

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK KETONLARIN İNDİRGENMESİNDE
KULLANILMAK ÜZERE FERROSEN İÇEREN KİRAL FOSFİNİT
BİLEŞİKLERİ ve Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Uğur IŞIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DIYARBAKIR

Şubat-2015

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Uğur IŞIK tarafından yapılan “Aromatik Ketonların İndirgenmesinde Kullanılmak Üzere Ferrosen İçeren Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Ru(II) Komplekslerinin Sentezi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Doç. Dr. Akın BAYSAL

Üye : Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Üye : Doç. Dr. Murat AYDEMİR (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 05 /02/ 2015

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

/ /2015

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımda bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından ötürü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve birikimlerinden yararlandığım ve bu konunun seçilmesinden tamamlanmasına kadar her aşamasında desteklerini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Murat AYDEMİR'e sonsuz saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında değerli fikirlerinden yararlandığım Doç. Dr. Akın BAYSAL ve Doç. Dr. Feyyaz DURAP'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Dr. Cezmi KAYAN ve Dr. Nermin MERİÇ'e teşekkür ederim. Yüksek lisansım süresince pek çok şey paylaştığım Dr. Fatih OK, Dr. Bünyamin AK, Dr. Duygu ELMA ve Özge OK'a tezimin düzeltmelerinde bana yardımcı oldukları için çok teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasını 12 FF 140 nolu araştırma projesi kapsamında maddi olarak destekleyen DÜBAP'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenimim boyunca yanımda olup desteklerini bana her an hissettiren aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT.....	VI
ÇİZELGE LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
EK LİSTESİ	XII
SİMGE VE KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1. Ferrosenler	3
2.1.1. Ferrosenlerin Uygulama Alanları.....	8
2.2. Fosfor Temelli Ligandlar	9
2.3. Fosfinitler	9
2.4. Hidrojenasyon	11
2.4.1. Moleküler Hidrojenasyon	11
2.4.2. Transfer Hidrojenasyon.....	11
2.4.2.1. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları	12
2.4.2.2. Rutenyum Komplekslerinin Transfer Hidrojenasyonundaki Önemi	14
2.5. Önceki Çalışmalar	16
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Materyal	25

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.2. Karakterizasyon için Kullanılan Cihazlar	26
3.1.3. Gaz Kromatografi Cihazında Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonu için Kullanılan Yöntem	26
3.2. Metot	26
3.2.1. Çıkış Maddelerinin Sentezi	27
3.2.1.1. [(2 <i>R</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] (1)	27
3.2.1.2. [(2 <i>S</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] (2)	28
3.2.1.3. [(2 <i>R</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (3)	29
3.2.1.4. [(2 <i>S</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (4)	30
3.2.1.5. [(2 <i>R</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] (5)	31
3.2.1.6. [(2 <i>S</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] (6)	32
3.2.1.7. [(2 <i>S</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-4-metil-bütan-1-ol] (7)	33
3.2.1.8. [(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-pentan-1-ol] (8)	34
3.2.2. Fosfinit Türü Ligandların Sentezi	35
3.2.2.1. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (1a)	35
3.2.2.2. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (2a)	36
3.2.2.3. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (3a)	37
3.2.2.4. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (4a)	38
3.2.2.5. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (5a)	39
3.2.2.6. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (6a)	40
3.2.2.7. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] (7a)	41
3.2.2.8. [(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] (8a)	42
3.2.3. Ligandların Ru(II) Komplekslerinin Sentezi	43

3.2.3.1. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletıl difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (1b).....	43
3.2.3.2. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletıldifenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (2b).....	44
3.2.3.3. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropıl difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (3b).....	45
3.2.3.4. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropıl difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (4b).....	46
3.2.3.5. [(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metılbütil difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (5b).....	47
3.2.3.6. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metılbütil difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (6b).....	48
3.2.3.7. [(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metılpentıl difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum(II))] (7b).....	49
3.2.3.8. [(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metılpentıl difenilfosfıno(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (8b)	50
3.2.4. Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları	51
3.2.4.1. Genel Yöntem	51
3.2.4.2. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	73
6. KAYNAKLAR	75
EKLER	85
ÖZGEÇMİŞ.....	95

ÖZET

AROMATİK KETONLARIN İNDİRGENMESİNDE KULLANILMAK ÜZERE FERROSEN İÇEREN KİRAL FOSFİNİT BİLEŞİKLERİ VE RU(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur IŞIK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2015

Asimetrik kataliz, enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan gereksinimi karşılamak üzere hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir. Kiral bileşiklerin enantiyosaf olarak elde edilmesi modern organik kimyanın en önemli hedeflerindendir. Etkili bir asimetrik katalizör, yüksek saflıkta elde edilmek istenen bir enantiyomeri yüksek bir verimle ve hızlı bir biçimde sağlar. Kiral metal komplekslerin katalizör olarak kullanımı hem endüstriyel hem de akademik alanda optikçe aktif maddelerin hazırlanması için ekonomik açıdan uygulanabilir güçlü bir metot olarak kabul edilmektedir. Bir metal, bir veya daha fazla kiral fosfor ligandına koordine olduğunda son derece etkin enantiyoseçicilik ve aktivite gösterebilmektedir. Etkin kiral fosfor ligandların özellikle kiral iskelet yapısına sahip olanların geliştirilmesine yönelik çalışmalar asimetrik katalizin en öncelikli konuları arasında yer almaktadır.

Aminofosfin, fosfin, fosfit ve fosfinit gibi fosfor içeren ligandların kimyası son yıllarda kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu bileşikler, basit P-N, P-C ve P-O bağ oluşumu ile çeşitli yapısal değişikliklerin gerçekleştirilebildiği potansiyel ligandlar olarak oldukça ilgi çekmektedirler. Çok sayıda modifiye fosfin ve fosfinit ligantları organometalik kimya ve katalizde, hidroformilasyon, hidrosililasyon ve asimetrik transfer hidrojenasyon gibi işlemlerde son derece önemli uygulama alanları bulmuştur.

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulanmalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır. Ferrosen grubu, polimer kimyasından biyoorganometalik kimyaya kadar farklı alanlarda geniş bir şekilde incelenmiştir. Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekmektedir. Ferrosen temelli aminofosfin ligandlar, ketonların Ru(II) katalizli asimetrik transfer reaksiyonlarında etkilidir. Enantiyoseçicilik, daha çok karbon merkezli kiral ligandlar tarafından belirlenir ancak düzlemsel kiralite de burada önemlidir. Ferrosen temelli bazı aminoalkol, aminofosfin ve fosfin ligantların Ru(II) kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlarsa da, ferrosen temelli fosfinitlerin bu tip reaksiyonlardaki katalitik aktiviteleri henüz yeterince incelenmemiştir.

Bu çalışmada, değişik R gruplarına sahip kiral bileşiklerden çıkılarak ferrosen temelli alkoller hazırlandı. Bu alkollerin Ph_2PCl ile reaksiyonlarından yeni fosfinit ligandlar sentezlenip tanımlanmaları yapıldı. Ayrıca bu ligandların Ru(II) kompleksleri hazırlanıp, ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Fosfinit, Ru(II), P-Ligand, Kataliz

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FERROCENYL-BASED CHIRAL PHOSPHINITE LIGANDS AND RU (II) COMPLEXES FOR REDUCTION OF AROMATIC KETONES

Msc.B. THESIS

Uğur IŞIK

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

2015

Asymmetric catalysis has been a rapidly developing field to meet enantiomerically pure compounds. Obtaining chiral compounds as an enantiopure form is one of the most important aim of the modern organic chemistry. An efficient asymmetric catalyst affords a desired enantiomer in a high yield and in a short time. Use of chiral metal complexes as catalyst is considered as an economically applicable and powerful method to prepare optically active substances both in academic and industrially. A metal can exhibit an impelling enantioselectivity and activity when it coordinates to one or more chiral phosphorus ligands. Studies on developing efficient chiral phosphorus ligands, especially on those having chiral skeleton, are one of primary topics of asymmetric catalysis.

The chemistry of phosphorus ligands such as, aminophosphines, phosphines, phosphites and phosphinites has also been intensively explored in recent years. These compounds are extremely attractive as potential ligands since various structural modifications are accessible via simple P-N, P-C and P-O bond formation. Many modified phosphine ligands and a variety of chiral phosphinite ligands have important applications in organometallic chemistry and catalysis, giving selective catalysts for hydroformylation, hydrosilylation and asymmetric transfer hydrogenation

Compounds containing chiral metallocene ligands, in particular chiral ferrocenyl ligands, constitute an important class of asymmetric catalysts that has received significant attention in recent years due to the versatility of these catalysts in a variety of applications. The ferrocenyl moiety has been widely explored in different areas, from polymers to bioorganometallic chemistry. Among several applications, the use of ferrocene-based chiral ligands in asymmetric synthesis is the most prominent. Ferrocene-based aminophosphine ligands have been shown to be effective in the ruthenium(II)-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of ketones. The enantioselectivity is mainly determined by the carbon centred chirality of the ligands, but the planar chirality is also important. Ferrocenyl iminodiphosphine ligands are also effective for the asymmetric transfer hydrogenation of methyl aryl ketones. Although some ferrocenyl aminoalcohols, aminophosphines and phosphines have been employed successfully as ligands in Ru(II)-promoted transfer hydrogenation of ketones, a screening of catalytic activity of ferrocenyl based phosphinites in this reaction has not yet reported so much.

In the present work, the chiral ferrocenyl compounds prepared from chiral compounds having different R groups; the new phosphinite compounds were synthesized by the reaction of the chiral ferrocenyl aminoalcohols with Ph_2PCl , and characterized. Finally, use of the Ru(II) complexes as catalysts in asymmetric transfer hydrogenation reactions of ketones investigated.

Key Words: Ferrocene, Phosphinite, Ru(II), P-Ligands, Catalysis.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1.	Metalosen bileşiklerinin özellikleri	5
Çizelge 2.2.	α -(<i>N</i> -asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyon sonuçları	16
Çizelge 2.3.	Ru(II) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonu sonuçları	18
Çizelge 2.4.	Ru(II) katalizörü varlığında sübstitüe asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonu sonuçları	18
Çizelge 2.5.	Ir katalizörü varlığında olefinlerin asimetrik hidrojenasyon sonuçları	19
Çizelge 2.6.	Ir(I) katalizörü varlığında ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon sonuçları	21
Çizelge 2.7.	Ru(II) katalizörü varlığında sübstitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon sonuçları	23
Çizelge 3.1.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] (1b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	52
Çizelge 3.2.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] (1b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	53
Çizelge 3.3.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] (2b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	54
Çizelge 3.4.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] (2b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	55
Çizelge 3.5.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (3b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	56

Çizelge 3.6.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (3b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	57
Çizelge 3.7.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (4b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu	58
Çizelge 3.8.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (4b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	59
Çizelge 3.9.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (5b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	60
Çizelge 3.10.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (5b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	61
Çizelge 3.11.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (6b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	62
Çizelge 3.12.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (6b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	63
Çizelge 3.13.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (7b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	64
Çizelge 3.14.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen) rutenyum (II))] (7b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	65
Çizelge 3.15.	[(2 <i>S</i> -3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino (dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (8b) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.	66
Çizelge 3.16.	[(2 <i>S</i> -3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino (dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (8b) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.	67

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Asimetrik transfer hidrojenasyonda kullanılan fosfor temelli bazı ligandların yapıları	2
Şekil 2.1.	Ferrosenin eldesi	3
Şekil 2.2.	Ferrosen molekülünü oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları	4
Şekil 2.3.	Bazı metalosenler	4
Şekil 2.4.	Ferrosenin yer aldığı bazı tepkimeler	6
Şekil 2.5.	Ugi amini ve çeşitli fosfin ligandlar	7
Şekil 2.6.	Ferrosenin konformasyonları	7
Şekil 2.7.	Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi	11
Şekil 2.8.	H donör DH_2 ' den A substratına hidrür transferi, DH_2 : Hidrojen donör; A: Hidrojen akseptör	12
Şekil 2.9.	2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı	13
Şekil 2.10.	Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı	13
Şekil 2.11.	Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-monohidrit üzerinden H-transferinin geçiş hali	15
Şekil 2.12.	Asimetrik transfer hidrojenasyon mekanizması	15
Şekil 2.13.	α -(N-asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyonu	16
Şekil 2.14.	Ru(II) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonu	17
Şekil 2.15.	Ir(I) katalizörü varlığında ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu	20
Şekil 2.16.	Ru(II) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonu	22

Şekil 3.1.	[(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] sentezi	27
Şekil 3.2.	[(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] sentezi	28
Şekil 3.3.	[(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] sentezi	29
Şekil 3.4.	[(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] sentezi	30
Şekil 3.5.	[(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metill-bütan-1-ol] sentezi	31
Şekil 3.6.	[(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] sentezi	32
Şekil 3.7.	[(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-4-metil-pentan-1-ol] sentezi	33
Şekil 3.8.	[(2S,3S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-pentan-1-ol] sentezi	34
Şekil 3.9.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] sentezi	35
Şekil 3.10.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] sentezi	36
Şekil 3.11.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] sentezi	37
Şekil 3.12.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] sentezi	38
Şekil 3.13.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütdifenilfosfinit] sentezi	39
Şekil 3.14.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütdifenilfosfinit] sentezi	40
Şekil 3.15.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] sentezi	41
Şekil 3.16.	[(2S-3S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] sentezi	42
Şekil 3.17.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	43
Şekil 3.18.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	44
Şekil 3.19.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	45
Şekil 3.20.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	46

Şekil 3.21.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	47
Şekil 3.22.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	48
Şekil 3.23.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	49
Şekil 3.24.	[(2 <i>S</i> -3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] sentezi	50
Şekil 3.25.	Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile sekonder alkollere indirgenmesi	51

