomu içeriyorsa alkoksit ile yerdeğıştirme tepkimesi vererek ve HCl oluşturur. Buna karşın katyonik sistemlerde ise M-O bağının oluşması ile deprotonasyon sonucu metal-alkoksit **A** kompleksini meydana getirir ve metalalkoksitte β -eliminasyonuna uğrayarak metal-hidrür **B** kompleksini elde edilir ve aseton kompleksten ayrılarak B kompleksine keton koordine olarak ve **C** meydana gelir. Rodyumdan ketonun karbonil grubuna hidrür transferi ile **D** elde edilir. **D** basamağında alkoksit yer değıştirmesiyle tekrar A kompleksi elde edilir (McCleverty ve Meyer 2004), (Pamies ve Backvall 2001).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

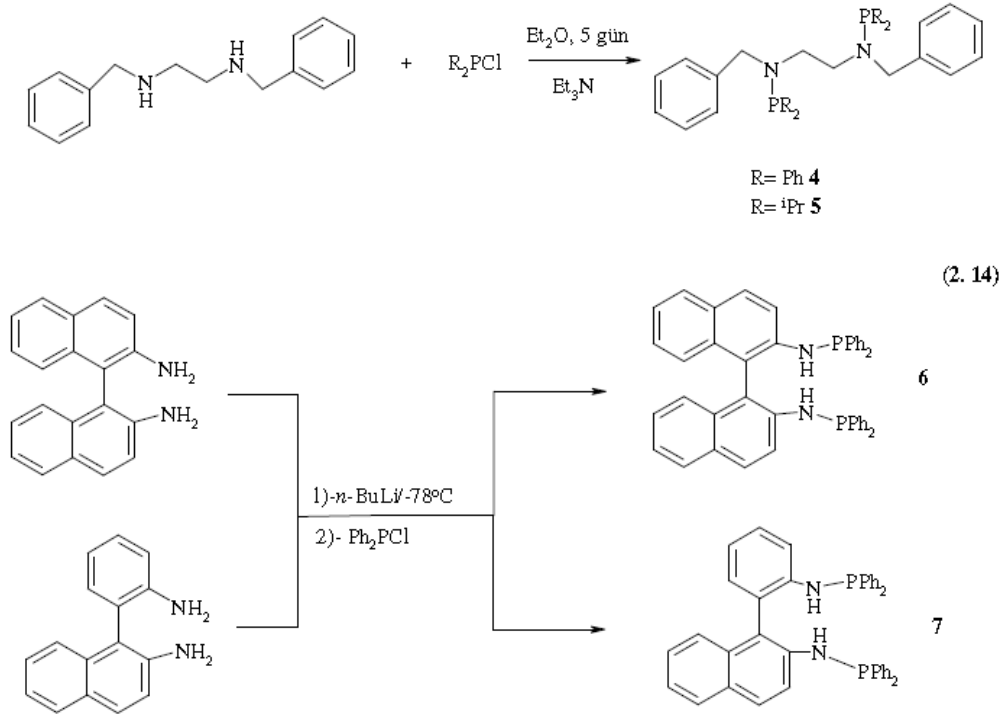
Kayan ve ark. (2012), İki yeni bis (difenilfosfino) aminler, N, N-bis (difenilfosfino) benzidin 1 ve N, N-bis (difenilfosfino)-3,3-dimetoksibenzidin 2 aminoliz ile hazırlamışlardır. Bunların oksitleri, sülfürler ve selenitleri sırayla hidrojen peroksit, elemental sülfür ve gri selenyum ile reaksiyona sokularak hazırlamışlardır. $[M(cod)Cl_2]$ (M = Pd(II) or Pt(II), cod = cycloocta-1,5-diene) reaksiyonu simetrik çekirdekli palladyum ve platin kompleksleri ile izole etmişlerdir. Bütün bileşikleri IR,NMR ve elemental analiz ile karakterize etmişler ve $[(Ph_2P)_2N-C_6H_4-C_6H_4-N(PPh_2)_2]$ yapısı tek kristal kırınım çalışması ile belirlemişlerdir. Paladyum kompleksleri katalitik aktivitesi Suzuki birleştirme reaksiyonları da araştırmışlardır.



Şekil 2.1 $[M(cod)Cl_2]$ (M = Pd or Pt; cod = cycloocta-1,5-diene) 1 ve 2. Reaksiyonların metal kompleksleri

WOOLLINS ve ark.(2004), diaminlerden çıkarak yeni bis(aminofosfin) bileşiklerinin sentezini, oksidasyonunu ve koordinasyon kimyasını çalışmışlardır. Bu çalışmada; $Ph_2PN(CH_2Ph)CH_2CH_2(CH_2Ph)NPPH_2$, $iPr_2PN(CH_2Ph)CH_2CH_2(CH_2Ph)NP^iPr_2$, $Ph_2PNH(C_{10}H_6)_2NHPPH_2$, $Ph_2PNH(C_{10}H_6)(C_6H_4)NHPPH_2$ bileşikleri sentezlenmiş ve hidroformilasyonda test edilmiştir. N,N_-dibenziletilediaminin iki ekivalent R_2PCl ile

reaksiyonu **4** ve **5** nolu bileşikler vermiştir. **5**'in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu $_{\text{(P)}}$ 89,1 ppm de tekli pik vermiştir, bu pik **4** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR $_{\text{(P)}}$ 66,5 ppm) ile karşılaştırıldığında önemlice bir düşme gözlenmektedir, bu da fosfor merkezinin yakın çevresindeki izopropil sübstitüentinin yerini **4**'de fenil gruplarının almasından kaynaklanmaktadır. (S)-(-)-1,1-binaftil-2,2-diamin ve 1-(2-aminofenil)-2-naftalin ile iki ekivalent Ph_2PCl 'nin *n*-BuLi ile deprotonasyondan sonraki reaksiyonuyla sırasıyla $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{NHPPh}_2$ **6** (BDPAB) ve $\text{Ph}_2\text{PNH}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NHPPh}_2$ **7** bileşikler hazırlanmıştır. **6** bileşigi $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR'da $_{\text{(P)}}$ 27,7 ppm de tekli pik vermektedir.



Şekil 2.2 Bis(diaminofosfin) sentezi

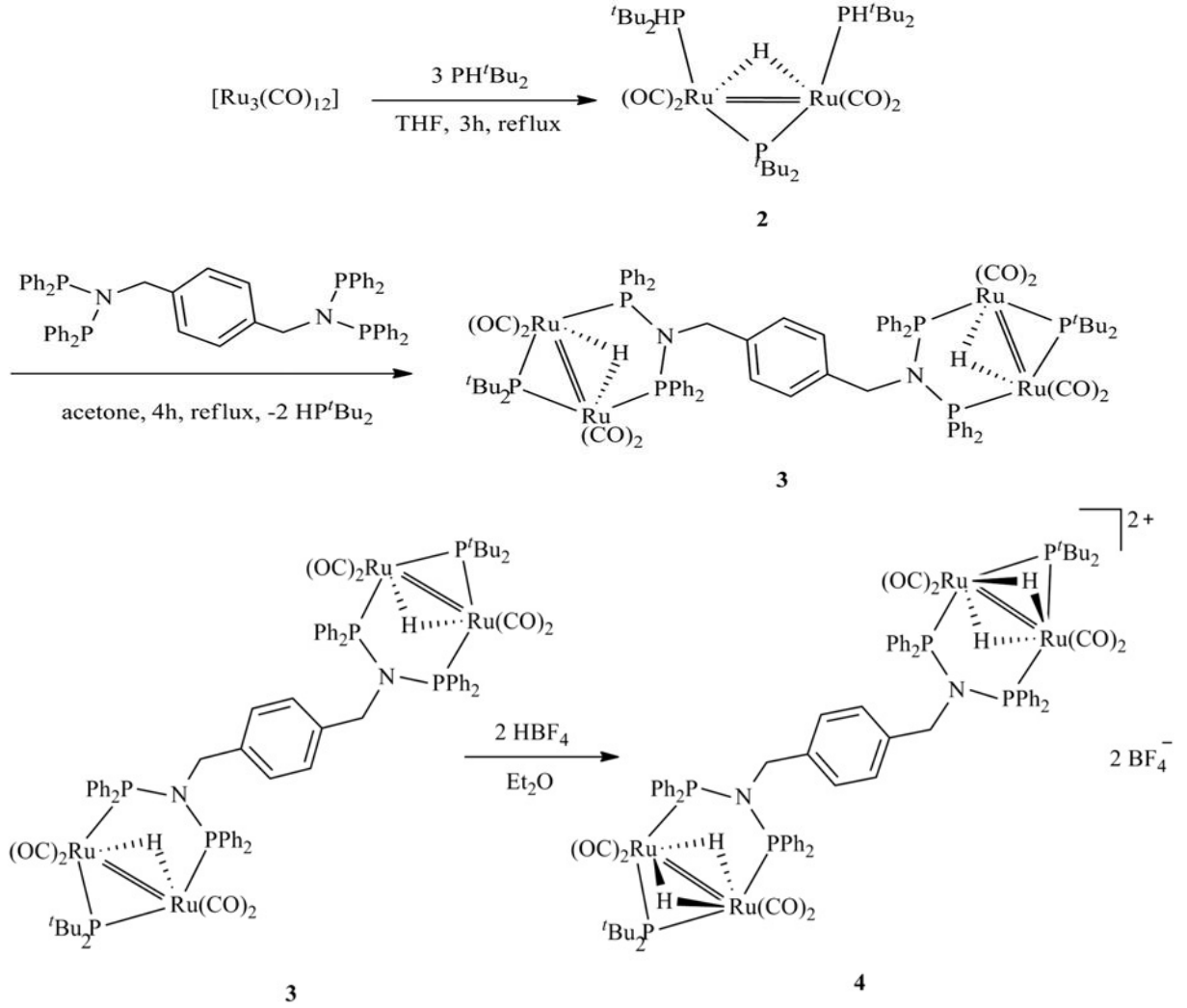
4 ve **5** bileşikler, iki ekivalent elementel selenyum ile toluen içerisinde reaksiyona sokulmuş

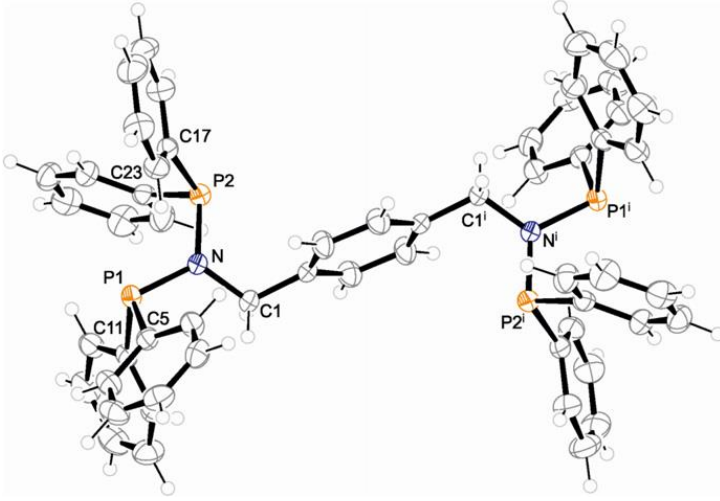
ve $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **8** ve $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NP}(\text{Se})\text{iPr}_2$ **9** bileşikler elde edilmiştir. **8** ve **9**'un $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumunda sırasıyla $_{\text{(P)}}$ 70,8 ve $_{\text{(P)}}$ 104,1 ppm de tekli pik gözlenmiştir.

Hans-Christian Böttcher ve Tobias Mayer (2012), Tetradentat N, N-bis (diphenylphosphanyl) amin mol oranı 1:2 olan $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$ (1, xdppa) ligandı ve $[\text{Ru}_2(\text{m-H})(\text{m-PBu}_2)(\text{PBu}_2\text{H})_2(\text{CO})_4]$ tepkimesi ile yeni bir iki yönlü koordinasyonlu doymamış dört çekirdekli metal kompleksi $[\text{Ru}_2(\text{m-H})(\text{m-}$

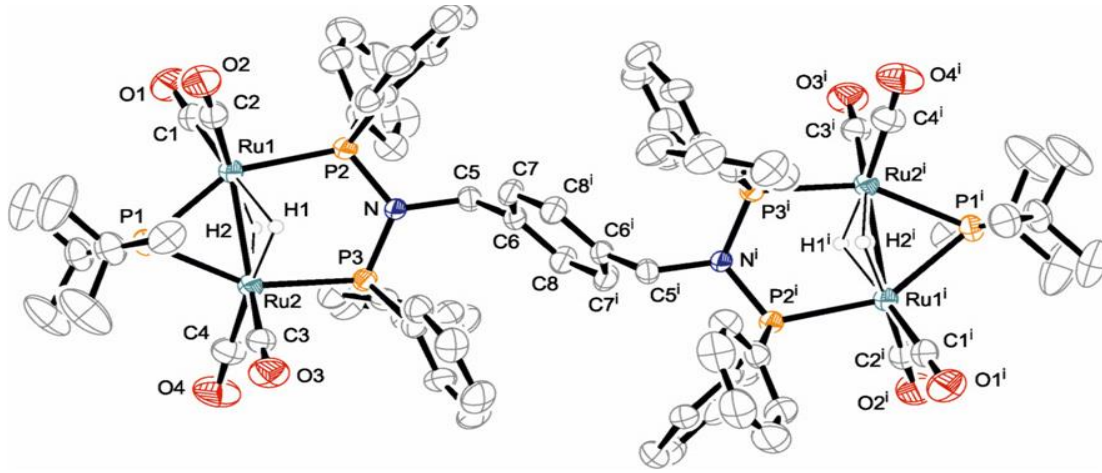
PBut₂)(CO)₄(m-xdppa)Ru₂(m-H)(m-PBut

2)(CO)₄] (3) hazırlamışlardır. Bileşik 3 tetrafloroborik asit ile doymamış diruthenyum çerçevesinde oksidatif ilave ürününü [Ru₂(m-H)₂(m-PBut₂)(-CO)₄(m-xdppa)Ru₂(m-H)₂(m-PBut₂)(CO)₄](BF₄)₂ (4) protonlanabilir etmişlerdir. Tüm yeni bileşikler spektroskopik ile karakterize etmişler ve bileşik 1 ve 4 moleküler yapıları X-ışını kırınımı ile saptamışlardır.





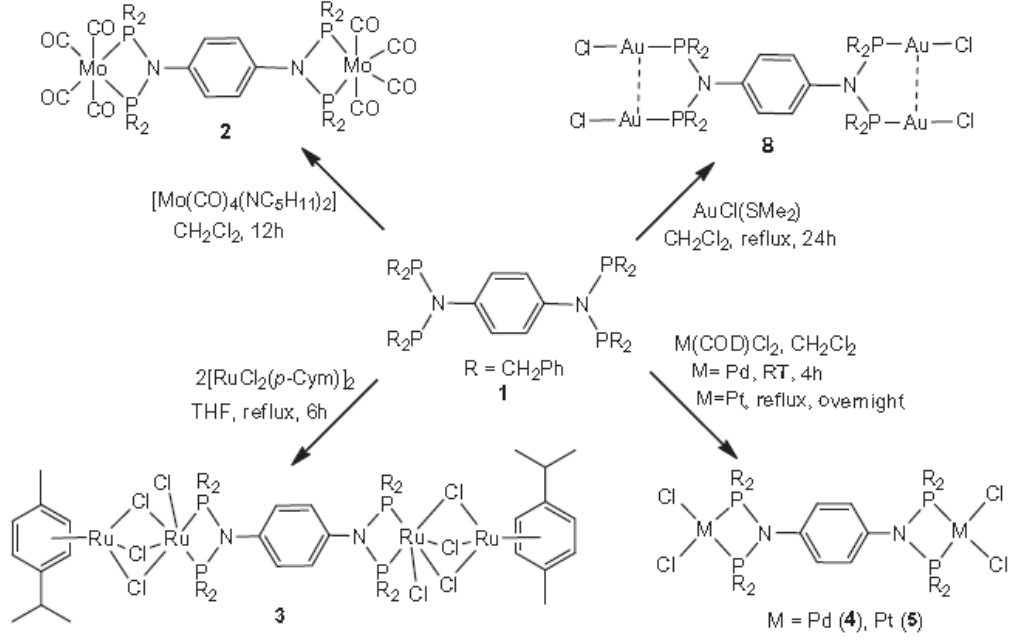
Şekil 2.3 (Ph₂P)₂NCH₂C₆H₄CH₂N(PPh₂)₂ (1, xdppa) molekülünün kristal yapısı



Şekil 2.4 [Ru₂(m-H)₂(m-PBut₂)(-CO)₄(m-xdppa)Ru₂(m-H)₂(m-PBut₂)(CO)₄](BF₄)₂ (4) dikasyon molekülünün kristal yapısı.

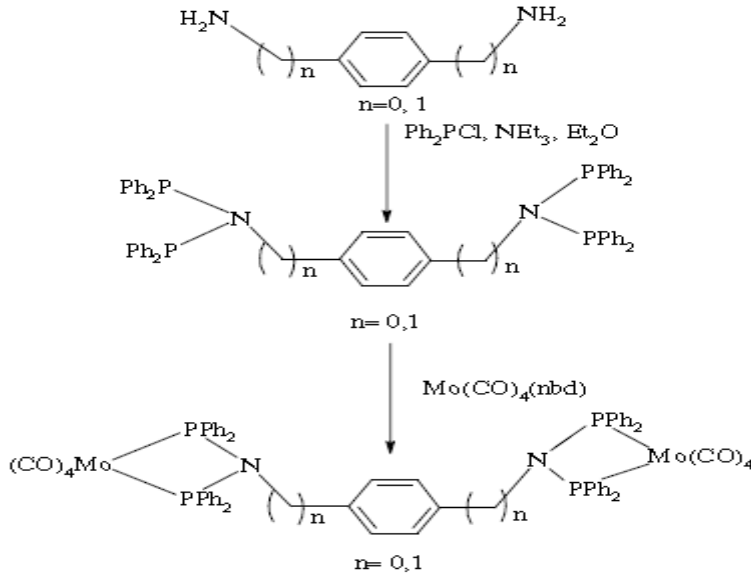
Maravanji S. Balakrishna ve ark.(2013), N1, N1, N4, N4-tetrakis (dibenzylphosphino) benzen-1,4-diamin;[C₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂}₂] (1),C₆H₄{N(PCI₂)₂}₂, benzilmagnezyum klorür (1M) ile reaksiyona sokularak orta verimle elde etmişlerdir.Ligand 1 sırasıyla Mo(CO)₄(NC₅H₁₁)₂ and M(COD)Cl₂ (M = Pd or Pt), ile muamele edilerek cis-[{Mo(CO)₄}₂{pC₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂}₂](2),cis[(PdCl₂)₂{pC₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂}₂](4), cis-[(PtCl₂)₂{p-C₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂}₂] (5) elde etmişlerdir.Trikloro köprülü kompleksi [{(η⁶-cymene)Ru(l-Cl)₃RuCl}₂{p-C₆H₄{N(P(CH₂-Ph)₂)₂}₂}] (3), [(Ru(η⁶-cymene)Cl₂)₂ ile reaksiyona sokularak elde etmişlerdir. [C₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂] (1) ligandı ile dört eşlenik AuCl(SMe₂) reaksiyonu ile köprüsüz koordinasyonlu [{(AuCl)₄}p-C₆H₄{N(P(CH₂C₆H₅)₂)₂}₂](8)elde

etmişlerdir. 1:2 oranında $[C_6H_4\{N(P(CH_2C_6H_5)_2)_2\}_2]$ (1) ve $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ reaksiyonu ile bir çift çekirdekli kompleks $[Cu(CH_3CN)_2]_2\{p-C_6H_4\{N(P(CH_2C_6H_5)_2)_2\}_2\}(BF_4)_2$ (6) elde etmişlerdir, ayrıca 1:1 reaksiyon sonucunda koordinasyonlu polimer oluşturmuşlardır $[Cu\{p-C_6H_4\{N(P(CH_2C_6H_5)_2)_2\}_2\}]_n(BF_4)_n$ (7). Bütün bileşikleri spektroskopik ve elemental analiz verileri ile karakterize etmişlerdir ve 1,2,4 ve 6 bileşik yapılarını ayrıca tek kristal X-ışını kırınımı çalışmaları ile doğrulamışlardır.



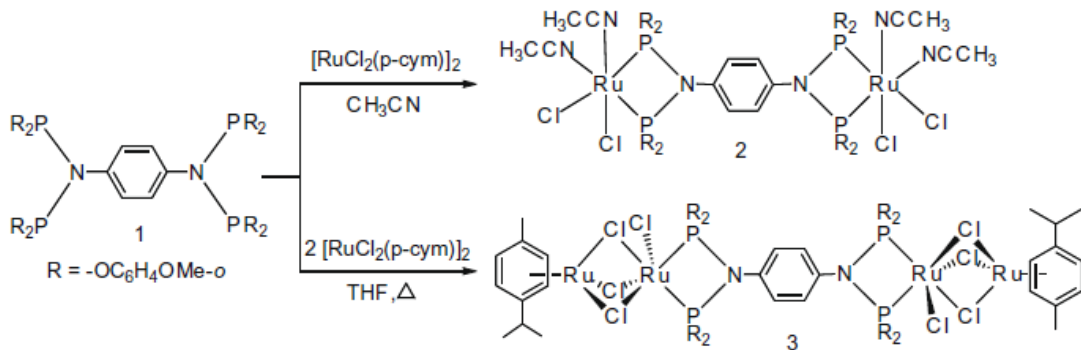
Şekil 2.5 Mo^0 , Ru^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} and Au^I komplekslerin sentezleri

STEED ve ark.(2002), tetradentat (fosfino)amin bileşiklerini $1-4\{(Ph_2P)_2N\}_2C_6H_4$ ve $1-4\{(Ph_2P)_2NCH_2\}_2C_6H_4$ bir basamakta primer aminin dietileter içerisinde Et_3N varlığında Ph_2PCl ile reaksiyonuyla % 96 verimle hazırlamışlardır. Hazırladıkları bu ligandları stokiometrik oranda $[Mo(CO)_4(nbd)]$ ile reaksiyona sokarak binükleer P, P'-selat komplekslerini elde etmişlerdir.



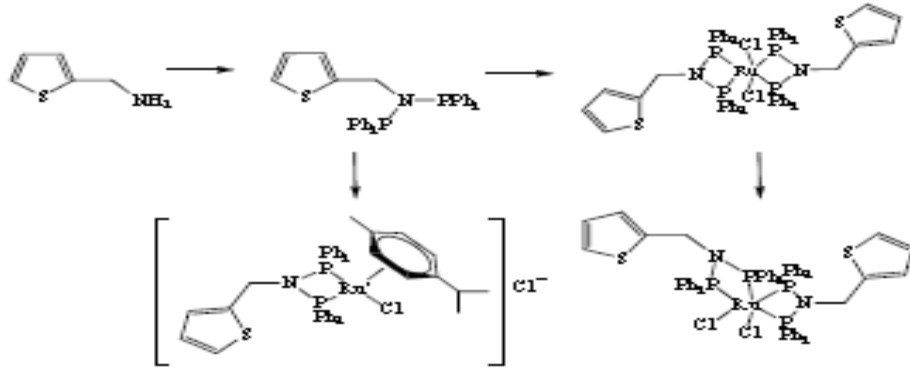
Şekil 2.6 Tetradentat(fosfino)amin ligandının metal kompleksi sentezi

Maravanji S. Balakrishna ve ark.(2009), 1,4-fenildiamintetra(fosfonit), $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]$ stokiometrik tepkisi ile gerçekleşen kompleks $\text{p-C}_6\text{H}_4[\text{N}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe-o})_2\}_2]_2(\text{P}_2\text{N}^\Phi\text{NP}_2)(1)$, ise 1 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]$ Asetonitril içinde sentezlenerek cis- $[\{\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_2(\text{P}_2\text{N}^\Phi\text{NP}_2)](2)$, 2 THF orta ile benzer bir tepki ile bir tri-kloro-köprü tetrametalik oluşur $[\{(n^6\text{-p-cymene})\text{Ru}_2(\mu^2\text{-Cl})_3\text{Cl}\}_2(\text{P}_2\text{N}^\Phi\text{NP}_2)](3)$. Oluşumu ve yapısı bakımından sentezlenen kompleksleri 2 ve 3 çeşitli spektroskopik ve mikro analiz verilerine alınır. 2 moleküler yapısını tek kristal x-ışını kırınım çalışması ile belirlendi. 2 ve 3 katalitik faaliyetleri hidrojenasyon tepkimeleri ile araştırıldı.



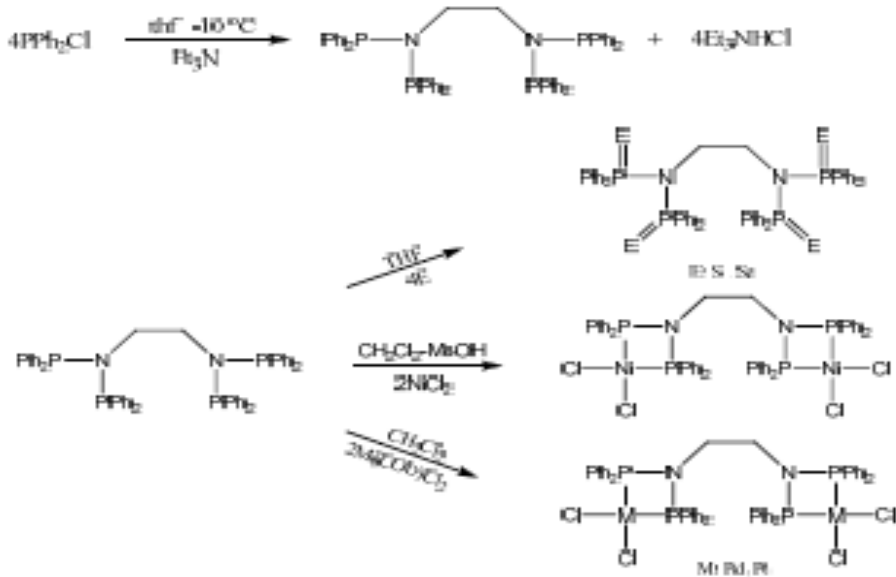
Şekil 2.7. 1,4-fenildiamintetra(fosfonit) ligandının metal kompleksi sentezi

Aydemir ve ark. (2011), tiyofen-2-metilaminden türetilen P-N ligandı $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}]$ ve Ru(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu kompleksin iki izomerik formunu (*trans*- ve *cis*- $[\text{Ru}((\text{PPh}_2)_2\text{NCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})_2\text{Cl}_2]$) izole etmişler ve iki izomerik yapıyı da tek kristal X-ray difraksiyonuyla aydınlatmışlardır.



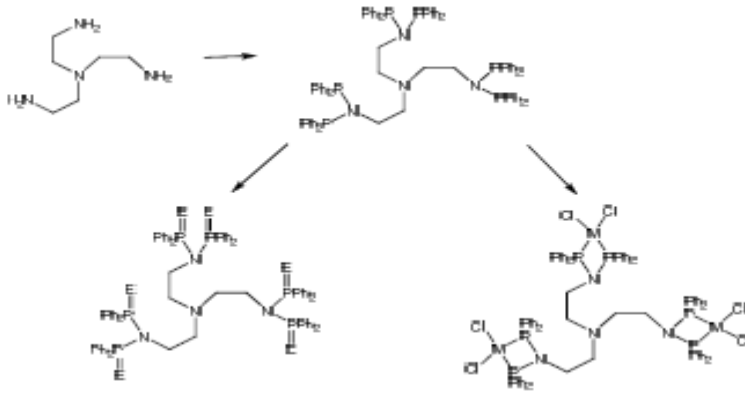
Şekil 2.8 Tiyofen-2-metilenaminden türetilen P-N ligandının metal kompleksi sentezi

Akba ve ark.(2009), N,N,N',N' tetrakis (difenilfosfino)etilendiaminin kükürt ve selenyum ile oksidasyonlarından, aminofosfinlerin PV tipi kalkojen (E=S,Se) türevlerini elde etmişlerdir. Aminofosfinlerin Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Yeni bileşiklerin yapısını NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir.

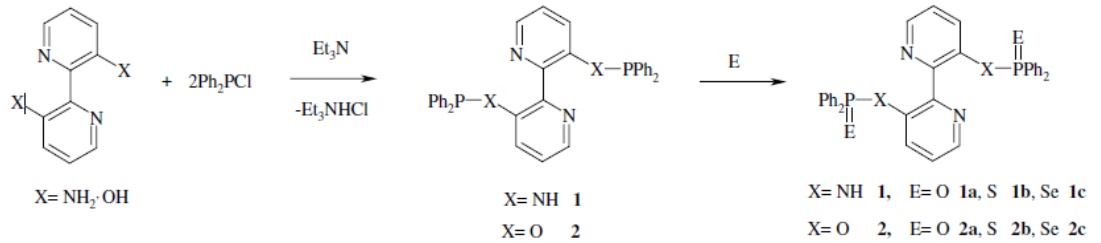


Şekil 2.9 N,N,N',N' tetrakis (difenilfosfino)etilendiamin ligandının metal kompleksi sentezi

Aydemir ve ark.(2008), çok dişli bis(fosfino)amin olan tris{2-(N,Nbis(difenilfosfino)aminoetil)amini THF içinde NEt₃ varlığında PPh₂Cl'nin tris(2-aminoetil)amin ile reaksiyonundan hazırlamışlardır. Sulu H₂O₂, saf kükürt ve gri selenyum ile oksidasyonlarından bu ligandın PV tipi kalkojenlerini (O,S,Se) elde etmişlerdir. Yeni bileşiklerin yapısını NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz ile aydınlatmışlardır. Pd(II) kompleksinin katalitik etkinliğini Suzuki ve Heck reaksiyonlarında test etmişlerdir.

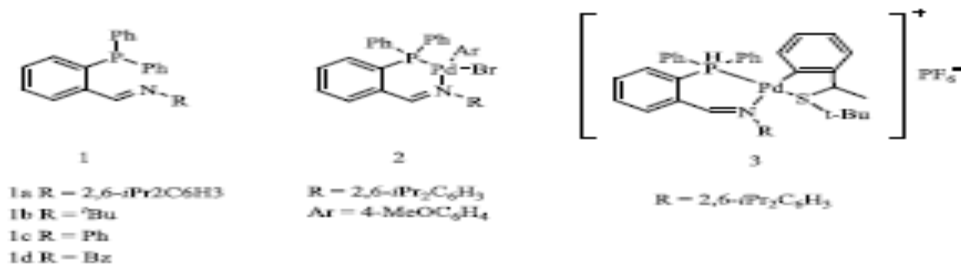


Baysal ve ark.(2007), Yeni bis(fosfinamin) ve bis(fosfonit) türevleri 3,30-diamin-2,20-bipridin veya 3,30-dihidroksi-2,20-bipridin ile difenilklorofosfin, bir tek basamaklı tepkime ile sıraya göre hazırlanmıştır. P=E kalkojenürleri (E = O, S, Se) de hazırlanmıştır. Yeni bileşiklerin elementel analiz, IR ve NMR spektroskopisi alındı. Moleküler yapısı 3,30-bis (difeniltiyofosfonit)-2,20- bipridin tek-kristal X-Ray cihazı ile aydınlatılmıştır.



Şekil 2.10 (Ph₂PNH)₂-C₁₀H₆N₂, (Ph₂P(E)NH)₂-C₁₀H₆N₂, (Ph₂PO)₂-C₁₀H₆N₂ ve (Ph₂P(E)O)₂-C₁₀H₆N₂ (E= O,S,Sc) oluşumu

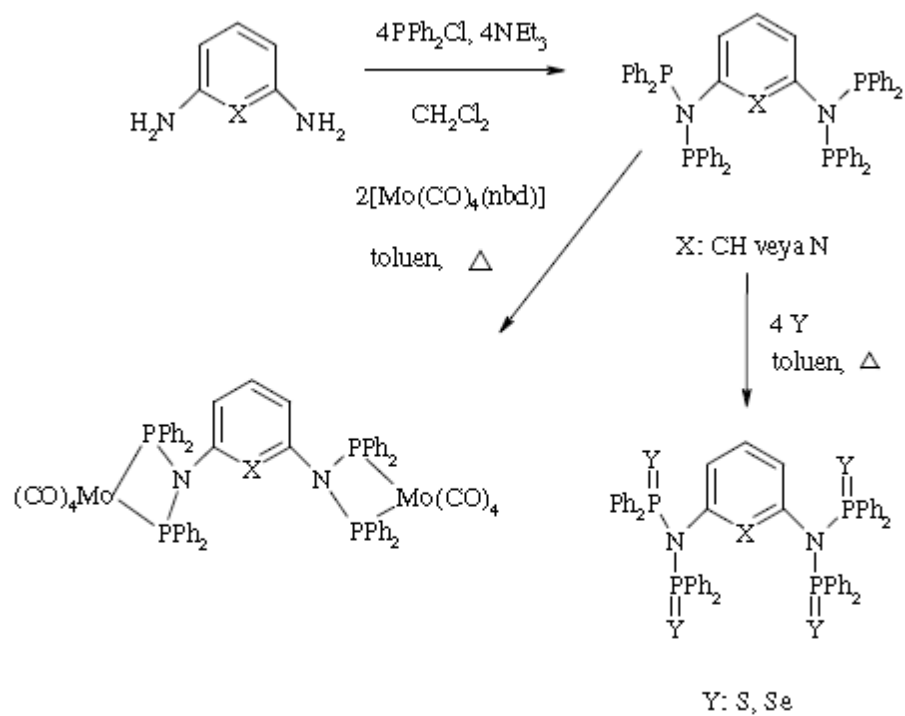
Monteiro ve ark. (2009), PN yapısında 4 farklı imin ligandı sentezlemişler ve sentezledikleri **1a** ligandının $[Pd(Ar)Br\{(S)-BINAP\}]$ ile reaksiyonu sonucu %87 verimle **2** kompleksini ve oluşan kompleksin KPF6 ile reaksiyonu sonucu %70 verimle **3** kompleksini elde etmişlerdir (Şekil 2.9). **2** ve **3** komplekslerinin alınan 1H NMR sonucunda imine ait hidrojen pikleri ($-CH=N$) 8.06 ve 8.24 ppm'de görülmüştür. ^{31}P NMR spektrumları ise 21.9 ve 30.39 ppm'de tek sinyal olarak çıkmış olup ligandın metale koordine olduğunu göstermiştir. Ayrıca FT-IR analizi sonucunda imin bağının dalga sayısını her iki kompleks için 1615 cm^{-1} 'de çıktığını belirtmişlerdir.



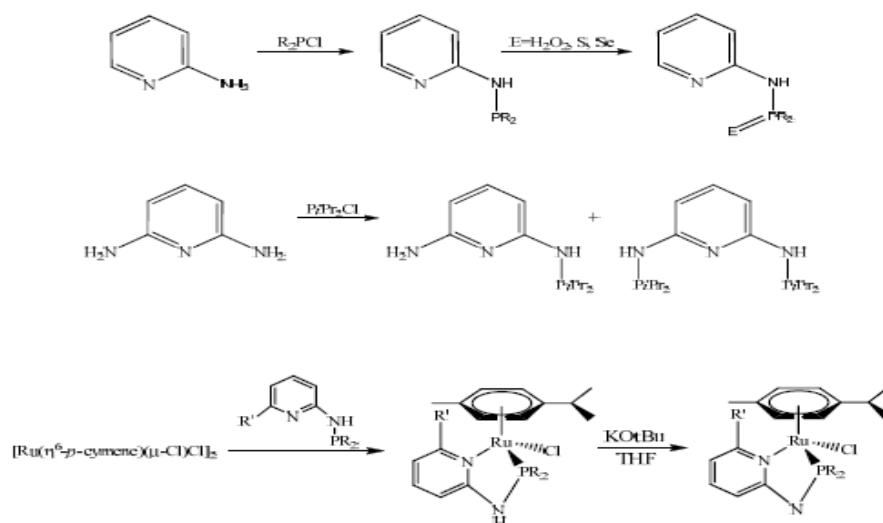
Şekil 2.11 Suzuki–Miyaura reaksiyonunda kullanılan Pd-iminofosfin kompleksleri

Sentezlemiş oldukları iminofosfin ligandlarını in situ olarak Suzuki reaksiyonunda test etmişlerdir. Optimum şartları belirlemek için 4-bromotoluen ile fenilboronik asit reaksiyonunu referans alarak ideal şartları belirlemişlerdir. İdeal şartlar olarak KOH, dioksan ve $Pd(OAc)_2$:ligand = 1:1 oranını saptamışlardır. Belirlemiş oldukları optimum şartlar altında farklı arilbromür ve fenilboronik arasındaki reaksiyonda katalitik aktifliklerini incelemişler ve en iyi sonucu %98 ile elde etmişlerdir

DYSON ve ark.(2003), tarafından sırasıyla 1,3-(NH_2) $_2C_6H_4$ ve 2,6-(NH_2) $_2C_5H_3N$ ile Ph_2PCl 'nin Et_3N varlığındaki tek basamaklı reaksiyonuyla elde edilmistir. Elde edilen polidentat fosfinoamin ligandlar elementel kükürt ve selenyum ile toluen içerisinde reaksiyona sokularak iyi bir verimle tetrasülfid ve tetraselenit bileşikleri elde edilmistir. Ayrıca bu ligandların toluen içerisinde $[Mo(CO)_4(nbd)]$ ile reaksiyonuyla molibden kompleksleri de hazırlanmış ve yapıları tek kristal X-ışınları kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.



Lackner-Warton ve ark. (2010), $[\text{Ru}(\text{c}^6\text{-p-cymene})(\text{K}^2(\text{P,N})\text{-PN})\text{Cl}]^+$ tipindeki katyonik Ru(II) halfsandwich komplekslerinin sentezlerini ve karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda, sentezledikleri bazı komplekslerin katalitik etkinliklerini incelemişlerdir [60].



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Kapalı Formülü	Firma Adı
Difenilfosfin	$C_{12}H_{11}P$	Sigma
1,4-fenilendiamin	$C_6H_8N_2$	Merck
1,3-fenilendiamin	$C_6H_8N_2$	Merck
1,5-Naftalindiamin	$C_{10}H_{10}N_2$	Merck
4,4'-Diaminodifenilmetan	$C_{13}H_{14}N_2$	Merck
Dikloro(p-simen)-Ruthenyum(II)	$C_{20}H_{28}Cl_4Ru_2$	Aldrich
Dikloro(1,5-siklooktadien)-Palladyum(II)	$C_8H_{12}Cl_2Pd$	Aldrich
Formaldehit	CH_2O	Sigma
Hidroklorik asit	HCl	Merck
n-Hekzan	C_6H_{14}	Merck
Kloroform	$CHCl_3$	Tekkim
Dietil eter	$(C_2H_5)_2O$	Merck
Trietilamin	$(C_2H_5)_3N$	Merck
Diklorometan	CH_2Cl_2	Aldrich
Etanol	C_2H_5OH	Tekkim
Metanol	CH_3OH	Tekkim

Not : Katalitik aktivitede kullanılan kimyasallar sigma aldrich'den temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Infrared (IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer Spectrum 400, K.S.Ü, Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Merkezi, K.Maraş

Elementel Analiz: LECO CHNS-932, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya.

Nükleer Magnetik Rezonans: 1H -NMR (^{31}P -NMR) Spektrofotometresi: Bruker 600 Mhz'lik cihaz. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Malatya

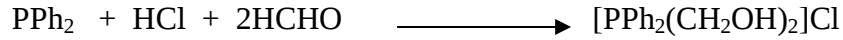
Gaz Kromatografi Çalışmalar: Perkin Elmer Clarus 500, Merkez Laboratuvarı, O.K.Ü, Osmaniye.