EK LİSTESİ

<u>Ek No</u>		<u>Sayfa No</u>
EK 1.	GC KROMOTOGRAMLARI	85
Ek 1.1.	1b katalizörünün asetofenonun ATH reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramı	85
Ek 1.2.	2b katalizörünün asetofenonun ATH reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramı	85
EK 2.	$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR SPEKTRUMLARI	86
Ek. 2.1.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit](1a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	86
Ek. 2.2.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit](2a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	86
Ek. 2.3.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit](3a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	87
Ek. 2.4.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit](4a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	87
Ek. 2.5.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit](5a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	88
Ek. 2.6.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit](6a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	88
Ek. 2.7.	[(2S)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit](7a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	89
Ek. 2.8.	[(2S-3S)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit](8a) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	89
Ek. 2.9.	[(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro (η^6-benzen)rutenyum(II))] (1b) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	90

Ek. 2.10.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-2feniletildifenilfosfino(dichloro (η^6 -benzen)rutenyum (II))] (2b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	90
Ek. 2.11.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen)rutenyum (II))] (3b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	91
Ek. 2.12.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen)rutenyum (II))] (4b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	91
Ek. 2.13.	[(2 <i>R</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütdifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen)rutenyum (II))] (5b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	92
Ek. 2.14.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütdifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen)rutenyum (II))] (6b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	92
Ek. 2.15.	[(2 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro (η^6 -benzen)rutenyum(II))] (7b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	93
Ek. 2.16.	[(2 <i>S</i> -3 <i>S</i>)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino (dikloro(η^6 -benzen)rutenyum (II))] (8b) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu	93

SİMGELER VE KISALTMALAR

R	Alkil
Ar	Aril
ATH	Asimetrik Transfer Hidrojenasyon
TOF	Çevrim Frekansı
Dak	Dakika
Et ₂ O	Dietileter
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
Dön.	Dönüşüm
DMSO-d ₆	Döterodimetilsülfoksit
CDCl ₃	Dötero kloroform
ee	Enantiyomerik fazlalık
ν	Frekans (cm ⁻¹)
GC	Gaz Kromatografisi
HETCOR	Heteronükleer korrelasyon (¹³ C- ¹ H)
IR	Infrared
<i>J</i>	Kapling sabiti
δ	Kimyasal Kayma
Me	Metil
Ph ₂ PCl	Monoklorodifenilfosfin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
sa	Saat
THF	Tetrahidrofuran
TH	Transfer Hidrojenasyon
Et ₃ N	Trietilamin

1. GİRİŞ

Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan gereksinimi karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanıdır. Asimetrik katalizde substrata kiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör, yüksek saflıkta istenen bir enantiyomeri iyi bir verimle ve hızlı bir şekilde sağlar (Ghent ve ark. 2007).

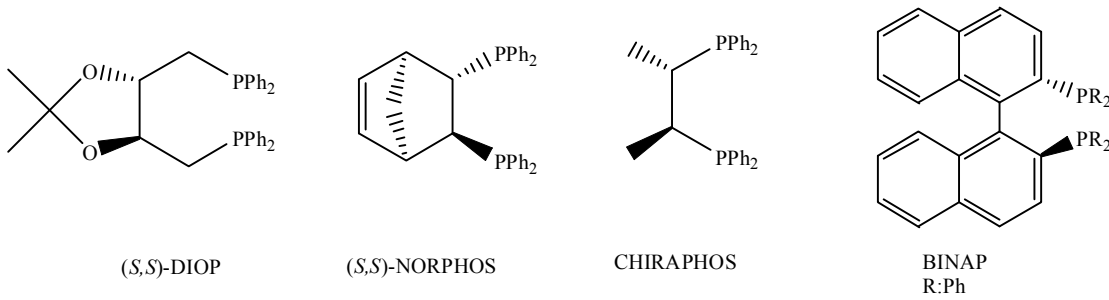
Asimetrik transfer hidrojenasyon yöntemi ile ketonların indirgenmesiyle elde edilen kiral sekonder alkoller, ticari açıdan önemli birçok farmasötik, zirai ilaç, parfüm, tatlandırıcı ve özel materyaller için anahtar konumundaki madde görevini üstlenir (Leautey ve ark. 2003). Prokiral ketonların asimetrik indirgenmesi kimyasal ve farmasotik ara ürünlerin hazırlanmasında önemli bir reaksiyon sınıfıdır. Noyori 1980’li yıllarda yaptığı çalışmalarla bu araştırma alanına öncülük etmiş ve 1990’ların ortalarında kiral bisfosfin / kiral diamin / rutenyum katalizör sistemi ile ketonların asimetrik hidrojenasyonu için devrim niteliğinde çalışmalar yapmıştır (Hems ve ark. 2007), (Kitamura ve ark. 1988), (Noyari ve Ohkuma 2001). W. S. Knowles, R. Noyori ve K. B. Sharpless bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2001 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.(Reetz 2008), (Vineyard ve ark. 1968), (Knowles 2002) Takip eden yıllarda reaksiyon ortamındaki kiral Ir ve Rh geçiş metal komplekslerinin de indirgenmeyi katalizlediği ve hidrojen transfer reaksiyonlarında geniş bir aralıktaki substrat yelpazesi için etkili oldukları görülmüştür (Abdur-Rashid ve ark. 2001).

Günümüzde asimetrik transfer hidrojenasyon yöntemi, ketonlardan optikçe aktif sekonder alkollerini sentezlemek için kullanılan en etkileyici yöntemlerden biridir. Ayrıca Transfer hidrojenasyon yöntemi; yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi ve reaksiyon koşullarının oldukça ılımlı olması ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı da oldukça önemlidir (Özdemir ve ark. 2005). Asimetrik transfer hidrojenasyonda kullanılan katalizörler genellikle bir metal kompleksinden ve kiral bir ligandan hazırlanır. Yüksek etkinlik, seçicilik, kararlılık, uzun ömürlülük, kolaylıkla uygulanabilirlik ideal bir katalizörün karakteristik özellikleri arasındadır. Asimetrik transfer hidrojenasyonda (ATH) her ne kadar rodyum, rutenyum ve iridyum gibi geçiş metalleri yaygınca kullanılsa da, mükemmel performansı ve nispeten düşük maliyetiyle rutenyum en sık kullanılanıdır (Shimuzu ve ark. 2005).

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulanmalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır (Ghent ve ark. 2007). Farklı sentez metotları kullanılarak çok sayıda kiral ferrosen türevleri hazırlanabilir ve bu katalizörler bilinen uygun fonksiyonel gruplar tarafından kolaylıkla modifiye edilebilir (Patti ve Nicalausi 2000). Ferrosen grubu; polimer kimyasından biyoorganometalik kimyaya kadar birçok farklı alanda geniş bir şekilde incelenmiştir (Ursini ve

ark. 2006), (Sudhir ve ark. 2010). Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekicidir. Bu bağlamda, ferrosen temelli aminofosfin ligandlarının rutenyum(II) katalizli asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında etkili olduğu gözlenmiştir (Fukuzawa ve ark. 2007). Enantiyoseçicilik asıl olarak karbon merkezli kiral ligandlar tarafından belirlenir ancak düzlemsel kiralite de önemlidir (Ghent ve ark. 2007).

Ferrosenil iminofosfin ligandların yapısında bulunan NH gruplarının, ketonların transfer hidrojenasyonunda enantiyoseçiciliğin ve aktivitenin artmasında önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Son zamanlarda gittikçe artan uygulama alanlarından (biyolojik olarak aktif bileşikler, malzeme bilimi ve asimetrik katalizi de içine alan birçok kimya alanı) dolayı ferrosen ve türevlerine olan ilgi yeniden artmıştır (Long ve ark. 2010). Ferrosenil fosfin ligandları metal katalizli asimetrik reaksiyonlarda etkin bir şekilde kullanılmış ise de daha etkin katalizörler geliştirme amacı ile yeni ligandların dizaynı ve sentezi oldukça ilgi çekmektedir.



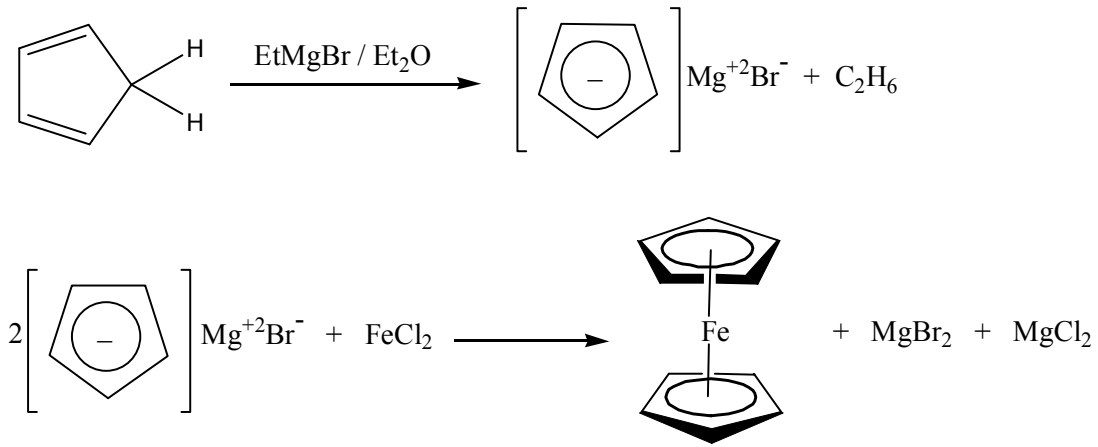
Şekil 1.1. Asimetrik transfer hidrojenasyonda kullanılan fosfor temelli bazı kiral ligandların yapıları

Yüksek aktivite gösteren fosfor temelli ligandların keşfinin, asimetrik hidrojenasyonun gelişimi ile paralellik göstermesi rastlantı olmayıp fosfor atomunun doğası ile birebir örtüşmektedir. Asimetrik kataliz alanında fosfor içermeyen azımsanmayacak sayıda katalizör bulunmasına rağmen, geçiş metallerine fosfor atomunun koordine olduğu metal komplekslerinin sayısı (katalizör) ve bunların aktif olarak kullanımı hala çok popülerdir. Bu durum *P*-temelli yeni kiral ligandlarının keşfi konusunda hem bilim insanlarını cesaretlendirmekte hem de bu alana olan ilginin katlanarak artmasına yol açmaktadır (Noyori ve Kitamura 1989), (Haltermann 1999). Özellikle fosfin ve fosfinit ligandlarının kompleksleri, geçiş metal katalizli asimetrik dönüşümlerde yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bazı durumlarda fosfinit türevi ligandların fosfinlere göre daha yüksek enantiyoseçicilik gösterdikleri gözlenmiştir. Fosfinit ligantlarının, fosfinlerle karşılaştırıldığında daha güçlü trans etki göstermeleri de dikkate alındığında, modüler dizayn edilmiş fosfinit temelli komplekslerin katalitik reaksiyonlarda daha aktif olacağı aşikârdır (Keim ve Maas 1996).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. FERROSENLER

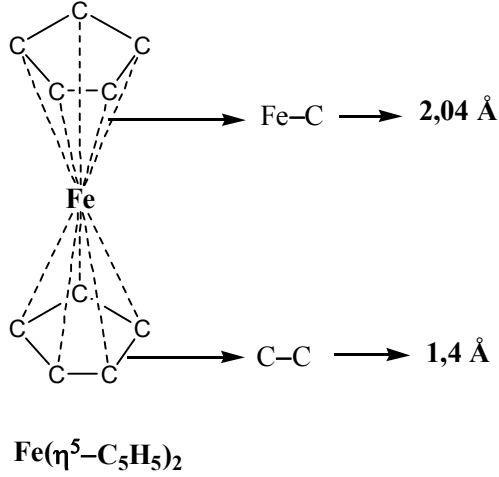
1951 yılında Peter L. Pauson ve Tom Kealy, siklopentadienil susuz dietileter içerisinde etilmagnezyum bromür ile etkileştirip, ardından indirgeme ajanı olarak FeCl_2 'ü kullanarak fulvalen bileşiğini sentezlemeyi planlamışlardır (Şekil 2.1.), (Pauson ve ark. 1951). Tepkime sonucunda tesadüfen fulvaven yerine formülü $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ olan turuncu renkli katı ferrosen bileşiğini elde etmişlerdir. Elde edilen ürün havada bozunmadan sublimleşebilen, kararlı, Diels-Alders tepkimesine ve katalitik hidrojenlemeye karşı dayanıklıdır [Özkar S. 1995]



Şekil 2.1. Ferrosenin eldesi

Ferrosen, bissiklopentadienildemir(II) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ veya IUPAC ismi ile bis(η^5 -siklopentadienil) demir (II) olarak bilinir (Gemici S. 2005). $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ligandı kısaca Cp olarak gösterilmektedir. Siklopentadienil halkası metal atomlarına bağlanırken, halka düzlemi metal-ligand etkileşim eksenine diktir. Siklopentadienil halkasının beş π molekül orbitali uygun simetrideki metal orbitalleri ile etkileşerek metal ile Cp arasında π ve σ bağlarını oluşturur. Dolayısıyla metale bağlanırken Cp halkası yalnızca π orbitallerini kullanarak bağlanırlar.

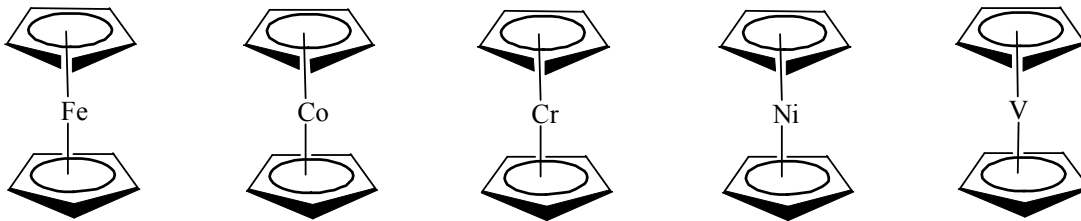
Siklopentadienil metal komplekslerinden ferrosen incelenecek olursa Fe atomu beş karbon atomuna eşit uzaklıktadır ve bu bağlar 2.04 Å'dur. Siklopentadienil anyonu halkasındaki karbon-karbon arasındaki bağlar 1.4 Å uzunluğundadır [Özkar S. 1995] (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Ferrosen molekülünü oluşturan atomlar arasındaki bağ uzunlukları

Ferrosen'in her iki siklopentadienil halkası 6π elektrona sahiptir. Siklopentadienil anyonu düzenli (stabil) aromatik yapıda olduğu için Huckel'in 4n+2 aromatiklik kuralına uymaktadır. Benzen ile izoelektronik yapıdadır. Ferrosen'in erime noktası 172-174 °C, kaynama noktası ise 249 °C'dir (Kopf-Maier ve ark. 1984). Benzen, dietil eter, metanol, etil alkol, gazolin ve kerosen gibi organik çözeltiler içerisinde çözünür. Kararlı yapıdadır. Ferrosen zehirsizdir asit, baz ve ultraviyole ışını gibi unsurlarla etkileşime girmez (Top ve ark. 1997), (Top ve ark. 2001) (Jordan 2003).

Bir metal atomu bir veya iki tane Cp halkası ile bağlanabilir. İki Cp halkası içeren M(η⁵-C₅H₅)₂ formülündeki bileşikler metalosenler olarak bilinirler ve organometalik kimyanın gelişmesinde önemli yer tutarlar. Metalosenlerde metal atomu birbirlerine paralel iki Cp halkası arasında ve halkadan eşit uzaklıktadır. Bundan dolayı metalosenler sandviç türü komplekslere örnek verilebilir.



Şekil 2.3. Bazı metalosenler

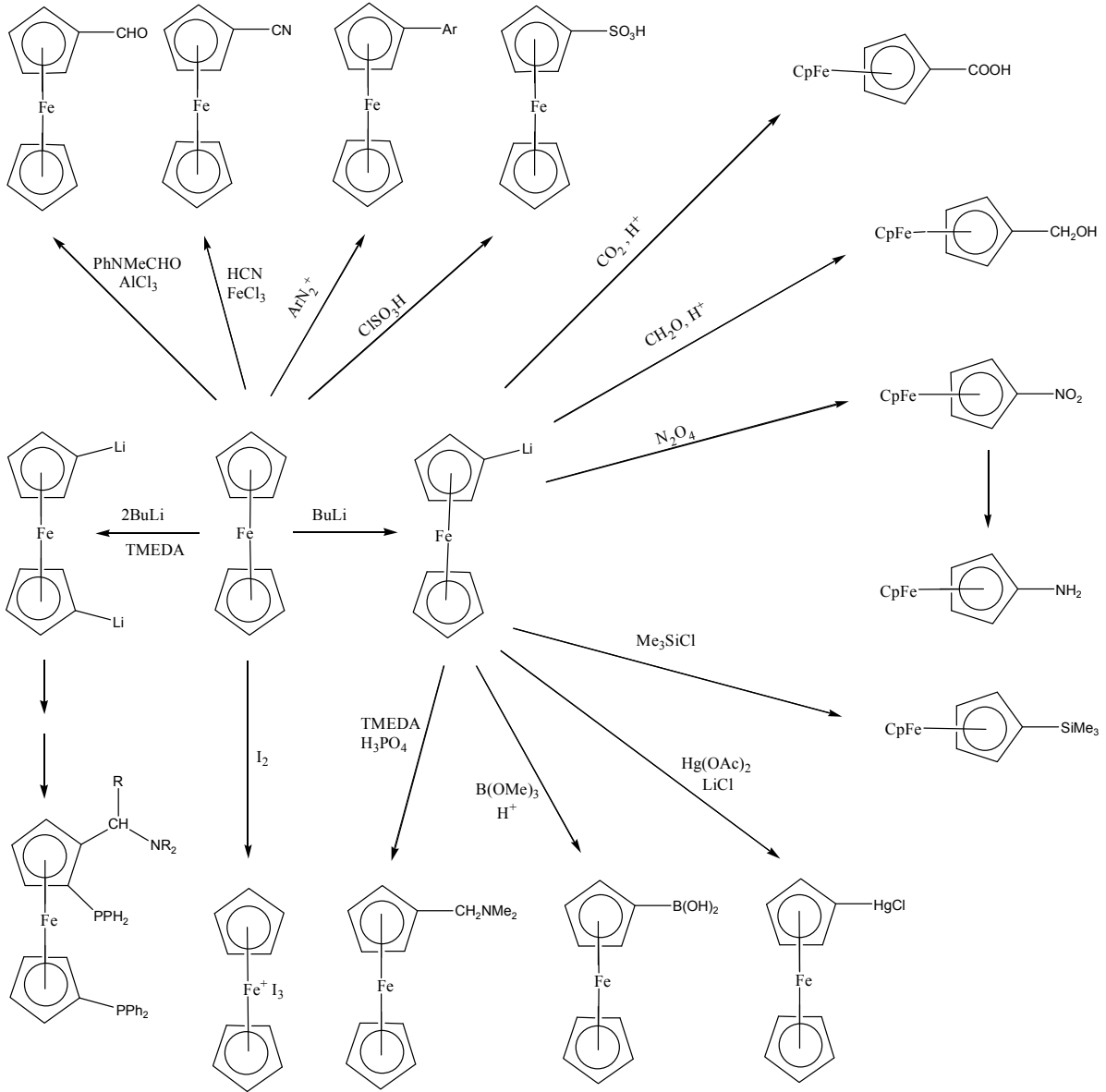
Genel olarak metalosenler, metalin tuzu ile siklopentadienil sodyum tuzunun tepkimesinden elde edilirler. Aşağıda tabloda metalosenler ve özellikleri verilmiştir.

Metalosen	Değerlik Elektron Sayısı	M-C bağ uzunluğu (pm)	Renk	E.N. (°C)	Magnetik moment m (BM)	Oksitlenmeye Karşı Kararlılık
TiCp ₂	14	-	Koyu yeşil	200(p)	-	Çok Kararsız
VCp ₂	15	228	Mor	167	3,84	Havaya Duyarlı
CrCp ₂	16	217	Bordo	173	3,20	Havaya Duyarlı
MnCp ₂	17	211	Kahve	173	5,86	Havaya Duyarlı
FeCp ₂	18	206	Turuncu	173	0	Kararlı
CoCp ₂	19	212	Koyu mor	174	1,73	Havaya Duyarlı
NiCp ₂	20	220	Koyu yeşil	173	2,86	Az Kararlı

Çizelge 2.1. Metalosen Bileşiklerinin Özellikleri

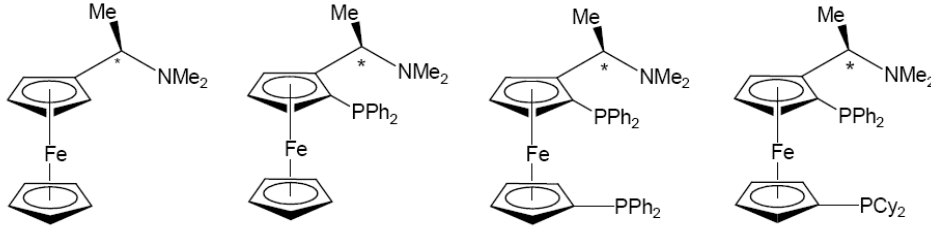
Çizelge 2.1.'den görüleceği üzere en kararlı metalosen ferrosen molekülüdür. Ferrosen on sekiz elektronla soygaz elektron düzenini tamamladığından en kararlı metalosen bileşiktir. Çizelge 2.1.'den metalosenlerin genel özelliklerine bakıldığında, ferrosende Fe⁺² iyonunun altı değerlik elektronuna ek olarak her bir Cp halkasından altı elektron gelmektedir ve toplam elektron sayısı onsekiz olmaktadır. Çizelge 2.1.'de ferrosen dışındaki bütün metalosenler paramanyetiktir. Yani metalosenlerde eşlenmemiş elektronlar bulunmaktadır. Bu metalin d orbitalleri ile siklopentadienil halkalarının π orbitalleri dikkate alındığında molekül orbital diyagramlarından kolaylıkla gösterilebilir. Metalosenlerdeki siklopentadienil halkasının C-C bağ kuvveti benzeninkine çok yakındır. Bu sebepten dolayı metalosenler aromatik benzen molekülü gibi tepkimeler vermektedir. Ancak metalosenlerin çoğu tepkime koşullarına kararlı olmadığından bu tepkimeleri bilinmemektedir. Kararlı olan ferrosen Friedel-Craft açılması, sülfolanması ve BuLi ile metalasyonu en fazla karşılaşılan örnekleridir. Ferrosen, çok çeşitli tepkimeler verir, bazıları siklopentadienil halkası üzerinde gerçekleşir. Ferrosenin elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimeleri, benzeninkine göre çok hızlıdır, bu durum ferrosen halkalarındaki elektron yoğunluğunun daha fazla olduğunu gösterir [Özkar S. 1995].

Ferrosen aromatik bir bileşik olduğu için, kısmi negatif yük taşıyan siklopentadienil halkaları sayesinde kolayca elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu (Friedel-Crafts açılleme, alkillleme, Vilsmeier formilasyon, dimetilaminometilasyon ve merkürasyon) verir (Şekil 2.4) (Togni Hayashi 1995).



Şekil 2.4. Ferrosenin yer aldığı bazı tepkimeler

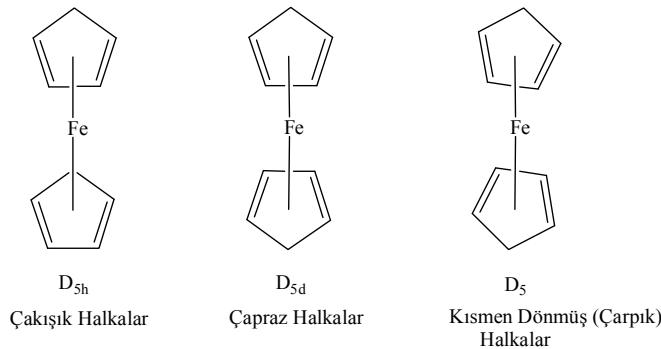
Hem düzlemsel hem de merkezi kiralite içeren simetrik birçok ferrosenil ligandların kataliz süresince çok etkili olduğu gözlenmiştir (Patti ve Nicolosi 2000). Ayrıca, merkezi kiralite özelliği taşıyan bazı ferrosen ligandlar diğer kiral ligandların sentezinde önemli bir yer tutar. Ugi amin diye bilinen madde birçok fosfin içeren kiral ligandların sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır (Dagani 2002).



Şekil 2.5. Ugi amini ve çeşitli fosfin ligandlar

Çözeltide Cp halkasının metal-ligand bağ eksenine etrafında hızlı döndüğü NMR spektrumlarından bilinmektedir. Çünkü kompleksin geri kalan kısmından bağımsız olarak Cp halkasının ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarından tek pik vermektedir. Katı halden elde edilen yapı analiz sonuçları iki siklopentadienil halkasının birbirine çapraz olduğunu göstermektedir. [Özkar S. 1995].

Ferrosende bulunan halkalar birbirlerine paralel ve metal atomu aralarında olacak şekilde “sandviç” olarak düzenlenmiştir. Ferrosendeki bağlanma molekülün en kararlı biçimi olan D_{5d} simetrisine dayanır [Miessler ve Tarr 1991]. Bu konuda yapılan ilk çalışma, halkaların çapraz bir şekilde (D_{5d}) olduğunu belirtirken, gaz fazındaki elektron kırınım çalışmaları ferrosendeki halkaların çakışık (D_{5h}) veya çakışığa çok yakın bir biçimde olduğunu ifade eder. Yakın zamanda yapılan X-ışınları kırınım çalışmaları, katı ferrosenil çeşitli kristal fazlarda tespit edebilmistir. Ferrosen 98 K’de çakışık biçimdedir. Yüksek sıcaklıklarda halkalar hafifçe dönmekte ve çarpık bir biçim (D_5) almaktadır. (Shriver ve Atkins 1990), (Misseler ve Tarr 1991).



Şekil 2.6. Ferrosenin konformasyonları

2.1.1 Ferrosenin uygulama alanları

Ferrosen içeren bileşiklerin hem organik hem de inorganik özelliklerinin devam etmesi, yüksek termal kararlılık, organik çözücülerde iyi çözünme, sentezlerinin kolay olması, tersinir redoks özellikleri, demir merkezinden dolayı kimyasal ve elektrokimyasal olarak ele alınabilmesi gibi özelliklerinin olması ferrosene olan ilginin artmasına ve ferrosen ailesinin genişlemesine neden olmuştur (Beer ve Bernhard 2001), (Monte ve ark. 2006).

Ferrosen ve türevleri biyolojiden, malzeme kimyasına kadar geniş bir uygulama alanına sahip önemli bileşiklerdir. Ferrosen ve türevleri, ferrosenin ilk sentezlendiği yıllardan beri homojen kataliz (Togni ve Hayashi 1995), moleküler sensör (Beer 1992, Beer ve Smith 1997, Wang ve ark. 1999a, Wang ve ark. 1999b), düzlemsel olmayan optik malzemelerin (Miller ve Epstein 1994) yapımında geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Ferrosen ve türevleri, ferrosen grubunun kolay indirgenme ve yükseltgenme özelliğinden dolayı genellikle redoks etkinliği olan bileşikler olarak kullanılmışlar ve elektrokimyasal süreçlerde incelenmişlerdir. Ferrosen amino asitler redoks aktiviteleri nedeniyle diabetes mellitus hastalarında kandaki glukoz seviyesinin ölçülmesinde kullanılmıştır (Cass ve ark. 1984), (Armstrong ve ark. 1988). Nagata ve arkadaşları 1995 yılında glukoz oksidaz-ferrosen bileşiği içeren altın elektrot ile glukoz sensörü yapmışlardır. İlaç uygulamalarında ferrosen türevlerinin; anti tümör etkisi (Duivenvoorden ve ark. 2005), (Osella ve ark. 2000, Vessieres ve ark. 2005), antianemik etkisi (Wasi ve ark. 1987) ve bu türevlerin antibiyotik (penisilin) ve kanser ilaçlarıyla (tamoxifen) çeşitli etkileşimleri incelenmiştir (Top ve ark. 1996, Top ve ark. 2003). Fang ve çalışma arkadaşları açılferrosenlerden yola çıkarak, yapısında ferrosen bulunduran propenon bileşiklerinin sentezini gerçekleştirmiş ve bu bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir (Fang ve ark. 2003).