TG/DTA Termogravimetrik analiz: Perkin Elmer, DSC 6000, STA 4000, K.S.Ü. Üniversite Sanayi Kamu İşbirliği Merkezi, K.Maraş

3.2. Metot

3.2.1. Fosfonyum tuzu $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ sentezi

$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ tuzu Mannich reaksiyonuyla literatürlere bağlı kalınarak sentezlendi (Urus.S, 2005; Fawcett J.,1993). Başlangıç maddesi olarak analitik saflıkta (%98) difenilfosfin (Ph_2PH) kullanıldı. İnert azot ortamında karışan difenilfosfin (10 g, 54 mmol) üzerine formaldehit (8 ml, %37) ve hidroklorik asit (4,40 ml, %32) eklenerek 1,5 saat karıştırıldı. Karışım sıcak ve homojen oldu. 1,5 saat sonra metanol ve dietileter eklenerek çöktürülmeye çalışıldı. Çözücünün bir kısmı 60°C 'de evapore edildi ve kalan kısmına dietileter eklenince beyaz kristaller halinde çökme meydana geldi. Bolca dietileter ile yıkandı ve 48 saat 60°C de vakumlu etüvde kurutuldu ve verim hesabı yapıldı.



Şekil 3.1. $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ Sentezi

M_A : 282,70 g/mol

Verim :(14,175g) %93,43

Renk :Beyaz

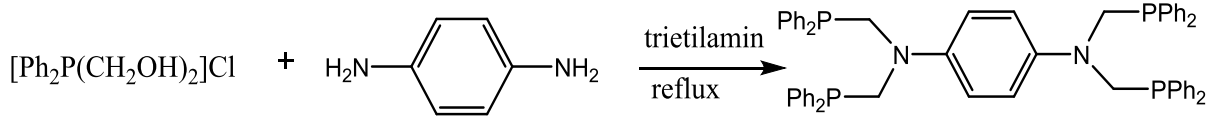
Kapalı formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClO}_2\text{P}$

3.2.2. *Tetradentat* ((difenilfosfino)metil)amino ligandlarının sentezi (L1-L2-L3-L4)

0,1 g (0,3537 mmol) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$ ayrı ayrı Schlenk balonlarına eklenip, 10 mL Etanol:Su (1:1) içerisinde çözüldü. Bu çözelti üzerine, azot atmosferinde 1,0 mL trietilamin (%99) ve arildiaminler sırasıyla eklendi [(0,088 mmol 1,4-difenilamin (0,01 gr)(L1), 1,5-Naftalindiamin(0,014g)(L2),4,4'-Diaminodifenillmetan(0,017g)(L3),1,3-fenilendiamin(0,01g) (L4)] ve 1 azot atmosferinde saat reflux edildi. Tepkime sonunda oluşan yağimsı aminometilfosfin ligandı, 15 ml diklorometan eklenerek diklorometan

fazına alındı. Safsızlıkların giderilmesi için çözelti üç kez saf su ile yıkandı, susuz Na₂SO₄ eklenerek içinde kalan su alındı ve 60°C'de evapore edilerek çözücü uçuruldu ve yağimsı bis(aminometildifosfin) ligandı elde edildi.

3.2.2.1. N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,4-diamin (L1)



Şekil 3.2. N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,4-diamin Ligandının Sentezi

Verim: (0,06537 gr) %81.

Molekül formülü: C₅₈H₅₂N₂P₄

M.A: 900,96 g/mol.

Elementel Analiz:

Bulunan Değerler %: C: 77,34; H: 5,84; N: 3,08 .

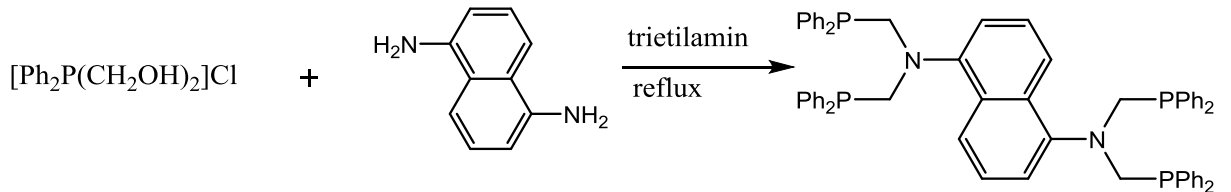
Hesaplanan Değerler % : C:77,32; H: 5,82; N: 3,11.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3054 ν (aromatik C-H); 2918 ν (alifatik C-H); 1607,1510 ν (aromatik C=C); 1432 ν (P-Ph); 1094 ν (C-N).

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 3,90 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 6,69-6,77 (br, 4H, N-Ar-N); 7,20-7,44 (m, 40H, Ar-H).

³¹P-NMR (δ, ppm, CDCl₃): -27,125 (s, Ph₂-P-CH₂).

3.2.2.2. N¹,N¹,N⁵,N⁵-tetradentat((difenilfosfino)metil)naftalin-1,5-diamin (L2)



Şekil 3.3.. N¹,N¹,N⁵,N⁵-tetradentat((difenilfosfino)metil)naftalin-1,5-diamin Ligandının Sentezi

Verim: (0,0724 gr) %86

Molekül formülü: C₆₂H₅₄N₂P₄

M.A: 951,02 g/mol

Elementel Analiz:

Bulunan Değerler %: C: 78,24; H: 5,74; N: 3,01

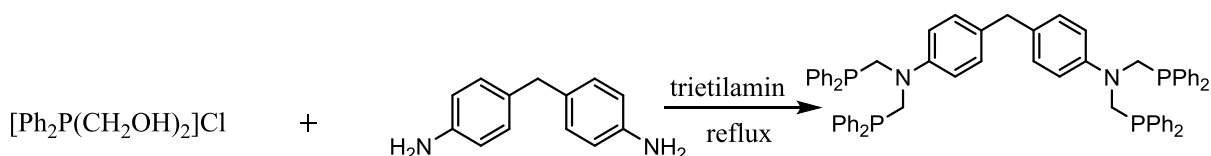
Hesaplanan Değerler %: C: 78,30; H: 5,72; N: 2,95.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3052 ν (aromatik C-H); 2915 ν (alifatik C-H); 1602,1525 ν (aromatik C=C); 1432 ν (P-Ph); 1114 ν (C-N)

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 4,2 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 6,73-6,78 (d, J₃:7,63 Hz, γ-H naftalin, 2H, N-Ar-N); 6,91-6,97 (d, J₃:8,41 Hz, 2H, β-H naftalin, N-Ar-N); 7,25-7,34 (br, 2H, α-H naftalin, N-Ar-N); 7,33-7,82 (m, 40H, Ar-H)

³¹P-NMR (δ, ppm, CDCl₃): -27,685 (s, Ph₂-P-CH₂)

3.2.2.3. 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfino)metil)anilin) (L3)



Şekil 3.4. 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) Ligandının Sentezi

Verim: (0,0746 gr) %85.

Molekül formülü: C₆₅H₅₈N₂P₄;

M.A: 991,09 g/mol.

Elementel Analiz:

Bulunan (%Teorik) Değerler%: C: 78,74; H: 5,84; N: 2,84.

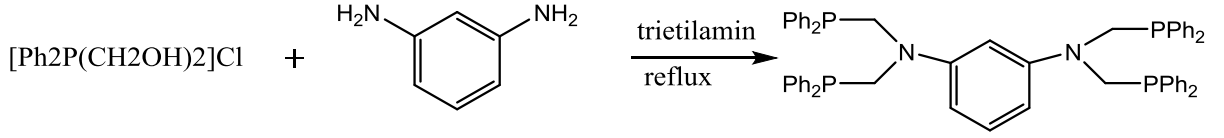
Hesaplanan Değerler %: C:78,77; H:5,90; N:2,83.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3051 ν (aromatik C-H); 2910 ν (alifatik C-H); 1610,1512 ν (aromatik C=C); 1433 ν (P-Ph); 1119 ν (C-N).

¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 3,92 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 4,8 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph); 6,69-6,75 (d, J₃:3,95 Hz, 4H, meta-H, N-Ar-N); 6,94-7,01 (d, J₃:8,61 Hz, 4H, orto-H, N-Ar-N); 7,12-7,85 (m, 40H, Ar-H).

³¹P-NMR (δ, ppm, CDCl₃): -27,574 (s, Ph₂-P-CH₂).

3.2.2.4. N¹,N¹,N³,N³-tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,3-diamin (L4)



Şekil 3.5. N¹,N¹,N³,N³-tetradentat((difenilfosfino)metil)benzen-1,3-diamin Ligandının Sentezi

Verim: (0,06537 gr) %81.

Molekül formülü: C₅₈H₅₂N₂P₄

M.A: 900,96 g/mol.

Elementel Analiz:

Bulunan Değerler %: C: 77,34; H: 5,84; N: 3,08.

Hesaplanan Değerler %: C:77,32; H: 5,82; N:3,11.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3054 ν (aromatik C-H); 2918 ν (alifatik C-H); 1607,1510 ν (aromatik C=C); 1432 ν (P-Ph); 1094 ν (C-N).

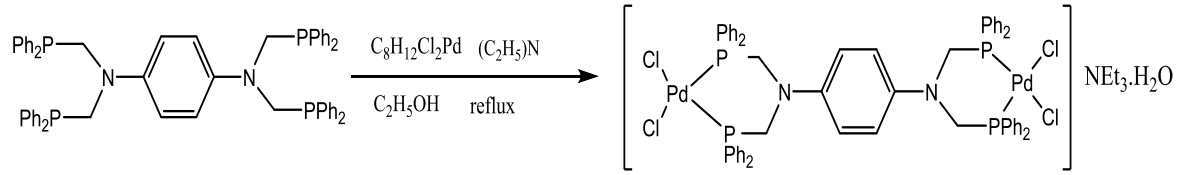
¹H-NMR (δ, ppm, CDCl₃): 3,90 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 6,69-6,77 (br, 4H, N-Ar-N); 7,20-7,44 (m, 40H, Ar-H).

³¹P-NMR (δ, ppm, CDCl₃): -27,125 (s, Ph₂-P-CH₂).

3.2.3. Bis(Aminometildifosfin) ligandların Pd(II) komplekslerinin sentezi

Azot atmosferinde Schlenk balonlarında sentezlenen bis(aminometildifosfin) ligandlarının (0.088 mmol) CH₂Cl₂ içindeki çözeltisine, 0.0502 g (0,176 mmol) dikloro(1,5-siklooktadien)-paladyum(II) ilave edilerek 60°C’de 1 saat refluks edildi. Soğuduktan sonra elde edilen karışıma hekzan eklenince kompleks çöktü ve filtre edilip eter ile yıkandı. 60 °C’de kurutuldu ve verim hesabı yapıldı. Sentezlenen bu maddelerin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerde tam çözündüğü, MeOH, EtOH ve ACN çözücülerde ısıtılarak kısmi çözündüğü, etil asetat çözücüsünde ise hiç çözünmediği gözlenmiştir.

3.2.3.1. [Pd₂(L1)Cl₄].N(Et)₃(H₂O) (L1-Pd(II))



Şekil 3.6. L1-Pd(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1728,99 g/mol

Verim: (0,29g) %69,04

Renk:Koyu kahverengi

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(58,99),H(7,11),N(5,30)

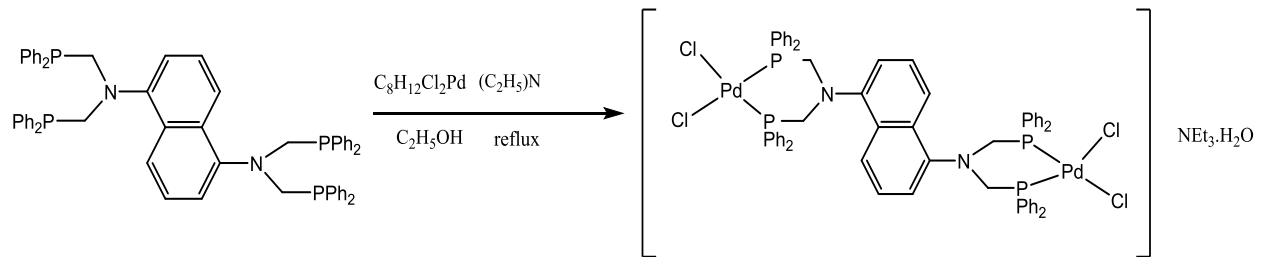
Hesaplanan Değerler(%):C(59,05),H(7,08),N(5,27)

IR (KBr, cm⁻¹): 3336 ν (-OH); 3052 ν (aromatik C-H); 2979 ν (alifatik C-H); 1614,1512 ν (aromatik C=C); 1435 ν (P-Ph); 1037 ν (C-N).

NMR ¹H(δ , ppm,CDCl₃) : 1,3 (9 H, t, J_3 :7,55 Hz, CH₃), 3,08 (6 H, q, J_3 :7,69 Hz ,CH₂), 4,32 (8 H, s, N-CH₂-PPh₂), 6,4-7,6 (m,44H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ , ppm,CDCl₃) : 29,757 (s, Pd-P(Ph₂)-CH₂)

3.2.3.2 [Pd₂(L2)Cl₄].N(Et)₃(H₂O) (L2-Pd(II))



Şekil 3.7. L2-Pd(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1421,14 g/mol

Verim: (0,08g) %63,54

Renk: Kırmızımsı

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(57,28),H(4,98),N(2,98)

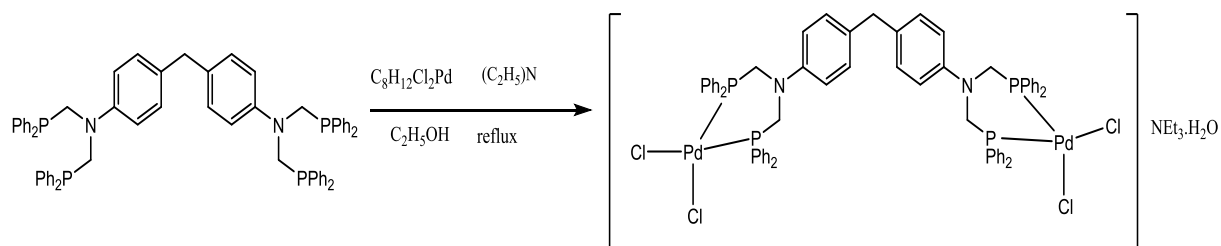
Hesaplanan Değerler(%):C(57,32),H(5,02),N(2,95)

IR (KBr, cm⁻¹): 3340 ν (-OH); 3053 ν (aromatik C-H); 2987 ν (alifatik C-H); 1586,1530 ν (aromatik C=C); 1434 ν (P-Ph); 1099 ν (C-N).

NMR ¹H(δ , ppm,CDCl₃) : 1,36 (t, J_3 :7,32 Hz, 9H, N-CH₂-CH₃); 3,17 (q, J_3 :7,44 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃); 4,64 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 7,2-8,1 (m, 46H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ , ppm,CDCl₃) : 28,244 (s, Pd-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.3.3. [Pd₂(L3)Cl₄].N(Et)₃(H₂O) (L3-Pd(II))



Şekil 3.8. L3-Pd(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1390,38 g/mol

Verim: (0,122g) %67,25

Renk: Turuncu

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(57,49),H(4,71),N(2,28)

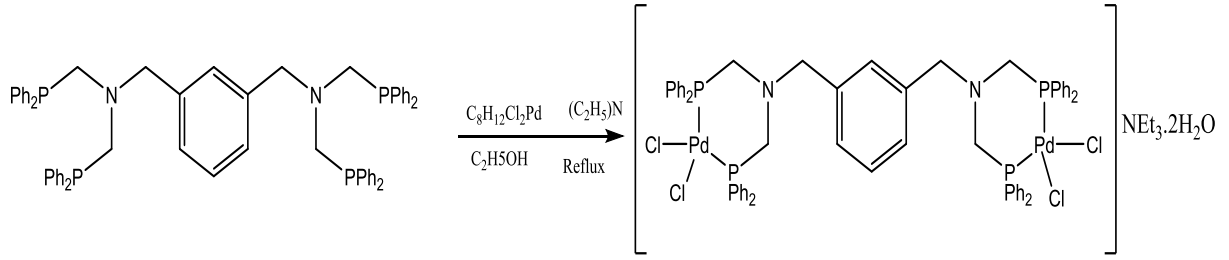
Hesaplanan Değerler(%):C(57,55),H(4,66),N(2,31)

IR (KBr, cm⁻¹): 3332 ν (-OH); 3053 ν (aromatik C-H); 2988 ν (alifatik C-H); 1612,1513 ν (aromatik C=C); 1435 ν (P-Ph); 1099 ν (C-N).

NMR ¹H(δ , ppm,CDCl₃) : 1,42 (t, J_3 :7,31 Hz, 9H, N-CH₂-CH₃); 3,12 (q, J_3 :7,27 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃); 4,27 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 4,9 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph); 6,4-8,0 (m, 48H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ , ppm,CDCl₃) : 27,813 (s, Pd-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.3.4. [Pd₂(L3)Cl₄].N(Et)₃.2(H₂O) (L4-Pd(II))



Şekil 3.9. L4-Pd(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1417,16 g/mol

Verim: (0,08g) %64

Renk:Kiremit Kırmızısı

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(56,73),H(5,14),N(2,98)

Hesaplanan Değerler(%):C(56,79),H(5,18),N(2,96)

IR (KBr, cm⁻¹): 3336 v (-OH); 3053 v (aromatik C-H); 2987 v (alifatik C-H); 1607,1518 v (aromatik C=C); 1435v (P-Ph); 1098 v (C-N).

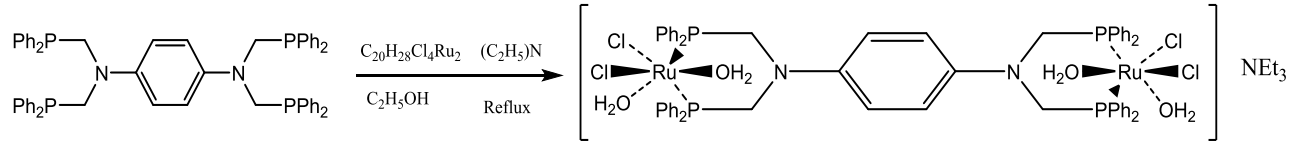
NMR ¹H(δ, ppm,CDCl₃) : 1,3 (9 H, t, J₃:7,55 Hz,CH₃), 3,08 (6 H, q, J₃:7,69 Hz , CH₂), 4,17 (8 H, s, N-CH₂-PPh₂), 6,9-8,0 (m,44H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ, ppm,CDCl₃) : 28,208 (s, Pd-P(Ph₂)-CH₂)

3.2.4. Bis(Aminometildifosfin) ligandların Ru(II) kompleksi sentezi

Azot atmosferinde Schlenk balonlarında sentezlenen bis(aminometildifosfin) ligandlarının (0.088 mmol) CH₂Cl₂ içindeki çözeltisine, 0,0502 g(0,176 mmol) Diklor(p-simen)-Ruthenyum(II) ilave edilerek 60°C’de 1 saat refluks edildi. Soğuduktan sonra elde edilen karışıma hekzan eklenince kompleks çöktü ve filtre edilip eter ile yıkandı.60 °C’de kurutuldu ve verim hesabı yapıldı. Sentezlenen bu maddelerin CHCl₃, DMSO ve DMF çözücülerde tam çözündüğü, MeOH, EtOH ve ACN çözücülerde ısıtılarak kısmi çözündüğü, etil asetat çözücüsünde ise hiç çözünmediği gözlenmiştir.

3.2.4.1. [Ru₂(L1)(H₂O)₄Cl₄].N(Et)₃(L1-Ru(II))



Şekil 3.10. trans- L1-Ru(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1417,15 g/mol

Verim: (0,25g) %72,74

Renk: Askeri Yeşil

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(54,25),H(5,42),N(3,01)

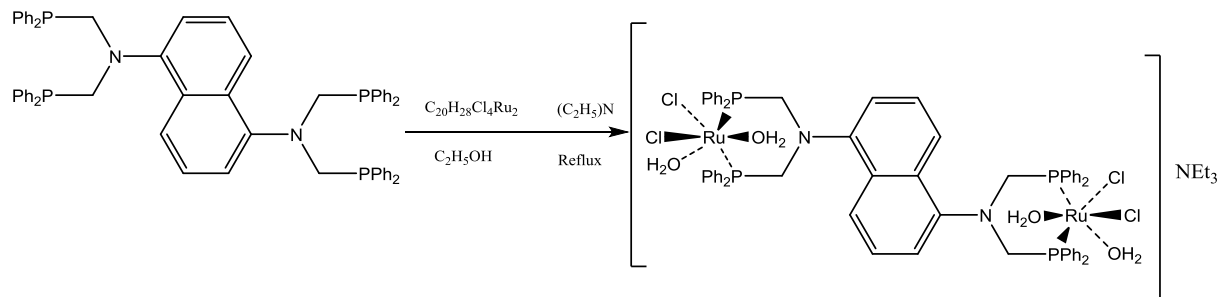
Hesaplanan Değerler(%):C(54,20),H(5,38),N(2,96)

IR (KBr, cm⁻¹): 3324 ν (-OH); 3052 ν (aromatik C-H); 2968 ν (alifatik C-H); 1606,1513 ν (aromatik C=C); 1435ν (P-Ph); 1097 ν (C-N).

NMR ¹H(δ, ppm,CDCl₃) : 1,4 (9 H, t, J₃:7,01 CH₃), 3,2 (6 H, q, J₃:7,13 CH₂), 4,28 (8 H, s, N-CH₂-PPh₂), 7,2-8,1 (m,44H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ, ppm,CDCl₃) : 78,105 (d, J₂:10.376 Hz, Ru-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.4.2. [Ru₂(L2)(H₂O)₄Cl₄].N(Et)₃(L2-Ru(II))



Şekil 3.11. trans-L2-Ru(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1421,67 g/mol

Verim: (0,1g) %79,42

Renk: Gri

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(56,18),H(5,21),N(2,38)

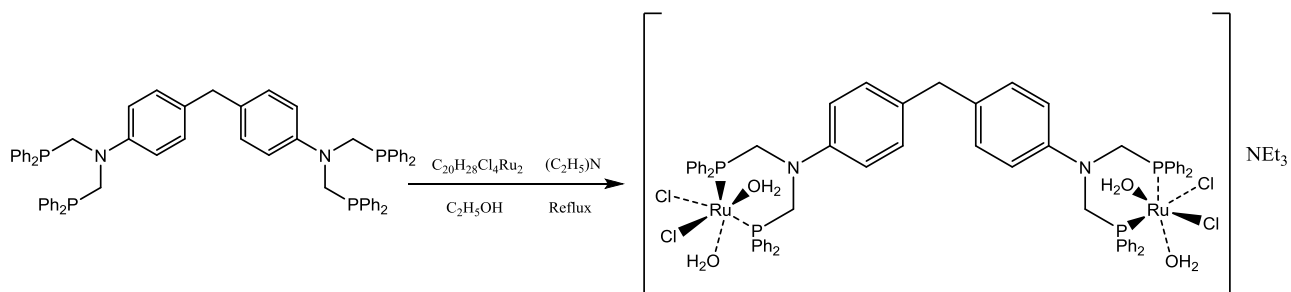
Hesaplanan Değerler(%):C(56,13),H(5,18),N(2,34)

IR (KBr, cm⁻¹): 3340 ν (-OH); 3053 ν (aromatik C-H); 2970 ν (alifatik C-H); 1588,1532 ν (aromatik C=C); 1435 ν (P-Ph); 1098 ν (C-N).

NMR ¹H(δ , ppm,CDCl₃) : 1,28 (9 H, t, J_3 :7,24 CH₃), 2,9 (6 H, q, J_3 :7,32 CH₂), 4,47 (8 H, s, N-CH₂-PPh₂), 6,9-8,1 (m, 46H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ , ppm,CDCl₃) : 90,309 (d, J_2 :10.225 Hz, Ru-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.4.3. [Ru₂(L3)(H₂O)₄Cl₄].N(Et)₃(L3-Ru(II))



Şekil 3.12. trans-L3-Ru(II) Kompleksinin Sentezi.

MA : 1426,31 g/mol

Verim: (0,134g) %76,85

Renk: Kremrengi

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(55,74),H(4,88),N(2,10)

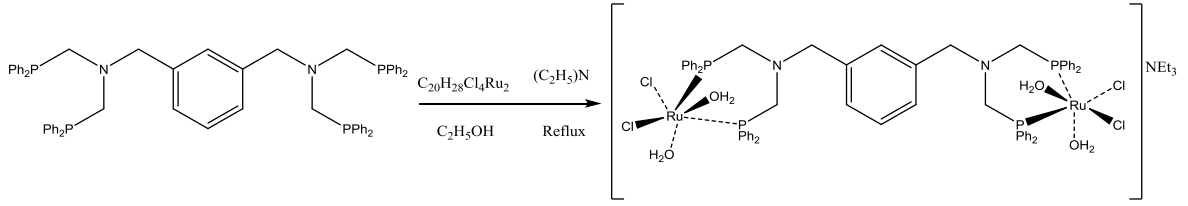
Hesaplanan Değerler(%):C(55,71),H(4,84),N(2,16)

IR (KBr, cm⁻¹): 3307 ν (-OH); 3049 ν (aromatik C-H); 2964 ν (alifatik C-H); 1614,1514 ν (aromatik C=C); 1435 ν (P-Ph); 1098 ν (C-N).

NMR ¹H(δ , ppm,CDCl₃) : 1,22 (t, J_3 :7,21 Hz, 9H, N-CH₂-CH₃); 2,9 (q, J_3 :7,17 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃); 4,07 (s, 8H, N-CH₂-PPh₂); 4,9 (s, 2H, Ph-CH₂-Ph); 6,9-8,0 (m, 48H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ , ppm,CDCl₃) : 90,324 (d, J_2 :10.232 Hz, Ru-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.4.4. [Ru₂(L4)(H₂O)₄Cl₄].N(Et)₃(L4-Ru(II))



Şekil 3.13. trans-L4-Ru(II) Kompleksinin Sentezi

MA : 1399,68 g/mol

Verim: (0,09g) %72,58

Renk: Yağ Yeşili

Elementel Analiz Sonuçları :

Bulunan Değerler(%): C(54,32),H(5,22),N(2,55)

Hesaplanan Değerler(%):C(54,28),H(5,20),N(2,55)

IR (KBr, cm⁻¹): 3336 v (-OH); 3053 v (aromatik C-H); 2970 v (alifatik C-H); 1602,1481 v (aromatik C=C); 1435v (P-Ph); 1100 v (C-N).

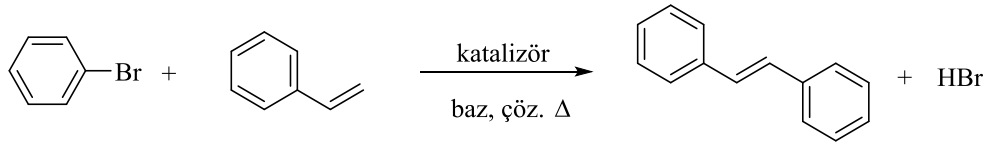
NMR ¹H(δ, ppm,CDCl₃) : 1,37 (9 H, t, J₃:7,01 CH₃), 3,08 (6 H, q, J₃:7,13 CH₂), 4,07 (8 H, s, N-CH₂-PPh₂), 6,9-7,9 (m,44H, Ar-H).

NMR ³¹P(δ, ppm,CDCl₃) : 77,556 (4P, d, J₂:10.315 Hz, Ru-P(Ph₂)-CH₂).

3.2.5. Transfer hidrojenasyon

Sentezlenen Aminometil-Ru(II) kompleksleri (**L1-4**) doymamış hidrokarbonların (asetofenon ve türevleri) transfer hidrojenasyonda, ketonların indirgenme reaksiyonlarında incelenmiştir. Katalizörler 0.0001 mol, asetofenon ve türevleri 0.1 mol alınarak ve 3 mL'lik 2-propanol çözeltileri vidalı 10 mL'lik tüplerde hazırlandı ve 82 °C'de incelendi. Alınan örnekler eter ile çöktürülerek metal kompleksi ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon süreleri ve dönüşümler, oluşan ürünlerin standartları kullanılarak GC ile analiz edildi.

3.2.6 Heck C-C eşleşme reaksiyonu



Şekil 3.14. Heck C-C eşleşme reaksiyonu

Pd katalizörleri ile stiren ve türevleri (2-metilstiren, 3-klorostiren) ve arilbromür (4-bromoasetofenon, 4-metoksi, 4-metil, 3-nitro ve brombenzen) arasındaki Heck reaksiyonunda katalitik etkinliklerine bakılmıştır. Reaksiyonda katalizör 2×10^{-4} mmol, stiren 0,1 mmol ve brombenzen ise 0,12 mmol olacak şekilde alınmıştır. Optimum koşullar için en etkin bazın potasyum karbonat, çözücünün ise 1,4-dioksan olduğu tespit edilmiştir. Bunun sonucunda potasyum karbonat ile ortam bazik hale getirilmiş ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır. Reaksiyon 110°C 'de ve 12 saat süreyle geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Sonuçlar bulgular ve tartışmalarda da çizelgeler halinde verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yüksek lisans kapsamında hazırlanan bu çalışma, inert azot ortamında difenilfosfin, formaldehit ve hidroklorik asit arasındaki tepkimeden elde edilen fosfonyum tuzu çıkış maddesi olarak kullanılmıştır [Fawcett J.,1993; Urus S.,2004]. Elde edilen fosfonyum tuzu; 1,4-fenilendiamin, 1,3-fenilendiamin, 1,5-naftalindiamin ve 4,4'-diaminodifenilmetan ile 1:1 ETOH:H₂O çözücüsü içerisinde azot atmosferinde Schlenk tekniği ile reflux edilerek bis(aminometildi)fosfin ligandları elde edilmiştir.

Elde edilen N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin,N¹,N¹,N³,N³-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,3-diamin,N¹,N¹,N⁵,N⁵-tetrakis((difenilfosfin)metil)naftalin-1,5-diamin, 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) ligandları, diklor(p-simen)-Ruthenyum(II) ve dikloro(1,5-siklooktadien)-Palladyum(II) ile diklorometan çözücüsü içerisinde azot atmosferinde reflux edilerek metal kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ligand ve metal kompleksleri eter ve hekzan ile saflaştırılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezi yapılan ligand ve metal komplekslerin yapılarının analizinde bazı analitik ve spektroskopik yöntemlerden yararlanılmıştır(elementel analiz, FT-IR, TGA,¹H ve ³¹P NMR spektroskopisi).

Diğer taraftan sentezlenen bis(aminometildifosfin) türü bileşiklerin katalitik aktiviteleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.Sentezlenen fosfonyum tuzu, bis(aminometildifosfin) ligandları, Ru(II) ve Pd(II) metal komplekslerinin adları aşağıda verilmiştir.

- (klorodifenil- λ^5 -fosfin)dimetanol (1)
- N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin (2)
- N¹,N¹,N³,N³-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,3-diamin (3)
- N¹,N¹,N⁵,N⁵-tetrakis((difenilfosfin)metil)naftalin-1,5-diamin(4)
- 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) (5)
- N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin Pd(II) kompleksi (6)
- N¹,N¹,N⁴,N⁴-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin Ru(II) kompleksi(7)
- N¹,N¹,N³,N³-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,3-diamin Pd(II) kompleksi(8)
- N¹,N¹,N³,N³-tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,3-diamin Ru(II) kompleksi(9)
- N¹,N¹,N⁵,N⁵-tetrakis((difenilfosfin)metil)naftalin-1,5-diamin Pd(II) kompleksi(10)

- N^1, N^1, N^5, N^5 -tetrakis((difenilfosfin)metil)naftalin-1,5-diamin Ru(II) kompleksi(11)
- 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) Pd(II) kompleksi(12)
- 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) Ru(II) kompleksi(13)

Yapısı aydınlatılan bu bileşiklerin katalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

4.1. Ligandlarının Karakterizasyonu

Bis(aminometildifosfin) ligandları saflaştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır.

4.1.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Sentezlenen bis(aminometildifosfin) ligandının (L1-4) elementel analizi(C,H,N) İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilen çalışmada, sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile birebir uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada sentezlenmiş olan bileşiklerin elementel analiz (C,H,N) sonuçları ve hesaplanan değerleri (%) ekler kısmında Ek-C’de verilmiştir.

4.1.2. FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

FT-IR spektrumunu incelediğimizde dikkat etmemiz gereken ilk husus liganda ait olan ve sentezlenip metale koordine olduğunu gösteren pikler olmalıdır. Bunun için öncelikle L1, L2, L3,L4 ligandındaki tersiyer amin piklerini incelememiz gereklidir. Çünkü bu pikler aminometil fosfinler için karakterisitik tersiyer amin (NR_3) pikleridir. Primer aminler $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ frekansında keskin dublet pik, sekonder aminler aynı frekansta keskin singlet bir pik verirler ancak tersiyer aminler fonksiyonel grup bölgesinin bu frekansında keskin pikler vermez. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında 3300 cm^{-1} frekansı civarında keskin amin piklerinin olmadığı görülmüştür (Keleş, 2008). L1, L2, L3,L4 ligandalarının FT-IR spektrumlarında keskin primer amin piklerinin olmaması, ayrıca yine bu bileşiklerde P-H için karakteristik olan $2200-2300\text{ cm}^{-1}$ arasında çıkan gerilme pikinin olmaması reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde benzer durum görülmektedir.

Spektrumlarda dikkat edilmesi gereken diğer önemli kısım ise; P-Ph gerilmelerine ait piklerdir. Sentezlenen ligandların FT-IR spektrumlarında $1450-1400\text{ cm}^{-1}$ civarlarında P-Ph grubu singlet piki olarak görülmektedir. Ligandların FT-IR spektrumundaki diğer önemli bölgeler; aromatik C-H gerilmesi $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülür. Alifatik C-H gerilmesi $2950-2900\text{ cm}^{-1}$ civarlarında görülür $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik C=C

gerilmeleri görülmektedir. Ayrıca, 1100-1090 cm^{-1} civarlarında C-N gerilme pikleri görülmektedir.

Ligandların yapısal karakterizasyonlarını yapabilmek için yapılan FT-IR çalışmalarında; Ligantlardaki aromatik C-H gerilmesi ise 3080-3020 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilmeleri ise 2970-2850 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Aromatik C=C gerilmesi ise 1600-1450 cm^{-1} şiddetli pik olarak görülmektedir. P-Ph grupları da 1450-1400 cm^{-1} de pik olarak görülmektedir. Ayrıca parmak izi bölgesinde 1100 cm^{-1} de tersiyer amin C-N gerilmesi görülmektedir.(Şekil E1-4)



Şekil 4.1. L1,L2,L3 ve L4 ligantlarının çakıştırılmış spektrumları

4.1.3. ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

Ligandların NMR spektrumlarındaki piklerine bakıldığında tahmin edilen yapılarıdaki ligantların sentezlendiği ve literatür verileriyle uyumlu içinde olduğu görülmektedir (Cristian S. Ve ark., 2013; Susmita N. ve ark., 2013; Tobias M. Ve ark., 2012).

Bis(aminometildifosfin) ligandlarının (L1,L2,L3,L4) ^1H ve ^{31}P NMR spektrumları döterokloroform (CDCl_3) içerisinde çözülerek, tetrametilsilan iç standart olarak kullanılarak yapılmıştır.

Simetrik bir yapıya sahip olan L1 ligandının ^1H -NMR incelendiğinde, $\delta=7,44\text{-}7,20$ ppm difenilfosfin yapısındaki monosübstitüe fenil halkalarının protonlarının rezonansına ait olan multipler pikler gözlemlenmiştir. 1,4-disübstitüe fenil halkasına ait olan protonların rezonans pikleri 6,77-6,69 ppm civarında broad olarak görülmektedir. Ayrıca, 3,9 ppm de gözlemlenen singlet pik, $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ grubuna ait olan protonun rezonansına ait piktir (Şekil F1). Piklerin integrasyonu incelendiğinde, sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde, -27,125 ppm deki singlet pik, simetrik olan liganttaki fosfor atomunun rezonansına aittir (Şekil F2).

L2 ligandının ^1H -NMR incelendiğinde; 7,82-7,33 ppm difenilfosfin gruplarına ait olan aromatik halkaların multipler piki gözlemlenmektedir. Ayrıca, 7,30-7,25 ppm civarında gözlenen broad pik, 1,5-naftalindiamin yapısındaki α -H lere aittir, 6,97-6,91 ppm dublet piki 1,5-Naftalindiamin bulunan β -H lere ve 7,82-7,33 ppm dublet piki 1,5-Naftalindiamin γ -H leri göstermektedir. 4,2 ppm deki singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ pikidir (Ek Şekil F7). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde -27,685 ppm deki singlet pik yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F8).

L3 ligandın ^1H -NMR incelendiğinde 7,85-7,12 ppm aromatik halkaların multipler pikine aittir. Ayrıca 7,01-6,94 ppm dublet piki 4,4'-Diaminodifenilmetan da bulunan orto-H, 6,69-6,75 ppm dublet piki 4,4'-Diaminodifenilmetan da bulunan meta-H piklerine aittir. 3,92 ppm deki singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ pikidir. Ayrıca 4,8 ppm deki singlet piki 4,4'-Diaminodifenilmetan da bulunan $\text{Ph-CH}_2\text{-Ph}$ pikine aittir (Şekil F13). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde -27,574 ppm deki singlet pik yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F14).

L4 ligandının ^1H -NMR incelendiğinde, 7,44-7,20 ppm difenilfosfin yapısındaki monosübstitüe fenil halkalarına ait olan protonların rezonansına ait olan multipler pikler ve 6,45-6,41 ppm de gözlemlenen multipler pikler ise 1,3-fenildiamin ait olan protonların pikleridir. Aromatik grubunun broad piki görülmektedir. Ayrıca 3,9 ppm deki singlet piki $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ pikidir (Şekil F19). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde $\delta= -27,125$ ppm deki singlet pik yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F20).

4.2.Bis(aminometildifosfin)Pd(II) ve Ru(II) Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu

Bis(aminometildifosfin) ligandları diklor(p-simen)-Ruthenyum(II) ve diklor(1,5-siklooktadien)-Palladyum(II) metalleri ile alkol ortamındaki tepkimesi sonucunda diaminometilfosfin ligandlarının Pd(II) ve Ru(II) metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bis(aminometildifosfin) ligandının Pd(II) ve Ru(II) metal kompleksleri saflaştırıldıktan sonra analitik ve spektroskopik karakterizasyonları yapılmıştır.