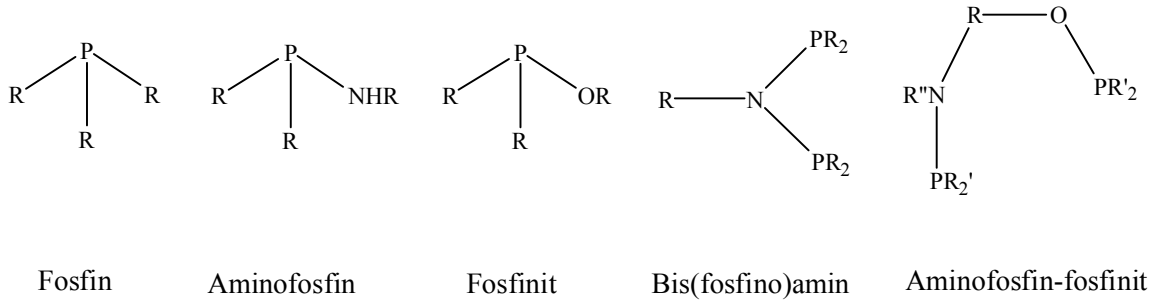
Ayrıca ferrosen, roket yakıtlarında, yakıt katalizörü olarak kullanılır ve çıkış borularındaki sıcaklığı düşürür. Dizel yağ, fuel yağ, ağır ve hafif yağlarda kullanıldığında duman çıkışını önler, enerjiyi korur ve hava kirliliğini azaltır. Dizel yağa % 0.1 ferrosen ilave etmek yağ sarfiyatını % 10-14, duman çıkışını % 30-70 azaltır. Etrafa herhangi bir olumsuz geri dönüşümü olmaz. Fuel yağının günümüz koşullarında bu kadar kullanışlı olmasında ferrosen'in önemli katkıları vardır. Koruyucu ve düzenleyici olarak kullanılır. Polimerin yumuşama noktasını, sıcaklık dayanıklılığını, plastik ve selülozik özelliğini artırır. Polipropen, poliestere gibi polimerik malzemelerin ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklılığını artırır.

Anti kanser ve antibiyotik gibi ilaçların yapımında kullanılır. Biyokimyasal ve analitik madde olarak kullanılır. Çok iyi elektron transfer mediatörleri, elektrotların modifikasyonu için redoks-aktif prob malzemeleri ve doğrusal olmayan optik aletler için malzemelerde kullanılır (Asmafiliz ve ark. 2009).

2.2. FOSFOR TEMELLİ LİGANDLAR

Fosfor atomu içeren ligandların sentezi, inorganik ve organik kimyada büyük ilgi görmektedir. Bu tür liganlarla ilgili çalışmalar, özellikle çok sayıda katalitik reaksiyonu içeren endüstriyel işlemlerdeki kullanımları nedeniyle son kırk yılda artma eğilimi göstermiştir (Zuburi ve Woollins 2003), (Ak 2010).

Fosfor atomuna üç R grubunun bağlanması fosfin, iki R grubu bir NHR grubunun bağlanması aminofosfin, iki R grubu bir OR grubunun bağlanması fosfinit, iki fosfor atomunun bir azot atomu üzerinden bağlanması bis(fosfino)amin, iki fosfor atomundan birine azot ve diğerine oksijen atomunun bağlanması ise aminofosfin-fosfinit olarak bilinir (R: Aril veya Alkil).



2.3. FOSFİNİTLER

Fosfinit ve aminofosfin kimyası son yıllarda önemi giderek artan bir çalışma alanıdır (Rudd ve ark. 2004). Bu ligandlar, P-N ve P-O bağları içermeleri nedeniyle yapısal özelliklerinde meydana gelen önemli modifikasyonlardan dolayı ilgi çekmektedirler (Gaw ve ark. 2002). Böylelikle farklı yapısal özelliklere sahip yeni bileşiklerin elde edilmesine olanak sağlarlar. Modifiye edilmiş çok sayıda fosfinit ve aminofosfin-fosfinit türü ligandlar organometalik kimyada ve kataliz işlemlerinde (asimetrik transfer hidrojenasyon, hidrosilasyon, hidroformilasyon, vb) oldukça sık kullanılmaktadır (Zuburi ve ark. 2003) (Agbossou ve ark. 2003). Her ne kadar fosfinit türü ligandların geçiş metal kompleksleri katalitik işlemlerde daha fazla aktivite gösterse de, aminofosfin kompleksleri ile kıyaslandığında fosfinit türü ligandlar

nispeten daha az çalışılmıştır(Meriç, 2012). Fosfinit ligandlarının geçiş metal katalizli asimetrik dönüşümlerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır (Aydemir ve ark. 2010). Fosfinitler, farklı kimyasal, elektronik ve yapısal özelliklere sahip olduğundan asimetrik katalizde kullanılmak üzere yeni ligandların dizaynı için birçok fırsat sunmaktadır. Fosfinitlerdeki metal fosfor bağı, fosfinlerdeki bağ ile kıyaslandığında, elektron çekici P-OR grubundan dolayı daha güçlüdür. Ayrıca, fosfinitlerdeki (P(OR)₂) boş σ^* orbitalinin varlığı, fosfiniti daha iyi bir alıcı konumuna getirerek kararlı kılmaktadır (Galka ve Kraatz 2003). Ancak, fosfinitlerin analogları olan P-temelli ligandlara göre en büyük avantajı hazırlanmalarındaki kolaylıktır (Yang ve ark. 1995), (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Bu açıdan bile bakıldığında asimetrik kataliz için son derece etkili kiral fosfinit ligandlarının geliştirilmesine olan ilgi daha iyi kavranmış olur.

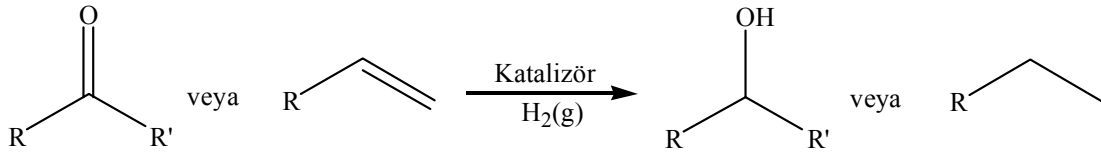
P-O-C türü fosfinit ligandlar asimetrik allilik alkilasyon, hidroformilasyon ve eşleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır (Carbo ve ark. 2006). Bazı durumlarda fosfinit türevi ligandların, fosfinlere göre daha yüksek enantiyoseçicilik gösterdikleri gözlenmiştir. Fosfinit ligantlarının, fosfinlerle karşılaştırıldığında daha güçlü trans etki göstermeleri de dikkate alındığında, modüler dizayn edilmiş fosfinit temelli komplekslerin katalitik reaksiyonlarda daha aktif olacağı aşıkardır (Keim ve Maas 1996). Buna ilaveten, P-O-C bağının katalitik reaksiyonlarda daha esnek davranarak ara ürünleri daha da kararlı hala getirmeside analoglarına göre diğer avantajı olarak literatüre geçmiştir (Galka ve Kraatz 2003). Bu avantajlarına rağmen, P-temelli aminofosfin, fosfin, aminofosfin-fosfinit ve fosfit ligandların geçiş metal kompleksleri ketonların hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlarsa da, P-O-C temelli fosfinitler literatürde ancak sınırlı sayıda yer almıştır (Hauptman ve ark. 1998).

P-O-C türü (fosfinitler) ligandlar çoğunlukla rodyum katalizli hidrojenasyonda kullanılmaktadırlar (Hobub ve ark. 2011), (Chen ve ark. 1999). P-O-C içerikli ligandlar ile modifiye edilmiş geçiş metal katalizörlerinin aktivitesini ve seçiciliğini kontrol eden önemli iki faktör vardır. Bunlar; sterik ve elektronik etkilerdir. Son zamanlarda hidrojenasyon, hidrosiyantasyon, dietil çinko katılması, epoksidasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında enantitioseçici katalizörlerin performansları araştırılmış ve yukarıdaki işlemlerde oldukça etkin oldukları bulunmuştur. Özellikle, rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyondaki elektronik ve sterik etkiler araştırılmıştır (Gergely ve ark. 2003).

2.4. HİDROJENASYON

2.4.1. Moleküler Hidrojenasyon

Moleküler hidrojenasyon, genellikle bir geçiş metali olan katalizör varlığında organik bir moleküle hidrojen gazı (H_2) katılmasıdır (Bena, 2003). Hidrojenasyon özellikle doymamış organik bileşikler (alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller) için önemli bir reaksiyondur (Çetinkaya ve ark. 2010). Bu yöntem genellikle basınç altında gerçekleştirilir. İlaç ve petrokimya endüstrisinde çok değişik uygulamaları vardır (www.wikipedia.org).



Şekil 2.7. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi

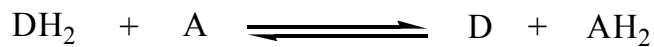
Bu yöntemde genellikle yüksek basınca gereksinim vardır ve ortaya çıkacak patlama riskinden dolayı özel geliştirilmiş malzemeler kullanılır. Bu nedenle maliyetli ve son derece riskli özel sistemlerdir (Yiğit ve ark. 2006).

2.4.2. Transfer Hidrojenasyon

Ketonların indirgenmesinde önceleri ağırlıklı olarak moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Bu yöntemde basınç kaplarının kullanılması gerektiğinden (patlama riskinden dolayı) moleküler hidrojene alternatif olarak transfer hidrojenasyon geliştirilmiştir.

Katalizör varlığında bir hidrojen donörü yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak bilinir. Bu işlem, katalizör yardımıyla bir hidrojen donöründen hidrojen ayrılması ve ayrılan bu hidrojenin substratın doymamış fonksiyonel grubuna ilavesi şeklinde ilerler (Gladiali ve Alberico 2006), (Özdemir ve ark. 2005). Transfer hidrojenasyon termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleştirilebilir. Katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve ark. 2009).

Aşağıdaki şekilde transfer hidrojenasyonun genel reaksiyonu verilmiştir.

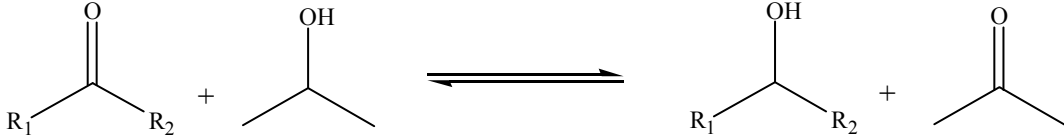


Şekil 2.8. H donör DH₂' den A substratına hidrür transferi, DH₂: Hidrojen donör; A: Hidrojen akseptör

Transfer hidrojenasyon, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olmasına ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına (hidrojen basıncına gerek duymadan) bağlı olarak güçlü bir strateji gösterir (Backvall, 2002). Bugün prokiral ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları saf kimyasallar ve eczacılık için gerekli ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif sekonder alkoller sentezlemek için kullanılan en önemli metoddur.

2.4.2.1. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları

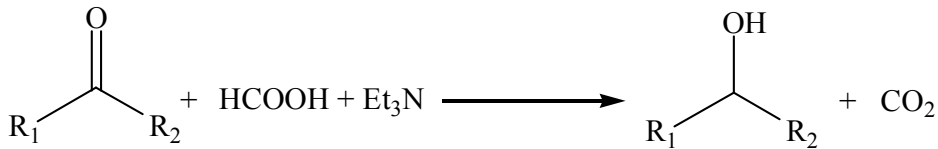
Günümüzde asimetrik transfer hidrojenasyon, ketonlardan optikçe aktif sekonder alkoller sentezlemek için kullanılan en etkileyici yöntemlerden biridir (Özdemir ve ark. 2005). Asimetrik transfer yöntemi ile ketonların indirgenmesi sonucu elde edilen ikincil alkoller ticari açıdan önemli birçok farmasötik, zirai ilaç, parfüm, tatlandırıcı ve özel materyaller için anahtar konumundaki madde görevini üstlenir (Leautey ve ark. 2003). Transfer hidrojenasyon yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi ve reaksiyon koşullarının oldukça ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı da oldukça önemlidir (Özdemir ve ark. 2005). Ketonların indirgenmesinde önceleri ağırlıklı olarak moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Bu yöntemde basınç kaplarının kullanılması gerektiğinden (patlama riskinden dolayı) moleküler hidrojene alternatif olarak bu reaksiyonlarda hidrojen kaynağı olarak formik asit-trietilamin (HCO₂H/Et₃N) veya 2-propanol kullanılmaktadır.



Şekil 2.9. 2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

Reaksiyonda görüldüğü üzere (**Şekil 2.9**) 2-propanol asetona yükseltgenir. 2-propanolün ucuz, kolay elde edilebilir olması ve çevreye zarar vermemesinin yanı sıra çözücülerin pH' sını değiştirmemesi gibi bir avantajı da vardır. 2-propanol çözeltisindeki birçok metal katalizörün yaşam süresi kaynama sıcaklığında bile yeterince uzun olduğundan reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümle gerçekleşir (Yiğit ve ark. 2006), (Venkatachalam ve Ramesh 2005). 2-propanol ve ürünün sekonder alkol olması tansfer hidrojenasyon reaksiyonlarının tersinir olmasına neden olmaktadır (Gao ve ark. 1996). 2-propanolün çevre dostu olmasına ve kolay elde edilmesine rağmen reaksiyonun tersinirliği asimetrik hidrojen transferinde büyük bir dezavantajdır. Ancak aseton oluşur oluşmaz sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması ile bu sınırlamanın üstesinden gelinebilir (Yiğit ve ark. 2006), (Venkatachalam ve Ramesh 2005).

Formik asit-trietilamin karışımı 2-propanole göre daha uygun hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu ile CO_2 'in açığa çıkmasından dolayı tersinir değildir (**Şekil 2.10**). 5:2 oranındaki formikasit-trietilamin azeotropik karışımı indirgen madde olarak sıklıkla kullanılır ve bu da oda sıcaklığında tek faz verir. 20°C - 60°C deki birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimi sağlar böylece tersinmez ve rasemik olmayan yüksek dönüşümler elde edilmiş olur. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır. Bazı kompleksler formik asitin varlığında hızlı bir şekilde bozunmaya uğramakta ve katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmektedirler. Çünkü formik asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin adımlarından birini inhibe eder (Matteoli ve ark. 1981), (Fujii ve ark. 1996).



Şekil 2.10. $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ karışımının hidrojen kaynağı olarak kullanımı

2.4.2.2. Rutenyum Komplekslerinin Transfer Hidrojenasyonundaki Önemi

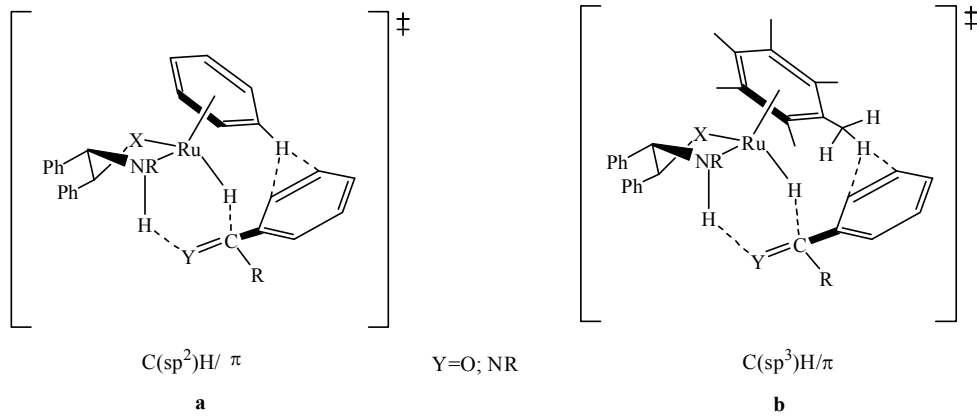
Rutenyum homojen hidrojenasyon katalizörleri yaklaşık kırk yıldır bilinmekte ve asimetrik sentez reaksiyonları için en yararlı katalizörlerden biri olarak kabul görmektedir (Clapham ve ark. 2004). Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel enantioseçicilik göstermesi, ayrıca rutenyumun diğer geçiş metallerine göre düşük maliyetli olmasından dolayı bu tür reaksiyonlarda rutenyum kullanılması avantajlıdır (Shimizu ve ark. 2007), (Matharu ve ark. 2005). Rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizörü elde etmek için başlangıç maddesi olarak genellikle $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ gibi aren ligandları içeren metal öncülleri kullanılır. $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ komplekslerinde aren ligandları

1) Yardımcı ligandların kendiliğinden rutenyum etrafındaki oktahedral koordinasyon çevresinin bitişik üç tanesini doldururken diğer üç tanesini *fac* şeklinde diğer işlemler için boş bırakması,

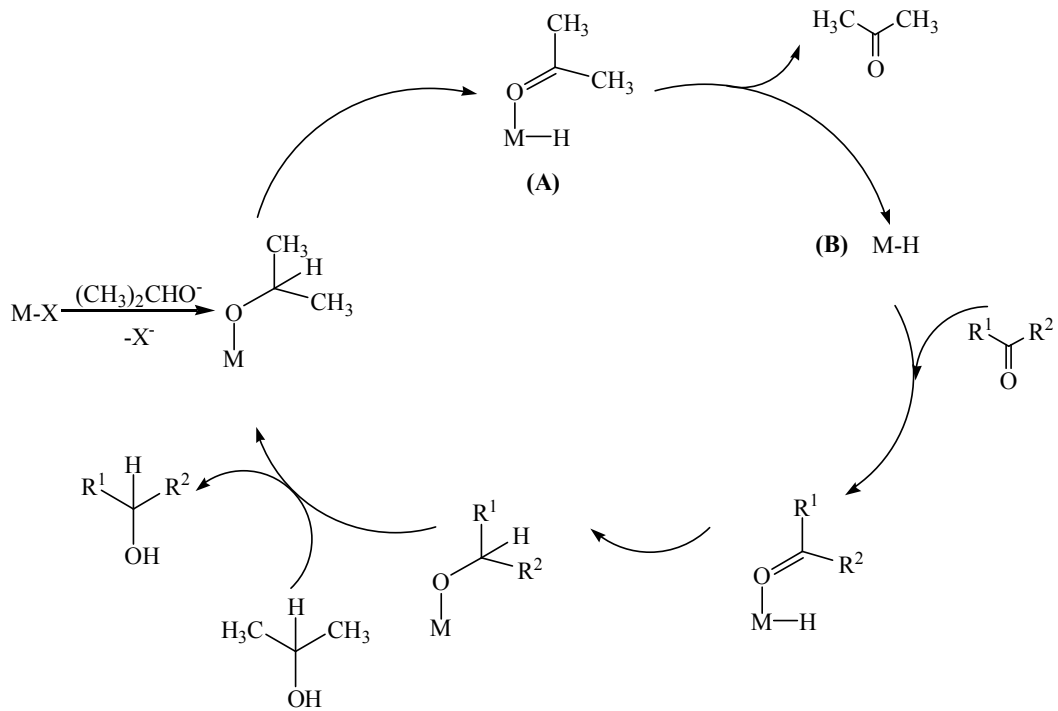
2) Aren ligandlarının metal merkezine karşı uygun reaktivite ve seçicilik göstermesi,

3) Halka üzerindeki süstitüsyon şeklinin esnek olması gibi avantajlara sahiptirler (Noyori ve ark. 2001).

$[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ kompleksleri protik ligandlarla katalizör olarak kullanıldıklarında "metal-ligand bifonksiyonel kataliz" meydana gelir. Anyonik liganttan daha az sıkışık olmasına rağmen $\eta^6\text{-aren}$ kısmı geçiş halini kararlaştırarak bir $\text{C}(\text{sp}^2)\text{H}/\pi$ etkileşimiyle bu katalizörlerin performansını artırır (**Şekil 2.11.a**). Aren ligandlarında halkanın alkillenmesi reaksiyonun oluşmasını kolaylaştırır ve daha asimetrik bir ortam oluşturmasını sağlar. Bu yüzden aromatik ketonların transfer hidrojenasyonunda *p*-simen veya mesitilen rutenyum kompleksleri basit benzen kompleksinden daha yüksek bir enantioseçicilik gösterir. Bu durum polialkilenmiş arenlerin gittikçe artan sterik etkisiyle arenin artan $\pi(\text{pi})$ vericiliğine veya çekici sekonder $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}/\pi$ etkileşiminin katkısıyla geçiş halinin kararlılığının artmasına dayandırılabilir (**Şekil 2.11.b**), (Gladiali ve Alberico 2006), (Noyori ve ark. 2001).



Şekil 2.11. Metal-ligand bifonksiyonel katalizi yoluyla Ru-monohidrit üzerinden H-transferinin geçiş hali

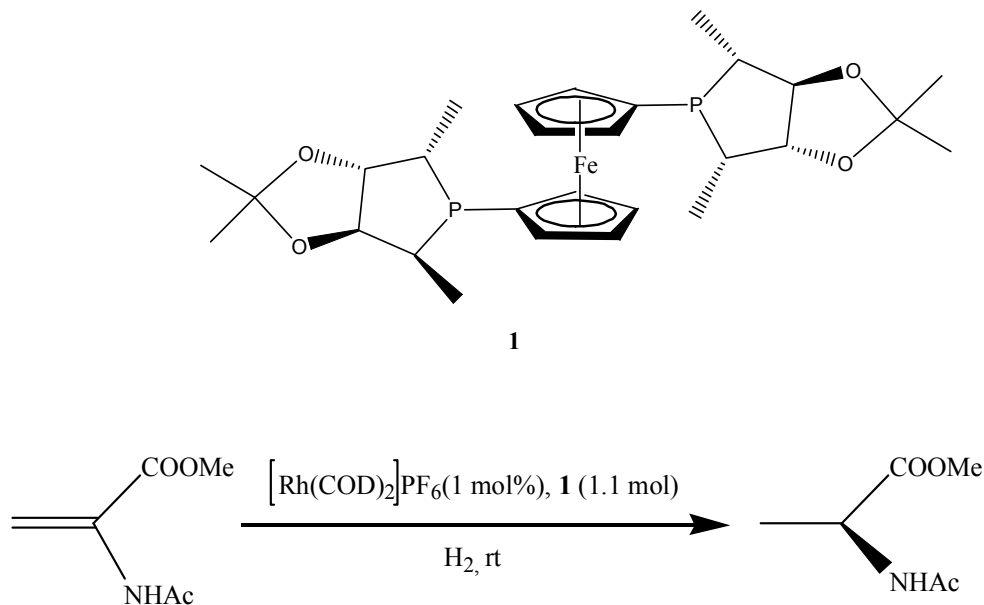


Şekil 2.12. Asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyon mekanizması

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen mekanizma (**şekil 2.12**) verilmiştir. Buradaki X anyonik bir liganddır ve tipik olarak bir halojenürdür. Baz, izopropanolün bir protonunu alarak izopropoksit iyonu oluşturur ve oluşan bu izopropoksit iyonu metale bağlanır. **(A)** kompleksi β -eliminasyona uğrayarak bir M-H **(B)** indirgeyici türü ve aseton oluşur. Kiral bir organik yardımcı maddenin metale bağlanmasıyla asimetrik indirgenme meydana gelir (Noyori ve ark. 2001).

2.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Liu ve ark.(2002) D-mannitol'den yola çıkarak yeni bir kiral ferrosenil difosfin ligandını (**1**) kolay bir şekilde sentezlediler. Sentezlenen bu ligandın in situ yöntemi ile hazırlanan Rh(I) kompleksinin, itakonik asit türevleri ve α -(*N*-asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyonunda katalitik etkinliği incelenmiş; yüksek enantiyoseçicilik ve reaktivite gösterdiği gözlemlenmiştir.



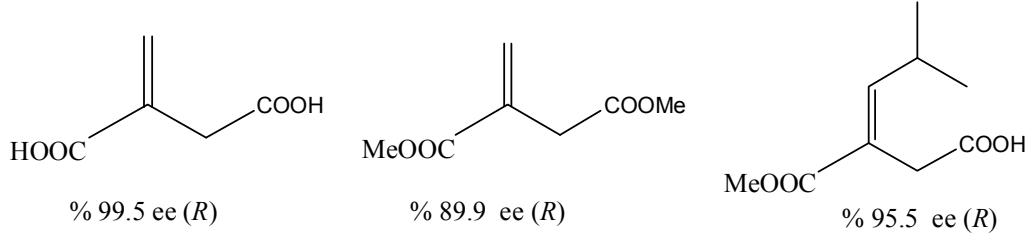
Şekil 2.13. α -(*N*-asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyonu

Çizelge 2.2. α -(*N*-asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyon sonuçları

Giriş	Ligand	Çözücü	Hidrojen Basıncı[psi]	Zaman[sa]	ee [%]
1	1	MeOH	45	0.5	99.4
2	1	CH ₂ Cl ₂	45	0.5	99.2
3	1	THF	45	0.5	99.4
4	1	Toluen	45	0.5	99.8
5	1	THF	15	0.5	99.9
6	1	Toluen	15	0.5	99.6

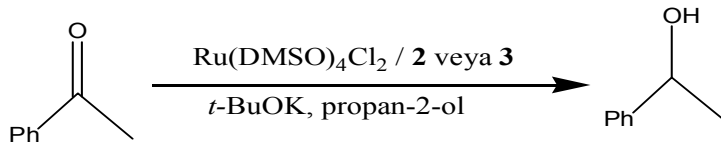
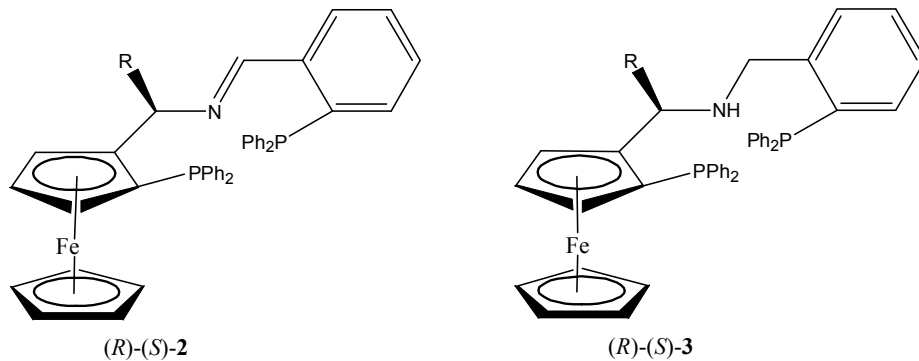
Rh(I) katalizli α -(*N*-asetamido)akrilat'ın asimetrik hidrojenasyonu tepkimeleri üzerinde yapılan çalışmalarda ilk olarak farklı çözücülerin enantiyoseçicilik üzerindeki etkinliği

incelediler. Basınç ve süre sabit tutularak farklı çözücülerle çalıştılar ve enantioseçicilik üzerinde ciddi bir etkinliği gözlemlediler. Ayrıca hidrojen basıncındaki değişiminde ee üzerinde etkisi olmadığını tespit ettiler.



Rh(I) katalizörü varlığında itakonik asit türevlerinin hidrojenasyonundaki katalitik etkinliğini araştırdılar ve % 99.5 enantioseçicilik gözlemlediler.