4.2.1. Elementel analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

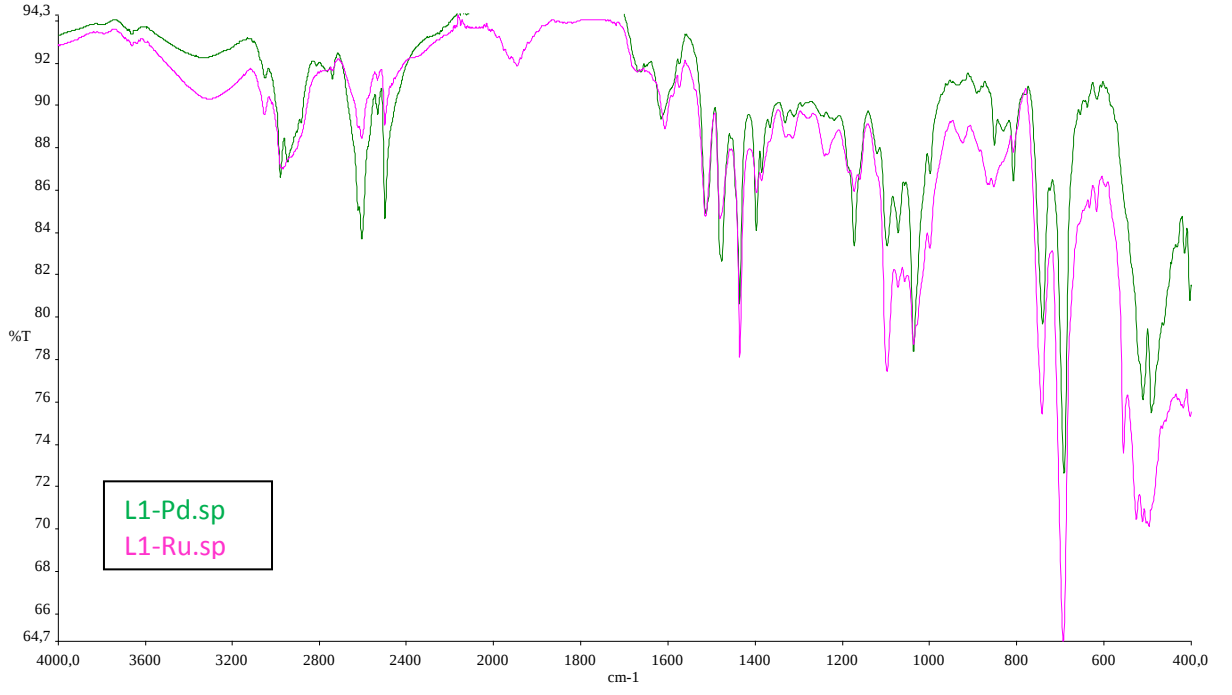
Sentezlenen bis(aminometildifosfin) ligandının Pd(II) ve Ru(II) metal komplekslerinin elementel analizi(C,H,N) İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma laboratuvarında yapılmıştır. Elde edilen çalışmada, sentezlenen metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları teorik olarak hesaplanan değerler ile birebir uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada sentezlenmiş olan bileşiklerin elementel analiz (C,H,N) sonuçları ve hesaplanan değerleri (%) ekler kısmında Ek-C’de verilmiştir.

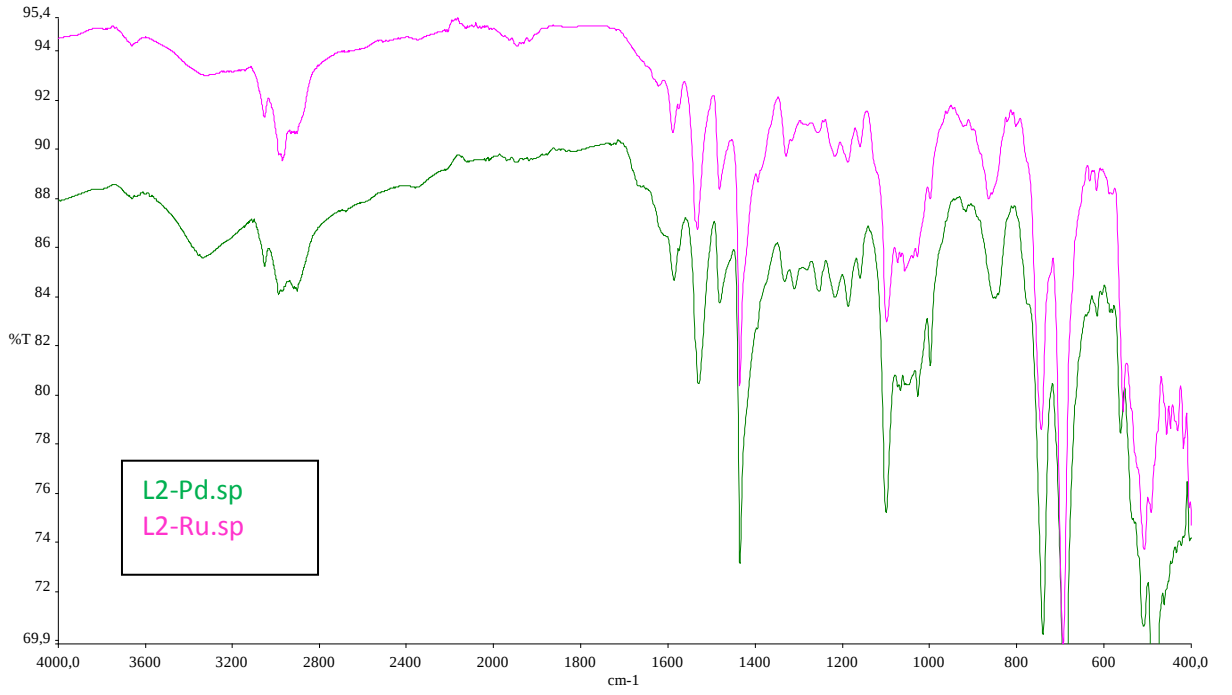
4.2.2. FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonunu yapabilmek için yapılan FT-IR çalışmalarında; sentezlenen Pd(II) kompleksine dış koordinasyon küresinden bağlanan ve Ru(II) kompleksine koordine olan su molekülüne ait OH piki 3500-3250 cm^{-1} aralığında geniş yaygın bir pik olarak görülmektedir. Komplekslerin aromatik C-H gerilmeleri 3080-3020 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilmeleri ise 2980-2850 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Aromatik C=C gerilmesi ise 1610-1450 cm^{-1} şiddetli pik olarak görülmektedir. P-Ph grupları da 1450-1400 cm^{-1} de pik olarak görülmektedir. Ayrıca parmak izi bölgesinde 1500-400 cm^{-1} de C-N gerilmesi görülmektedir.(Şekil E5-E12).

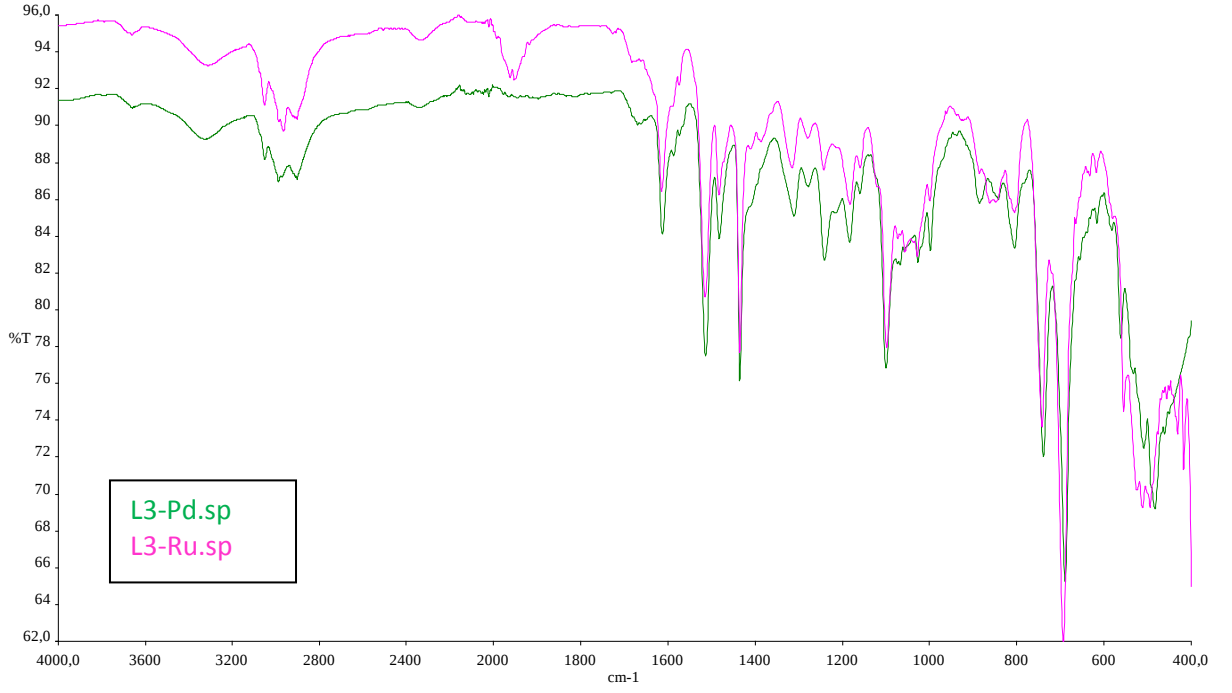
Sonuç olarak sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumların sentezlenen ligandların metal komplekslerine koordine olduğunu göstermektedir. NMR spektrumları ve TGA ile komplekslerin başarıyla sentezlendiğini doğrulanacaktır.



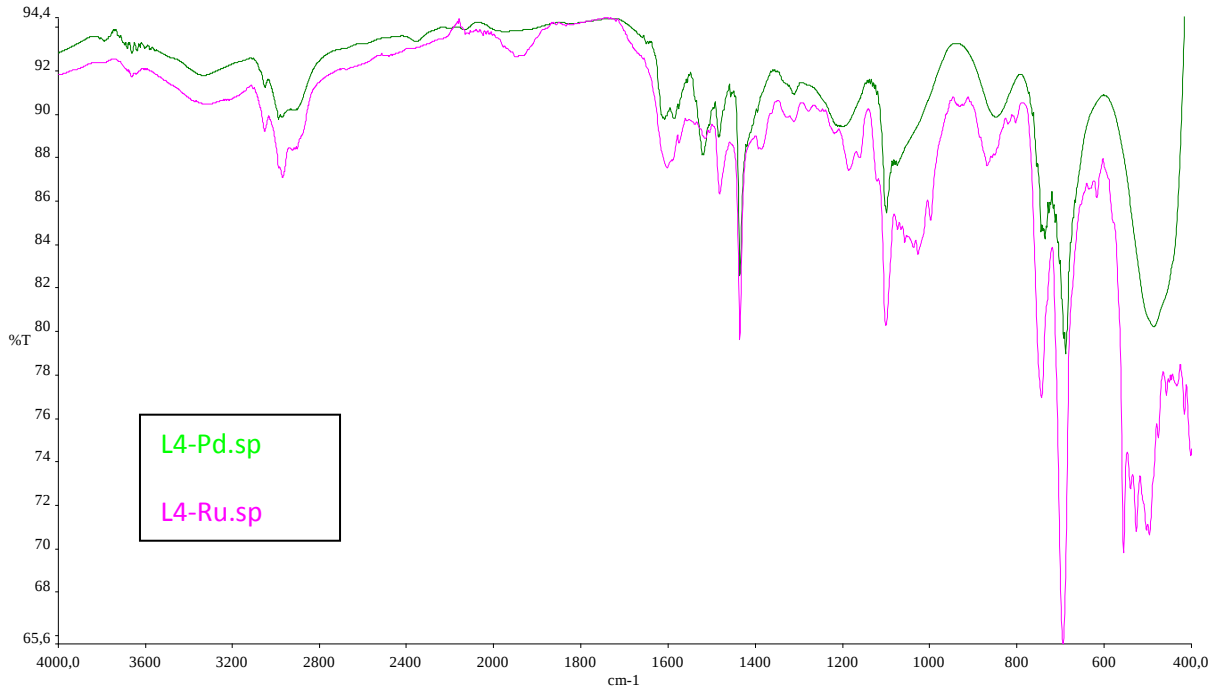
Şekil 4.2. 1 L1-Pd ve L1-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları



Şekil 4.3. L2-Pd ve L2-Ru komplekslerinin çakıştırılmış spektrumları



Şekil 4.4. L3-Pd ve L3-Ru komplekslerinin karşılaştırılmış spektrumları



Şekil 4.5. L4-Pd ve L4-Ru komplekslerinin karşılaştırılmış spektrumları

4.2.3. ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

Ligand ve metal komplekslerin NMR spektrumlarındaki piklere bakıldığında tahmin edilen yapılarıdaki ligand ve komplekslerin sentezlendiği ve literatür verileriyle uyumlu içinde olduğu görülmektedir (Serindağ O.,1993;Urus S.,2004;Cristian S. Ve ark.,

2013; Susmita N. ve ark., 2013; Tabias M. Ve ark., 2012). ^1H -NMR spektrumundaki piklerin integrasyonları hesaplanarak tahmin edilen yapıdaki hidrojen sayısının sentezlenen yapılarıncı ile uyum içinde olduğu görülmüştür. ^{31}P -NMR spektrumlarından hesaplanan kimyasal kayma farkı $\Delta\delta = \delta_{\text{complex}} - \delta_{\text{ligand}}$ değeri kompleksin oluştuğunu gösteren önemli kimyasal aralıktadır ve literatür değerlerine yakındır (Serindağ O.,1993;Urus S.,2004;Cristian S. Ve ark., 2013; Susmita N. ve ark., 2013; Tabias M. Ve ark., 2012).

$\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -tetrakis((difenilfosfin)metil)benzen-1,4-diamin, $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^3, \text{N}^3$ -tetrakis((difenil Fosfin)metil)benzen-1,3-diamin, $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^5, \text{N}^5$ -tetrakis((difenilfosfin)metil)naftalin-1,5-diamin, 4,4'-metilenbis(N,N-bis((difenilfosfin)metil)anilin) bis(aminometildifosfin) ligandlarının diklor(1,5-siklooktadien)-Pd(II) ve diklor(p-simen)-Ru(II) metalleri ile tepkimesi sonucunda elde edilen metal komplekslerinin ^1H ve ^{31}P NMR spektrumları döterokloroform(CDCl_3) içerisinde çözülerek 25 °C de ve tetrametilsilat iç standart olarak kullanılarak yapılmıştır.

L1-Pd(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 7,6-6,4 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. $\delta=4,32$ ppm singlet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ait piktir. 3,08 ppm quartet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait pikidir. 1,3 ppm triplet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait piktir (Şekil F3). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 29,757 ppm deki singlet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F4).

L1-Ru(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,1-7,2 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,28 ppm singlet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ait piktir. 3,2 ppm quartet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait pikidir. 1,4 ppm triplet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait piktir (Şekil F5). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 78,105 ppm deki dublet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F6). Metal iyonuna koordine olmuş L1 ligandı NMR aktif olmayan Ru metalinin fosforu dublet olarak yapılmıştır.

L2-Pd(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,1-7,2 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,64 ppm singlet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ait piktir. 3,17 ppm quartet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait pikidir. 1,36 ppm triplet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ait piktir (Şekil F9). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 28,244 ppm deki singlet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F10).

L2-Ru(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,1-6,9 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,47 ppm singlet pik $\text{N}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ ait piktir. 2,9 ppm quartet pik $\text{N}-$

$\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ait pikidir. 1,28 ppm triplet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait piktir (Şekil F11). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 90,309 ppm deki dublet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F12). Metal iyonuna koordine olmuş L2 ligandı NMR aktif olmayan Ru metalinin fosforu dublet olarak yarmıştır.

L3-Pd(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,0-6,4 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,9 ppm deki singlet piki 4,4'-Diaminodifenilmetan da bulunan $\text{Ph-CH}_2\text{-Ph}$ pikine aittir. 4,27 ppm singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ ait piktir. 3,12 ppm quartet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait pikidir. 1,42 ppm triplet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait piktir (Şekil F15). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 27,813 ppm deki singlet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F16).

L3-Ru(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,0-6,9 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,9 ppm deki singlet piki 4,4'-Diaminodifenilmetan da bulunan $\text{Ph-CH}_2\text{-Ph}$ pikine aittir. 4,07 ppm singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ ait piktir. 2,9 ppm quartet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait pikidir. 1,22 ppm triplet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait piktir (Şekil F17). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 90,374 ppm deki dublet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F18). Metal iyonuna koordine olmuş L3 ligandı NMR aktif olmayan Ru metalinin fosforu dublet olarak yarmıştır.

L4-Pd(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 8,0-6,9 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,17 ppm singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ ait piktir. 3,08 ppm quartet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait pikidir. 1,3 ppm triplet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait piktir (Şekil F21). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 28,208 ppm deki singlet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F22).

L4-Ru(II) kompleksinin ^1H -NMR incelendiğinde 7,9-6,9 ppm aromatik halkaların multipler pikleridir. 4,07 ppm singlet pik $\text{N-CH}_2\text{-PPh}_2$ ait piktir. 3,08 ppm quartet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait pikidir. 1,37 ppm triplet pik $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ait piktir (Şekil F23). Piklerin integrasyonuna bakılırsa sentezlenen yapıdaki hidrojen sayısının tahmin edilene yakın olduğu görülür. ^{31}P -NMR incelendiğinde 77,556 ppm deki dublet piki yapıdaki fosfor atomuna aittir (Şekil F24). Metal iyonuna koordine olmuş L4 ligandı NMR aktif olmayan Ru metalinin fosforu dublet olarak yarmıştır.

4.2.4. DTA/TGA spektrumlarının değerlendirilmesi

Metal komplekslerinin termal kararlılıklarını incelemek için bileşikler azot atmosferinde 30-1000 °C sıcaklık aralığında dakikada 20 °C'e sıcaklık yükselmesiyle incelenerek belirlenmiştir.

Komplekslerin termal eğrileri incelendiğinde 50-250 °C aralığında gerçekleşen kütle kaybı komplekslerden koordine su moleküllerinin ve dışardan bağlanan hidratlı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 200-650 °C aralığında gerçekleşen büyük bir kütle kaybı ise su moleküllerinin uzaklaşmasının ardından kaybedilen metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin, fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir. Isıtmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitleri kalmaktadır.

L1-Pd(II) kompleksinde 0-130 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse dışardan bağlanan hidratlı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 130-451 °C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin, fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir. 451 °C den 956 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %84.31 kütle kaybına uğramıştır. (Şekil G1)

L1-Ru(II) kompleksinde 0-185 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse koordine olan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 185-608 °C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin, fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir. 608 °C den 956 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %75.85 kütle kaybına uğramıştır. (Şekil G2)

L2-Pd(II) kompleksinde 0-220 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse dışardan bağlanan hidratlı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 220-515 °C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin, fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir. 515 °C den 956 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %72.91 kütle kaybına uğramıştır. (Şekil G4)

L2-Ru(II) kompleksinde 0-185 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse koordine olan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 185-582°C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin,fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir.582 °C den 956 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %65.01 kütle kaybına uğramıştır.(Şekil G5)

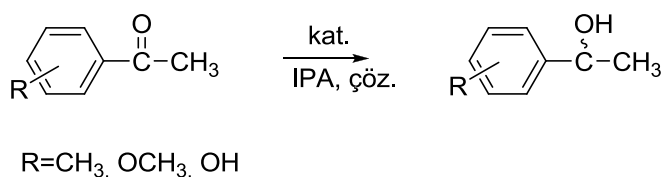
L3-Pd(II) kompleksinde 0-210 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse dışardan bağlanan hidratlı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 210-565 °C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin,fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir.565 °C den 957 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %67.58 kütle kaybına uğramıştır.(Şekil G7)

L3-Ru(II) kompleksinde 0-200 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse koordine olan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 200-585°C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin,fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir.585°C den 957 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %66.22 kütle kaybına uğramıştır.(Şekil G8)

L4-Pd(II) kompleksinde 0-240 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse dışardan bağlanan hidratlı su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 240-510 °C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin,fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir.510 °C den 957 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %68.87 kütle kaybına uğramıştır.(Şekil G10)

L4-Ru(II) kompleksinde 0-210 °C ye kadar endotermik gerçekleşen metal kompleksinin kütle kaybı komplekse koordine olan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir. 200-562°C de gerçekleşen büyük kütle kaybının metale koordine olmuş Cl⁻ iyonlarıyla birlikte trietilamin,fosfin ve ligandın organik kısmından parçalanmalar olduğunu göstermektedir.562°C den 957 °C ye ısınmanın devam etmesiyle birlikte geriye metal oksitler kalmaktadır. Kompleksin %67.35 kütle kaybına uğramıştır.(Şekil G11)

4.2.5. Transfer hidrojenasyon tepkimesi



Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin (**L1-4**) katalitik etkinlikleri asetofenon ve t\u00fcrevlerinin transfer hidrojenasyon tepkimesinde incelenmi\u015ftir. Test reaksiyonu olarak se\u00e7ilen asetofenonun transfer hidrojenasyonunda reaksiyon ko\u015fulları 82 °C’de, 12 saat s\u00fcresine belirlenmi\u015ftir (\u00c7izelge 4.6). Ayrıca reaksiyonların d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcmlerinde k\u00f6r olarak [Ru(*p*-simen) Cl₂]₂’nin katalitik etkinli\u011fi test edilmi\u015ftir.

Oda ko\u015fullarında ger\u00e7ekle\u015ftirilen katalitik reaksiyonlarda d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm olduk\u00e7a az oldu\u011fu i\u00e7in denemeler daha y\u00fccksek sıcaklık olan 82 °C’de ger\u00e7ekle\u015ftirilmi\u015ftir. Optimum ko\u015fulları belirlemek i\u00e7in yapılan bu denemelerde 82 °C’de Ru(II) (**L1-4**) komplekslerinin katalitik etkinliklerinin ba\u011flı olan gruplara g\u00f6re de\u011fi\u015fkenlik g\u00f6sterdi\u011fi tespit edilmi\u015ftir. Asetofenon/kataliz\u00f6r oranı 1000/1 olarak alınmı\u015f olup daha d\u00fc\u015f\u00fck oranlarda d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm y\u00fccksek \u00e7ıktı\u011fi ancak kataliz\u00f6r kullanım miktarı fazla oldu\u011fu i\u00e7in denenmemi\u015ftir. Ayrıca transfer hidrojenasyon tepkimelerinde baz se\u00e7imi olduk\u00e7a \u00f6nemlidir. Asetofenonun d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm\u00fcnde baz kullanılmadan ger\u00e7ekle\u015ftirilen testlerde d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm g\u00f6zlenmemi\u015ftir. Organik baz kullanıldığında ise d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm olduk\u00e7a d\u00fc\u015f\u00fck \u00e7ıkmı\u015ftır. NaOH, K₂CO₃ ve KO^tBu kullanıldığında en y\u00fccksek d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm K₂CO₃’de belirlenmi\u015ftir. \u00c7\u00f6z\u00f6c\u00fc sisteminde ise en y\u00fccksek d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcm 1,4-dioksan kullanıldığında tespit dilmi\u015f ve asetofenon t\u00fcrevlerinde bu \u00e7\u00f6z\u00f6c\u00fc kullanılmı\u015ftır.

End\u00fcstriyel \u00f6nemi olan transfer hidrojenasyon denemelerinde hedef bile\u015fi\u011fi daha d\u00fc\u015f\u00fck kataliz\u00f6r oranında sentezlemek olduk\u00e7a \u00f6nemlidir. Bu nedenle halkadan elektron \u00e7eken aril halojen\u00fcrler ile halkaya elektron sunan metil, metoksi ve hidroksi asetofenonların \u00e7alı\u015ılması literat\u00fcrde \u00e7ok fazla g\u00f6r\u00fclmektedir. \u00c7izelge 1 incelendi\u011finde *o*-metil asetofenonun hidrojenasyonun *p*-metil asetofenondan daha d\u00fc\u015f\u00fck \u00e7ıkmı\u015f olup bunun sebebinin halkaya daha kolay elektron sunabilmesi ve aktif metal merkezine daha kolay koordine olabilesidir. (\u00c7izelge4.1). Metoksi grubunun da halkaya elektron sa\u011flamasından dolayı karbonilin elektron yo\u011funlu\u011fu artmaktadır. Bu da tepkimeye girme yatkınlı\u011fını azaltmaktadır. Dolayısıyla d\u00f6n\u00fc\u015f\u00fcmeler genel olarak d\u00fc\u015f\u00fck \u00e7ıkmı\u015ftır. Ancak kataliz\u00f6r

oranının 1/1000 olması katalizörün bu tepkimelerde az da olsa aktif olduğunu göstermekte ve bu da çizelge 1’de satır 13 ve 29’da görülmektedir.

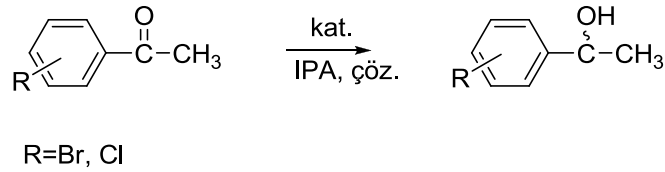
Çizelge 4.1 Asetofenon türevleri ve dönüşümleri

S.No	Kat.	Asetofenon türevleri	Dönüşüm (%)
1	L1	<i>o</i> -methylacetophenone	5
2	L4	”	7
3	L2	”	3
4	L3	”	n.r
5	L1	<i>p</i> -methylacetophenone	82
6	L4	”	59
7	L2	”	76
8	L3	”	31
9	L1	<i>o</i> - methoxyacetophenone	n.r
10	L4	”	n.r
11	L2	”	n.r
12	L3	”	n.r
13	L1	<i>m</i> - methoxyacetophenone	93
14	L4	”	82
15	L2	”	66
16	L3	”	78
17	L1	<i>p</i> - methoxyacetophenone	27
18	L4	”	6
19	L2	”	n.r
20	L3	”	9
21	L1	<i>o</i> -hydroxyacetophenone	11
22	L4	”	48
23	L2	”	17
24	L3	”	2
25	L1	<i>m</i> -hydroxyacetophenone	15
26	L4	”	-
27	L2	”	n.r
28	L3	”	19
29	L1	<i>p</i> -hydroxyacetophenone	99≤
30	L4	”	-
31	L2	”	42
32	L3	”	62

Reak. koş.: asetofenon türevleri(0.1 mmol), baz(0.12 mmol) ve 1×10^{-4} [Ru], İPA 2 ml, zaman 18 s.

Analizler GC’de asetofenon türevlerine göre yapılmıştır.

Bromo ve kloro asetofenonların **L1-4** katalizörleri ile gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonunda yüksek verimler elde edilmiştir. 82 °C’de kloro ve bromo asetofenonların hidrojenasyonu, metil, metoksi ve hidroksi asetofenonlara kıyasla oldukça yüksek çıktığı GC sonuçlarına göre tespit edilmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda verimin artması enerji kaybı anlamına geleceğinden çalışılmamıştır. Ayrıca katalizör oranı 1/100, 1/500 gibi oranlarda daha yüksek sonuç çıkmış olmasına rağmen ekonomik olmadığından 1/1000 katalizör oranı belirlenmiş ve tepkimelerde test edilmiştir. Dönüşümlerin elektron verici gruplara göre (CH₃, OCH₃) daha yüksek çıkmasının sebebi ise, bromun ve klorun elektron çekici özelliğinden dolayı karbonilin elektron yoğunluğunu azaltması ve daha kolay aktif merkeze koordine olarak indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.(Şekil H1-19)



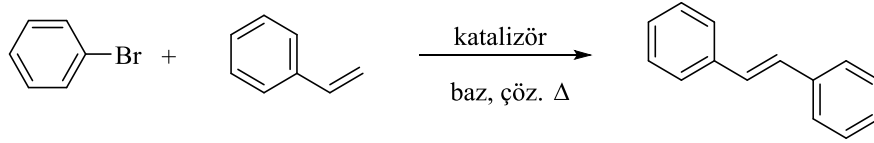
Çizelge 4.2 Asetofenon türevleri ve dönüşümleri

S.No	Kat.	Asetofenon Türevleri	Dönüşüm (%)
1	L1	<i>o</i> -bromoacetophenone	83
2	L4	“	99
3	L2	“	98
4	L3	“	32
5	L1	<i>m</i> -bromoacetophenone	96
6	L4	“	96
7	L2	“	94
8	L3	“	98
9	L1	<i>p</i> -bromoacetophenone	96
10	L4	“	98
11	L2	“	96
12	L3	“	93
13	L1	<i>o</i> -chloroacetophenone	87
14	L4	“	99
15	L2	“	99≤
16	L3	“	96
17	L1	<i>m</i> -chloroacetophenone	96
18	L4	“	97
19	L2	“	98
20	L3	“	96
21	L1	<i>p</i> -chloroacetophenone	90
22	L4	“	95
23	L2	“	96
24	L3	“	96

Reak. koş.: asetofenon türevleri(0.1 mmol), baz(0.12 mmol) ve 1×10^{-4} [Ru], İPA 2 ml,zaman 18 s.

Analizler GC’de asetofenon türevlerine göre yapılmıştır.

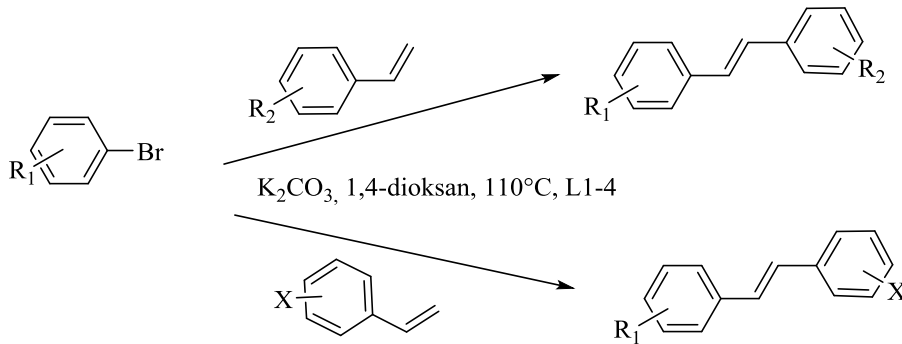
4.2.6 Heck C-C eşleşme reaksiyonları tepkimesi



Şekil 4.6. Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu

Pd(II) komplekslerinin Heck C-C Eşleşme reaksiyonlarında katalitik uygulamasında ilk olarak optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşulların belirlenmesinde brombenzen ve stirenin reaksiyonunda farklı baz (NEt_3 , Na_2CO_3 , NaOAc ve K_2CO_3), farklı sıcaklık (80, 100, 110 ve 140 °C) ve farklı çözücü sistemleri (toluen, 1,4-dioksan, DMF ve NMP) denenerek reaksiyon bitiminde alınan örnekler GC ile analiz edilmiştir. GC sonuçları incelendiğinde en yüksek dönüşüm 140 °C'de K_2CO_3 varlığında ve 1,4-diaoksan çözücüsünde %40 verimle gerçekleştiği tespit edilmiştir (substrat/katalizör oranı 500/1 olarak alınmıştır). Ancak 110 °C'de de %35 verim elde edilmesi nedeniyle bu sıcaklıkta çalışılmıştır.

Yapılan GC analizleri sonucunda **L3-Pd(II)** katalizöründe en yüksek dönüşüm %51 ile (Çizelge 3, sıra 9) *p*-bromotoluen 2-kloro stiren reaksiyonunda gözlenmiştir. Diğer ölçümlerde ise genellikle dönüşümler oldukça düşük çıkmıştır.



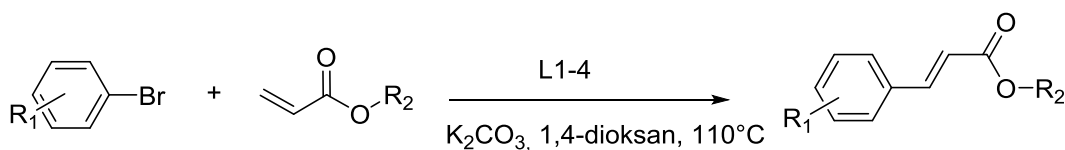
Çizelge 4.3 Brombenzen ile stiren arasındaki Heck reaksiyonu ve dönüşümleri

No	R1	R2	Dönüşüm			
			L1	L4	L2	L3
1	H	2-CH ₃	11	12	8	8
2	4-CO(CH ₃)	“	14	14	5	41
3	4-OCH ₃	“	3	11	11	0
4	4-CH ₃	“	12	14	6	21
5	3-NO ₂	“	2	23	4	3
6	H	2-Cl	29	16	6	0
7	4-CO(CH ₃)	“	3	11	2	12
8	4-OCH ₃	“	9	8	14	6
9	4-CH ₃	“	26	10	8	51
10	3-NO ₂	“	3	20	8	13

Reak. koş.: arilbromür (0,1 mmol), stiren türevleri (0,12 mmol), baz (0,12 mmol) ve 2×10^{-4} mmol katalizör, 1,4-dioksan 2 mL, zaman 6 s.

Analizler GC’de ve brombenzene göre yapılmıştır.

Bir diğer katalitik denemelerde ise brom türevi ariller ile akrilat (metil, bütül akrilat) bileşikleri test edilmiştir. Stiren türevleri ile kıyaslandığında akrilatlar ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha yüksek dönüşümler gözlenmiştir. Özellikle L3 varlığında bütül akrilat ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda yüksek dönüşümler elde edilmiştir. %99 ile gerçekleşen sonuçlar L3’ün bu reaksiyonda aktif olduğunu göstermektedir (Çizelge 4, sıra 6-9). Ancak diğer katalizörler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda ortalama ve düşük dönüşümler elde edilmiştir (Çizelge 4). L2 varlığında gerçekleştirilen katalitik tepkimelerde ise hemen hemen hiç dönüşüm gözlenmemiştir. (Şekil I1-6)



Çizelge 4.4 Brombenzen ile akrilat arasındaki Heck reaksiyonu ve dönüşümleri

No	R ₁	R ₂	Dönüşüm (%) ^a			
			L1	L4	L2	L3
1	H	CH ₃	15	46	2	88
2	4-CO(CH ₃)	“	2	20	0	0
3	4-OCH ₃	“	7	6	2	5
4	4-CH ₃	“	7	8	0	0
5	3-NO ₂	“	6	5	0	0
6	H	-(CH ₂) ₂ CH ₃	19	23	0	99
7	4-CO(CH ₃)	“	36	28	9	99
8	4-OCH ₃	“	25	23	1	86
9	4-CH ₃	“	98	80	1	99
10	3-NO ₂	“	10	13	0	14

Reak. koş.: arilbromür (0,1 mmol), akrilat (0,12 mmol), baz (0,12 mmol) ve 2×10^{-4} mmol katalizör, 1,4-dioksan 2 mL, zaman 6 s. ^a Analizler GC’de ve brombenzene göre yapılmıştır.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bis(aminometildifosfin) ligandı ve sentezlenen ligandların Pd(II) ve Ru(II) kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen kompleksler FT-IR, ^1H , ^{31}P -NMR, TGA/DTA ve elementel analiz cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. L1-4 aminometilfosfin ligandlarının ^{31}P -NMR spektrumlarında incelendiğinde -27.12, -27.68 ve -27.57 ppm'de çıkmıştır. Metal komplekslerinde ise bu değerlerin pozitif bölgeye kaydıkları ve literatürlerle uyum içinde oldukları belirlenmiştir. Metal ile ligandın tepkimesi sırasında ani renk değişimi oluşması ve bu renklerin literatürdeki renklerle uyumlu olması metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir.

Sentezlenen komplekslerin katalitik uygulamaları ise asetofonun hidrojenasyonunda incelenmiştir. Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda etkin olduğu bilinen Ru(II) katalizörleri ile yapılan analizlerde ise farklı fonksiyonel grup içeren ve farklı konumlarda bulunan Asetofenonun transfer hidrojenasyonunda katalitik etkinliği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre *o*-metil asetofenonun hidrojenasyonun *p*-metil asetofenondan daha düşük çıkmış olup bunun sebebinin halkaya daha kolay elektron sunabilmesi ve aktif metal merkezine daha kolay koordine olabilmesidir. (Çizelge 4.1). Metoksi grubunun da halkaya elektron sağlamasından dolayı karbonilin elektron yoğunluğu artmaktadır. Bu da tepkimeye girme yatkınlığını azaltmaktadır. Dolayısıyla dönüşümler genel olarak düşük çıkmıştır. Ancak bromo ve kloro asetofenonların L1-4 katalizörleri ile gerçekleştirilen transfer hidrojenasyonunda yüksek verimler elde edilmiştir. Dönüşümlerin elektron verici gruplara göre (CH_3 , OCH_3) daha yüksek çıkmasının sebebi ise, bromun ve klorun elektron çekici özelliğinden dolayı karbonilin elektron yoğunluğunu azaltması ve daha kolay aktif merkeze koordine olarak indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pd(II) katalizörü kullanılarak incelenen Heck reaksiyonunda bazik ortamda bromobenzen ve stiren reaksiyonlarının dönüşümleri incelenmiştir. L3-Pd katalizöründe *p*-bromotoluen 2-kloro stiren reaksiyonunda %51 yüksek dönüşüm gözlenmiştir. Diğer bir katalitik deneme ise brom türevi ariller ile akrilat (metil, bütül akrilat) bileşiklerinin dönüşümleri incelenmiştir. L3 varlığında bütül akrilat ile gerçekleştirilen reaksiyonda %99 ile gerçekleşen yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Stiren türevleriyle kıyaslandığında akrilatlar ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha yüksek dönüşümler gözlenmiştir. Heck

reaksiyonu için gerekli ortam sıcaklığı 80-140°C'dir. L3 kompleksin bu tepkimede etkin olması ve bu sıcaklıkta bozunmaya uğramaması katı metal kompleksin iyi bir Heck reaksiyonu katalizörü olduğu söylenebilir.

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

Bu tezde sentezlenen kompleksler daha farklı (Suzuki Coupling) organik reaksiyonlarda ve antitümör ve antibakteriyel uygulamaları araştırılacak komplekslerdir.