Dai ve ark. (2004) yeni kiral ferrosenil difosfin ligandlarını [(*R*)-(*S*)-**2** ve (*R*)-(*S*)-**3**] hazırladılar ve bu ligandları Ru(II) katalizli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalitik etkinliklerini araştırdılar.



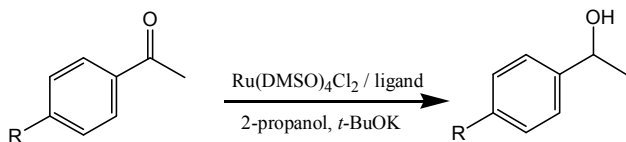
Şekil 2.14 Ru(II) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonu

Çizelge 2.3. Ru(II) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetric transfer hidrojenasyonu sonuçları

Giriş	Katalizör	Sıcaklık(°C)	Zaman(sa)	Dönüşüm (%)	ee(%), Konfigürasyon)
1	Ru/(R)-(S)-2	80	0.5	61	40 (<i>R</i>)
2	Ru/(R)-(S)-2	80	1	59	39 (<i>R</i>)
3	Ru/(R)-(S)-3	80	0.5	90	80 (<i>R</i>)
4	Ru/(R)-(S)-3	80	2	98	75 (<i>R</i>)
5	Ru/(R)-(S)-3	25	2	96	76 (<i>R</i>)
6	Ru/(R)-(S)-3	0	24	30	77 (<i>R</i>)

Ru(II) varlığında asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyon tepkimelerinde **2** ve **3** ligandlarının etkinliği incelenmiş ve imino grubu içeren ligand **2** oldukça düşük dönüşüm ve enantiyoseçicilik gösterirken amino grubu içeren ligand **3**, ligand **2**'e göre çok daha fazla aktiflik ve enantiyoseçicilik göstermiştir. % 90'dan fazla dönüşüm ve % 80 ee elde edilmiştir. Ligand **3** üzerinde yaptıkları çalışmada sıcaklık 80 °C'den 0 °C'ye düştüğünde, dönüşüm önemli derecede azalırken, ee değerlerinde hemen hemen bir değişiklik olmadığını gözlemlemişlerdir.

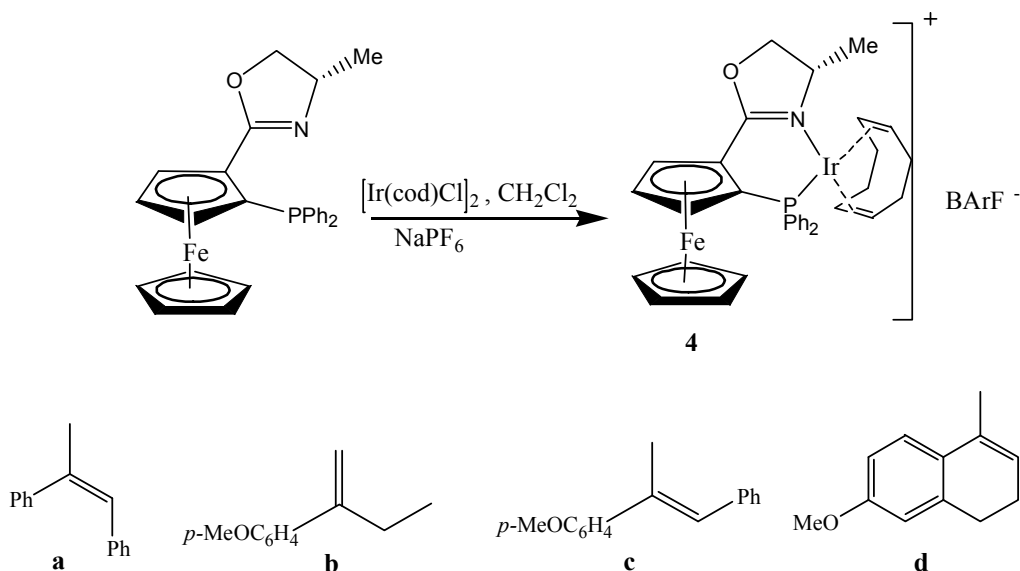
Çizelge 2.4. Ru(II) katalizörü varlığında süstitüte asetofenon'un asimetric transfer hidrojenasyonu sonuçları



Giriş	R	Zaman(sa)	Dönüşüm (%)	ee(%)
1	-CH ₃	1	99	82
2	-OCH ₃	2	82	52
3	-F	0.5	98	83
4	-Cl	0.5	99	85
5	-Br	0.5	96	86
6	-NO ₂	0.5	99	88

(R)-(S)-3 ligandı için 2-propanol ile asetofenonun transfer hidrojenasyonunda $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2/3$ varlığında % 99'dan fazla dönüşüm ve % 80'den fazla ee elde ettiler. Ayrıca süstitüe asetofenon türevleri üzerinde yaptıkları çalışmada *para* konumundaki elektron çekici gruplara sahip (F, Cl, Br, NO_2 gibi) elektron verici (Me, MeO) substratlara oranla daha iyi dönüşüm ve ee verdiğini gözlemlediler. *Para* konumundaki metoksi grubunun olması fenil halkası üzerindeki karbonil karbonu üzerinde güçlü bir elektron verici etki göstermesinden kaynaklandığını belirlediler.

Li ve ark. (2007) **Fc-PHOX**'dan yola çıkarak kiral **Ir Fc-PHOX** kompleksini(**4**) yüksek bir verimle sentezlemişlerdir. Sentezlenen iridyum kompleksinin çeşitli olefinlerin asimetrik hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinliği incelenmiş; yüksek bir dönüşüm ve iyi bir enantiyoseçicilikle uygun ürünler elde edilmiştir.

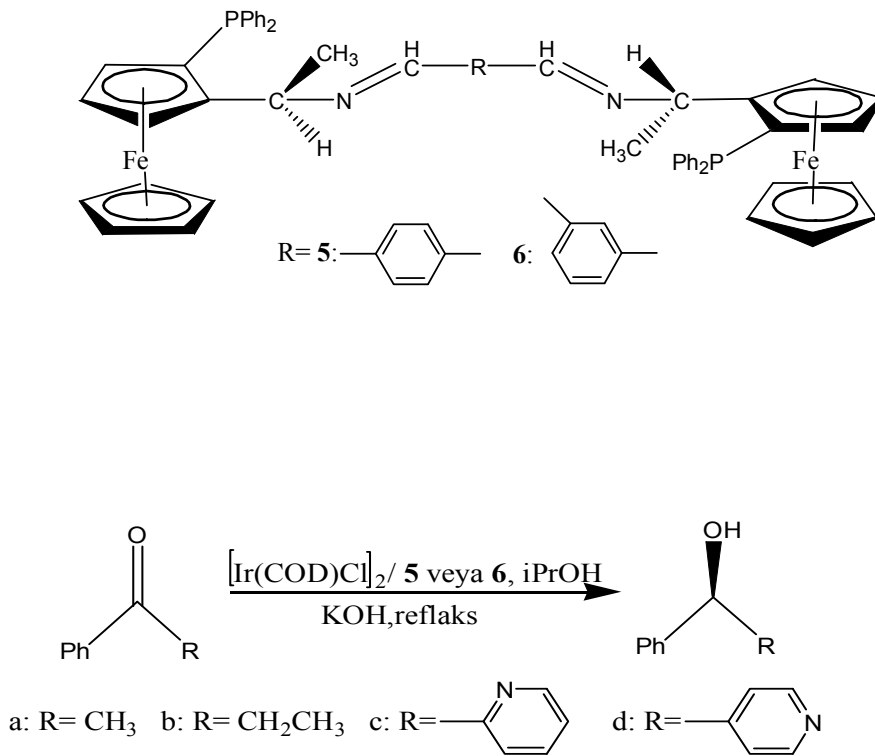


Çizelge 2.5. Ir katalizörü varlığında olefinlerin asimetrik hidrojenasyon sonuçları

Giriş	Substrat	H_2 Basıncı(psi)	Dönüşüm(%)	ee(%)
1	a	50	100	67.0 (<i>S</i>)
2	b	50	100	14.3 (<i>S</i>)
3	b*	20	100	22.1 (<i>S</i>)
4	c	50	100	88.5 (<i>R</i>)
5	d	50	95	89.0 (<i>R</i>)

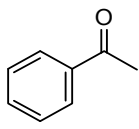
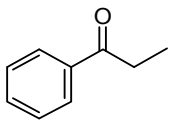
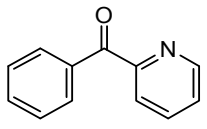
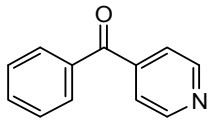
İridyum katalizörü varlığında yapılan asimetric hidrojenasyon tepkimelerinde (*Z*)-1,2-difenil-1-propen'in asimetric hidrojenasyonu farklı konfigrasyonda daha düşük enantiyomerik saflıkta bir ürünün elde edilmesine yol açar. **a**, **b**, **c** ve **d** substratlarına bakıldığında enantiyoseçicilik, **a**: % 67 **b**: % 14.3, **b***: % 22.1 **c**: % 88.5 ve **d**: % 89 olarak elde etmişlerdir. Hidrojen basıncının azalması, uç olefin olan **b**'nin enantiyoseçiciliğinde bir artışa neden olmuştur.

Zhang ve ark. (2008) aromatik ketonların İridyum katalizli asimetric transfer hidrojenasyonu için iki yeni düzlemsel kiral diferrosenilfosfin-diimin **5** ve **6** maddelerini sentezlemişlerdir. Kiral Ir katalitik sisteminde hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılmış ve aromatik ketonların asimetric transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliği incelenmiştir.



Şekil 2.15. Ir(I) katalizörü varlığında ketonların asimetric transfer hidrojenasyonu

Çizelge 2.6. Ir(I) katalizörü varlığında ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon sonuçları

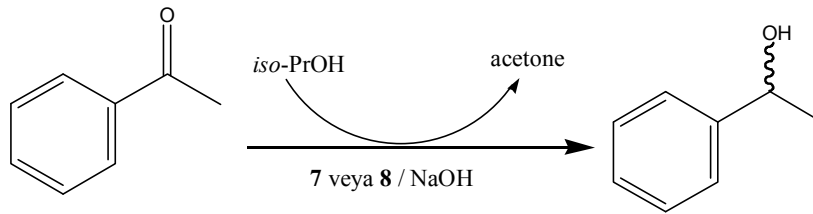
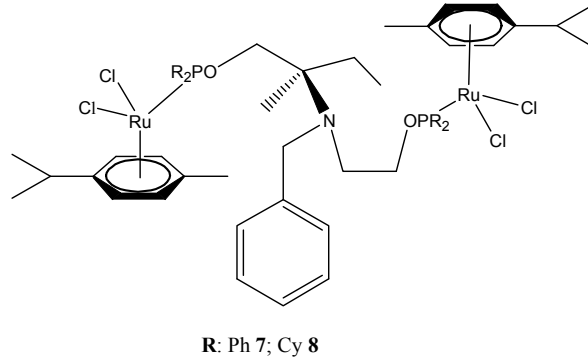
 a  b  c  d						
Giriş	Ligand	Keton	Zaman/sa	sıcaklık/ °C	verim (%)	ee (%)
1	5	a	4	50	75	48.9
2	5	b	4	50	20	41.7
3	5	c	6	50	40	13.1
4	5	d	4	25	>99	19.9
5	6	a	4	50	79	32.5
6	6	b	4	50	21	38.9
7	6	c	6	50	21	6.7
8	6	d	1	25	>99	11.9

Elde edilen sonuçlara göre açıkça görülmektedir ki Ir(I)/**5** ve Ir(I)/**6** ligandları orta derecede katalitik aktiflik ve düşük enantioseçicilik göstermektedir. Sonuçlara göre kiral Ir katalizörünün aktifliğinin ve enantioseçiciliğinin substrat yapısına çok duyarlı olduğunu tespit ettiler.

Sentezlenen **5** ligandının asetofenon, propiyofenon, 2-benzoil pridin, 4-benzoil pridin gibi aromatik ketonların Ir(I) katalizli asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki etkinliği incelenmiştir. Asetofenon'dan 50 °C'de ve 4 saatte % 75 dönüşüm, 48.9 ee; propiyofenon'dan 50 °C'de ve 4 saatte % 20 dönüşüm, 41.7 ee; 2-benzoil pridin'den 50 °C'de ve 6 saatte % 40 dönüşüm, 13.1 ee; 4-benzoil pridin'den ise 25 °C'de ve 4 saatte % 99'dan fazla dönüşüm ve 19.9 ee elde ettiler.

Sentezlenen **6** ligandının sonuçlarına göre ise; asetofenon'dan 50 °C'de ve 4 saatte % 79 dönüşüm, 32.5 ee; propiyofenon'dan 50 °C'de ve 4 saatte % 21 dönüşüm, 38.9 ee; 2-benzoil pridin'den 50 °C'de ve 6 saatte % 21 dönüşüm, 6.7 ee; 4-benzoil pridin'den ise 25 °C'de ve 1 saatte % 99'dan fazla dönüşüm ve 11.9 ee elde ettiler.

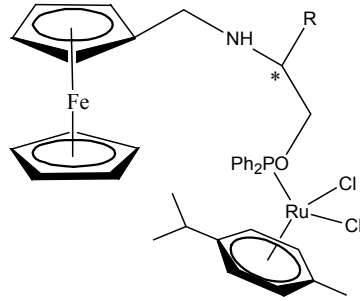
Aydemir ve ark.(2011) fosfinit temelli kiral Ru(II) komplekslerini (**7** ve **8**) sentezlediler ve bu kompleksleri asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkilerini incelediler.



Şekil 2.16. Ru(II) katalizörü varlığında asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyonu

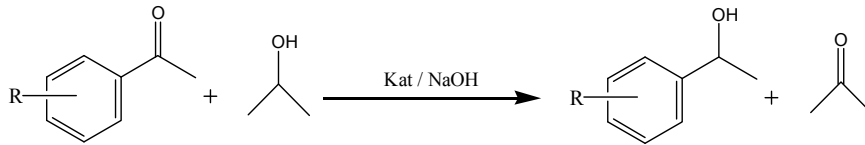
Yapılan bu çalışmada asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyon tepkimelerinde sıcaklık değerlerine bakıldığında oda sıcaklığında dönüşüm ve enantiyoseçicilik gözlenmezken sıcaklığın artırılmasıyla 50 °C de kompleks **7** için (32 saatte % 71 dönüşüm ve % 71 ee), kompleks **8** için ise (32 saatte %96 dönüşüm ve % 67 ee) gözlenmiştir. Reflaks sıcaklığına ulaşıldığında ise kompleks **7** için (6 saatte % 96 dönüşüm ,% 67 ee) kompleks **8** için ise (9 saatte % 97 dönüşüm ve % 78 ee) gözlenmiştir. Daha sonra tepkime açık havada uygulandığında kompleks **7** için (18 saatte % 98 dönüşüm ve % 66 ee), kompleks **8** için ise (24 saatte % 98 dönüşüm ve % 75 ee) gözlenmiştir. Tepkimelerde KOH, NaOH gibi bazlar kullanıldığında dönüşüm ve enantiyoseçicilik üzerinde ciddi bir etkisinin olmadığını gördüler. Ayrıca açık havada ya da su ilavesinin tepkime dönüşümlerinde etkisinin olmadığını gözlemlediler.

Ak ve ark. (2014) ferrosen temelli kiral fosfinit ligandlarından yola çıkarak Ru(II) komplekslerini(9, 10, 11, 12) sentezlediler ve süstitüe asetofenon türevlerinin asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerini araştırdılar.



R: D-isopropyl 9; L-isopropyl 10
R: D-isobutyl 11; L-secbutyl 12

Çizelge 2.7. Ru(II) katalizörü varlığında süstitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon sonuçları



Giriş	Kompleks	Substrat	Zaman	Dönüşüm(%)	ee(%)	Konfigürasyon
1	9		1/3	97	74	R
2	10		1/3	99	80	S
3	11		1/3	98	76	S
4	12		1/3	99	72	S
5	9		1/2	98	75	R
6	10		1/2	99	80	S
7	11		1/2	98	78	S
8	12		1/2	99	74	S
9	9		1/2	98	73	R
10	10		1/2	98	79	S
11	11		1/2	97	74	S
12	12		1/2	99	75	S
13	9		1/3	98	77	R
14	10		1/3	99	81	S
15	11		1/3	98	75	S
16	12		1/3	97	72	S
17	9		1	97	76	R
18	10		1	99	85	S
19	11		1	98	73	S
20	12		1	99	78	S
21	9		2	97	70	R
22	10		2	99	79	S
23	11		2	98	67	S
24	12		2	98	63	S

Hem çözücü hem de hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullandılar. Yapılan çalışmalarda tepkime aktifliği ve enantiyoseçiciliğin substratın yapısına duyarlı olduğunu tespit ettiler. Sonuçlara bakıldığında en iyi dönüşümü ve enantiyoseçiciliği kompleks **10** kullanıldığında elde ettiler. Ayrıca fenil halkasına bağlı grupların bağlanma pozisyonu ve elektronik özelliklerinin hidrojenasyon tepkimelerinde etkili olduğunu gözlemdiler. En yüksek enantiyoseçiciliğin fenil halkasına *orto* pozisyonunda bağlanmış metoksi grubunda elde ettiler. En düşük enantiyoseçicilik ise *p*-metoksiasetofenonda gözlemlendiler. Fenil halkasına *para* pozisyonunda elektron çekici grupların bağlanması enantiyoseçiciliğin ve dönüşümün yüksek olduğunu tespit ettiler. Fenil halkasına *para* konumunda elektron çekici grupların bağlanması karbonil karbonu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasına ve hidrojenasyonun daha hızlı gerçekleşmesine yol açtığını öngördüler.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler havaya ve neme karşı duyarlı olduklarından cam malzemeler ve çözücüler kurutularak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (THF, dietil eter, toluen vb) sodyum-benzofenon ile, diklorometan P_2O_5 (*di*-fosforpentaoksit) ile ve 2-propanol de CaH_2 ile destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH_2 (kalsiyum hidrür) ile destillenerek ve de metalik sodyum ile etkileştirilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Fosfinit bileşiklerinin reaksiyon takibi $^{31}P\{-^1H\}$ NMR ile gerçekleştirildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları IR, 1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları ve element analizleri ile aydınlatıldı. Bu bileşiklere ait IR, 1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları, element analiz sonuçları, optik çevirme açıları ve erime noktalarına ait veriler metot kısmında verilmiştir.

3.1.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

1. Asetofenon	18. Monoklorodifenilfosfin
2. Aseton	19. Petroleteri
3. Dietileter	20. Tetrahidrofuran
4. Di-Fosforpentaoksit	21. Toluene
5. Diklorometan	22. Silikajel
6. Döterokloroform	23. Sodyumbenzofenon
7. D,L -Fenil Glisinol	24. Sodyumborohidrür
8. D,L -Fenil Alaninol	25. Sodyumhidroksit
9. D,L -Valinol	26. Sodyumsülfat
10. Ferrosen karbaldehit	27. Trietilamin
11. Kalsiyum hidrür	28. 2-Metoksiasetofenon
12. Kloroform	29. 2-Propanol
13. L -İzoleusinol	30. 4-Bromoasetofenon
14. L -Leusinol	31. 4-Kloroasetofenon
15. Magnezyumsülfat	32. 4-Metoksiasetofenon
16. Metalik sodyum	33. 4-Floroasetofenon
17. Metanol	34. $[RuCl_2(\eta^6\text{-aren})]_2$

Bu maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından sağlanmıştır.

3.1.2. KARAKTERİZASYON İÇİN KULLANILAN CİHAZLAR

1. FT-IR Spektrometre (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker AV400)
4. Gaz Kromatografi Cihazı (Shimadzu GC 2010 Plus)
5. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)
6. Polarimetri (Perkin Elmer 341)

3.1.3. GAZ KROMATOĞRAFI CİHAZINDA TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONU İÇİN KULLANILAN YÖNTEM

GC analizleri Cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30mx0.32mm I. Dx0.25 µm film kalınlığı) takılı Shimadzu GC 2010 Plus Gaz kromatografi cihazında yapıldı. Ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu için kullanılan GC parametreleri şöyledir:

- I. Aşama: başlangıç sıcaklığı: 50 °C; başlangıç süresi 1.1 dak.; çözücü alıkonması 4.48 dak; sıcaklık artışı 1.3 °C/dak.; son sıcaklık 150 °C;
- II. Aşama: başlangıç süresi 2.2 dak.; sıcaklık artışı 2.15 °C/dak.; son sıcaklık 250 °C;
- III. Aşama: başlangıç süresi 3.3 dak.; son süre 44.33 dak.; enjektör port sıcaklığı 200 °C; dedektör sıcaklığı 200 °C; enjeksiyon hacmi 2.0 µL.

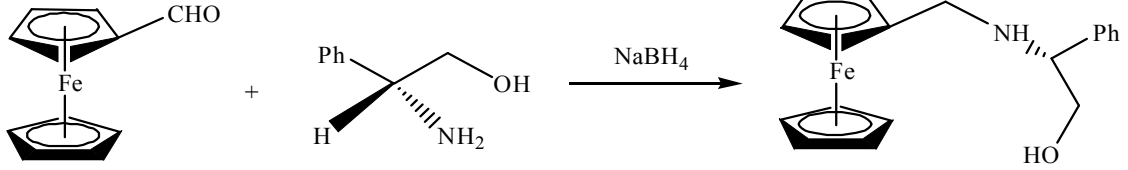
3.2. METOT

Yapılan çalışmaları üç ana başlıkta toplamak mümkündür.

- i. Ligand dizaynı;
 - Fosfinit türü ligandların sentezi için başlangıç maddelerinin sentezi,
 - Fosfinit türü ligandların sentezi,
- ii. Ligandların benzen temelli Ru(II) komplekslerinin sentezi,
- iii. Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması ve aktivitelerinin tayini.

3.2.1. ÇIKIŞ MADDELERİNİN SENTEZİ

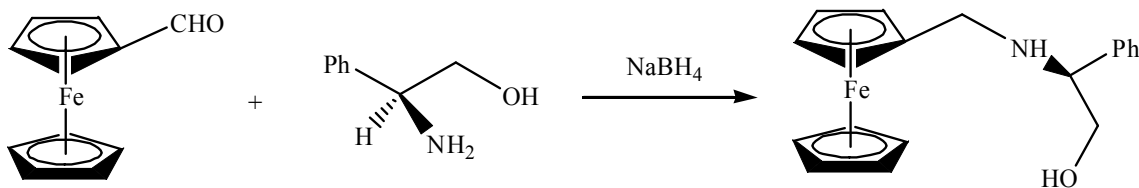
3.2.1.1. [(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] (1)



Şekil 3.1. [(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] sentezi

250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile D-fenil glisinol (576 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40 ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1 saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak süssüz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂:CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün:1.03 g, % 77; e.n: 78-79°C); [α]_D²⁰ -42.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 2.10 (br, 2H, NH and OH), 3.29 (d, 1H, *J* = 12.6 Hz, CH₂NH, (a)), 3.43 (d, 1H, *J* = 12.6 Hz, CH₂NH, (b)), 3.48-3.53 (m, 1H, CH₂OH (a)), 3.63-3.66 (m, 1H, CH₂OH (b)), 3.75-3.79 (m, 1H, -CHNH), 4.01 (m, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.06 (m, 2H, C₅H₄), 7.12-7.33 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 46.29 (CH₂NH), 63.98 (CHNH), 66.58 (CH₂OH), 67.79, 67.89, 68.09, 68.42 (C₅H₄), 68.49 (C₅H₅), 85.52 (*i*-C₅H₄), 127.32, 127.75, 128.73 (C₆H₅), 140.37 (*i*-C₆H₅); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3281, (C-Cp): 3086, (C=C-Cp): 1455, (O-H): 3280; Element analizi için C₁₉H₂₁NOFe hesaplanan: C 67.87, N 4.16, H 6.29; Bulunan: % C 67.82, N 4.11, H 6.24

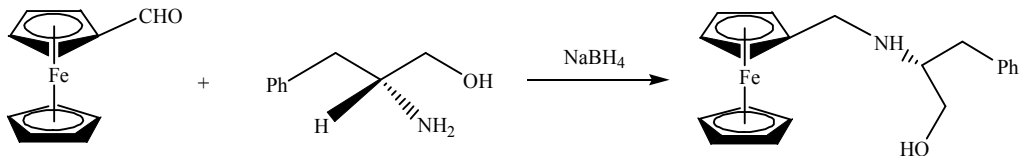
3.2.1.2. [(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] (2)



Şekil 3.2. [(2S)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] sentezi

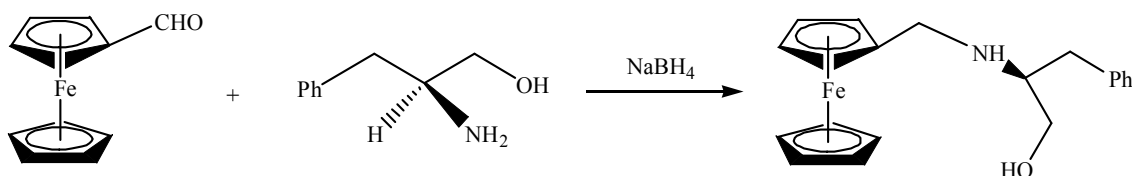
250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile L-fenil glisinol (576 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1 saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak süssüz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂;CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 0.98 g, % 73; e.n: 78-79 °C); [α]_D²⁰ +42.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 2.34 (br, 2H, NH and OH), 3.39 (d, 1H, *J* = 13.2 Hz, CH₂NH, (a)), 3.51-3.63 (m, 2H, CH₂NH (b) + CH₂OH (a)), 3.74 (dd, 1H, *J* = 4.2 and 11.0 Hz, CH₂OH (b)), 3.87 (dd, 1H, *J* = 4.4 and 8.8 Hz, -CHNH), 4.10 (m, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.18 (m, 2H, C₅H₄), 7.35-7.43 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 46.31 (CH₂NH), 63.98 (CHNH), 66.64 (CH₂OH), 67.80, 67.90, 68.11, 68.43 (C₅H₄), 68.51 (C₅H₅), 86.45 (*i*-C₅H₄), 127.34, 127.72, 128.73 (C₆H₅), 140.37 (*i*-C₆H₅); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3291, (C-Cp): 3087, (C=C-Cp): 1441, (O-H): 3320; Element analizi için C₁₉H₂₁NOFe hesaplanan: C 67.87, N 4.16, H 6.29; Bulunan: % C 67.81; N 4.10, H 6.22

3.2.1.3. [(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (3)



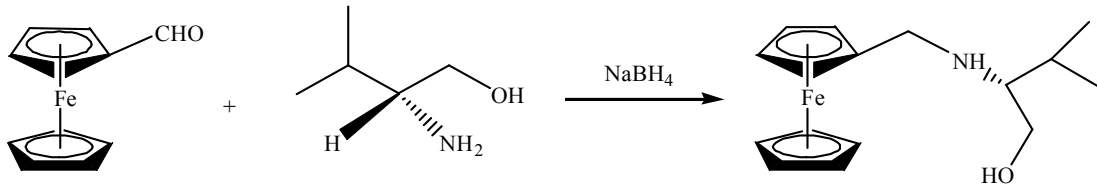
Şekil 3.3. [(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] sentezi

250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile D-fenil alaninol (635 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak sussuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂:CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün:1.13 g, % 81; e.n: 50-51°C); $[\alpha]_D^{20} +18.6$ (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 2.11 (br, 2H, (NH and OH)), 2.83-2.88 (m, 2H, CH₂Ph), 3.00-3.06 (m, 1H, CHNH), 3.39-3.45 (m, 2H, CH₂NH (a) + CH₂OH (a)), 3.54 (d, 1H, $J = 13.2$ Hz, CH₂NH (b)), 3.70 (dd, 1H, $J = 3.8$ and 10.6, CH₂OH (b)), 4.09 (m, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.16 (m, 2H, C₅H₄), 7.23-7.36 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 38.26 (CH₂Ph), 46.07 (CH₂NH), 59.71 (CHNH), 62.38 (CH₂OH), 67.61, 67.64, 67.76, 67.86 (C₅H₄), 68.35 (C₅H₅), 86.85 (*i*-C₅H₄) 126.62, 128.72, 129.20 (C₆H₅), 138.52 (*i*-C₆H₅); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3268, (C-Cp): 3084, (C=C-Cp): 1448; (O-H): 3305; **Element analizi için C₂₀H₂₄NOFe hesaplanan:** C 68.76, N 4.02, H 6.64; **Bulunan:** %C 68.74, N 3.99, H 6.59.