KAYNAKLAR

- Akba, O., Durap, F., Aydemir, M., Baysal, A., Gumgum, B. and Ozkar S., 2011. aminophosphine complexes: Syntheses, X-ray structures and catalytic activity in transfer hydrogenation of acetophenone derivatives, *Inorganica Chimica Acta*, 367:166–172.
- Appleby, T., Aucott, S., Clarke, M., Slawin, A. and Woollins, J., 2002. Preparation and coordination chemistry of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{NHPiPr}_2$ ($n=2, 3$), *Polyhedron*, 21: 2639-2645.
- Argon, E., Eldeniz, H., Kepek, S., 2003 Heck reaksiyonları furilamin ile imin sentezi ve palladyum katalizli reaksiyonlar, Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Araştırma Projesi, Niğde, 53.
- Avşar, G. 2008. Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8, 18-20, 25, 41.
- Aydemir, M., Baysal, A. and Gumgum, B., 2008. Synthesis and characterization of tris{2-(N,N-bis(diphenylphosphino) aminoethyl) amine derivatives: Application of a palladium(II) complex as a pre-catalyst in the Heck and Suzuki cross-coupling reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 693:3810–3814.
- Aydemir, M., Baysal, A., Ozkar, S. and Yıldırım, L.T., *trans*- and *cis*-Ru(II)
- Backvall, J.-E., 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. *J. Organomet. Chem.*, 652:105-111.
- Balakrishna, M.S., Mague, J.T., Ganesamoorthy, C. 2009. Di- and tetranuclear RuII complexes of phenylene-1,4-diaminotetra(phosphonite), $p\text{-C}_6\text{H}_4[\text{N}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe}-o)_2\}_2]_2$ and their catalytic investigation towards transfer hydrogenation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* 694 (2009): 3390–3394

- Balakrishna, M.S., Naik, S., Mague, J.T. 2013. N^1, N^1, N^4, N^4 -Tetrakis(dibenzylphosphino)benzene-1,4-diamine: Synthesis, structural studies and transition metal chemistry. *Inorganica Chimica Acta* 407 (2013) 139–144
- Barg, L., Byrn, R., Carr, M., Nolan, D. and Storhoff, B., 1998 Phosphines Functionalized with Crown Ether Groups: Synthesis and Study of Systems Incorporating 1,3-Xylyl-18-Crown-5 Units, *Organometallics*, 17: 1340-1346.
- Baysal, A., Aydemir, M., Durap, F., Gümgüm, B., Özkar, S., Tatar Yıldırım, L. 2007. Synthesis and characterizations of 3,3'-Bis(diphenylphosphinoamine)-2,2'-bipyridine and 3,3'-Bis(diphenylphosphinite)-2,2'-bipyridine and their chalcogenides *Polyhedron* 26 (2007) :3373–3378
- Bena, L. C. 2003. Investigations Into The Asymmetric Reduction of Ketones, Magister Scientiae, University of Port Elizabeth, Faculty of Science.
- Blum, J., Sasson, Y., Mah, S. 1972. Hydrogen transfer from formyl compounds to α , β -unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes. *Tetrahedron Lett.* 13(11):1015-1018.
- Böttcher, H. C.ve Mayer, T. 2012. Combining two coordinatively unsaturated diruthenium cores by the tetradentate ligand (Ph₂P)₂NCH₂C₆H₄CH₂N(PPh₂)₂. *Journal of Organometallic Chemistry* 715 (2012) :64-68
- Burrows, A., Mahon, M. and Palmer, M., 2000. Amine-Functionalised Aminophosphines: Synthesis, Reversible Co-Ordination to Platinum and Use in Heteronuclear Dimer Formation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3615-3619.
- Cheng, J., Wang, F., Xu, J., Pan, Y. and Zhang, Z., 2003. Palladium-catalyzed Suzuki–Miyaura reaction using aminophosphine as ligand, *Tetrahedron Letters*, 44: 7095-7098.
- Christian Sarcher, Sergei Lebedkin, Manfred M. Kappes, Olaf Fuhr, Peter W. Roesky. 2013. Bi- And Tetrametallic Complexes Of The Noble Metals With PNP-Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1-8

- Cornils, B., Herrmann, W. A., Schlögl, R., Wong, C., 2000. Catalysis from A to Z, A Concise Encyclopedia, Wiley-VCH, Weinheim.
- Çelik, C., 2007 Heterobisiklik sistemlerin çeşitli reaksiyonları, izoindolin sentezleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 236.
- Çetinkaya, B., Gülcemal, S., Günnaz, S., 2010. Homojen Kataliz Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri. 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak-Türkiye, Pp: Ç7.
- Durap, F., Biricik, N., Gumgum, B., Ozkar, S., Ang, W., Fei, Z. and Scopelliti, R., 2008 Synthesis and characterizations of N,N bis(diphenylphosphino)ethylaniline derivatives and X-ray crystal structure of palladium (II), platinum (II) complexes, *Polyhedron*, 27:196–202.
- Dyson, P. J. , Biricik, N., Fei, R., Scopelliti, Z. 2003; *Helvetica Chimica Acta*, 86: 3281-3287.
- Fawcett J., Hoye P.A.T., Raymond Kemmit D.W., Law D.J., Russel D.R. 1993. Synthesis Of Bis(Phosphinomethyl)Amines Via Bis(Hydroxymethyl)Phosphonium Salts, Isolation Of 9,9-Bis(Hydroxymethyl)-9-Phosphoniabicyclo Nonane Hydrogensulfate And Chloride Salts And [(C₆H₁₁)₂PCH₂]₂-Nchmeph. *Journal Of Chemical Society*, 17: 2563-2568
- Fei, Z. and Dyson, P., 2005. The chemistry of phosphinoamides and related compounds Coordination, *Chemistry Reviews*, 249: 2056–2074.
- Fei, Z., Scopelliti, R. and Dyson, P., 2003. Influence of the functional group on the synthesis of aminophosphines, diphosphinoamines and iminobiphosphines, *Dalton Trans.*, 2772-2779.
- Gaw, K., Smith, M. and Steed, J., 2002. Facile Syntheses of New Multidentate (phosphino)amines: X-ray Structure of 1,4-[(OC)₄Mo(Ph₂P)₂NCH₂]₂C₆H₄, *Journal of Organometallic Chemistry*, 664:294-297.
- Gladiali S., Alberico E., 2006. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006): 226-236.

- Gopalakrishnan, J., 2009 Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons, *Appl. Organometal. Chem*, 23: 291–318.
- Gumgum, B., Akba, O., Durap, F., Tatar, Yıldırım, L., Ulku, D. and Ozkar, S., 2006. Synthesis, characterization, crystal and molecular structure of diphenyloxophosphinoethylenediamines, *Polyhedron*, 25:3133-3137.
- Gürbüz, N., Demir, S., Özcan, Ö. 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu Keton ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107T098, Malatya, 30-31.
- Henbest, H. B. 1964. Reduction of Cyclohexanes to Axial Alcohols via Iridium-containing Catalysis. *Proc. Chem. Soc.*, 361-364.
- Hill, T., Haltiwanger, C., Prout, T. and Norman, A., 1989. Diastereomeric Selective Formation of a Linear Diphosphazane: Meso-*i*-PrN[PhP(*i*-PrNH)]₂, *Inorg. Chem.*, 28:3461-3467.
- Karacar, A., Freytag, M., Thonnessen, H., Jones, P., Bartsch, R. and Schmutzler, R., 2002 Preparation and Structures of 1-Dimethylamino-2-bis(dimethylamino)-and 1-Chloro-2-bis(diethylamino)-1-phospha-2-phosphonium Acenaphthene: the First Examples of the 1,2-Dihydro-1,2-diphospha-acenaphthene Ring System, *Journal of Organometallic Chemistry*, 643–644, 68–80.
- Kayan, C., Biricik, N., Aydemir, M., Scopelliti, R. 2012. Synthesis and reactivity of bis(diphenylphosphino)amine ligands and their application in Suzuki cross-coupling reactions. *Inorganica Chimica Acta* 385 (2012) :164–169.
- Keleş M. 2008. Katı Desteğe Tutturulmuş Fosfin Ligandları Ve Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi. Doktora Tezi, 111
- Kolodiazhnyi, O., Gryshkun, E., Andrushko, N., Freytag, M., Jones, P. and Lackner-Warton, W., Tanaka, S., Standfest-Hauser, C.M., Oztopcu, O., Hsieh, J.C., Mereiter, K. and Kirchner, K., 2010. Synthesis and characterization of ruthenium p-cymene complexes bearing bidentate P–N and E–N ligands (E = S, Se) based on 2-aminopyridine, *Polyhedron*, 29: 3097–3102.

- Lindner, E., Mohr, M., Nachytigal, C., Fawzi, R. and Henkel, G., 2000 Preparation, Properties And Reactions of Metal-Containing heterocycles Part C: Tetraazatetraphosphadimolybda-cylophanes: Synthesis, Isolation, Characterization And X-Ray Crystal Structures, *Journal Of Organometallic Chemistry*, 595:166-177.
- Livingstone S.E., 1973. In *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol 3, J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, (Eds), pp. 1237-1238, Pergamon Press, Oxford.
- McCleverty, J. A., Meyer T., J., 2004 *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 93-94
- Miyaura, N., Suzuki, A., 1995. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds, *Chemical Reviews*, 95: 2457-2483.
- Monteiro, A.L., Nobre, S.M., 2009. Pd complexes of iminophosphine ligands: A homogeneous molecular catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions under mild conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 313: 65-73.
- Morris, M.J., Molybdenum 1996, *Coordination Chemistry Reviews*, 172, 181-245, 1998.
- Olmstead, M., Power, P. and Sigel, G., 1988. Unusual Bonding in The Secondary Aminophosphine [HP{N(SiMe₃)₂}₂]₂: X-Ray Structures and NMR and IR Studies of The Main Group V Amino Compounds HE(NR₂)₂ (E=P, As, R=SiMe₃; E=P, R=Ph), *Inorg. Chem.*, 27: 2045-2049.
- Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B., 2005. Ruthenium(II) *N*-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydrogenation of ketones. *Trans. Met. Chem.*, 30(7):831-835.
- Pamies, O., Bacvall, J-E. 2001. Studies on the Mechanism of Metal-Catalyzed Hydrogen Transfer from Alcohols to Ketones. *Chem. Eur. J.*, 7(23):5052-5058.
- Saluzzo, C., Breuzard, J., Pellet-Rostaing, S., Vallet, M., Guyader, F. and Lemaire, M., 2002. New P,N ligands with chiral nitrogen center: applications in homogeneous catalysis, *Journal of Organometallic Chemistry*, 643-644, 98-104.

- Samec, J. S. M., Backvall, J-E. Andersson P. G., Brandt P. 2006. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions . *Chem. Soc. Rev.*, 35:237-248.
- Schmidt, A.F., Smirnov, V.V., 2003.The mechanism of the palladium hydride β -elimination step in the Heck reaction, *Kinetics and Catalysis*, vol. 44(4), 518-523.
- Schmutzler, R.,2003. Asymmetric Synthesis of Chiral N-(1-Methylbenzyl) Aminophosphines, *Tetrahedron: Asymmetry*, 14: 181-183.
- Serindag O. 1993. The Synthesis Of Aminobis(Methylphosphynes) And Their Transition Metal Complexes. Phd Thesis, Department Of Chemistry, University Of Leicester
- Slawin, A., Wheatley, J., Wheatley, M. and Woollins, J.,2003. Preparation and coordination chemistry of Ph₂PNHNHpy, *Polyhedron*, 22:1397-1405.
- Steed, J. W. , Gaw, K. G. , Smith, M. B. 2002; *J. Organomet. Chem.*, 664: 294-297.
- Susmita Naik, Joel T. Mague, Maravanji S. Balakrishna. 2013. N¹,N¹,N⁴,N⁴-Tetrakis(Dibenzylphosphino)Benzene-1,4-Diamine: Synthesis, Structural Studies And Transition Metal Chemistry. *Inorganica Chimica Acta*, 407: 139–144
- Synthesis and characterizations of N,N,N',N'-tetrakis (diphenylphosphino)ethylenediamine derivatives: Use of palladium(II) complex as precatalyst in Suzuki coupling and Heck reactions, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694:731–736, 2009.
- Tobias Mayer, Hans-Christian Böttcher. 2012. Combining Two Coordinatively Unsaturated Diruthenium Cores By The Tetradentate Ligand (Ph₂P)₂NCH₂C₆H₄CH₂N(PPh₂)₂. *Journal of Organometallic Chemistry*, 715: 64-68
- Reedijk J. 1999. *Chem. Rev.*, 99: 2509
- Urus S., Serindağ O., Dıǧrak M. 2005. Synthesis Characterization And Antimicrobial Activies Of Cu(I), Ag(I), And Co(II) Complexes With Ligand Dppam. *Heteroatom Chemistry*, 16: 6.
- Uruş, S. 2004. “Bazı Metal-Fosfin Komplekslerinin Sentezi ve AntimikrobiyalAktivitelerinin İncelenmesi” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

- Yiğit M., Yiğit B., Özdemir I., Çetinkaya E., Çetinkaya B.,2006. Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones, *Appl. Organometal. Chem.* 20 (2006): 322-327.
- Zubiri, M. R. I. , Milton, H. L. , Cole-Hamilton, D. J. , Slawin, A. M. Z. ,Woollins, J. D. 2004; *Polyhedron*, 23:693-699.
- Zubiri, R., Clarke, M., Foster, D., Cole-Hamilton, D., Slawin, A. and Woolins,J.D.,2001. P-N Bond Formation As a Route to a Highly Electron Rich Bidentate Phosphine Ligand and Its Application in Homogenous Catalysis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 969- 971.

EKLER

Ek-A Sentezlenen maddelerin fiziksel özellikleri

Bileşikler	Molekül Formülü	Formül ağırlığı(g/mol)	Renk
Fosfonyum tuzu	$C_{14}H_{16}ClO_2P$	282,70	Beyaz
L1	$C_{58}H_{52}N_2P_4$	900,96	--
L2	$C_{62}H_{54}N_2P_4$	951,02	--
L3	$C_{65}H_{58}N_2P_4$	991,09	--
L4	$C_{58}H_{52}N_2P_4$	900,96	--
L1-Pd	$C_{85}H_{122}Cl_4N_7OP_4Pd_2$	1728,99	Koyu Kahverengi
L1-Ru	$C_{64}H_{75}Cl_4N_3O_4P_4Ru_2$	1417,15	Yeşil
L2-Pd	$C_{68}H_{71}Cl_4N_3OP_4Pd_2$	1421,14	Kırmızı
L2-Ru	$C_{68}H_{77}Cl_4N_3O_4P_4Ru_2$	1421,67	Gri
L3-Pd	$C_{71}H_{75}Cl_4N_3OP_4Pd_2$	1390,38	Turuncu
L3-Ru	$C_{71}H_{81}Cl_4N_3O_4P_4Ru_2$	1426,31	Kremrengi
L4-Pd	$C_{66}H_{75}Cl_4N_3O_2P_4Pd_2$	1417,16	Kiremit Kırmızısı
L4-Ru	$C_{66}H_{79}Cl_4N_3O_4P_4Ru_2$	1399,68	Yağ Yeşili

Ek-B Sentezlenen maddelerin çözünürlükleri

Bileşikler	Çözücüler						Etil
	EtOH	MeOH	ACN	DMF	CHCl ₃	DMSO	
Asetat							
L1	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L2	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L3	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L4	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L1-Pd	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L1-Ru	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L2-Pd	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L2-Ru	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L3-Pd	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L3-Ru	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L4-Pd	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-
L4-Ru	+/-	+/-	+/-	+	+	+	-

-:çözünmüyor, +:çözünüyor, +/-:kısmen çözünüyor

Ek-C Sentezlenen maddelerin elementel analiz sonuçları

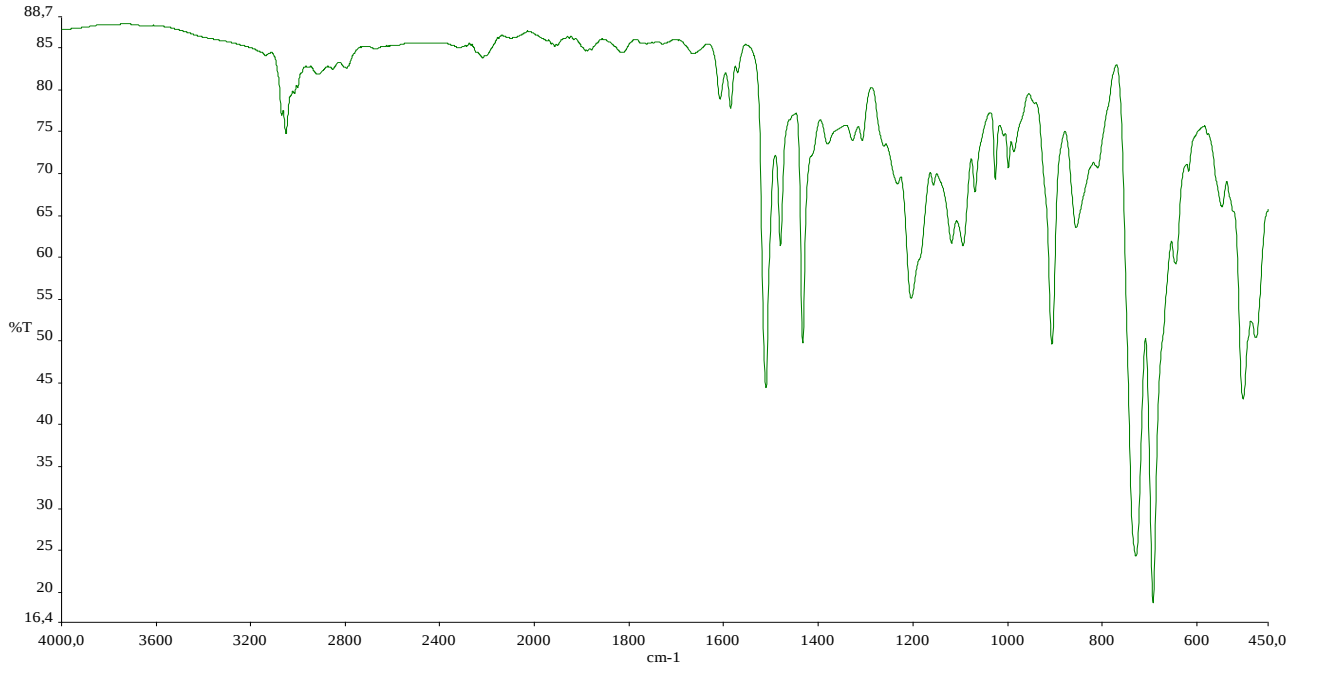
BİLEŞİKLER	Deneyisel Değerler (%)			Teorik Değerler (%)		
	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>	<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
L1	77,34	5,84	3,08	77,32	5.82	3.11
L1-Pd	58,99	7.11	5.30	59.05	7.08	5.27
L1-Ru	54,25	5.42	3.01	54.20	5.38	2.96
L2	78,24	5.74	3.01	78.30	5.72	2.95
L2-Pd	57,28	4.98	2.98	57.32	5.02	2.95
L2-Ru	56,18	5.21	2.38	56.13	5.18	2.34
L3	78,74	5.84	2.84	78.77	5.90	2.83
L3-Pd	57,49	4.71	2.28	57.55	4.66	2.31
L3-Ru	55,74	4.88	2.10	55.71	4.84	2.16
L4	77,34	5.84	3.08	77.32	5.82	3.11
L4-Pd	56,73	5.14	2.98	56.79	5.18	2.96
L4-Ru	54,32	5.22	2.55	54.28	5.20	2.55

Ek-D Komplekslerin ^{31}P -NMR dataları

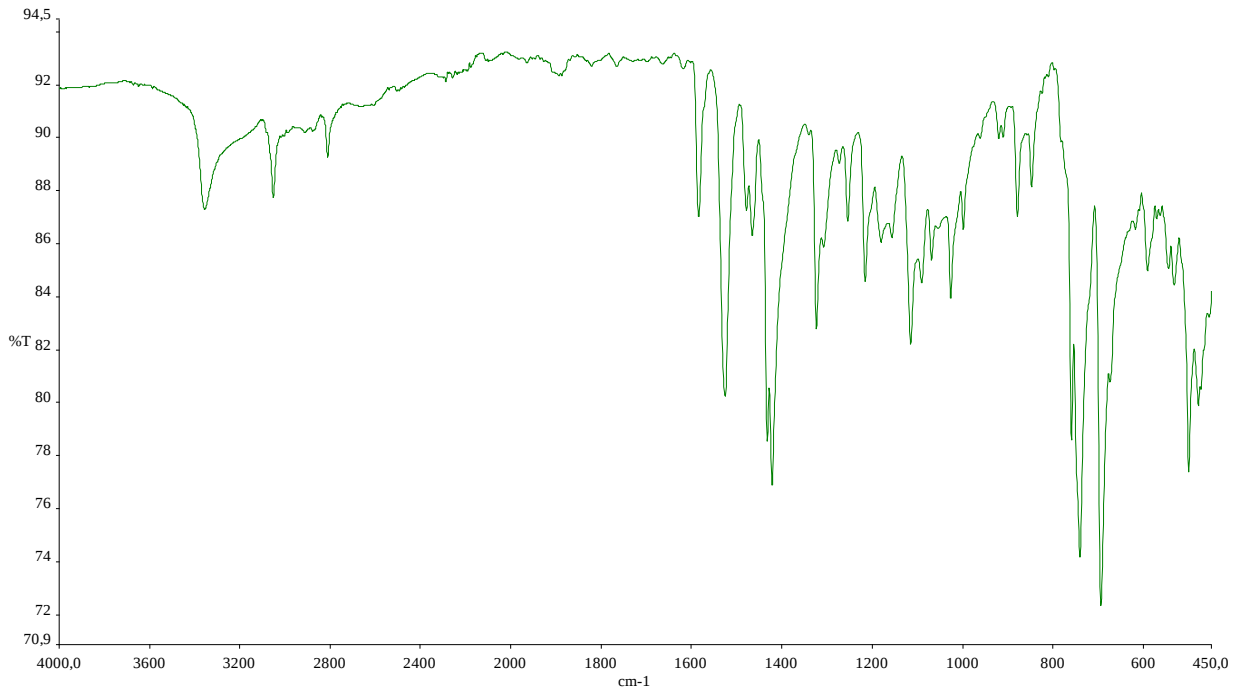
Ligandlar	δ_{P} (ppm)	Kompleksler	δ_{P} (ppm)	J_{PMP}	$\Delta \delta$ (ppm) ^a
L1	-27.12	$[\text{Pd}_2(\text{L1})\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$	29.75	--	56.87
		$[\text{Ru}_2(\text{L1})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3$	78.10	10.37	105.22
L2	-27.68	$[\text{Pd}_2(\text{L2})\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$	28.24	--	55.92
		$[\text{Ru}_2(\text{L2})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3$	90.30	10.22	117.98
L3	-27.57	$[\text{Pd}_2(\text{L3})\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3(\text{H}_2\text{O})$	27.81	--	55.38
		$[\text{Ru}_2(\text{L3})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3$	90.32	10.23	117.89
L4	-27.12	$[\text{Pd}_2(\text{L3})\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	28.20	--	55.32
		$[\text{Ru}_2(\text{L4})(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_4] \cdot \text{N}(\text{Et})_3$	77.55	10.31	104.67

^a Komplekslerin koordinasyon kayma değerleri $\Delta\delta = \delta(\text{kompleks}) - \delta(\text{ligand})$

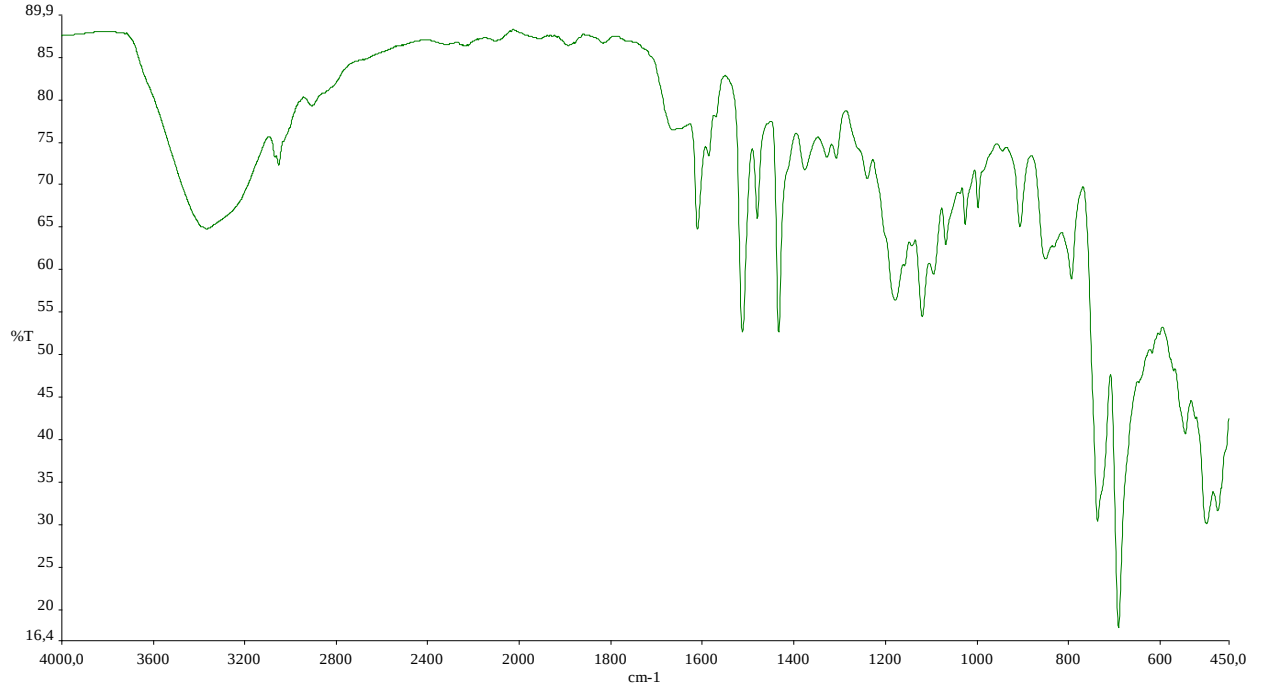
Ek-E Sentezlenen ligandlarının ve Ru(II), Pd(II) komplekslerinin FTIR spektrumları



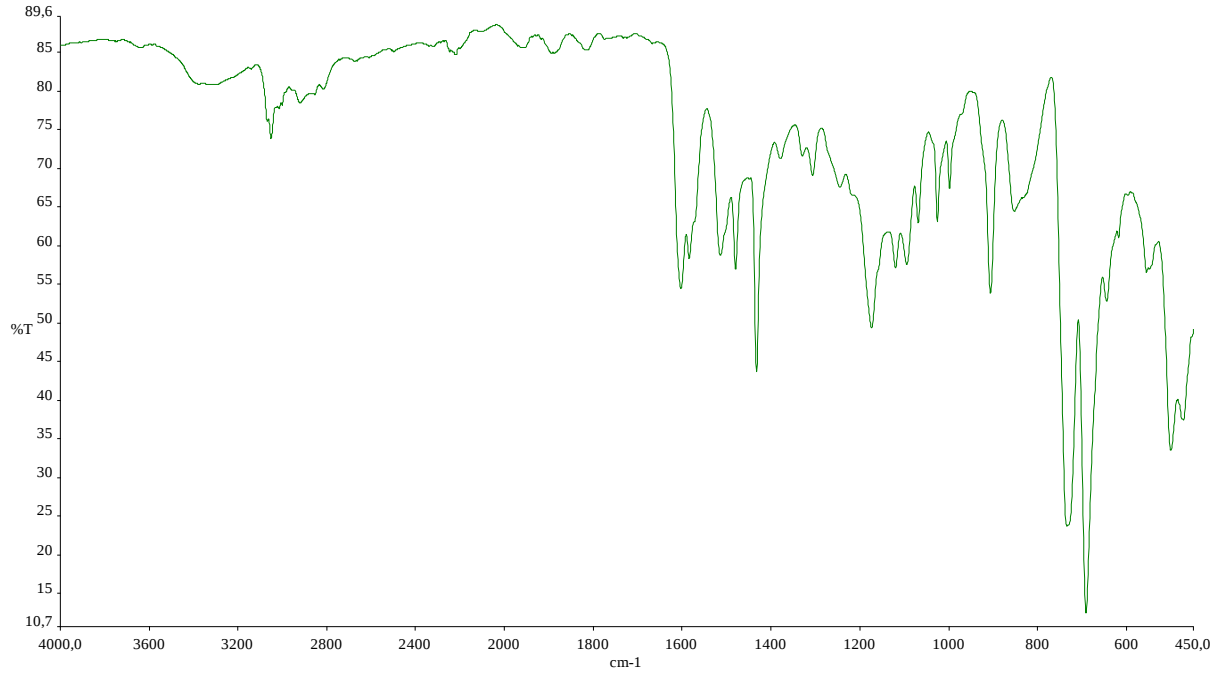
Şekil E1 L1 ligandının FTIR spektrumu



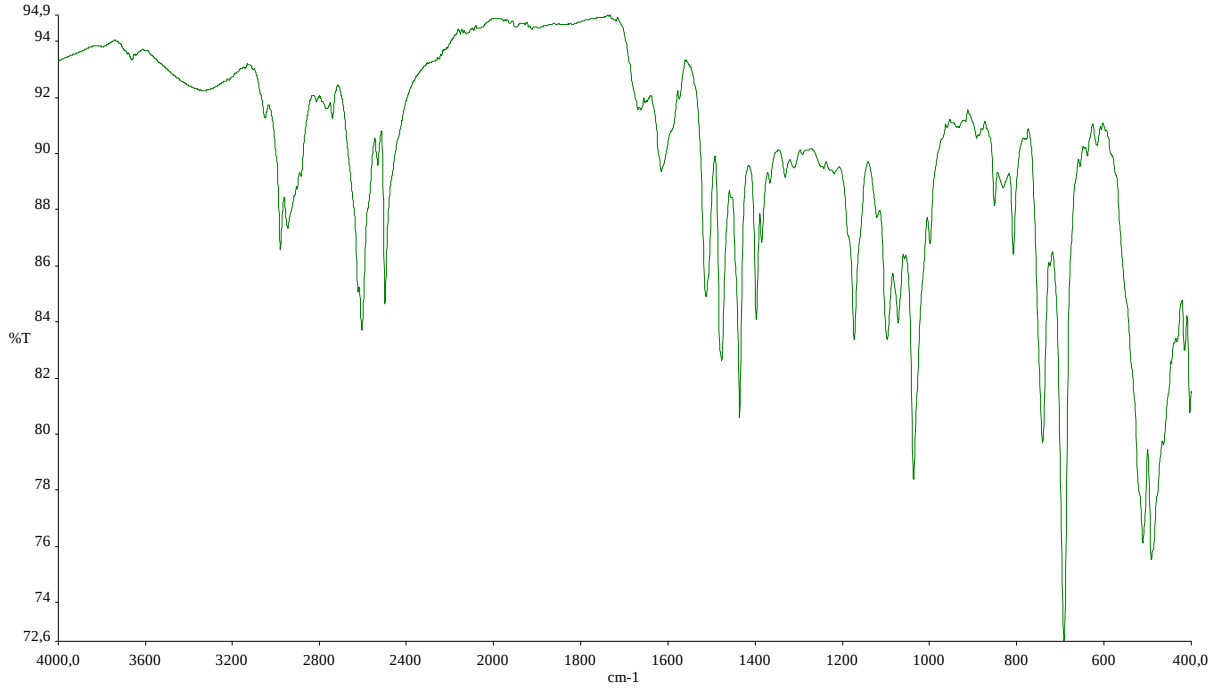
Şekil E2 L2 ligandının FTIR spektrumu



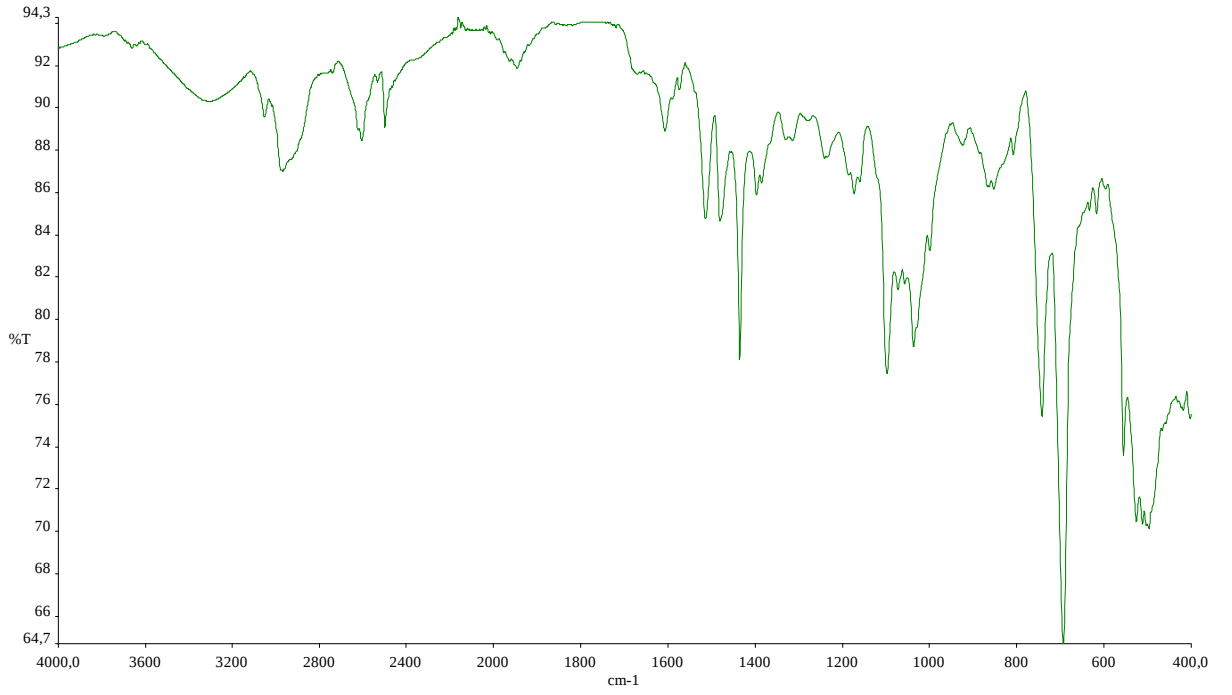
Şekil E3 L3ligandının FTIR spekturumu



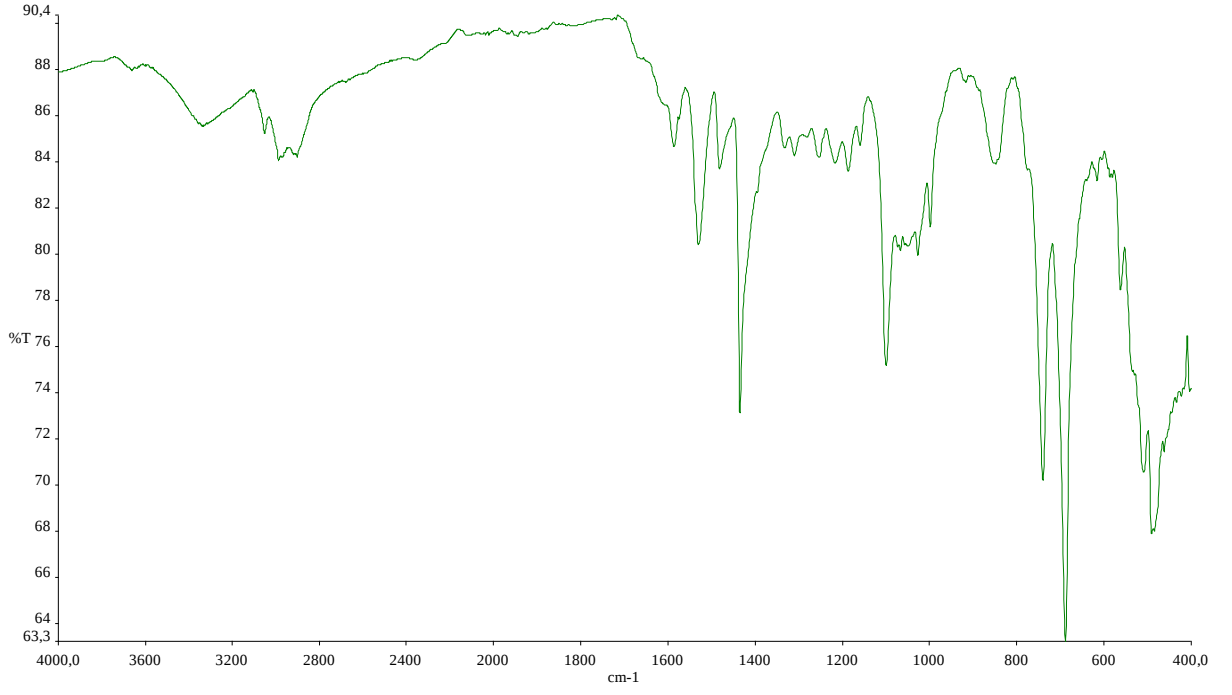
Şekil E4 L4 ligandının FTIR spektrumu



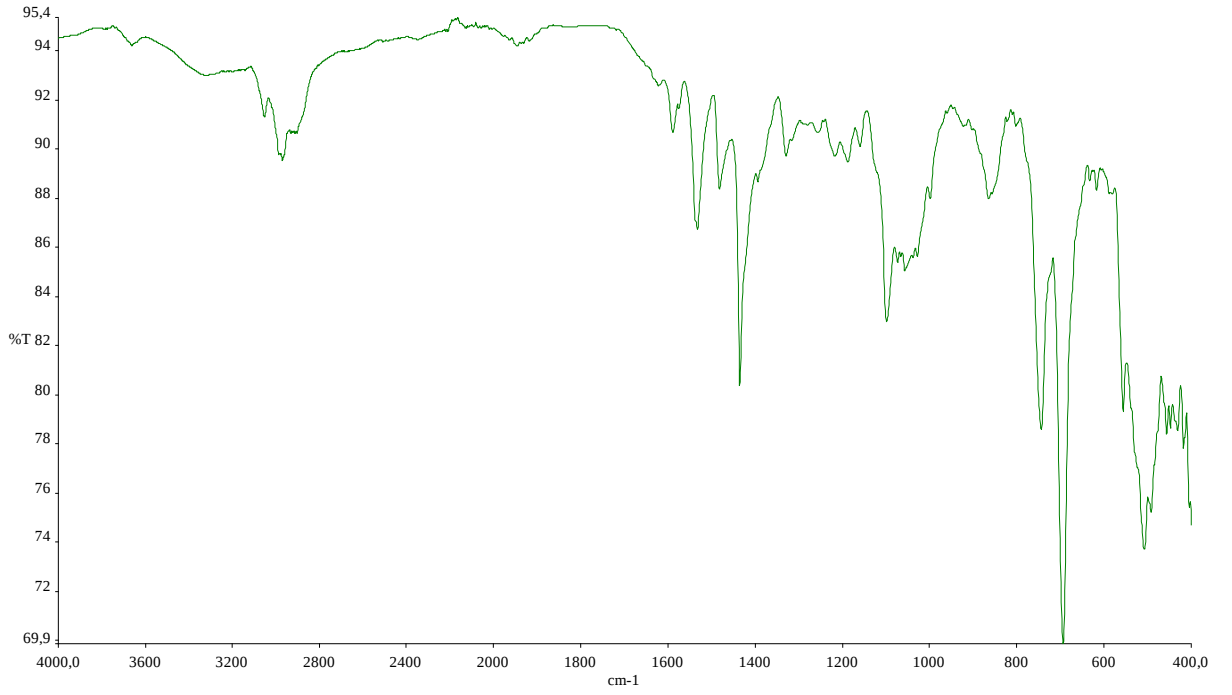
Şekil E5 L1-Pd(II) kompleksinin FTIR spektrumu



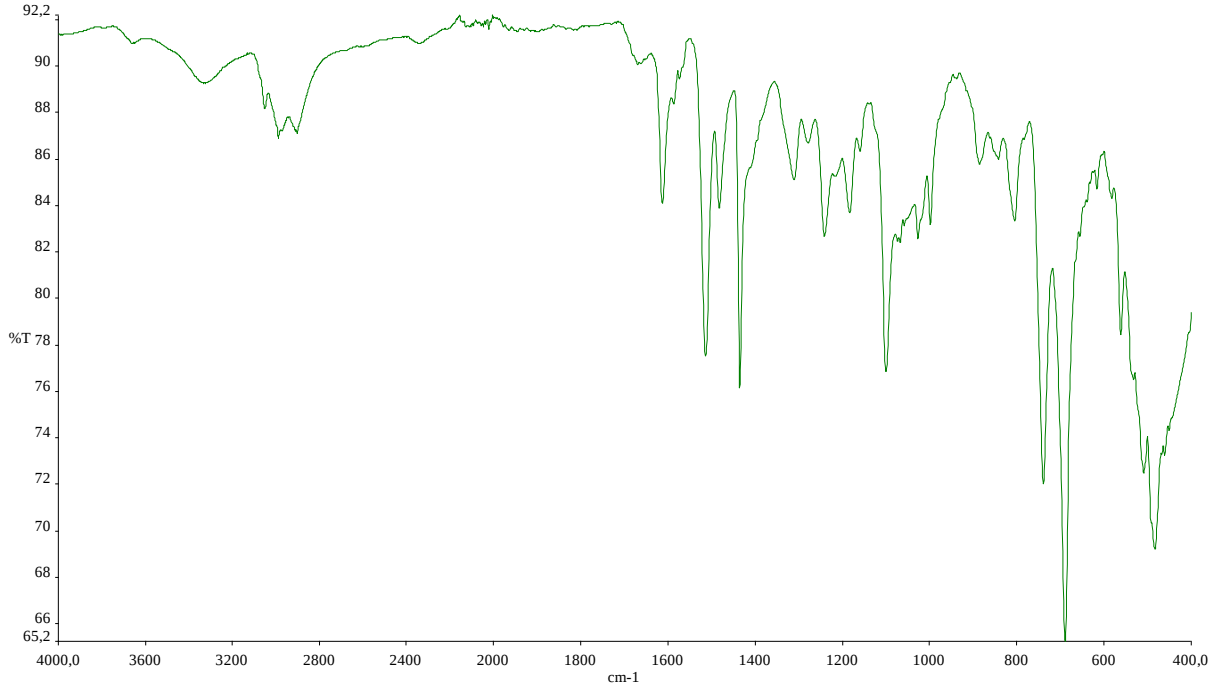
Şekil E6 L1-Ru(II) kompleksinin FTIR spektrumu



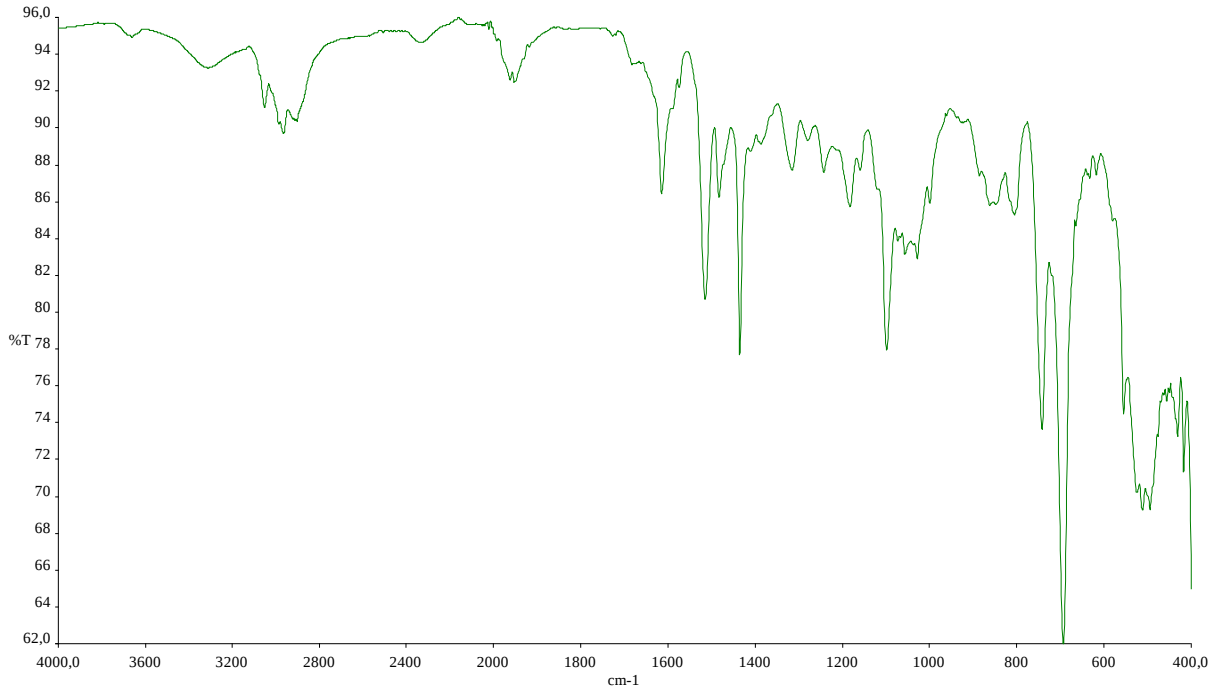
Şekil E7 L2-Pd(II) kompleksinin FTIR spektrumu



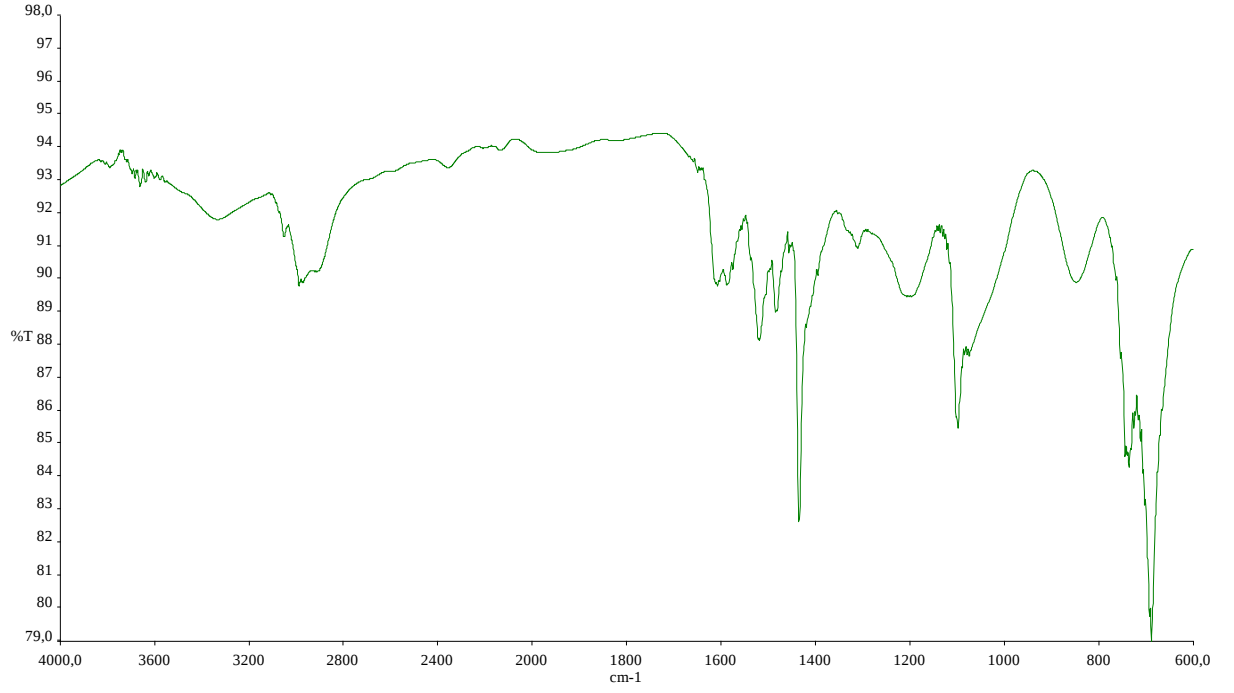
Şekil E8 L2-Ru(II) kompleksinin FTIR spektrumu



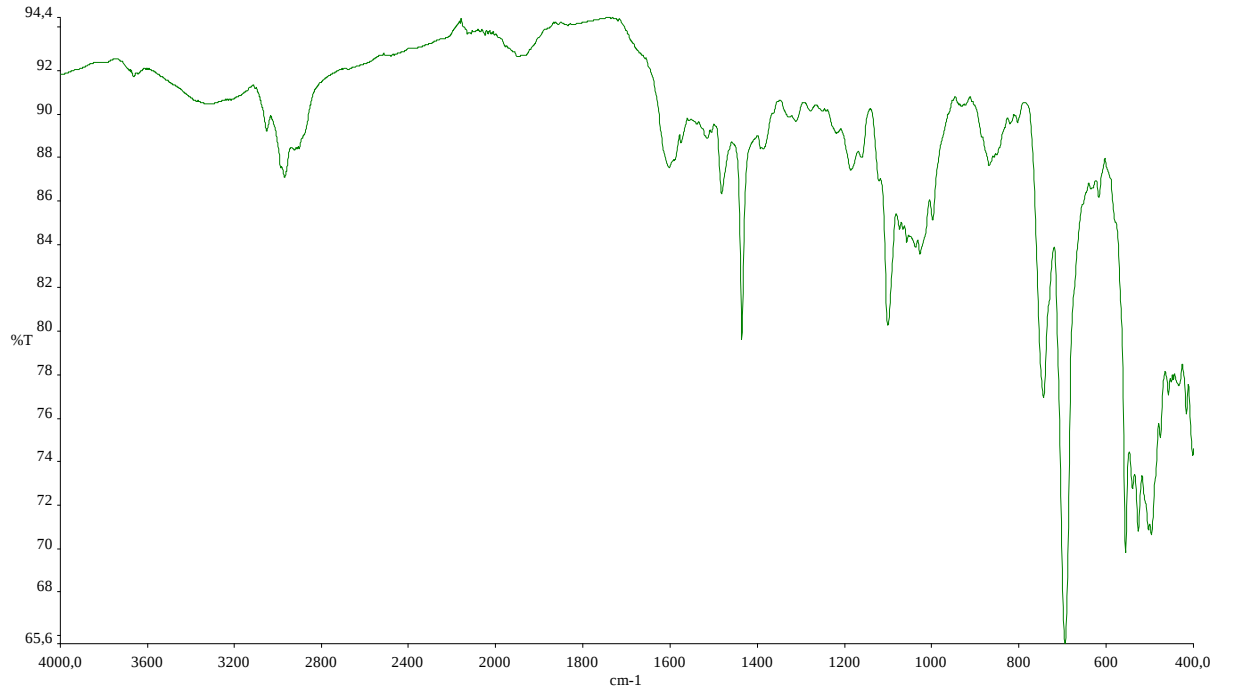
Şekil E9 L3-Pd(II) kompleksinin FTIR spektrumu



Şekil E10 L3-Ru(II) kompleksinin FTIR spektrumu

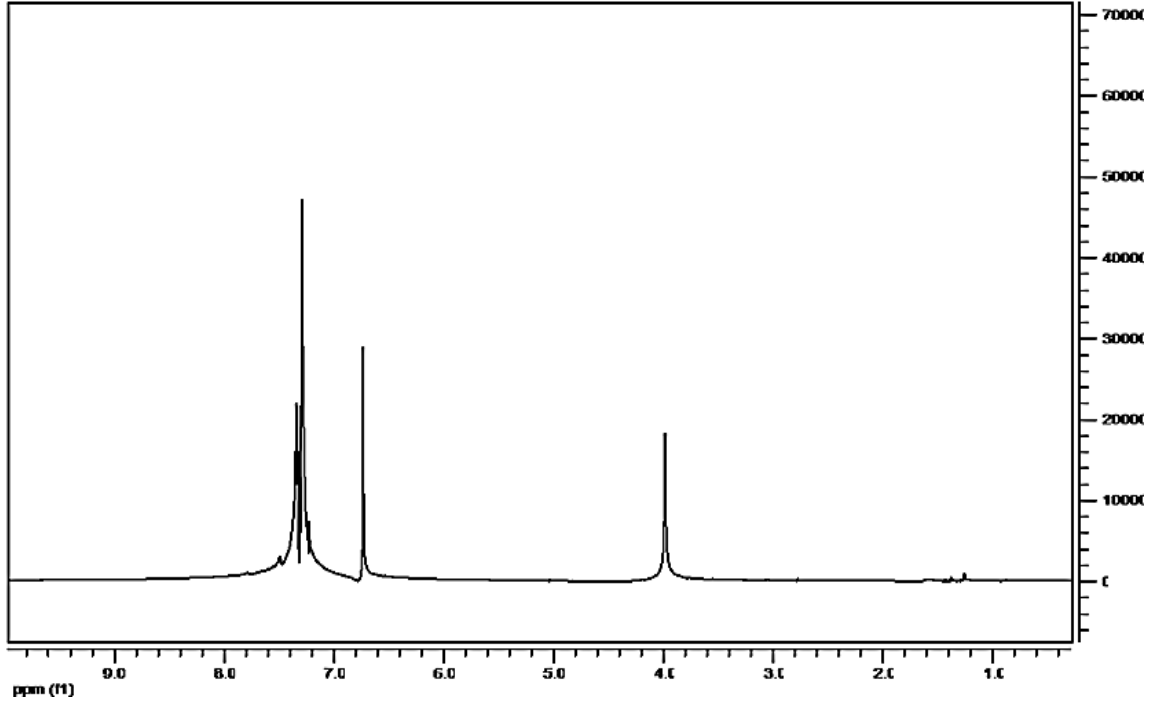


Şekil E11 L4-Pd (II)kompleksinin FTIR spektrumu

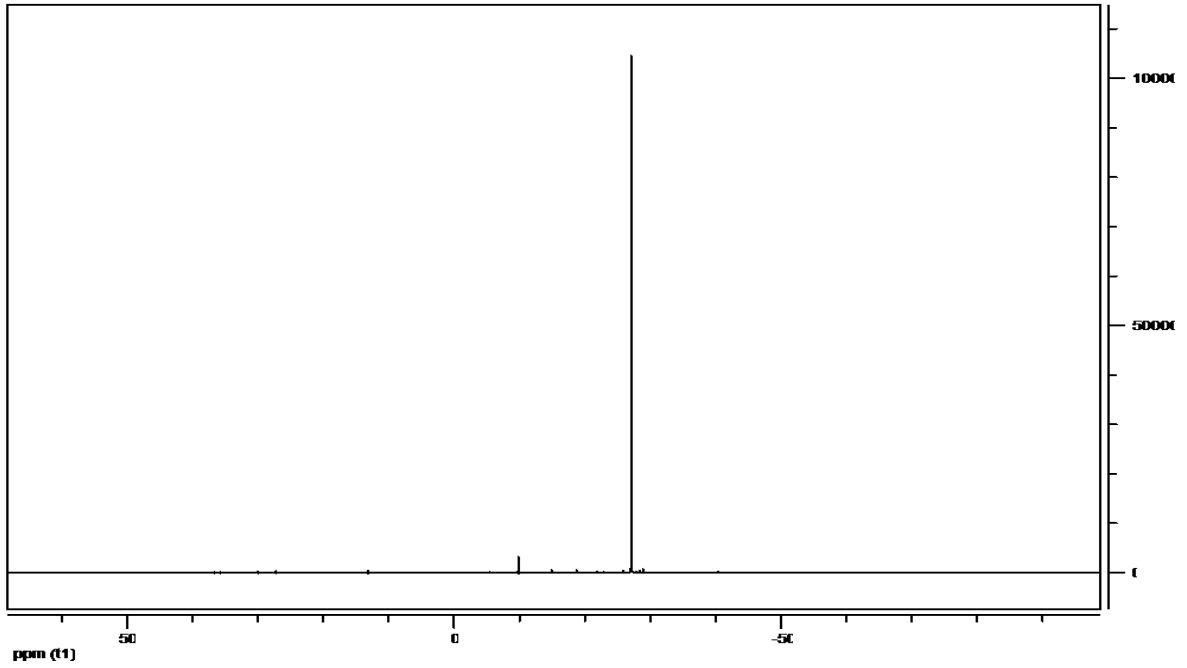


Şekil E12 L4-Ru(II) kompleksinin FTIR spektrumu

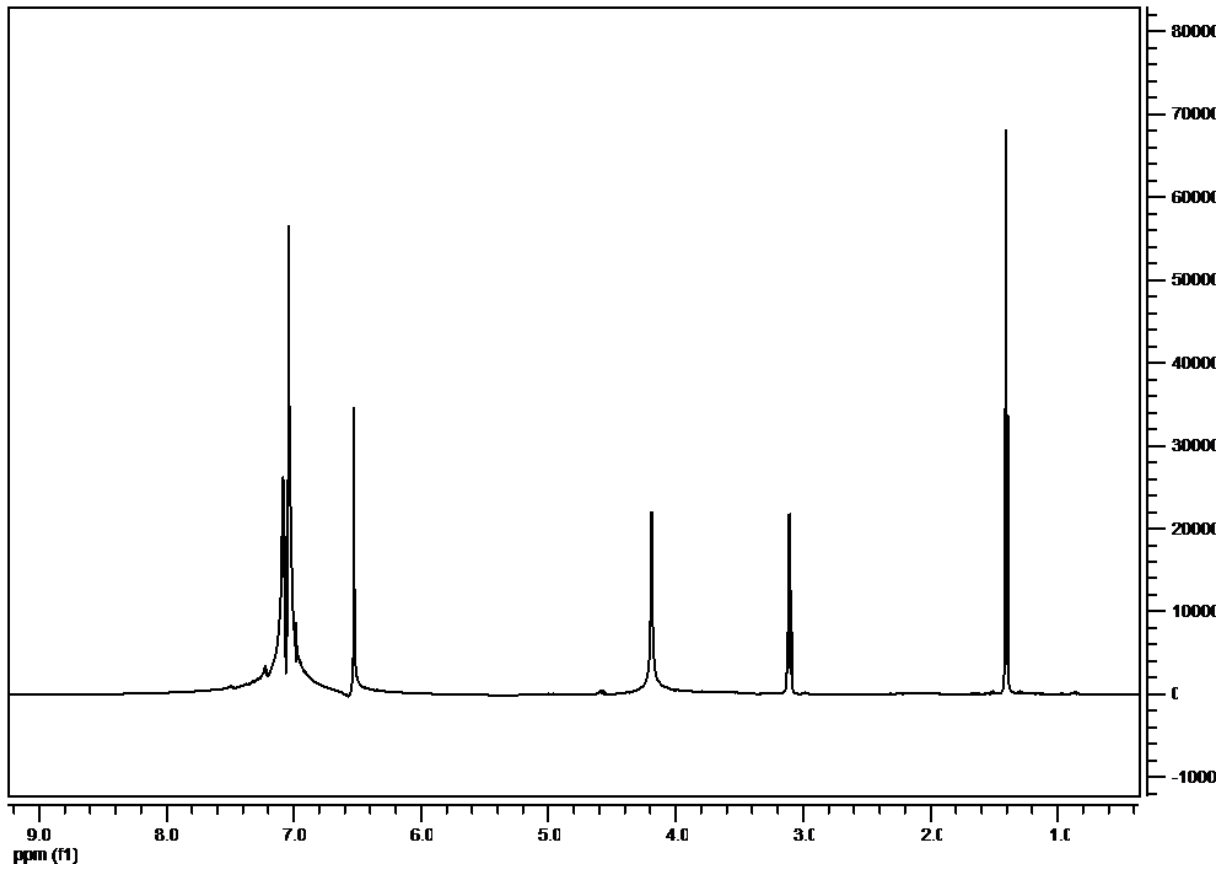
Ek-F Sentezlenen ligandlarının ve Ru(II), Pd(II) komplekslerinin ^1H -NMR ve ^{31}P -NMR spektrumları



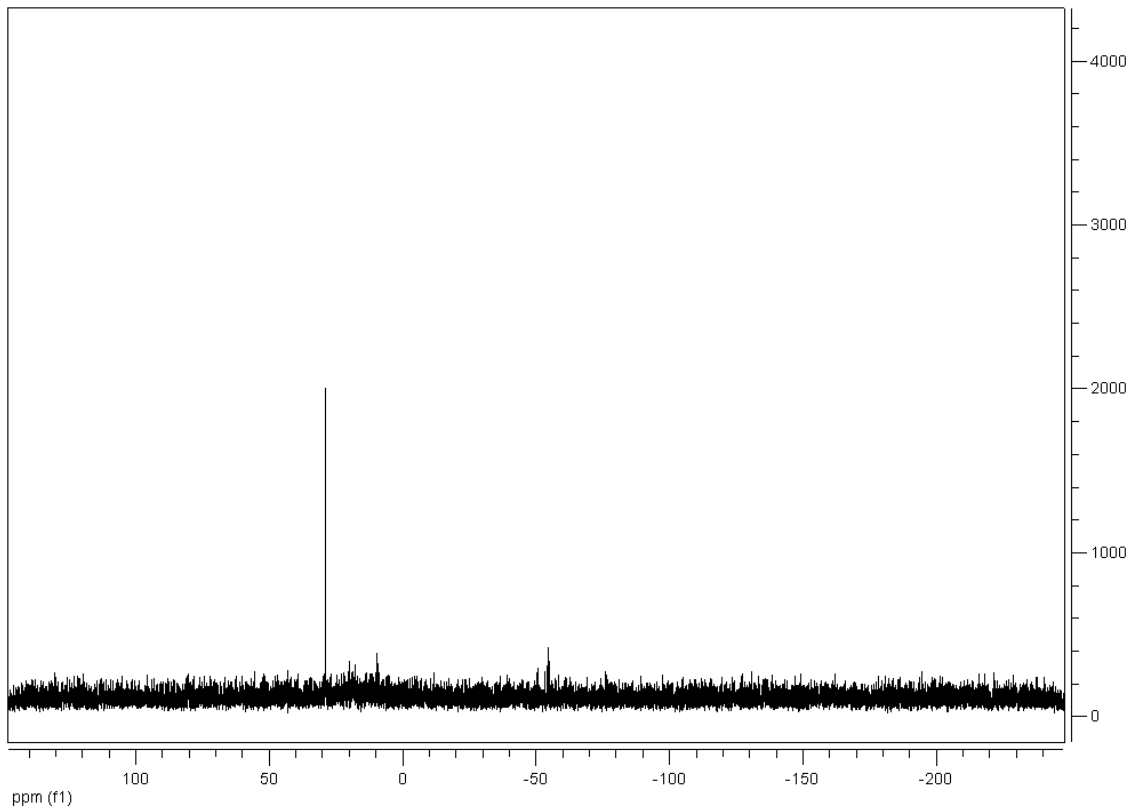
Şekil F1 L1 ligandının ^1H -NMR spektrumu



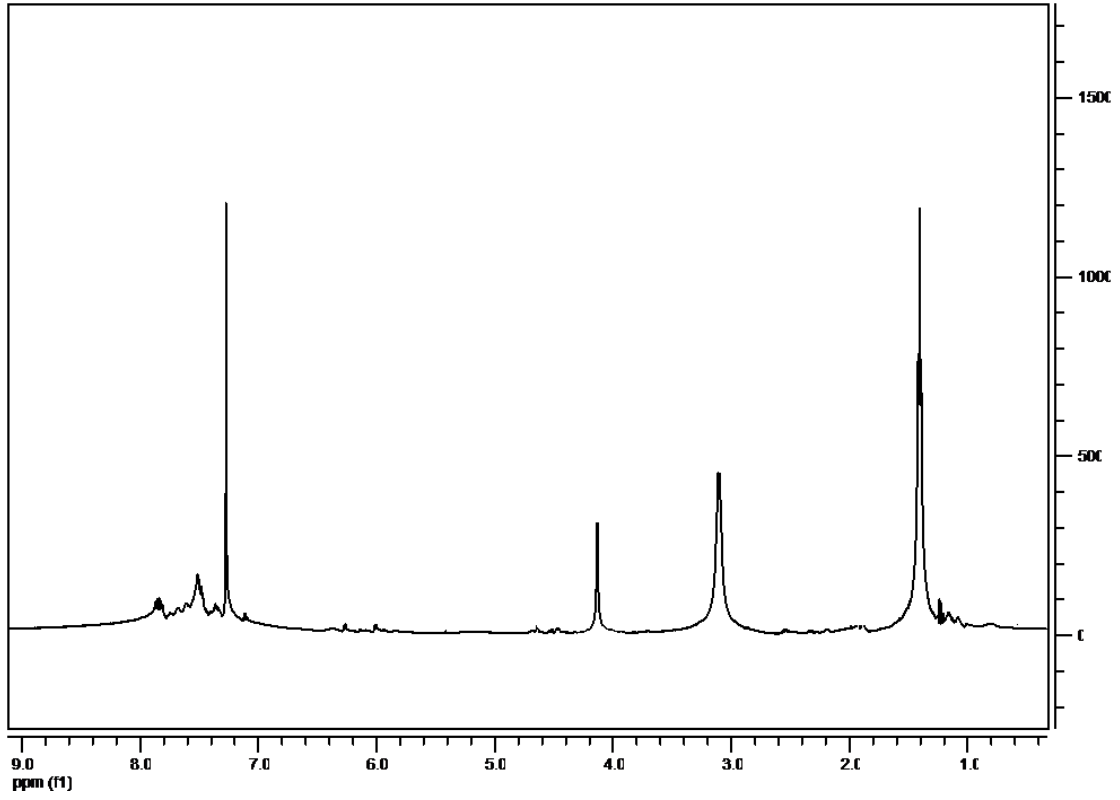
Şekil F2 L1 ^{31}P -NMR spektrumu



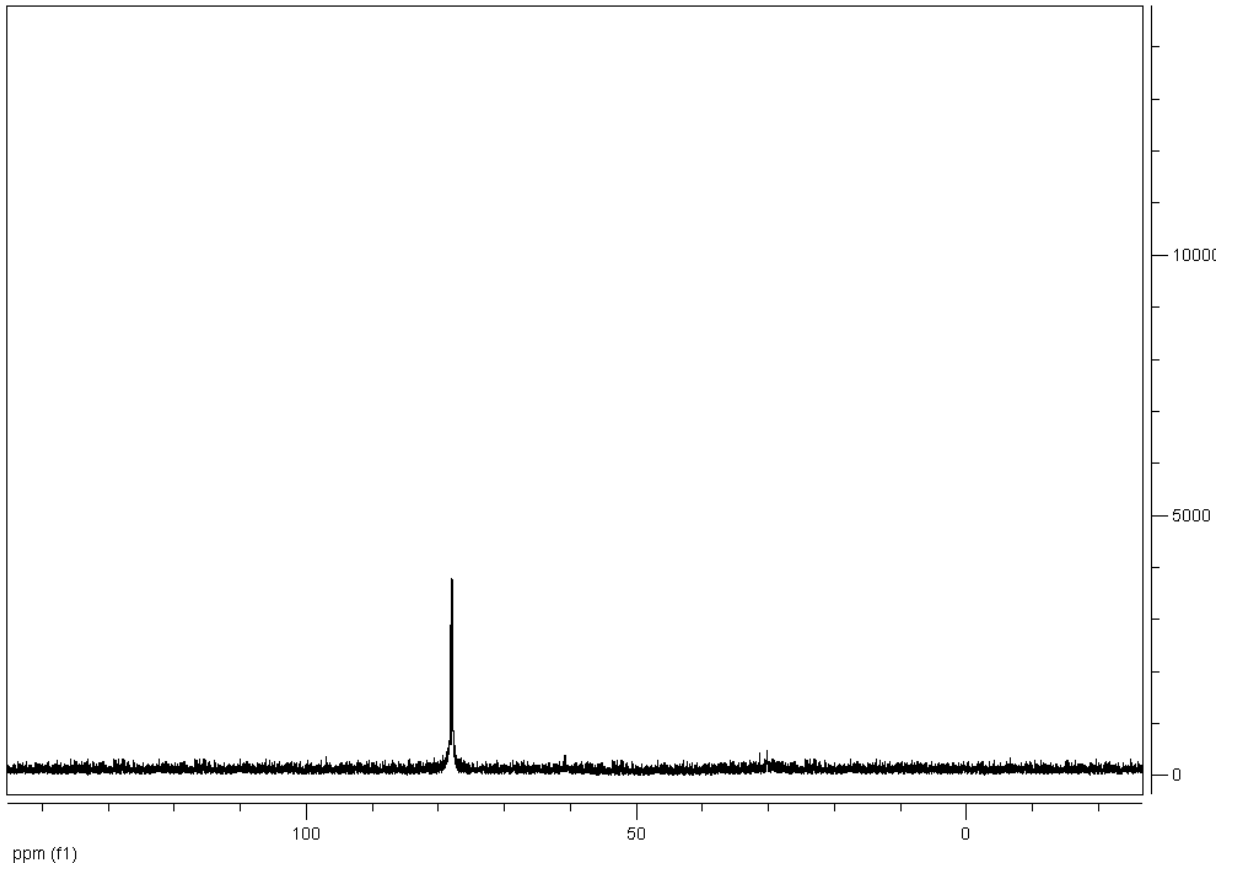
Şekil F3 L1-Pd (II) ^1H -NMR spektrumu



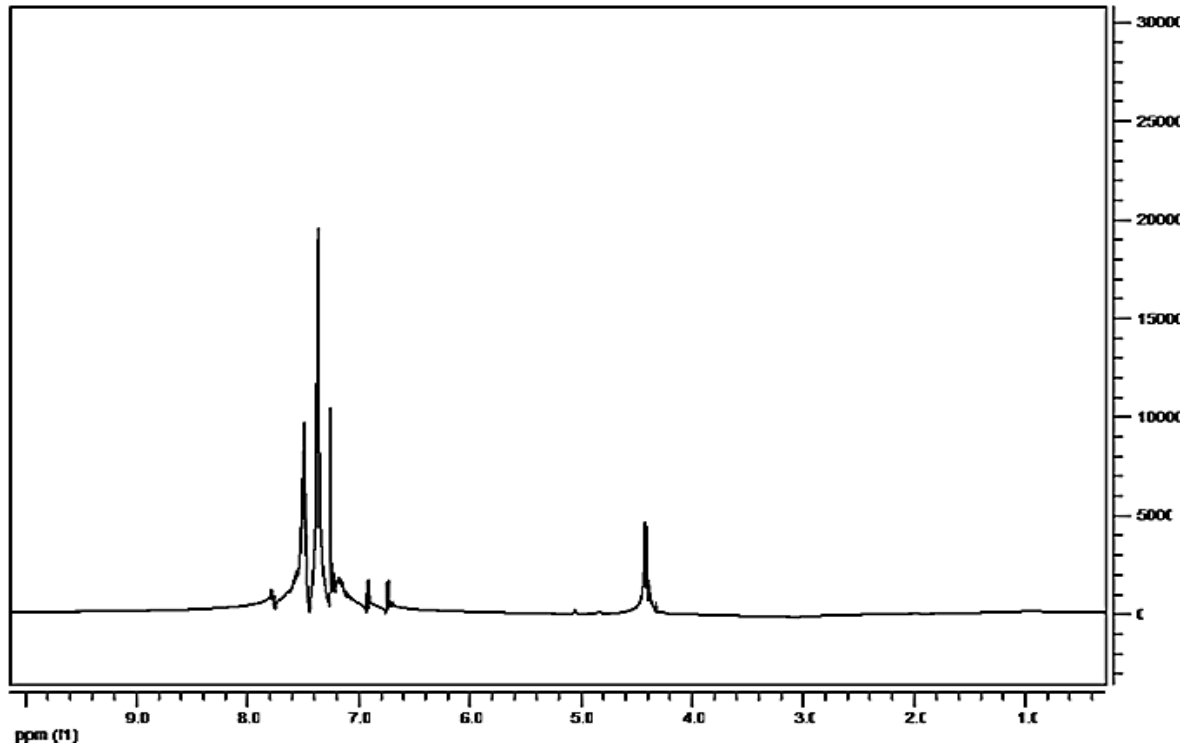
Şekil F4. L1-Pd(II) ^{31}P -NMR spektrumu



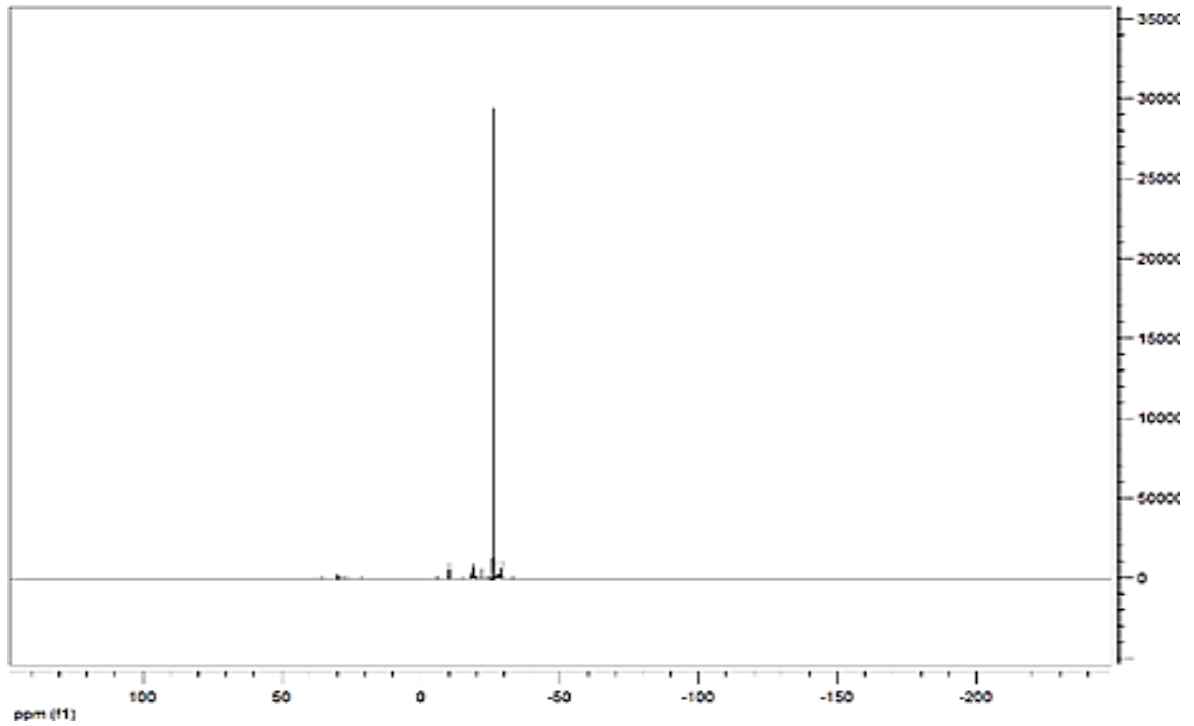
Şekil F5. L1-Ru(II) ^1H -NMR spektrumu



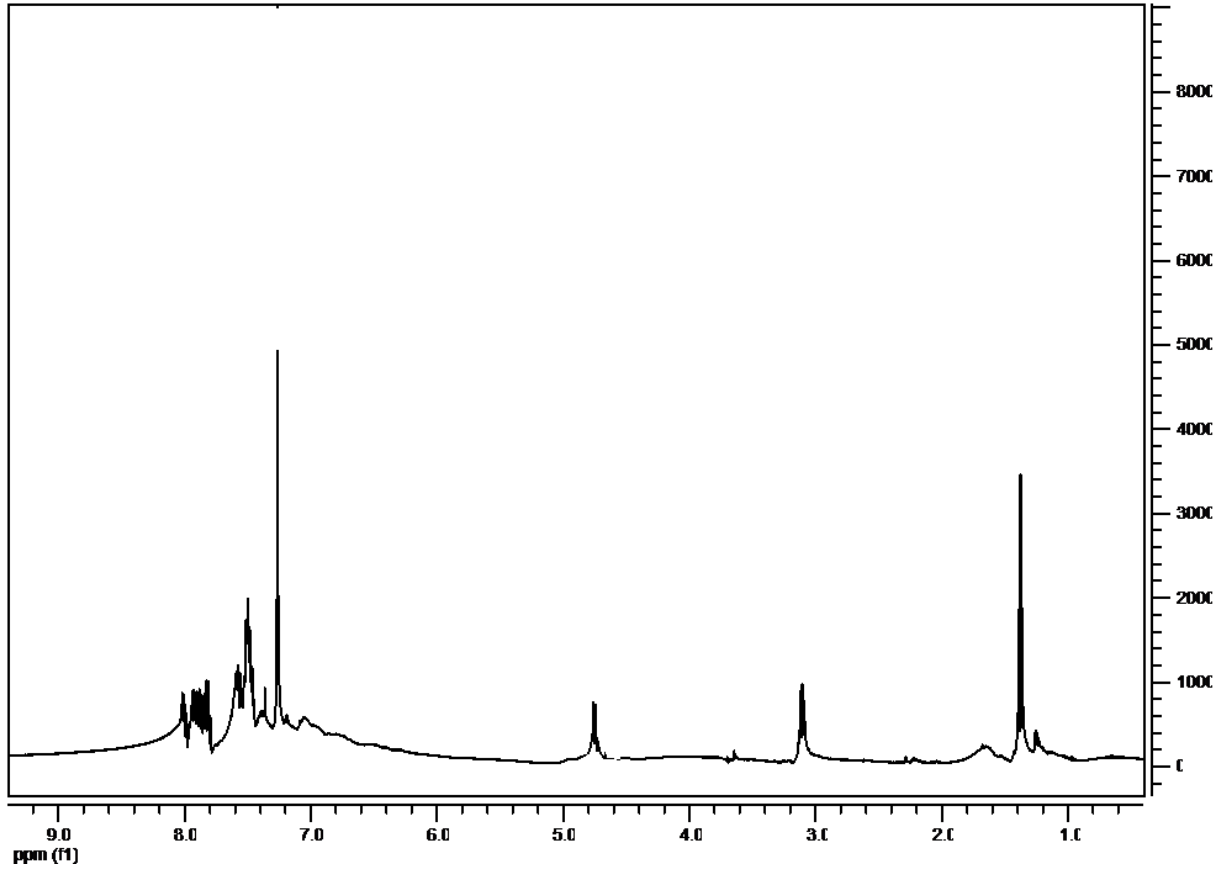
Şekil F6 L1-Ru(II) ^{31}P -NMR spektrumu



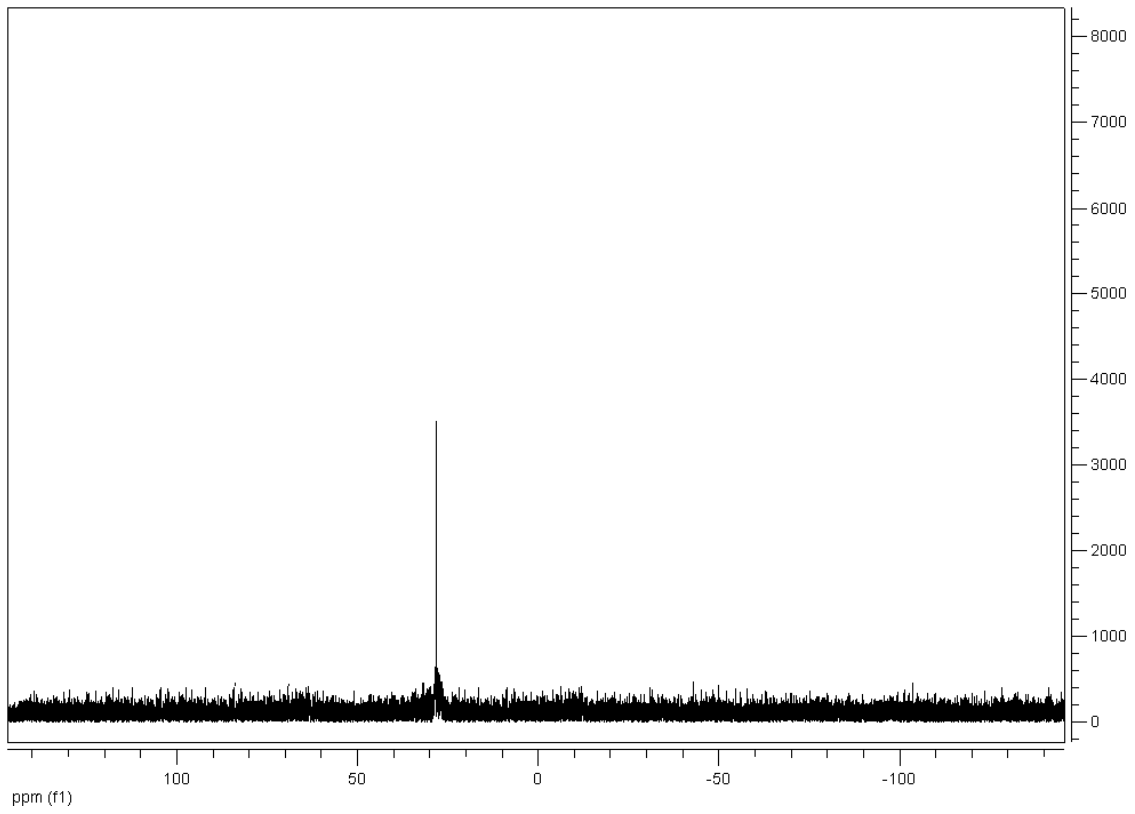
Şekil F7 L2 ^1H -NMR spektrumu



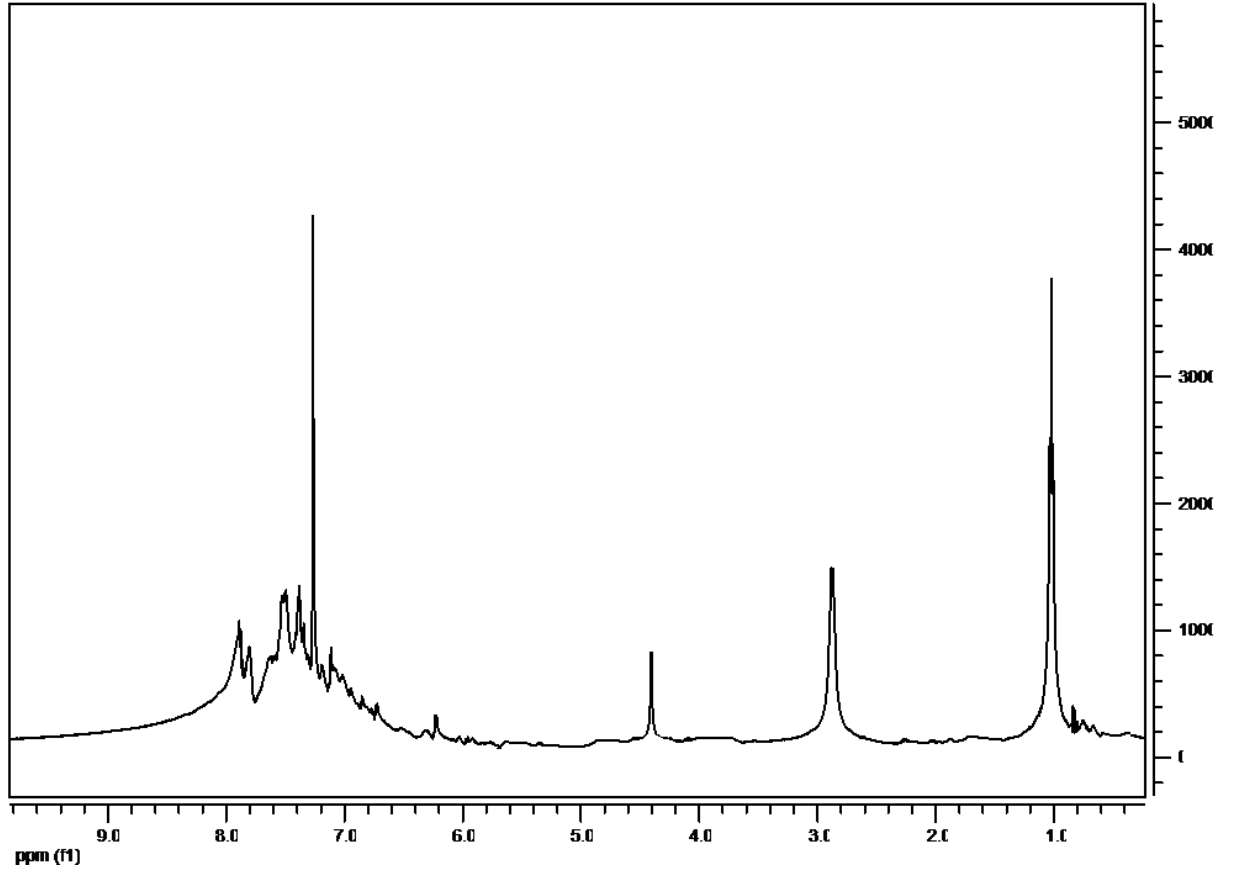
Şekil F8. L2 ^{31}P -NMR spektrumu



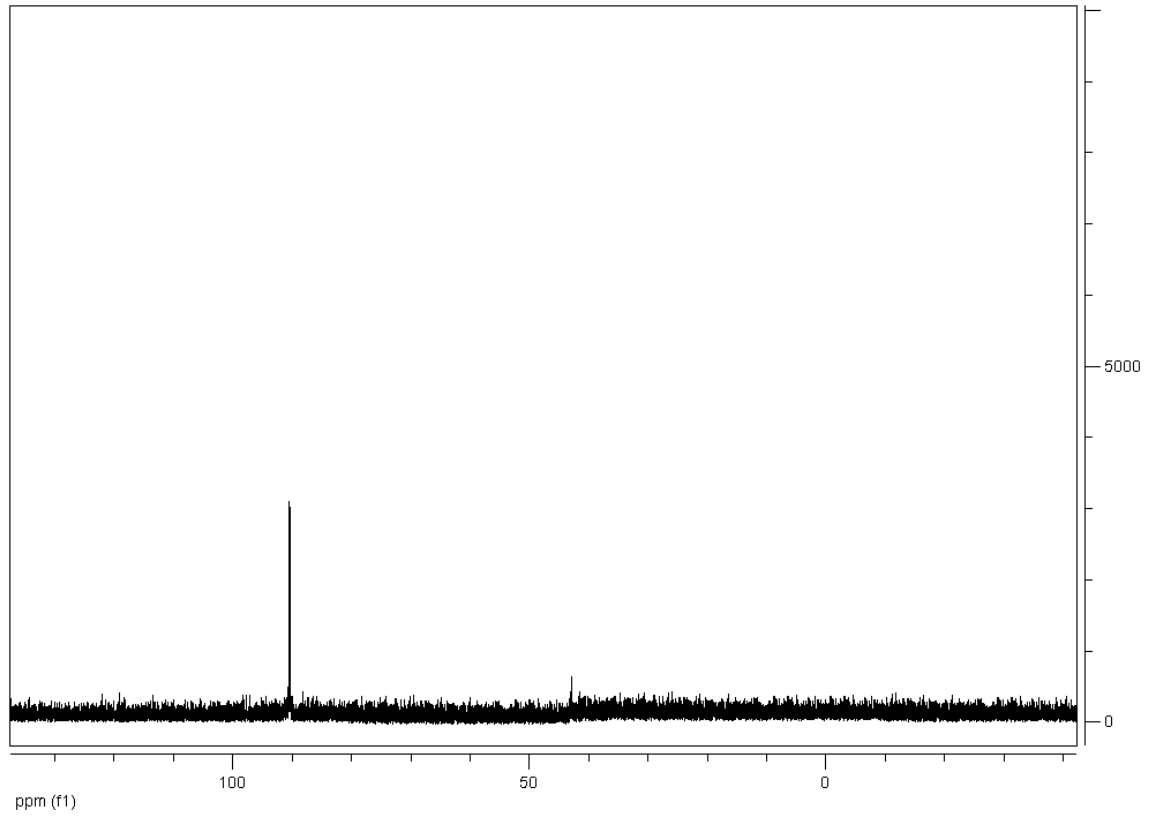
Şekil F9 L2-Pd(II) ^1H -NMR spektrumu



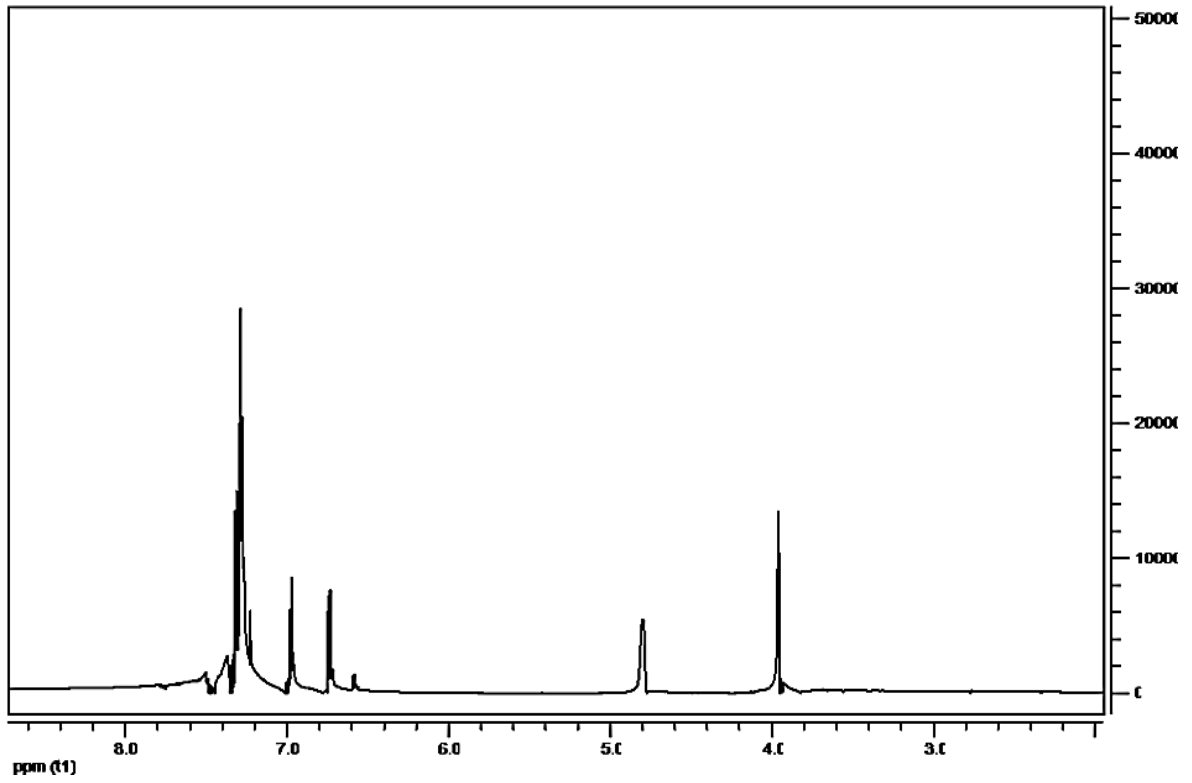
Şekil F10 L2-Pd(II) ^{31}P -NMR spektrumu



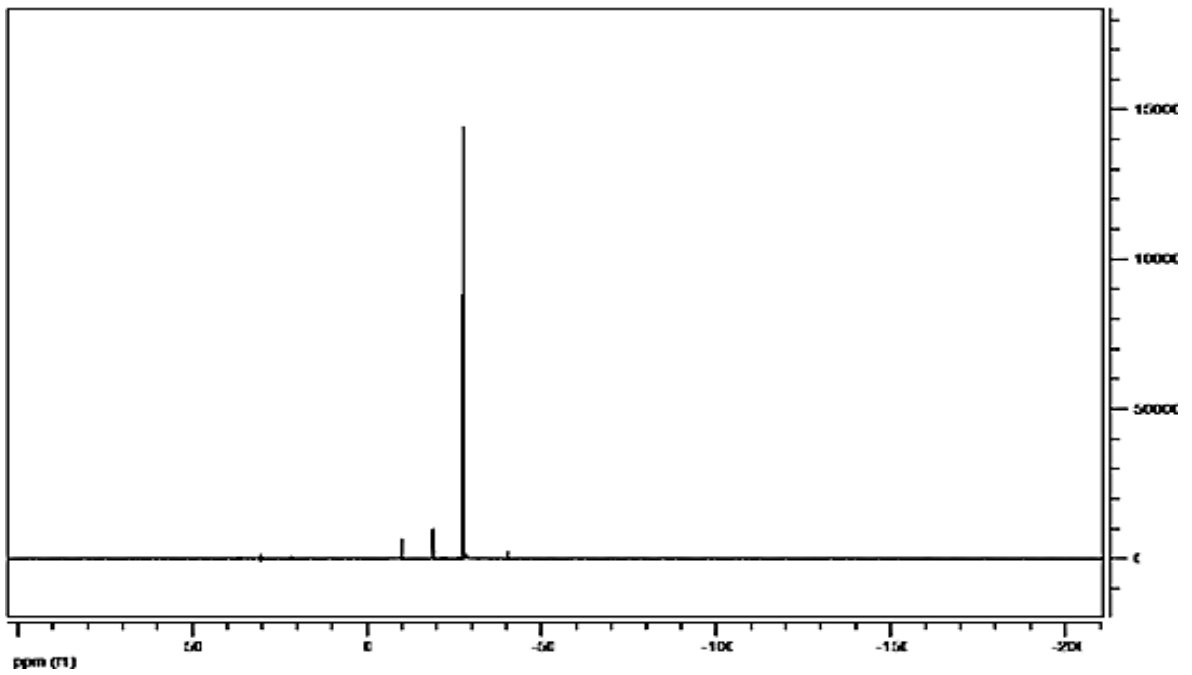
Şekil F11 L2-Ru(II) ^1H -NMR spektrumu



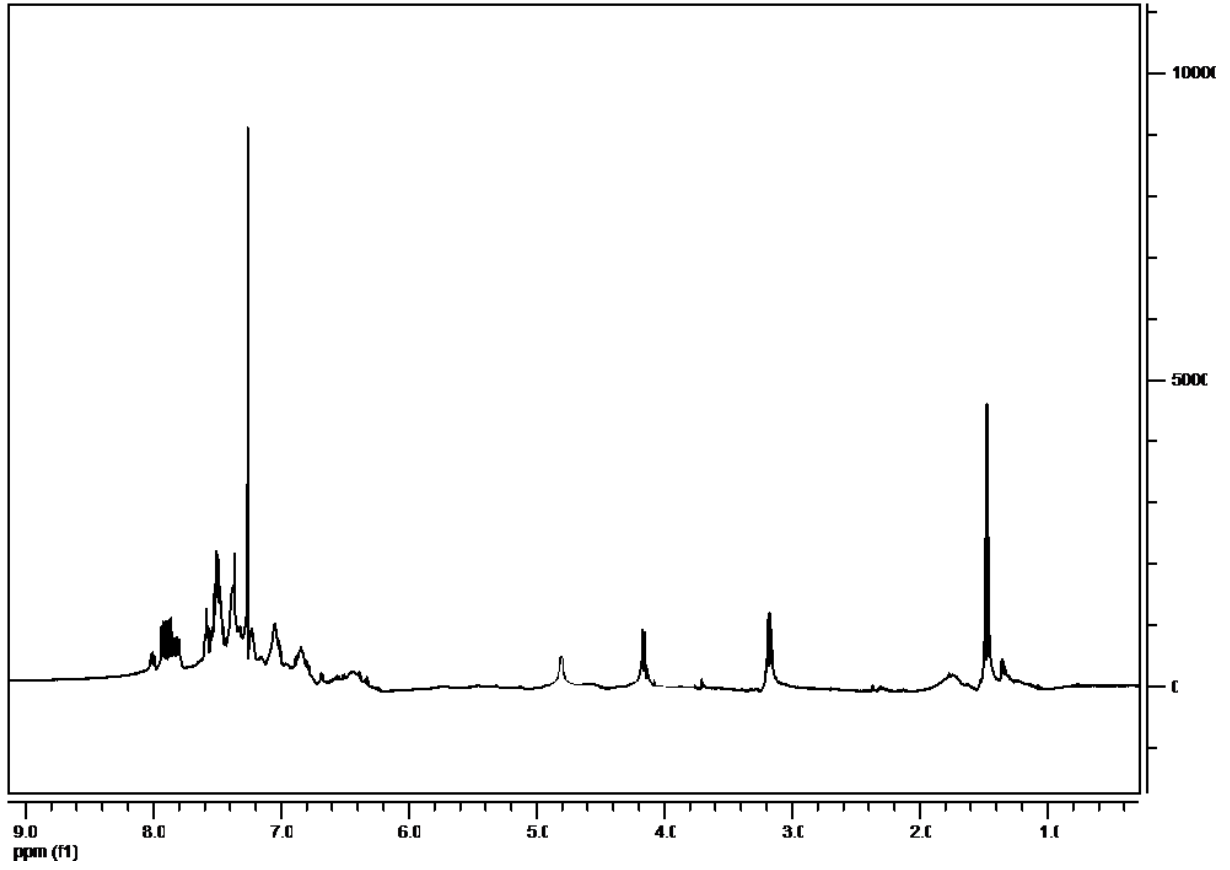
Şekil F12 L2-Ru(II) ^{31}P -NMR spektrumu



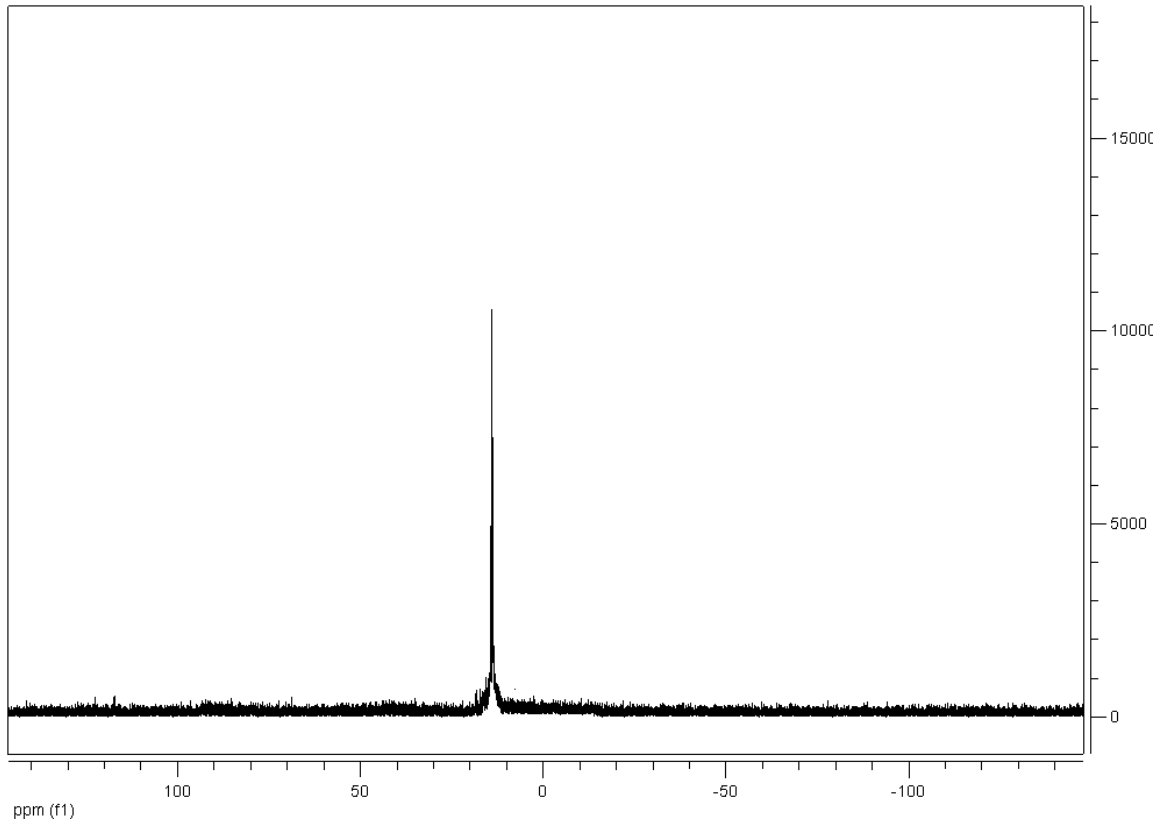
Şekil F13 L3 ^1H -NMR spektrumu



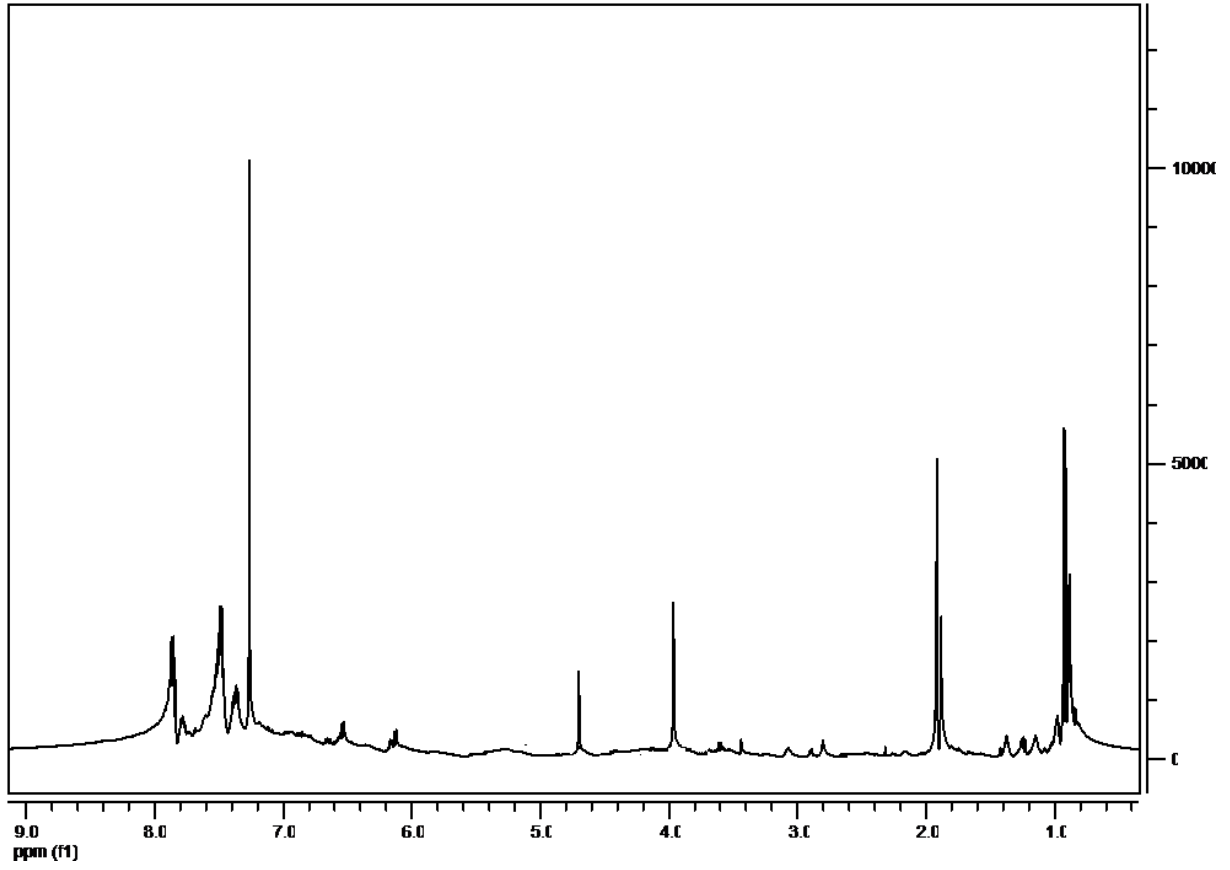
Şekil F14 L3 ^{31}P -NMR spektrumu



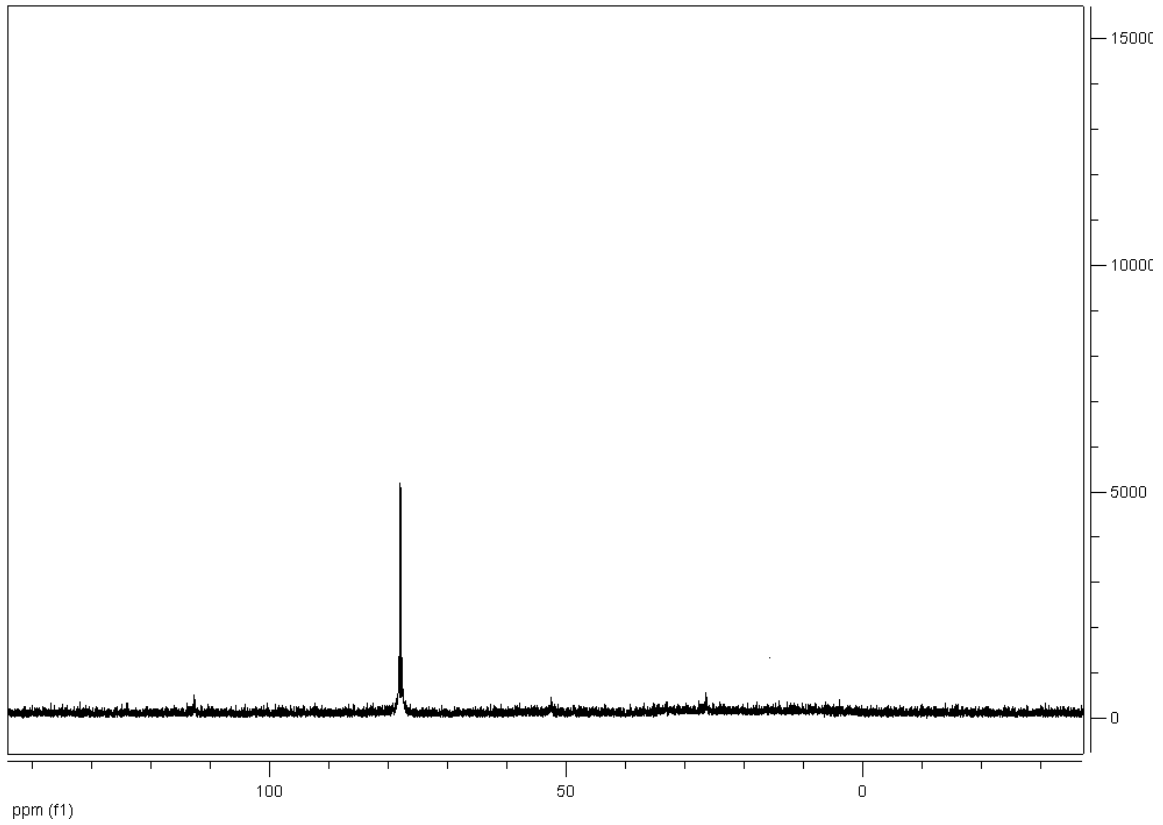
Şekil F15 L3-Pd(II) ^1H -NMR spektrumu



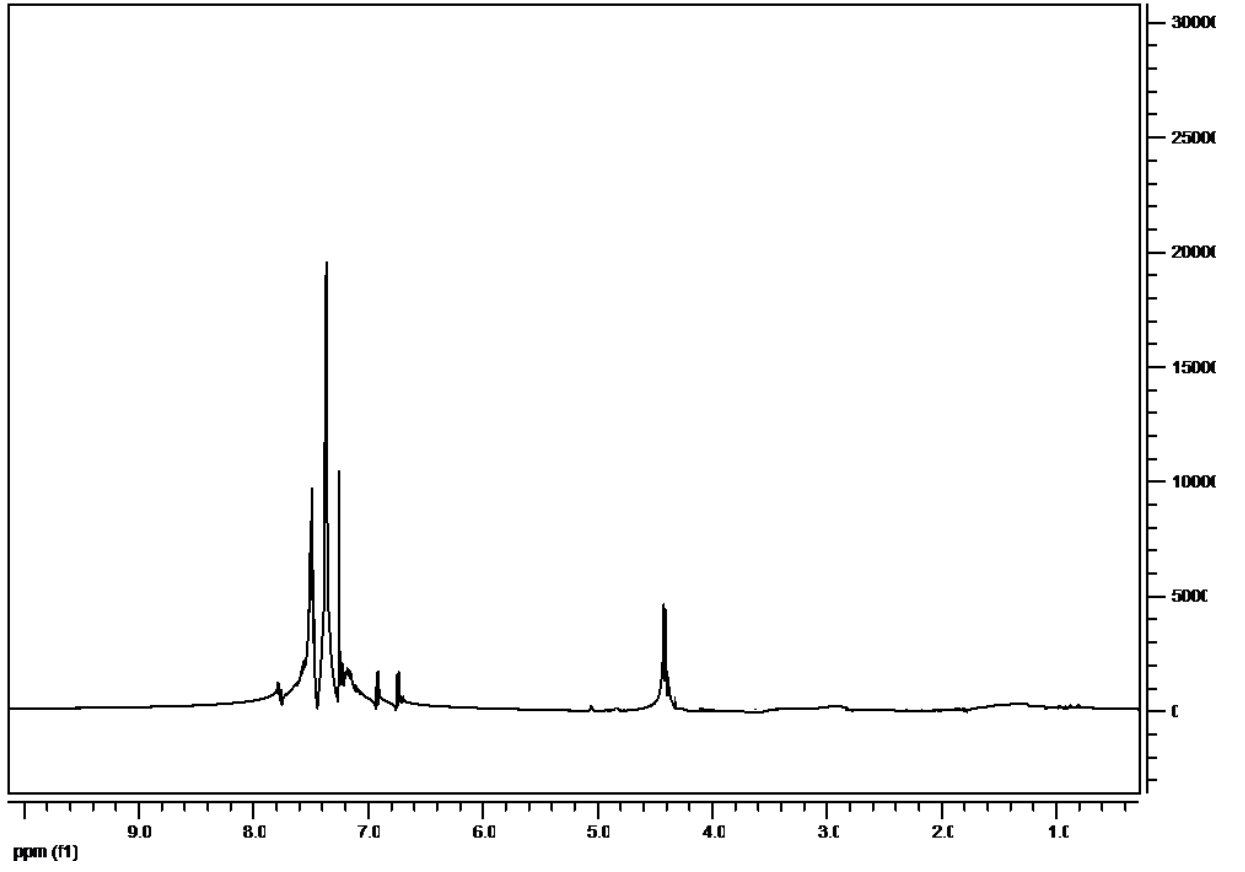
Şekil F16 L3-Pd(II) ^{31}P -NMR spektrumu



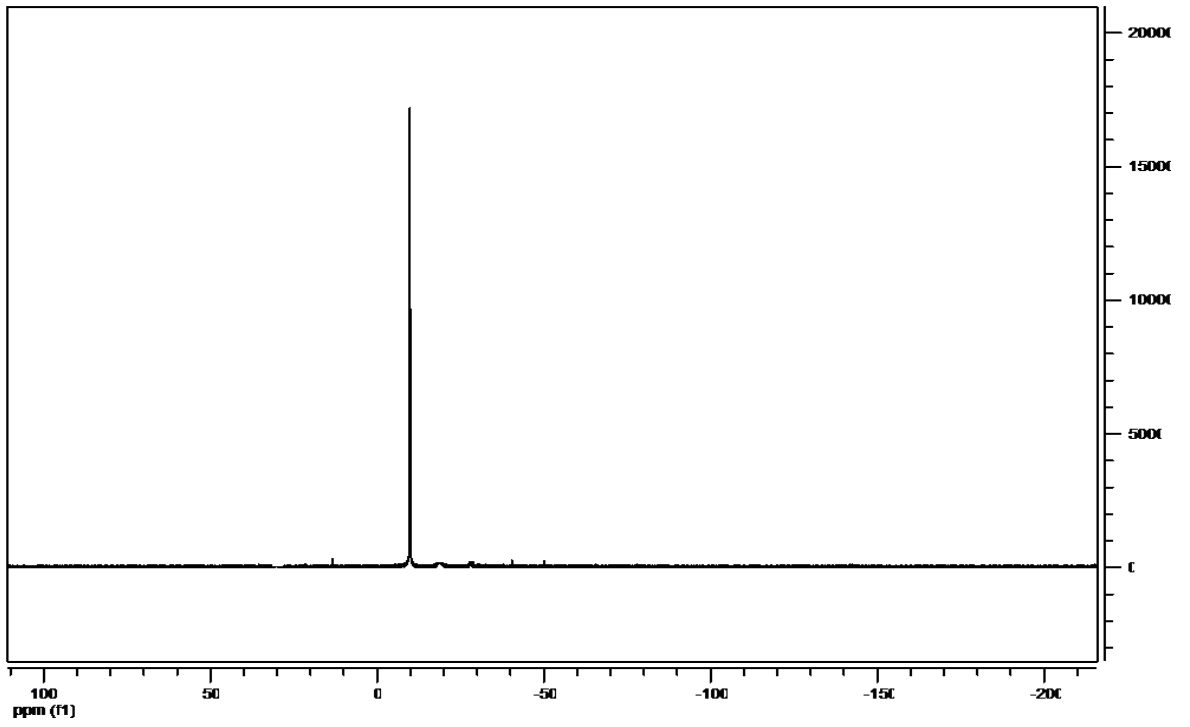
Şekil F17 L3-Ru(II) ^1H -NMR spektrumu



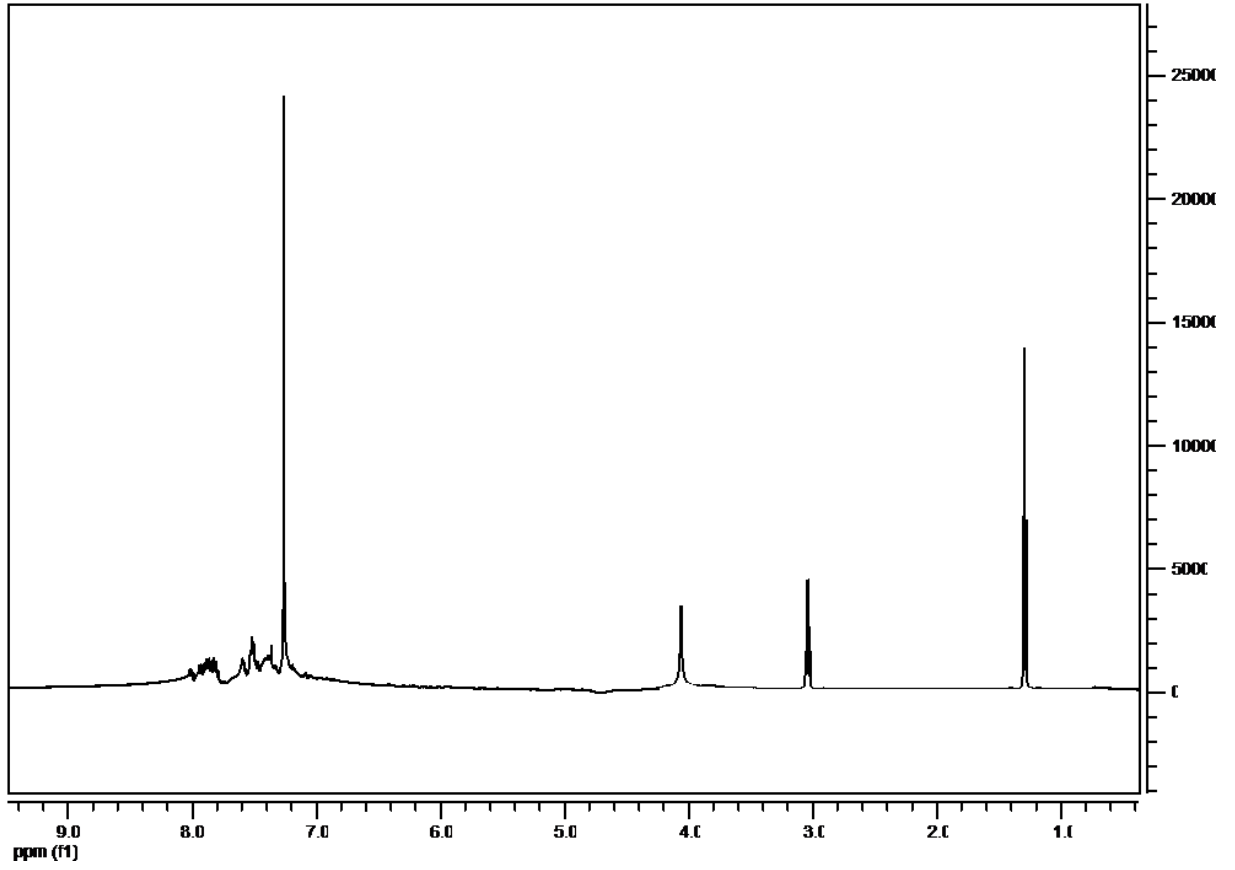
Şekil F18 L3-Ru(II) ^{31}P -NMR spektrumu



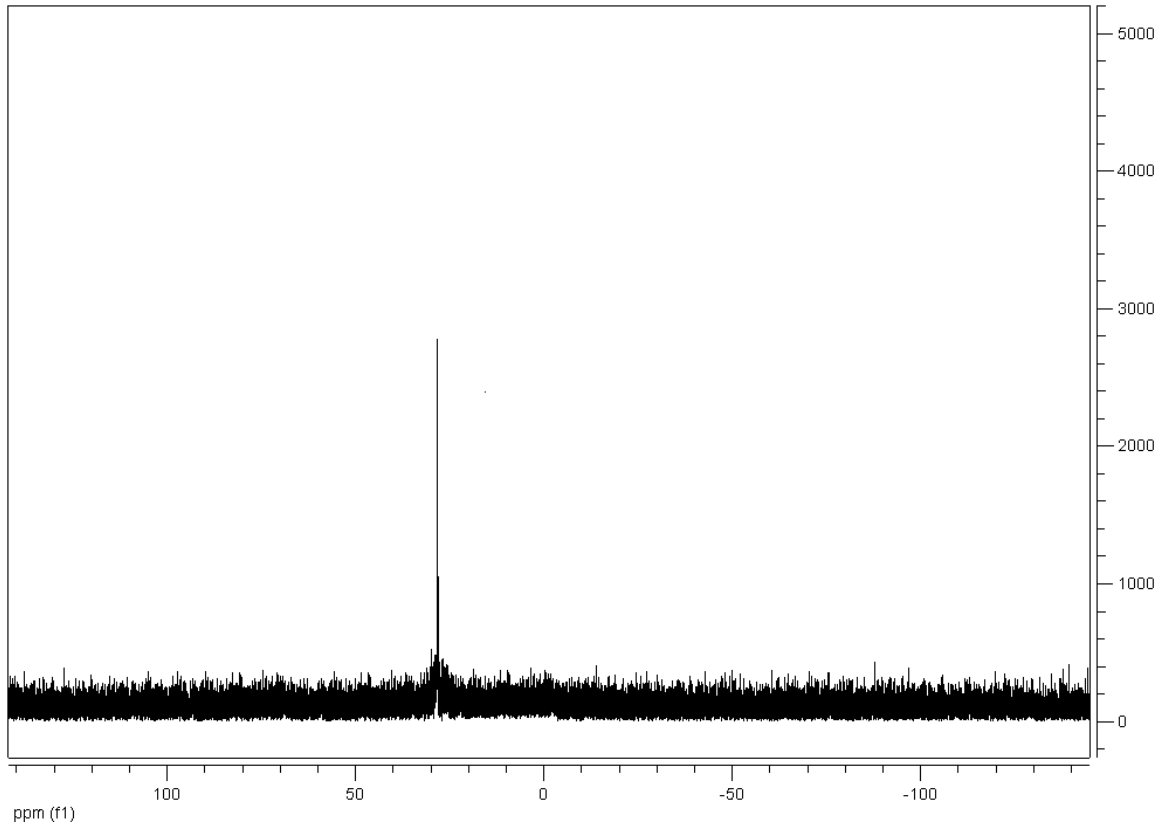
Şekil F19 L4 ^1H -NMR spektrumu



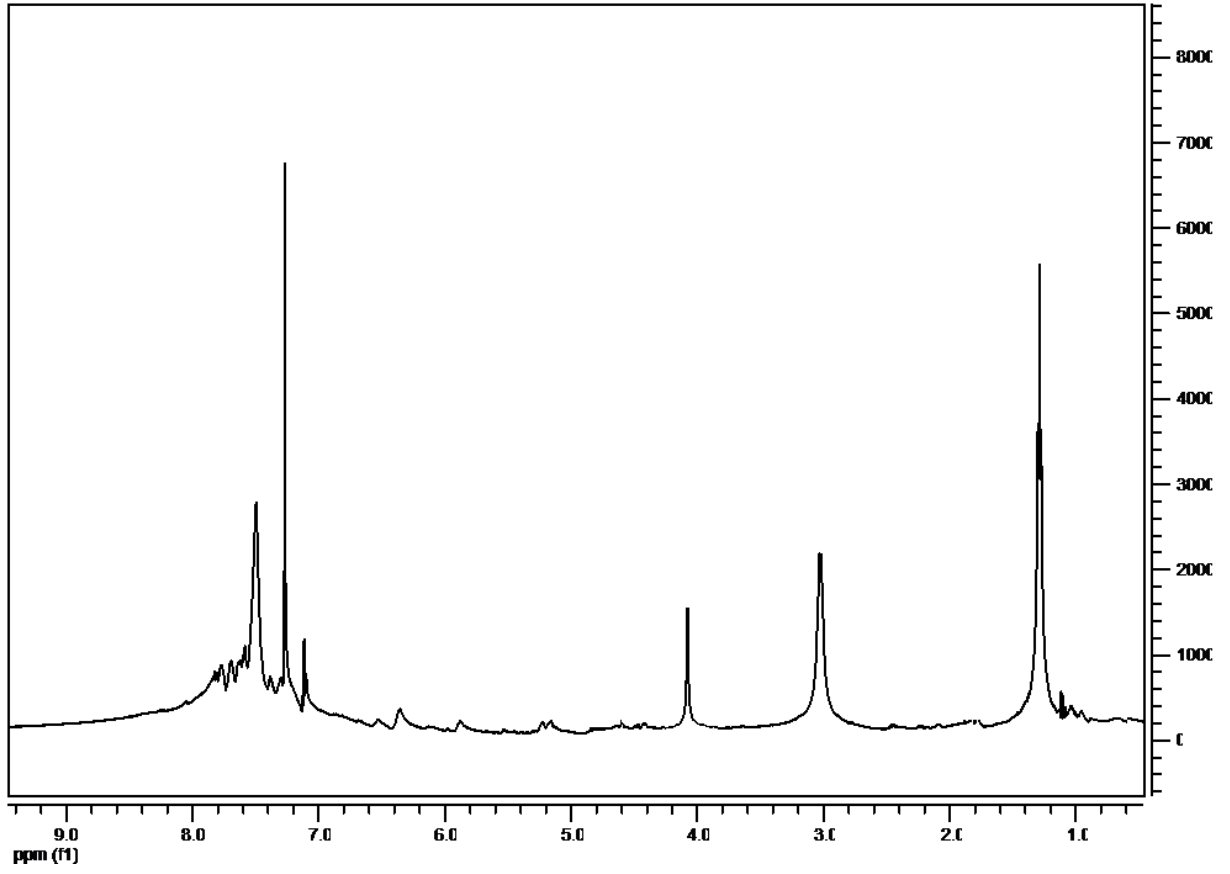
Şekil F20 L4 ^{31}P -NMR spektrum



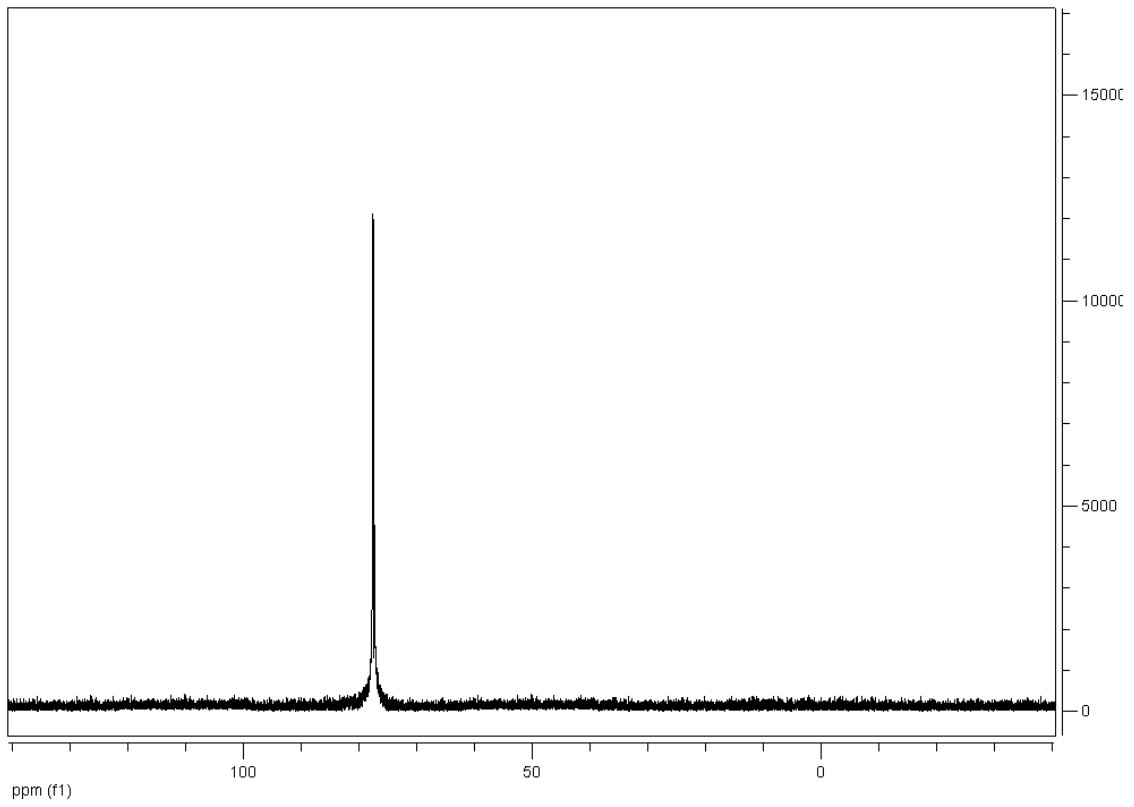
Şekil F21 L4-Pd(II) ^1H -NMR spektrumu



Şekil F22 L4-Pd(II) ^{31}P -NMR spektrumu

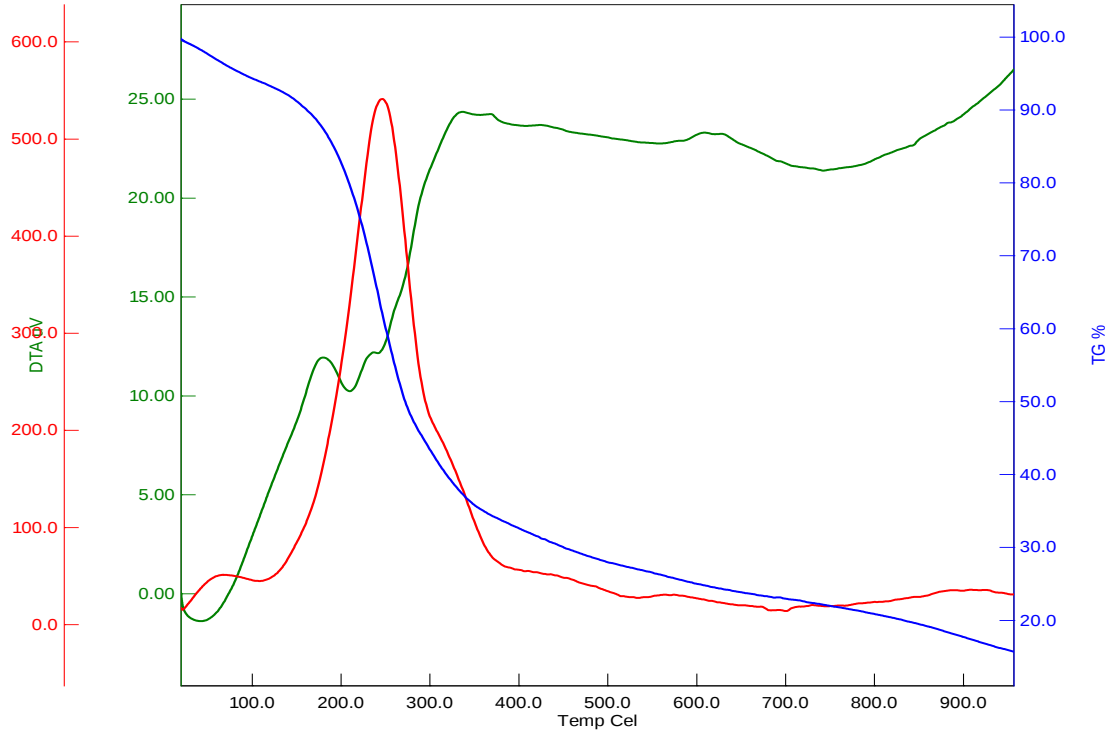


Şekil F23 L4-Ru(II) ^1H -NMR spektrumu

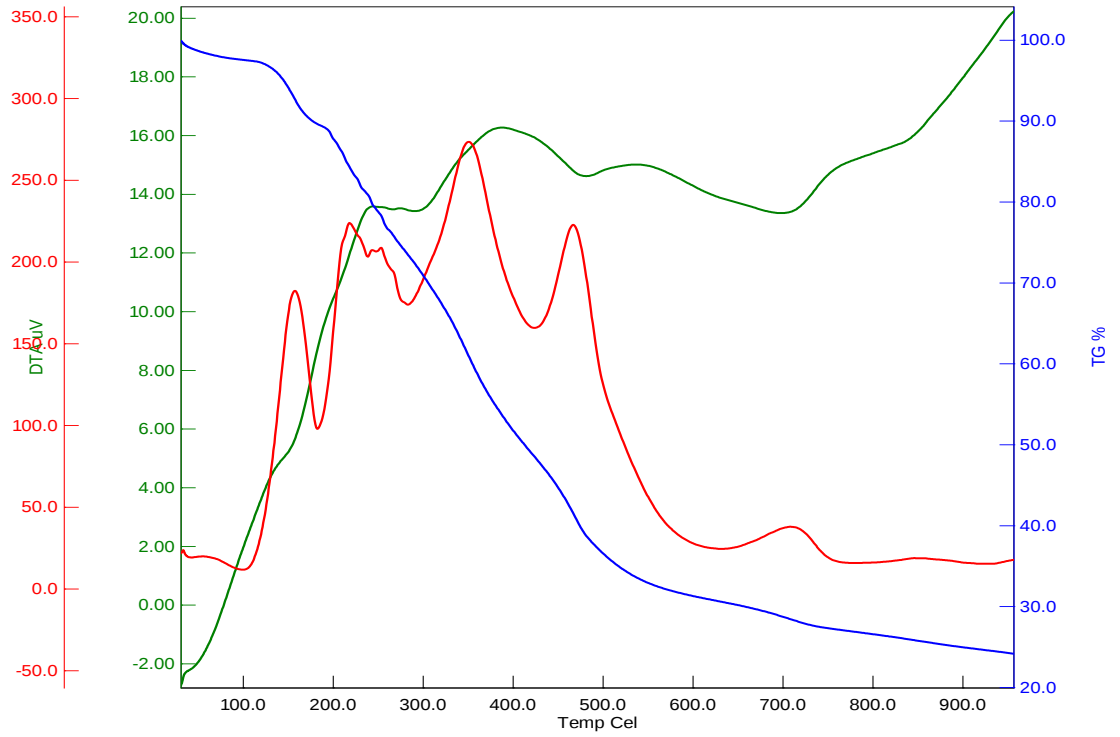


Şekil F24 L4-Ru(II) ^{31}P -NMR spektrumu

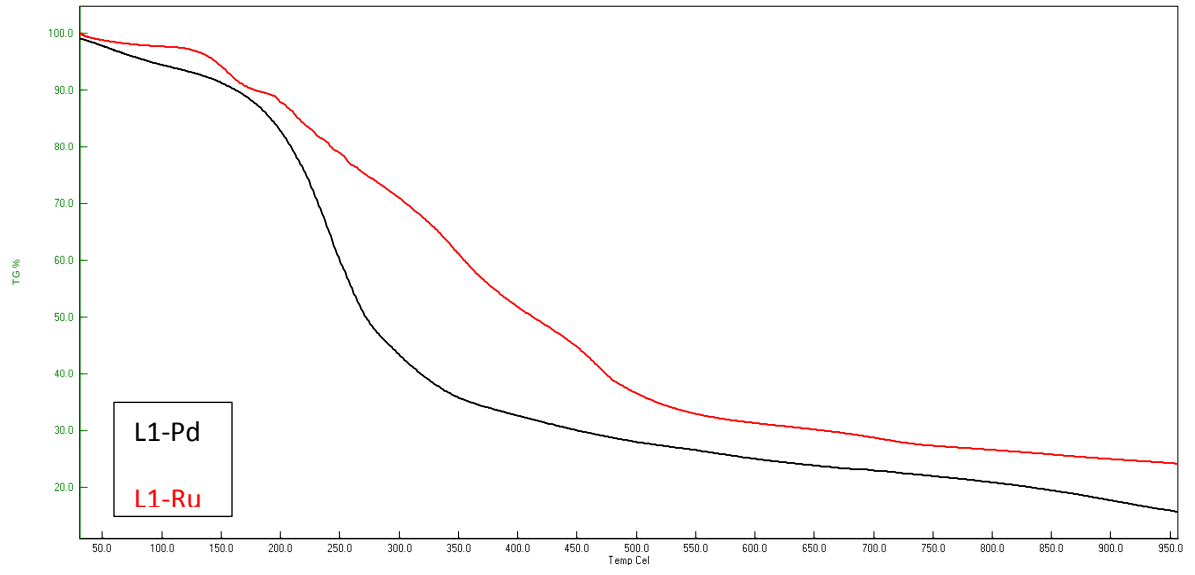
Ek-G Sentezlenen Ru(II) ve Pd(II) komplekslerin DTA/TGA spektrumları



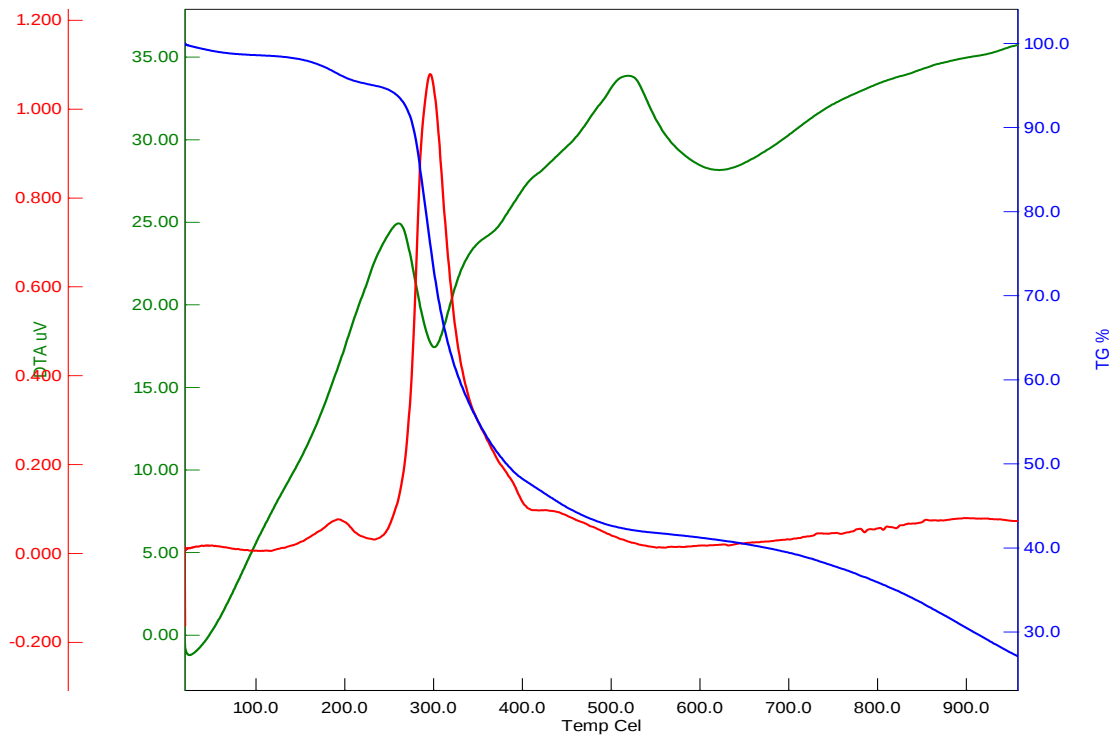
Şekil G1 L1-Pd(II) DTA/TGA spektrumu



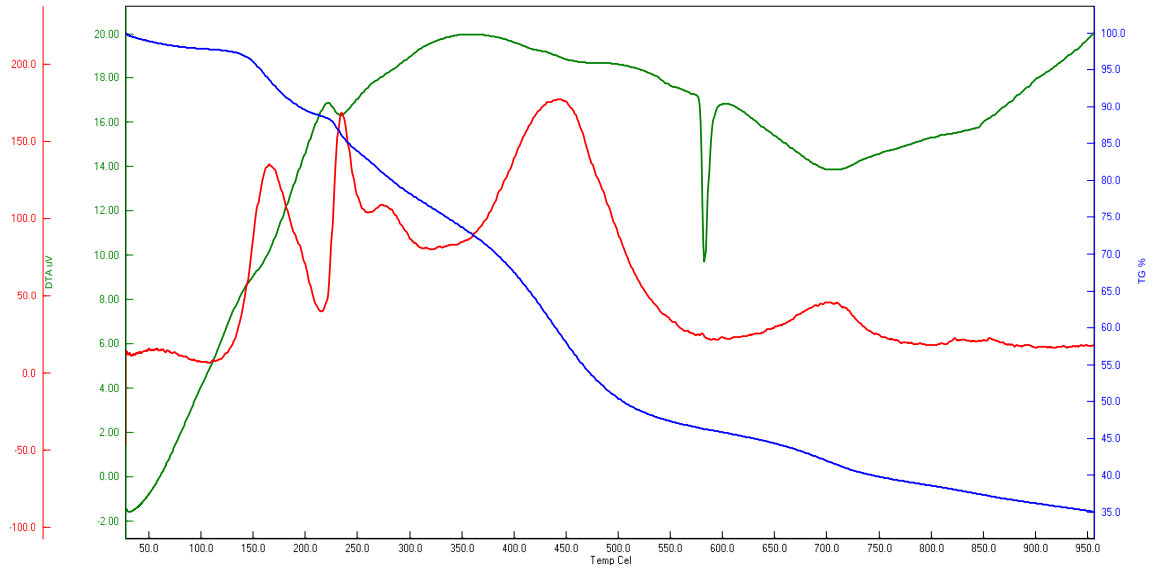
Şekil G2 L1-Ru(II) DTA/TGA spektrumu



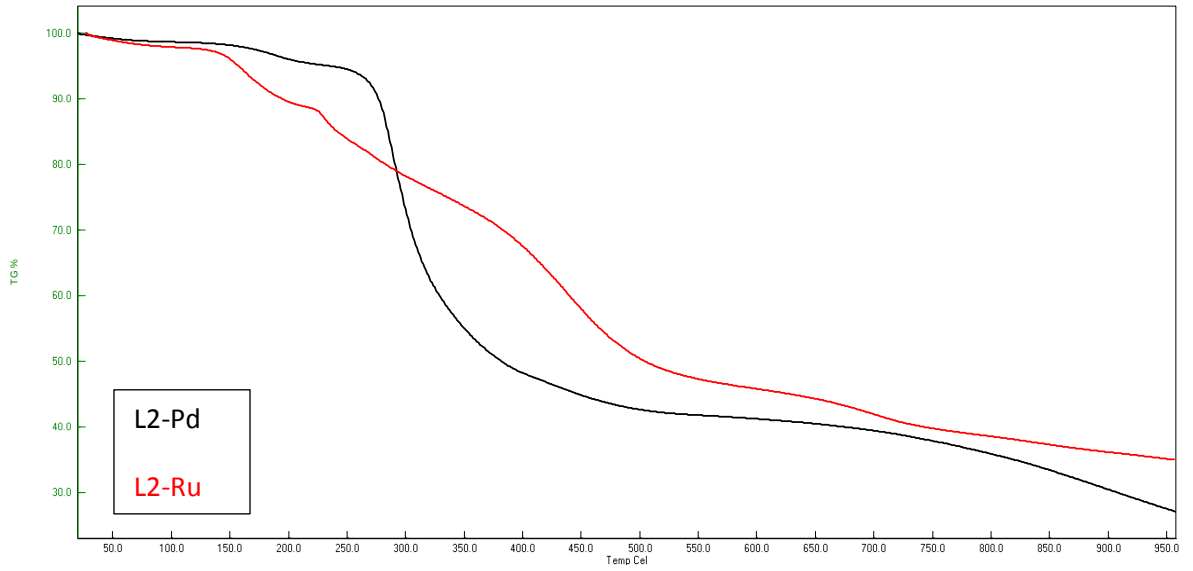
Şekil G3 L1-Pd(II) ve L1-Ru(II) TGA spektrumlarının karşılaştırılması



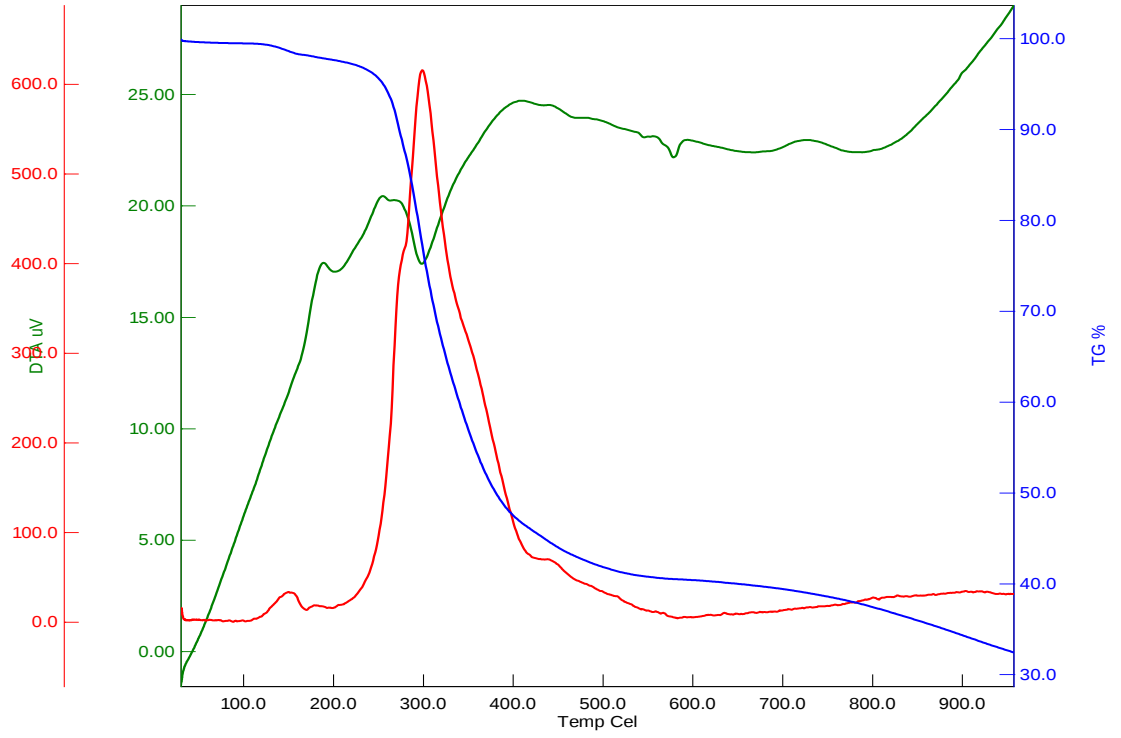
Şekil G4 L2-Pd(II) DTA/TGA spektrumu



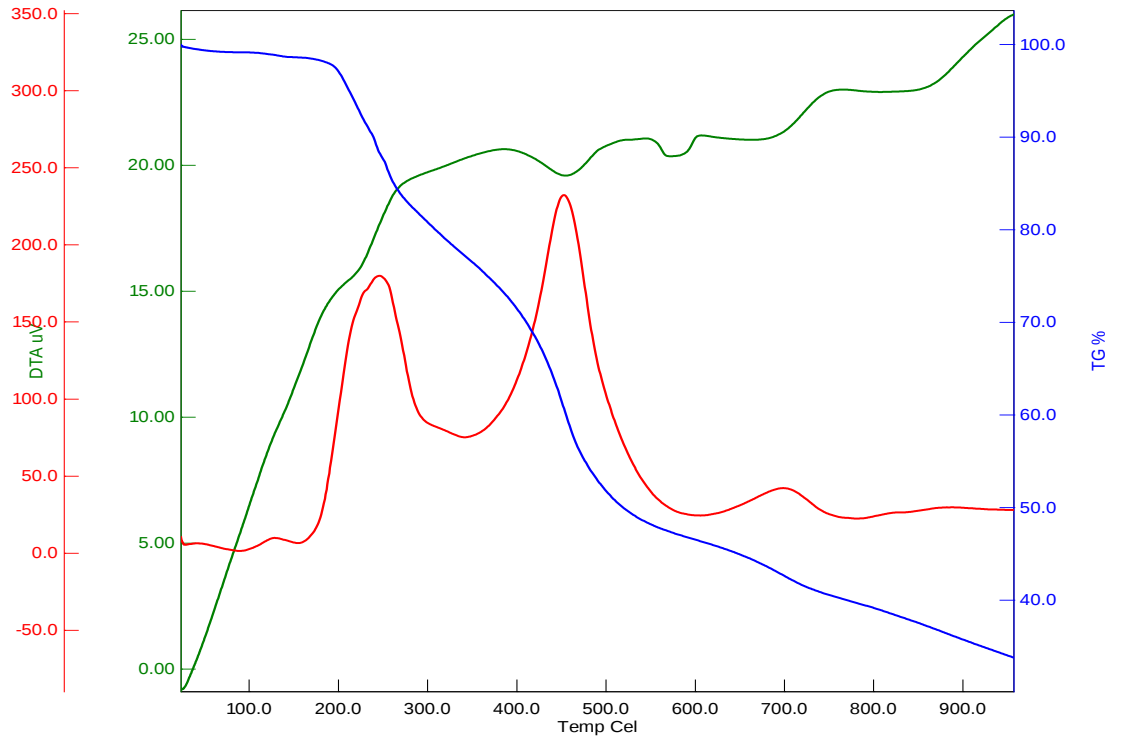
Şekil G5 L2-Ru(II) DTA/TGA spektrumu



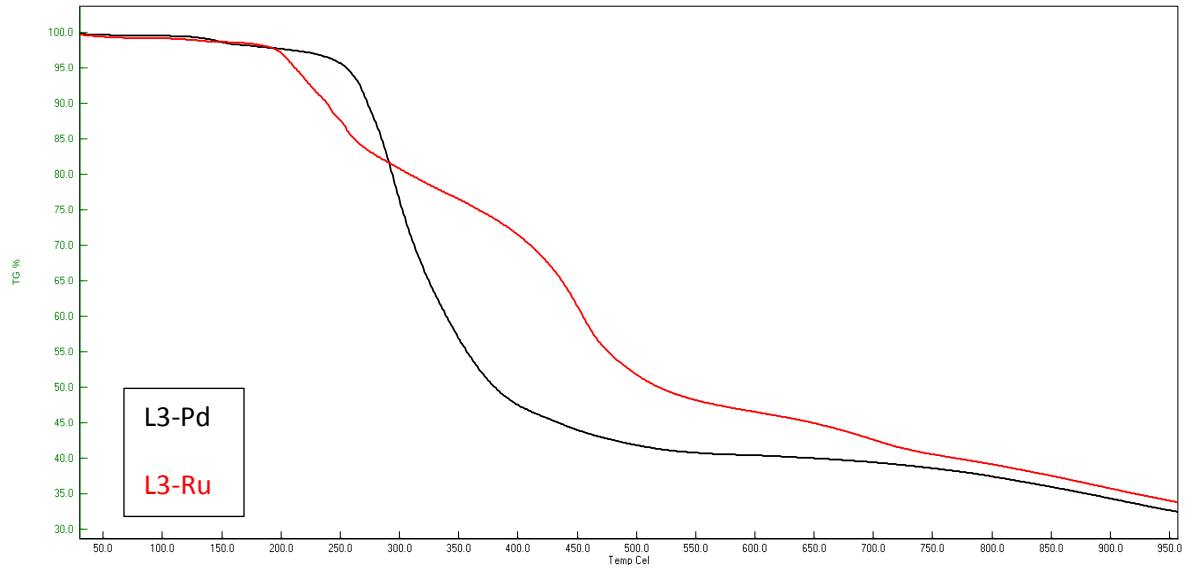
Şekil G6 L2-Pd(II) ve L2-Ru(II) TGA spektrumların karşılaştırılması



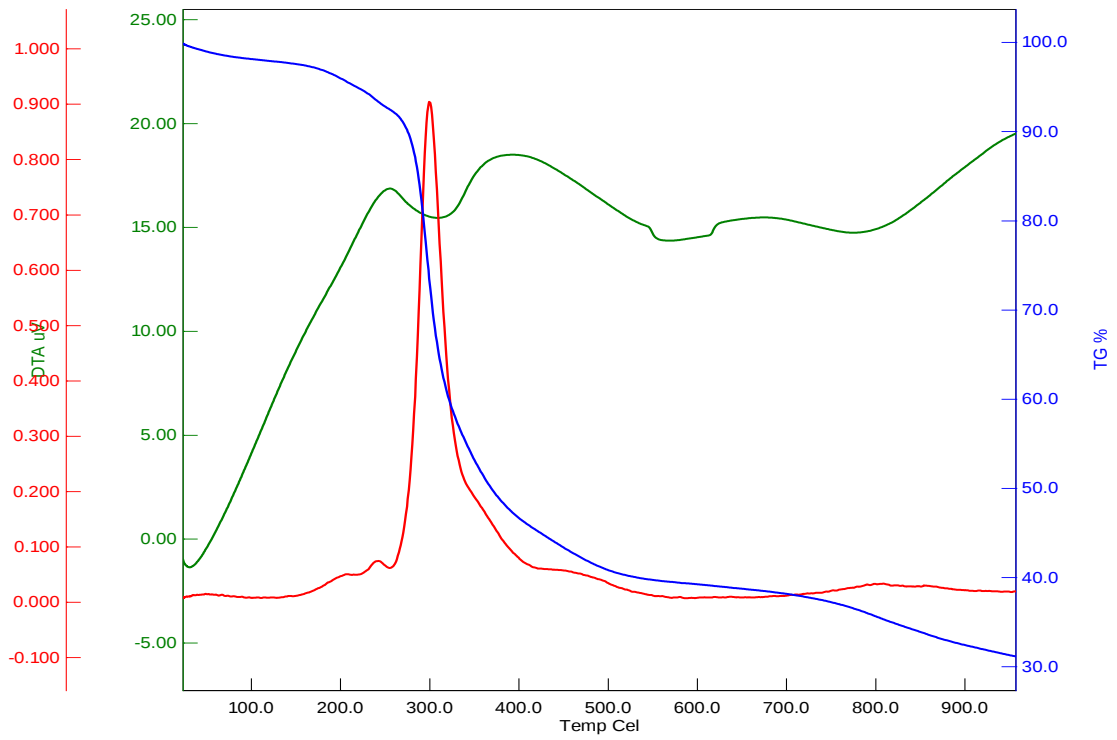
Şekil G7 L3-Pd(II) DTA/TGA spektrumu



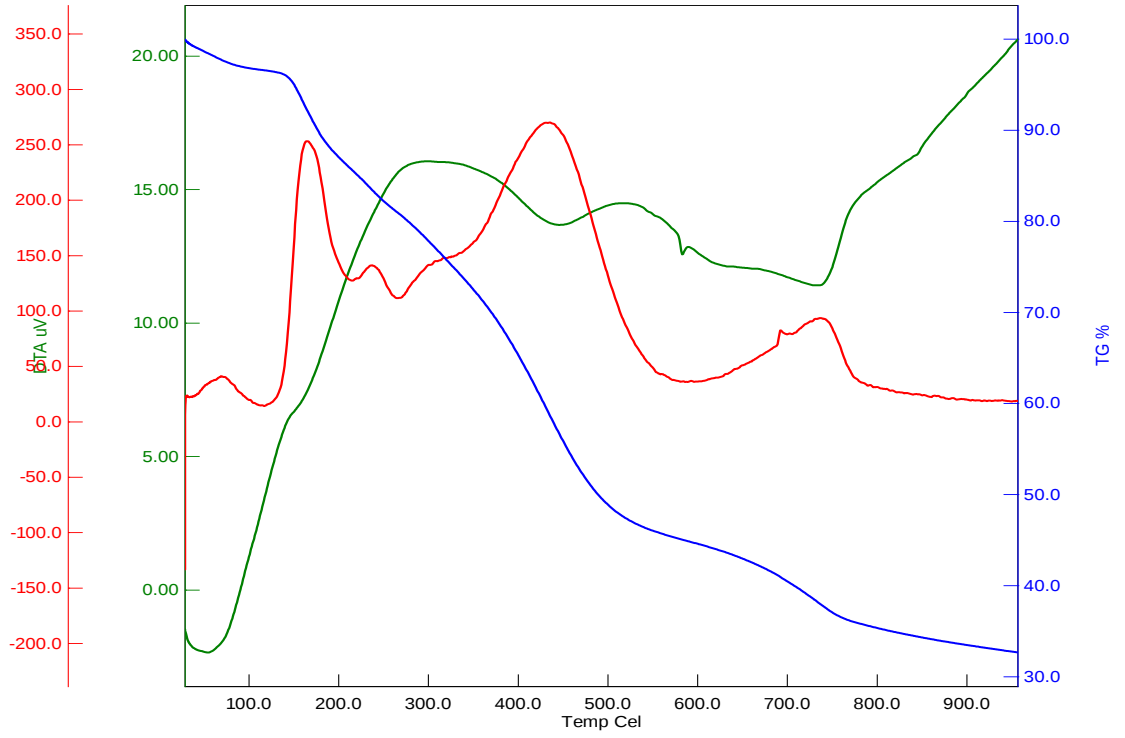
Şekil G8 L3-Ru(II) DTA/TGA spektrumu



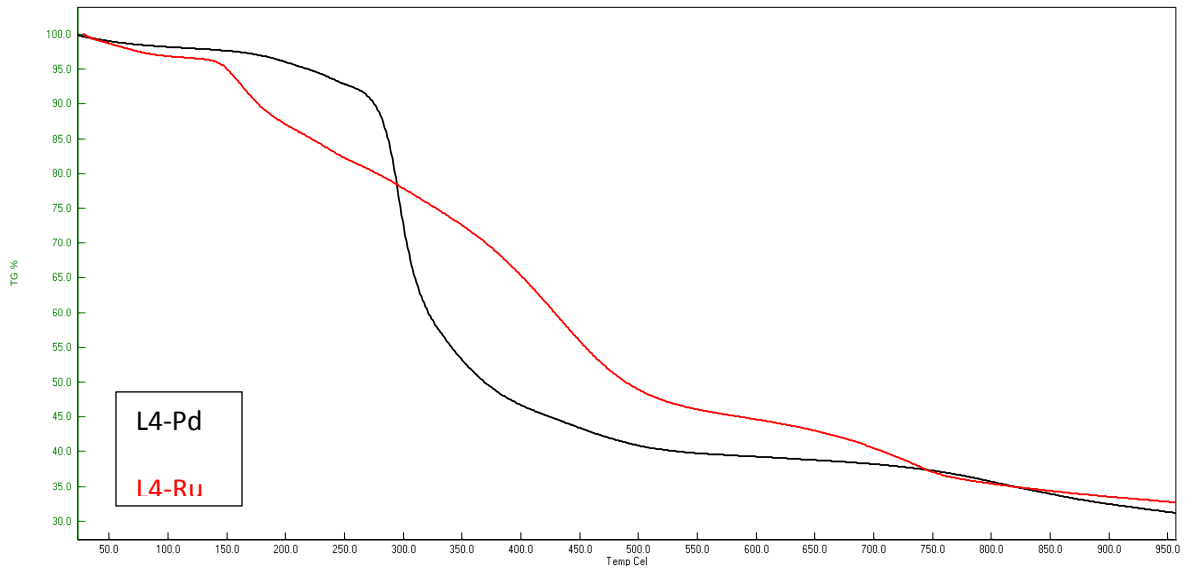
Şekil G9 L3-Pd(II) ve L3-Ru(II) TGA spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil G10 L4-Pd(II) DTA/TGA spektrumu

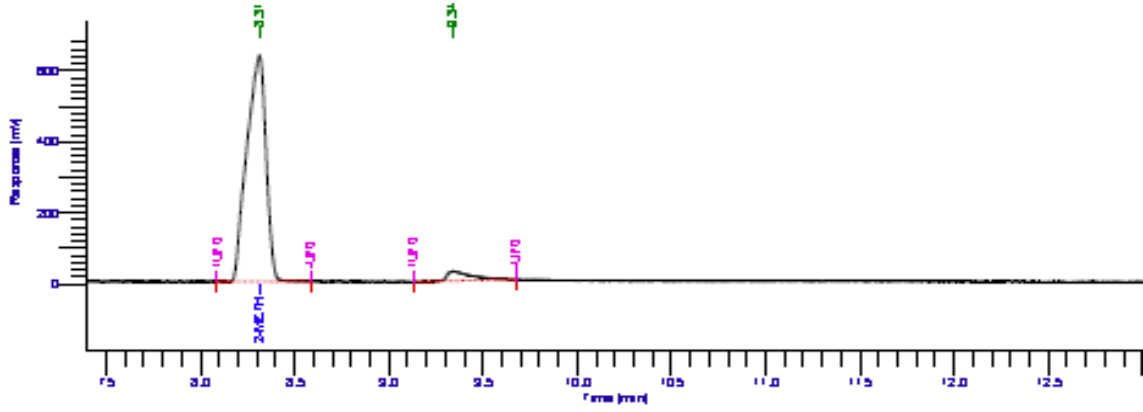


Şekil G11 L4-Ru(II) DTA/TGA spektrumu



Şekil G12 L4-Pd(II) ve L4-Ru(II) TGA spektrumlarının karşılaştırılması

Ek-H Katalizörlerin transfer hidrojenasyon dönüşümlerinin GC spektrumu

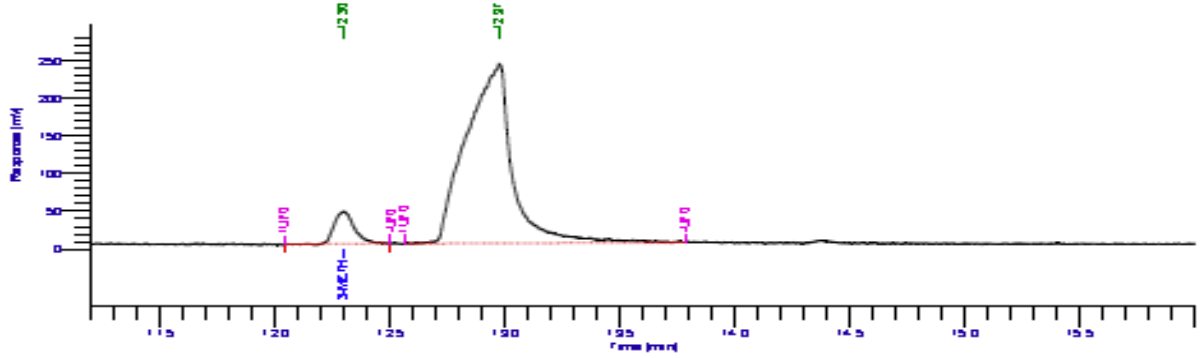


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.312	2-methylacetophenone	4498704.84	636307.32	94.77
9.339		248419.41	27133.05	5.23
		4747124.25	663440.36	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H1. L1 katalizörünün o-metilasetofenon GC spektrumu

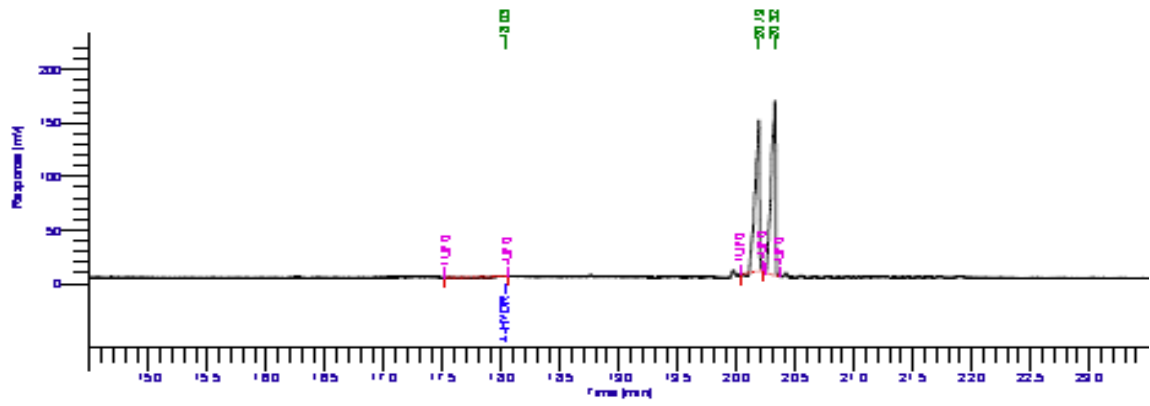


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
12.296	3-methoxyacetophenone	256930.93	42655.58	7.18
12.973		3319312.15	238423.33	92.82
		3576243.08	281078.91	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

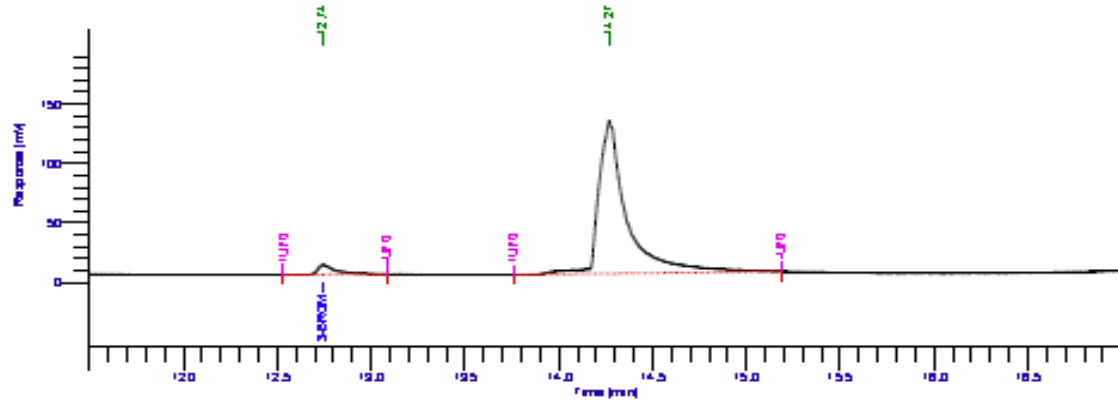
Şekil H2. L1 katalizörünün m-metoksiasetofenon GC spektrumu



Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
18.026	4-hydroxyacetophenone	453.38	163.50	0.06
20.187		358593.23	140738.36	46.04
20.324		419817.72	162957.00	53.90
		778864.32	303858.85	100.00

Şekil H3. L1 katalizörünün p-metoksiasetofenon GC spektrumu

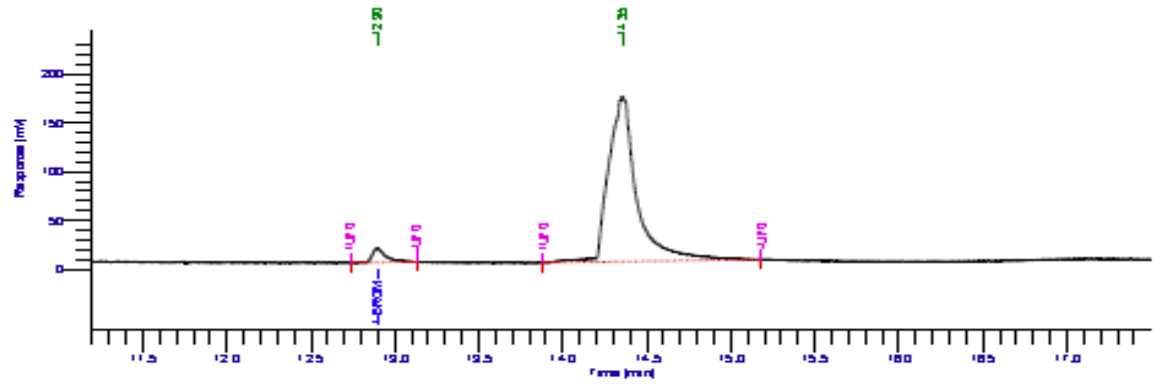


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
12.740	3-bromoacetophenone	54284.29	8032.61	3.92
14.269		1331182.61	128824.56	96.08
		1385466.90	136857.17	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H4. L1 katalizörünün m-bromoasetofenon GC spektrumu

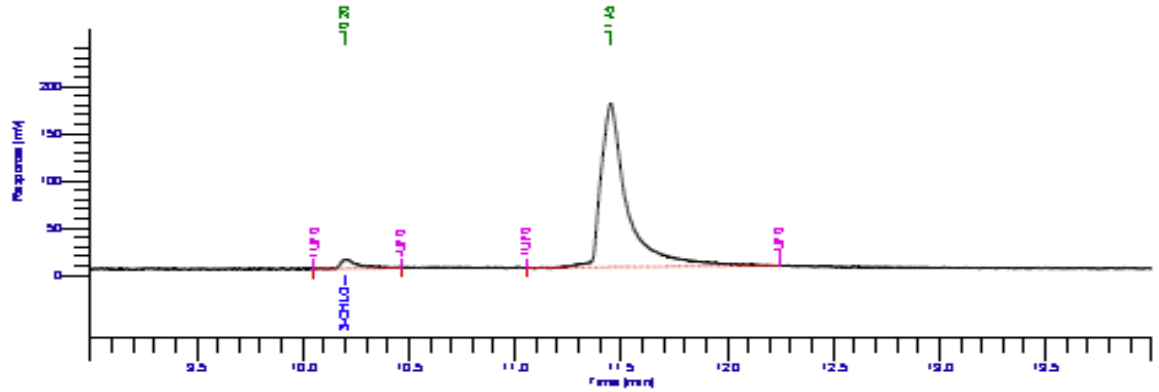


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
12.896	4-bromoacetophenone	79792.71	14339.27	3.88
14.353		1975735.85	169285.25	96.12
		2055528.56	183624.52	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H5. L1 katalizörünün p-bromoasetofenon GC spektrumu

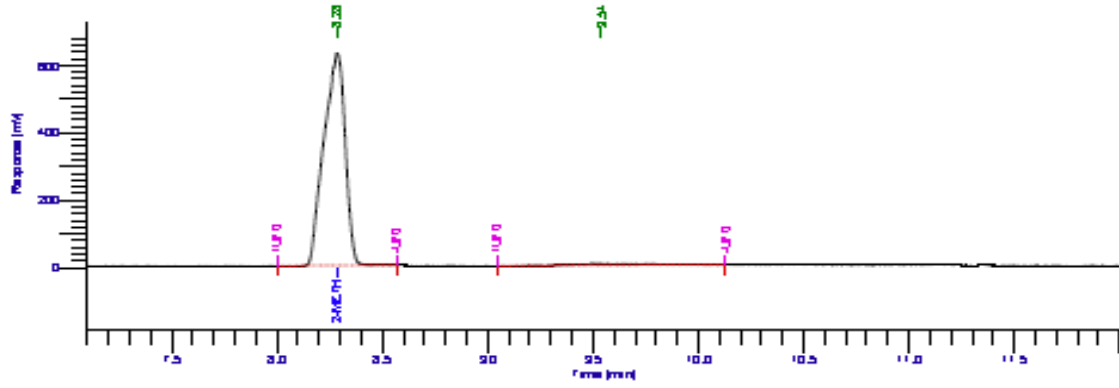


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
10.201	3-chloroacetophenone	57915.23	9746.83	3.75
11.452		1485816.33	173543.37	96.25
		1543731.56	183290.19	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H6. L1 katalizörünün m-kloroasetofenon GC spektrumu

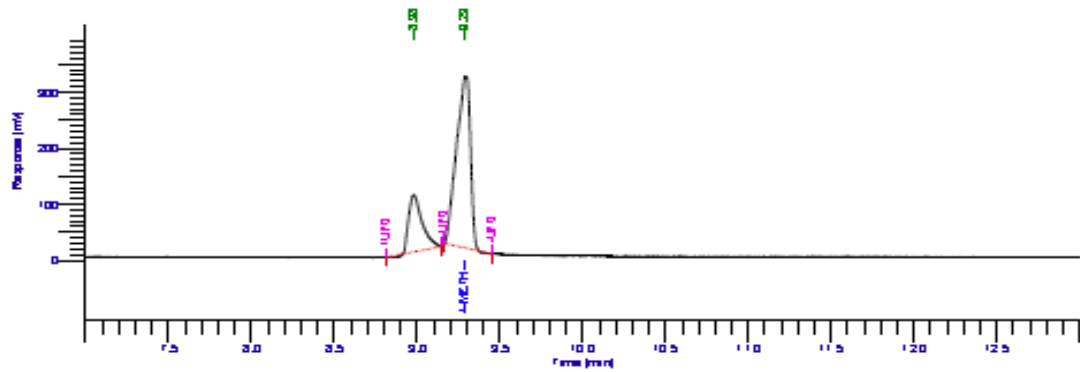


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.284	2-methylacetophenone	4431098.62	629946.16	97.34
9.539		121135.67	5374.48	2.66
		4552234.29	635320.64	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H7. L2 katalizörünün o-metilasetofenon GC spektrumu

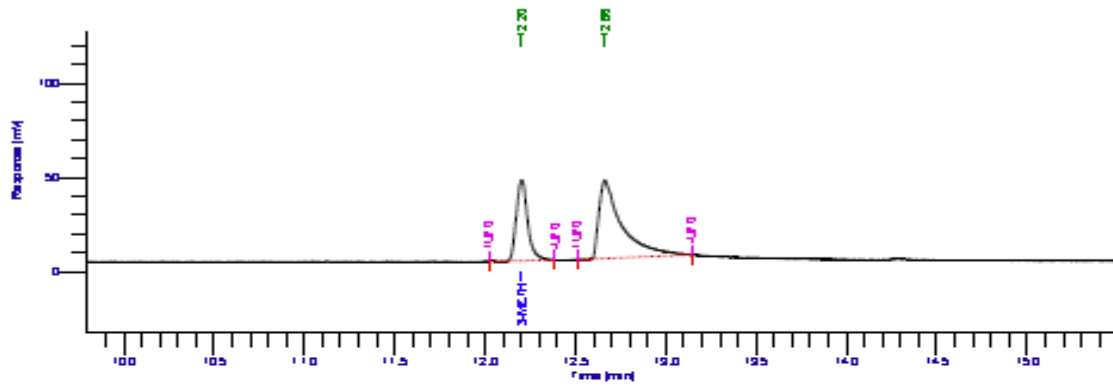


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.983		578541.84	101370.25	24.43
9.291	4-methylacetophenone	1789201.10	307121.06	75.57
		2367742.93	408491.31	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H8. L2 katalizörünün p-metilasetofenon GC spektrumu

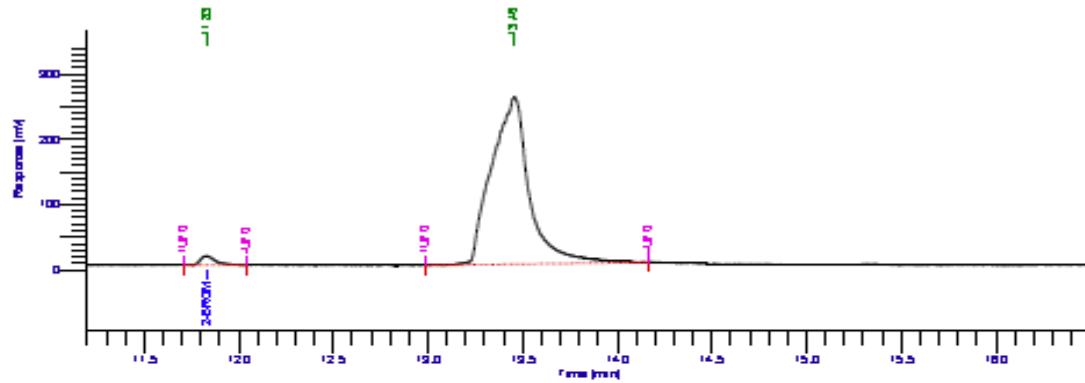


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
12.203	3- methoxyacetophenone	187225.43	42683.55	33.82
12.663		366368.33	41418.84	66.18
		553593.77	84102.39	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H9. L2 katalizörünün m-metoksiasetofenon GC spektrumu

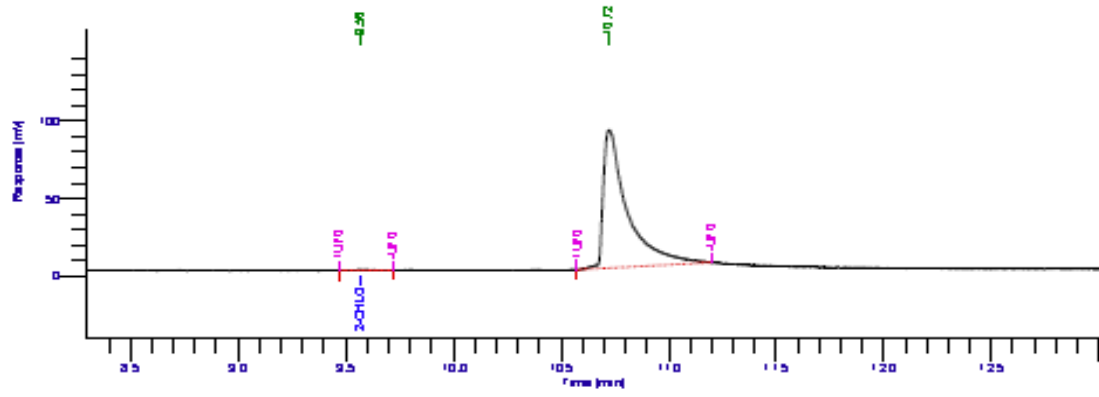


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
11.832	2- bromoacetophenone	80220.41	14409.12	2.21
13.456		3553146.05	256862.21	97.79
		3633366.46	271271.33	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

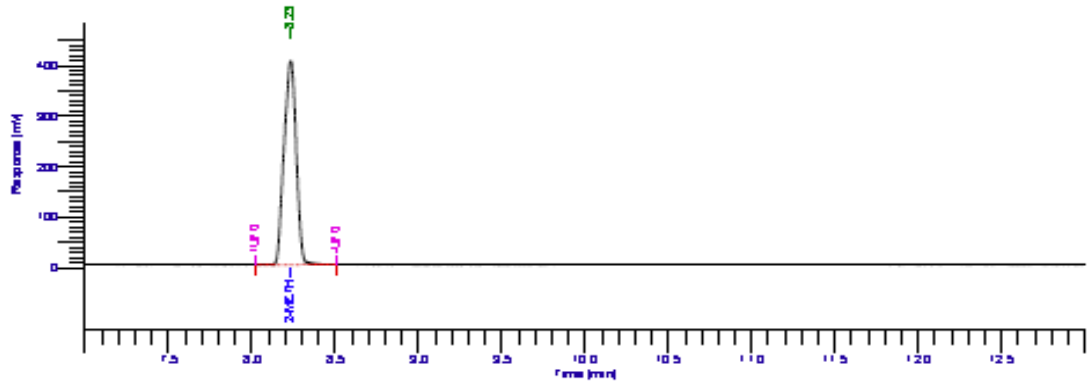
Şekil H10. L2 katalizörünün o-bromoasetofenon GC spektrumu



Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
9.565	2-chloroacetophenone	2054.82	412.09	0.29
10.724		696065.50	89564.72	99.71
		698120.32	89976.81	100.00

Şekil H11. L2 katalizörünün o-kloroasetofenon GC spektrumu

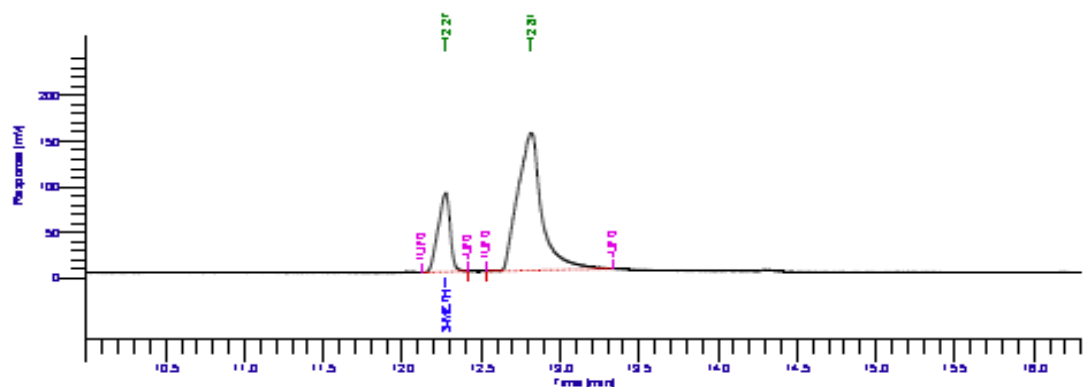


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.233	2-methylacetophenone	2045341.50	402381.06	100.00
		2045341.50	402381.06	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H12. L3 katalizörünün o-metilasetafenon GC spektrumu

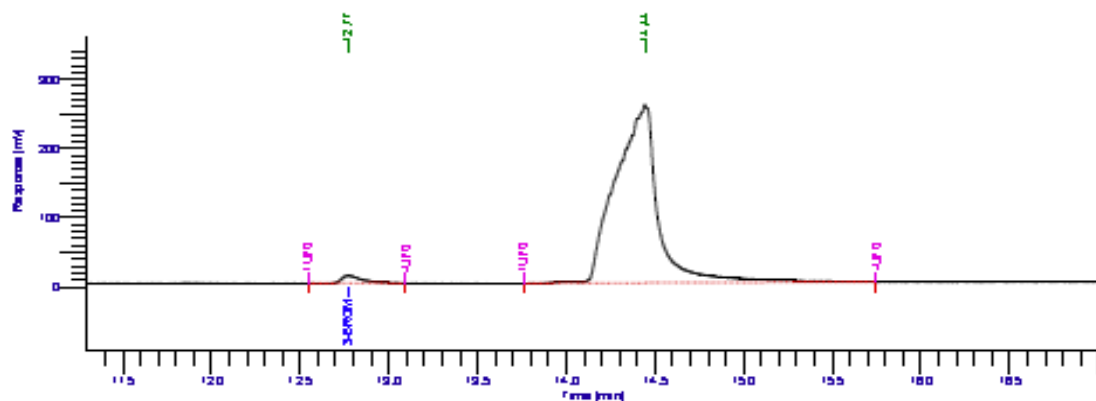


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*s]	Height [uV]	Area [%]
12.275	3-methoxyacetophenone	457120.20	86921.50	22.20
12.813		1602356.65	151181.76	77.80
		2059476.85	238103.26	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H13. L3 katalizörünün m-metoksiasetofenon GC spektrumu

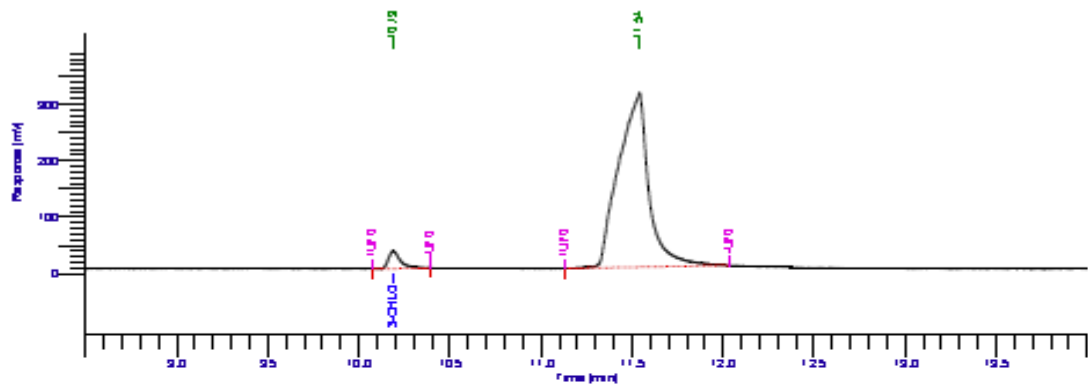


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*s]	Height [uV]	Area [%]
12.771	3-bromoacetophenone	86196.68	11015.60	1.97
14.443		4281313.25	257161.28	98.03
		4367509.92	268176.88	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil H14. L3 katalizörünün m-bromoasetofenon GC spektrumu

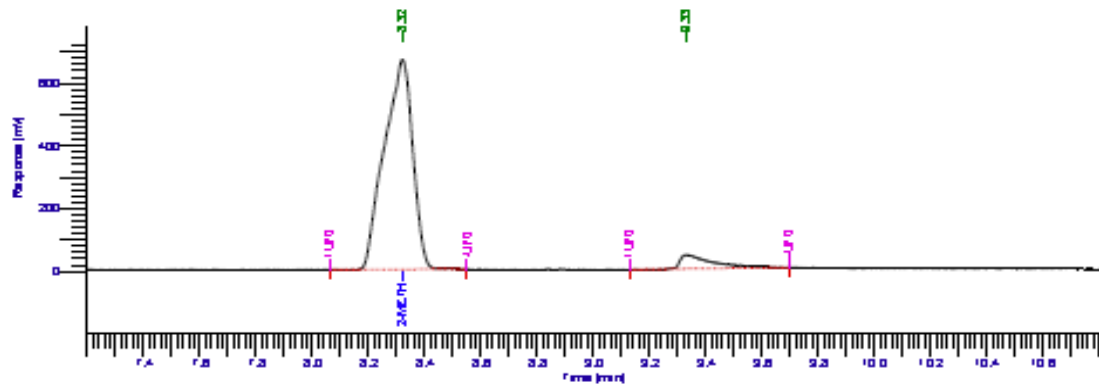


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
10.188	3-chloroacetophenone	143573.59	30834.65	3.86
11.541		3576573.83	309207.18	96.14
		3720147.42	340041.83	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H15. L3 katalizörünün m-kloroasetofenon GC spektrumu

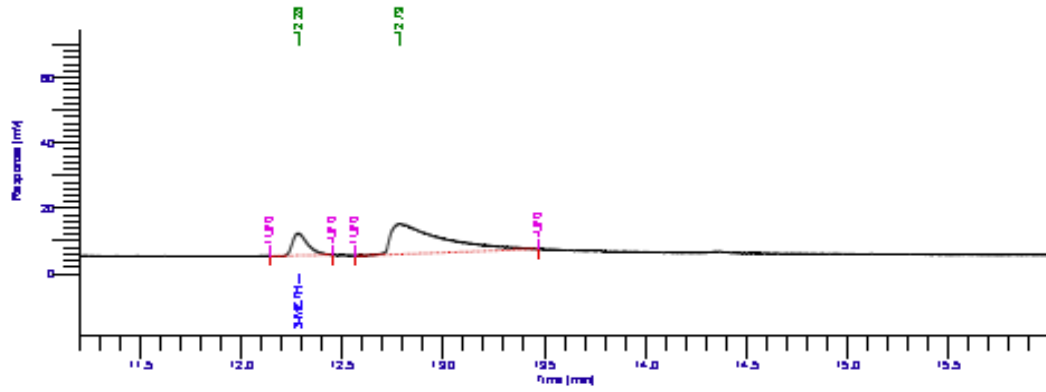


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
8.320	2-methylacetophenone	4705175.70	668943.69	92.96
9.329		356472.19	43874.86	7.04
		5061647.90	712818.55	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil H16. L4 katalizörünün o-metilasetoftenon GC spektrumu

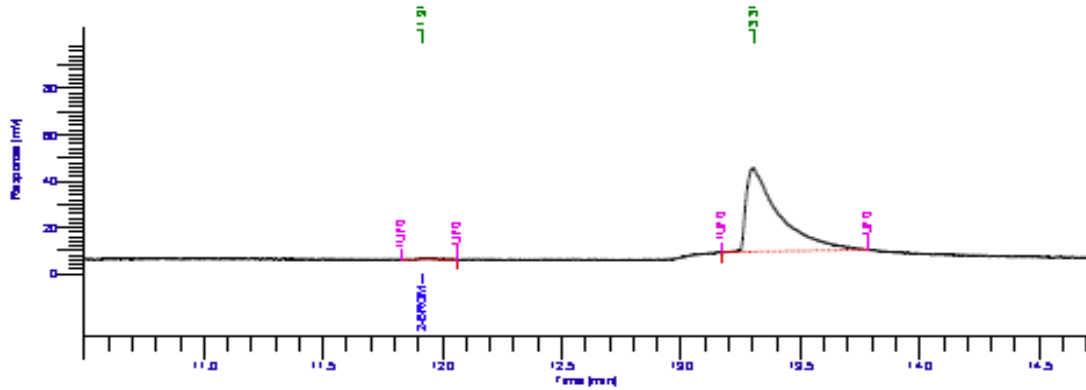


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
12.283	3-methoxyacetophenone	35244.00	6714.71	17.85
12.787		162216.66	9337.69	82.15
		197460.65	16052.40	100.00

Warning-- Signal level out-of-range in peak

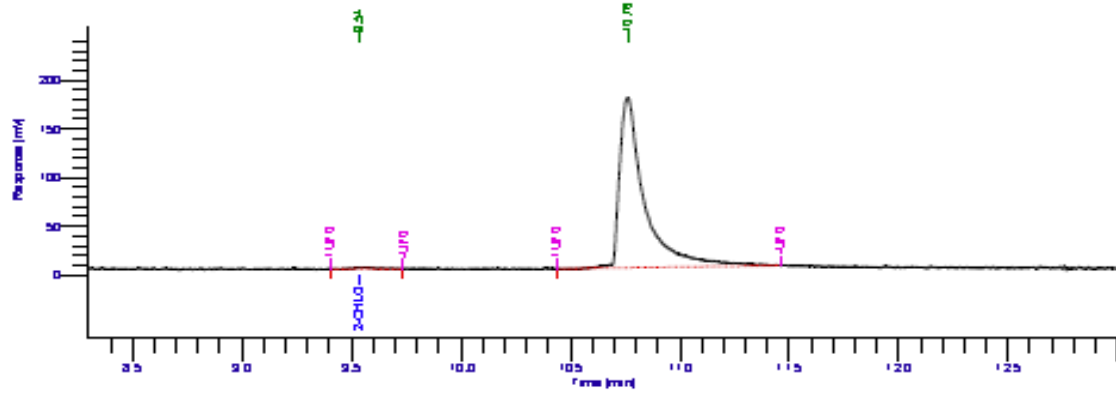
Şekil H17. L4 katalizörünün m-metoksiasetofenon GC spektrumu



Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
11.914	2-bromoacetophenone	3016.78	465.11	0.86
13.305		346864.42	36059.33	99.14
		349881.21	36524.44	100.00

Şekil H18. L4 katalizörünün o-bromoasetofenon GC spektrumu

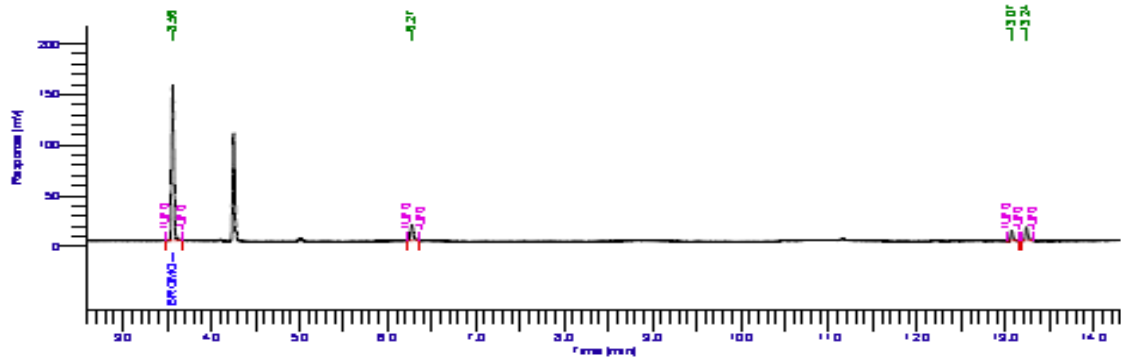


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
9.539	2-chloroacetophenone	8075.49	1604.73	0.58
10.764		1387892.44	174901.91	99.42
		1395967.93	176506.64	100.00

Şekil H19. L4 katalizörünün o-kloroasetofenon GC spektrumu

Ek-I Katalizörlerin Heck C-C eşleşme reaksiyon dönüşümlerinin GC spektrumu

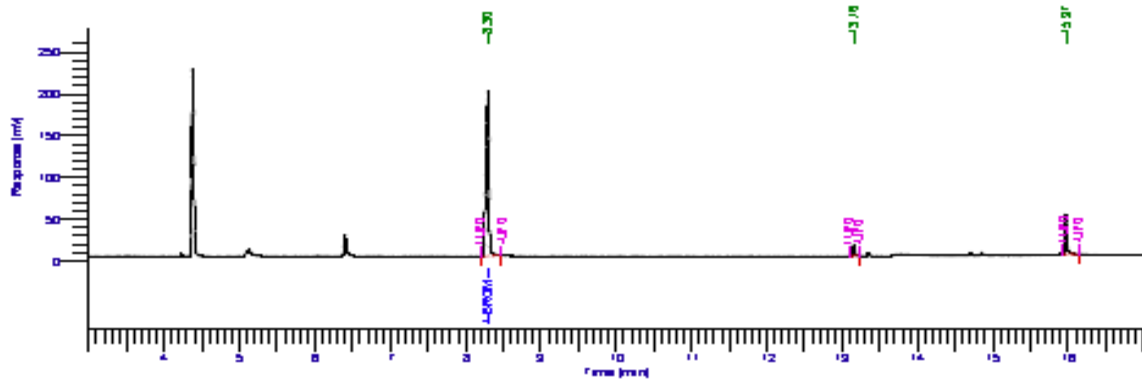


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
3.563	bromobenzene	252073.61	76.16
4.253	2-methylstyrene	0.00	0.00
6.273		35281.78	10.66
13.071		17361.72	5.25
13.237		26276.98	7.94
		330994.09	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil I1 L1-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu

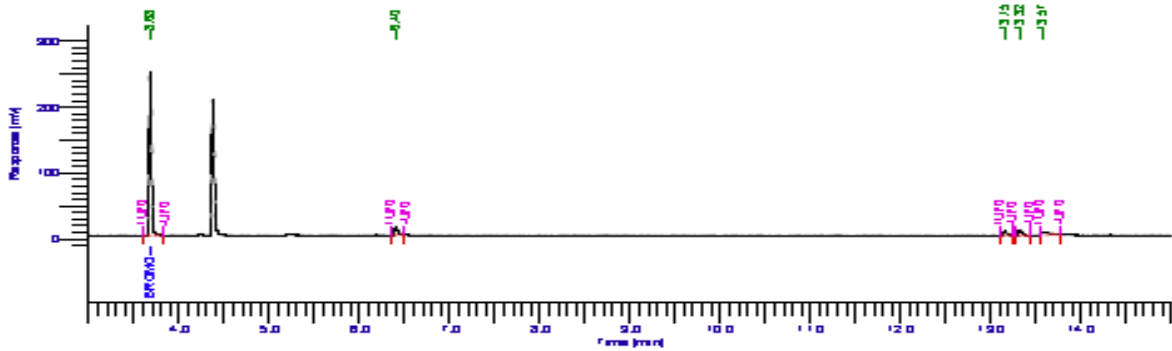


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV ² sec]	Area [%]
4.377	2-methylstyrene	0.00	0.00
8.299	4-bromoacetophenone	539110.33	82.83
13.156		27946.71	4.29
15.971		83810.23	12.88
		650867.28	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil I2 L1-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu

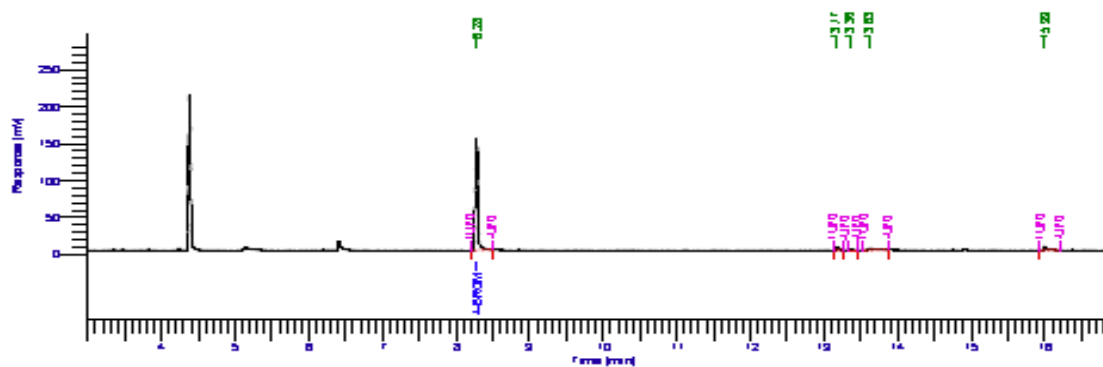


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV ² sec]	Area [%]
3.681	bromobenzene	430216.46	80.36
4.376	2-methylstyrene	0.00	0.00
6.404		33841.77	6.32
13.155		15814.57	2.95
13.319		25703.48	4.80
13.573		29800.72	5.57
		535377.00	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil I3 L2-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu

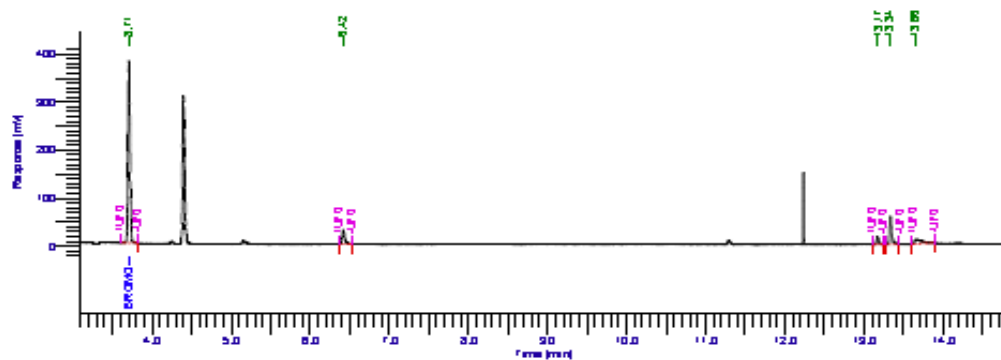


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
4.377	2-methylstyrene	0.00	0.00
8.284	4-bromoacetophenone	359337.30	85.75
13.173		14544.71	3.47
13.363		4260.86	1.02
13.627		21435.08	5.12
15.993		19430.81	4.65
		419058.77	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil I4 L2-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu

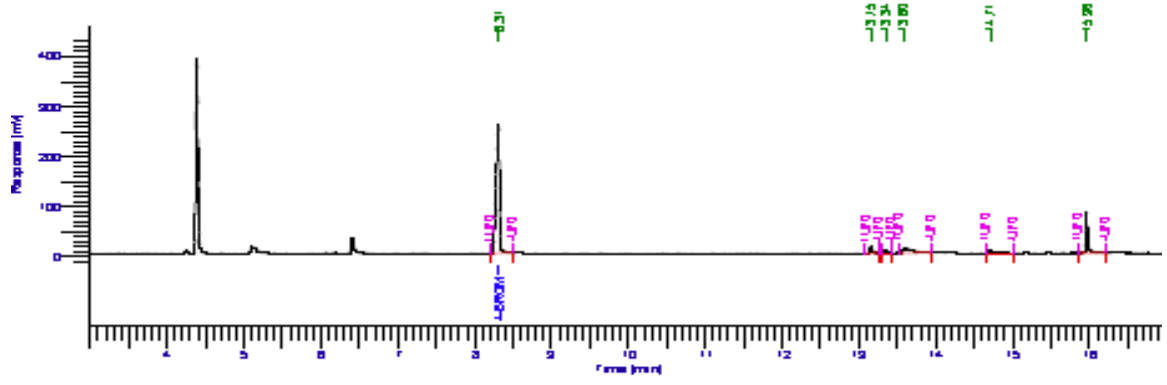


Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
3.707	bromobenzene	688443.65	71.63
4.396	2-methylstyrene	0.00	0.00
6.419		67481.77	7.02
13.175		28560.46	2.97
13.336		113066.88	11.76
13.661		63530.46	6.61
		961083.22	100.00

Warning -- Signal level out of range in peak

Şekil I5 L4-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu



Analiz Sonucu

Time [min]	Component Name	Area [uV*sec]	Area [%]
4.384	2-methylstyrene	0.00	0.00
8.312	4-bromoacetophenone	767435.68	71.58
13.155		35492.16	3.31
13.344		11637.54	1.09
13.596		83233.07	7.76
14.711		20864.97	1.95
15.961		153420.89	14.31
		1072084.31	100.00

Warning -- Signal level out of-range in peak

Şekil I6 L4-Pd(II) Heck C-C eşleşme reaksiyonu GC spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Seda KÖŞKER
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 16.12.1990 Altındağ/Ankara
Medeni hali : Bekar
Tel :
E-posta : sedakosker.06@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	KSÜ / Kimya Bölümü	2016
Lisans	KSÜ / Kimya Bölümü	2013
Lise	Ankara Mustafa Kemal Lisesi	2009
Pedagojik formasyon eğitimi	KSÜ	2014

Yabancı Dil

İngilizce

Katılımlar

Uygulamalı GC ve HPLC Sertifikası 2012

Yayınlar

[1] Seda Köşker “Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Aktif Karbon-Silika Kompozitinin Eldesi” 4.Ulusal Öğrenci Kongresi,18-20 Mayıs 2013 Manisa

[2]Seda_Köşker^a, Serhan Uruş^a, Muhammet Köse^a, Mustafa Keleş^b, Osman Serindağ^c
“Aminometildifosfin ve Azometin Grupları İçeren Akrep Tipinde Multifonksiyonel Ligandın ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi”
7.Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 1-5 Eylül 2014 Kahramanmaraş

[3]Seda_Köşker^a, Serhan Uruş^a, Muhammet Köse^a, Mustafa Keleş^b, Osman Serindağ^c
“Aminometildifosfin ve Azometin Grupları İçeren Multifonksiyonel Ligandın ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi” V.Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015 Mersin

İş Denevimi

Yıl	Yer	Görev
2014	Önsen Çok Programlı Lise	Kimya Öğretmeni
2015	Göksun Mesleki ve Teknik Eğitim Merkezi	Kimya Öğretmeni
2015	İmam hatip Ortaokulu	Fen Bilgisi Öğretmeni
2015	Halk Eğitim Merkezi	Kimya Öğretmeni