3.2.1.4. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (4)Şekil 3.4. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] sentezi

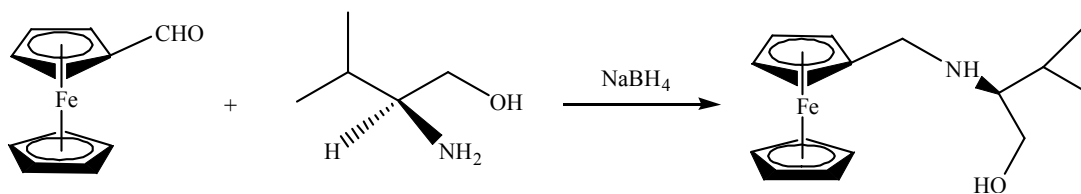
250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile L-fenil alaninol (635 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak süssüz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂;CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 1.06 g, % 76; e.n: 50-51°); [α]_D²⁰ -18.6 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 2.01 (br, 2H, NH and OH), 2.82-2.85 (m, 2H, CH₂Ph), 3.01-3.05 (m, 1H, CHNH), 3.40 (m, 1H, CH₂OH (a), 3.43 (d, 1H, J = 13.1 Hz, CH₂NH (a), 3.54 (d, 1H, J = 12.9 Hz, CH₂NH (b)), 3.70 (dd, 1H, CH₂OH (b)), 4.10 (m, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.16 (bs, 2H, C₅H₄), 7.23-7.36 (m, 5H, C₆H₅); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 38.28(CH₂Ph), 46.05 (CH₂NH), 59.68 (CHNH), 62.38 (CH₂OH), 67.60, 67.63, 67.76, 67.85 (C₅H₄), 68.35 (C₅H₅), 86.88 (*i*-C₅H₄), 126.62, 128.72, 129.20 (C₆H₅), 138.52 (*i*-C₆H₅); IR (KBr pellet cm⁻¹)ν: (N-H): 3268, (C-Cp): 3089, (C=C-Cp): 1448; (O-H): 3305; Element analizi için C₂₀H₂₄NOFe hesaplanan: C 68.76, N 4.02, H 6.64; Bulunan: % C 68.73, N 4.00, H 6.58.

3.2.1.5. [(2*R*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metill-bütan-1-ol] (5)



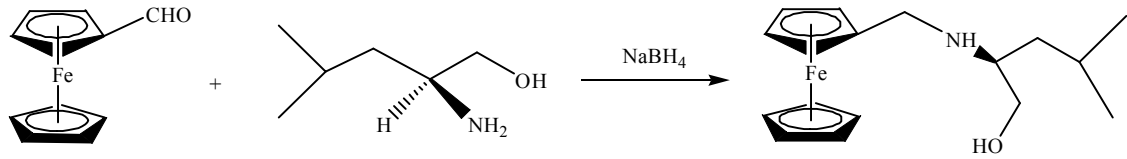
Şekil 3.5. [(2*R*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metill-bütan-1-ol] sentezi

250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile D-valinol (434 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak sussuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂:CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 0.95 g, % 79; e.n:63-65 °C); [α]_D²⁰ -35.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 0.95 (d, 3H, *J* = 7.2 Hz, (CH₃)₂CH,(a)), 1.00 (d, 3H, *J* = 6.8 Hz, (CH₃)₂CH, (b)), 1.86-1.93 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.54-2.57 (m, 1H, CHNH), 2.88 (br, 2H, NH and OH), 3.44-3.51 (m, 1H, CH₂OH, (a)), 3.64-3.69 (m, 2H, CH₂NH + 1H, CH₂OH (b)), 4.16 (br, m, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.25-4.28 (m, 2H, CHC₅H₄); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 18.49, 19.69 ((CH₃)₂CH), 28.72 (CH(CH₃)₂), 46.45 (CH₂NH), 64.02 (CHNH), 60.14 (CH₂OH), 68.11,68.26, 68.52, 68,68 (C₅H₄), 68.51 (C₅H₅), 86.25 (*i*-C₅H₄); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (O-H): 3330, (N-H): 3183, (C-Cp): 3090, (C=C-Cp): 1458; Element analizi için C₁₆H₂₃NOFe hesaplanan: C 63.80, N 4.65, H 7.70; Bulunan: % C 63.72, N 4.60, H 7.62.

3.2.1.6. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] (6)Şekil 3.6. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] sentezi

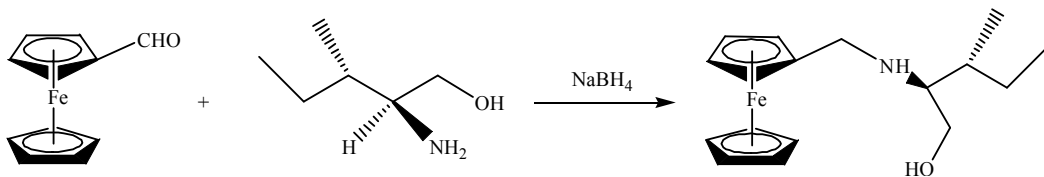
250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile L-valinol (434 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak sussuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂;CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 0.86 g, % 71; e.n: 63-65 °C); $[\alpha]_D^{20} +35.8$ (c 1.2, MeOH); **¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ :** 0.85 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH), (a)), 0.91 (d, 3H, $J = 6.8$ Hz, (CH₃)₂CH), (b)), 1.75-1.82 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.29 (br, 2H, NH and OH), 2.39-2.43 (m, 1H, CHNH), 3.32 (m, 2H, CH₂OH, (a)), 3.47 (m, 2H, CH₂NH), 3.56 (m, 1H, CH₂OH, (b)), 4.06 (br, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.14 (s, 2H, C₅H₄); **¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ :** 18.56, 19.67 (CH₃)₂CH), 28.95 (CH(CH₃)₂), 46.39 (CH₂NH), 60.34 (CHNH), 64.02 (CH₂OH), 67.85, 67.96, 68.11, 68.29 (C₅H₄), 68.43 (C₅H₅), 86.93 (*i*-C₅H₄); **IR (KBr pellet cm⁻¹) ν :** (O-H): 3275, (N-H): 3190, (C-Cp): 3091, (C=C-Cp): 1465; **Element analizi için C₁₆H₂₃NOFe hesaplanan:** C 63.80, N 4.65, H 7.70; **Bulunan:** % C 63.74, N 4.59, H 7.63

3.2.1.7. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-4-metil-pentan-1-ol] (7)



Şekil 3.7. [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-4-metil-pentan-1-ol] sentezi

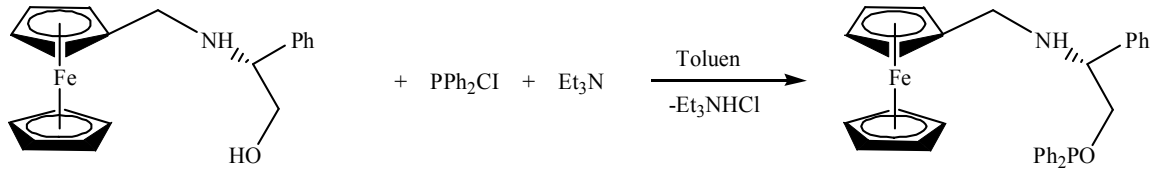
250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile L-leusinol (492 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak sussuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂:CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 1.02 g, % 81; e.n: 72-73 °C); [α]_D²⁰ +23.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 0.84 (pseudo-triplet, 6H, *J* = 6.4 Hz, (CH₃)₂CH), 1.17-1.24 (m, 1H, CH₂CHNH (a)), 1.29-1.36 (m, 1H, CH₂CHNH (b)), 1.52-1.59 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.35 (br, 2H, NH and OH), 2.68-2.74 (m, 1H, CHNH), 3.22 (m, 1H, CH₂OH (a)), 3.44-3.52 (m, 2H, CH₂NH), 3.59 (m, 1H, CH₂OH, (b)), 4.10 (br, 5H, C₅H₅ + 2H C₅H₄), 4.13 (m, 2H, C₅H₄); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 22.66, 23.02 (CH(CH₃)₂) 24.95 (CH(CH₃)₂), 40.93 (CHCH₂), 45.94 (CH₂NH), 56.35 (CHNH), 62.90 (CH₂OH), 67.92, 67.98, 68.23, 68.34 (C₅H₄), 68.46 (C₅H₅), 86.20 (*i*-C₅H₄); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (O-H): 3305, (N-H): 3177, (C-Cp): 3091, (C=C-Cp): 1438; Element analizi için C₁₇H₂₅NOFe hesaplanan: C 64.77, N 4.44, H 8.00; Bulunan: % C 64.73, N 4.40, H 7.96

3.2.1.8. [(2*S*,3*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-pentan-1-ol] (8)Şekil 3.8. [(2*S*,3*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-pentan-1-ol] sentezi

250 ml'lik iki boyunlu bir balonda ferrosen karbaldehit (856 mg, 4.0 mmol) ile L-izoleusinol (492 mg, 4.2 mmol) kurutulmuş kloroform ile çözülerek 65°C de 1.5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uzaklaştırılarak kalıntısı 40ml kurutulmuş metanol ile hemen çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde NaBH₄ (756 mg, 20 mmol) ilave edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözelti 0°C de 1saat, oda sıcaklığında 1.5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 ml %10'luk NaOH ilave edilerek 80 ml CH₂Cl₂ ile ekstraksiyon işlemi yapıldı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 ml tuzlu su ile yıkanarak süssüz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ham ürün kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH₂Cl₂;CH₃OH, 10:1) ile saflaştırılarak ürün elde edildi. (ürün: 1.07 g, % 85; e.n: 64-66 °C); [α]_D²⁰ +26.2 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 0.90 (d, 3H, *J* = 7.0 Hz, CH(CH₃)), 0.95 (d, 3H, *J* = 14.8 Hz, (CH₃)CH₂), 1.64-1.67 (m, 1H, CH₂CH(CH₃)), 1.22 (m, 1H, CH₂CH₃, (a)), 1.49 (m, 1H, CH₂CH₃, (b)), 2.21 (br, 2H, NH and OH), 2.61-2.63 (m, 1H, CHNH), 3.35-3.40 (m, 1H, CH₂OH, (a)), 3.49-3.64 (m, 2H, CH₂NH + 1H, CH₂OH, (b)), 4.15 (br, 5H, C₅H₅ + 2H, C₅H₄), 4.22 (br, 2H, C₅H₄); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 11.75 (CH₂CH₃), 14.54 (CHCH₃), 26.39 (CH₂CH₃), 35.35 (CH₃CHCH₂), 46.34 (CH₂NH), 60.13 (CHNH), 62.21 (CH₂OH), 67.81, 67.91, 68.04, 68.27 (C₅H₄), 68.42 (C₅H₅), 86.75 (*i*-C₅H₄); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (O-H): 3268, (N-H): 3152 (C-Cp): 3100, (C=C-Cp): 1461; Element analizi için C₁₇H₂₅NOFe hesaplanan: C 64.77, N 4.44, H 8.00; Bulunan: % C 64.71, N 4.38, H 7.94.

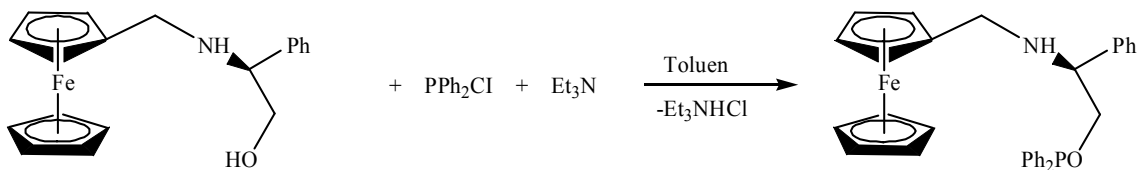
3.2.2. FOSFİNİT TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ

3.2.2.1. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (1a)



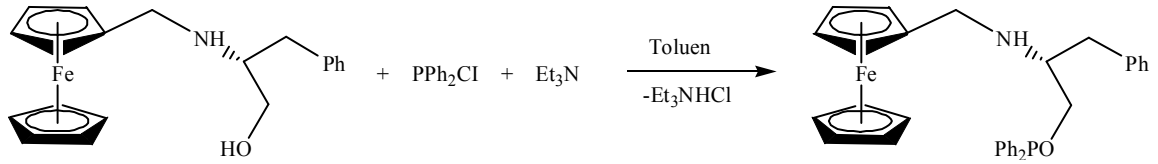
Şekil 3.9. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*R*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-2-fenil-etan-1-ol] (100 mg 0.30 mmol), Et_3N (30.4 mg 0.30 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh_2Cl (66.1 mg 0.30 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh_2Cl 'nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ^{31}P { ^1H } NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün: 0.135 g, % 87); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -55.6 (c 1.2, MeOH); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 3.32 (d, 1H, J = 13.2 Hz, CH_2NH (a)), 3.50 (d, 1H, J = 13.2 Hz, CH_2NH (b)), 3.96-3.99 (m, 2H, CH_2OP), 4.12-4.18 (m, 1H, CHNH + 4H C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 7.32-7.56 (m, 5H, C_6H_5 + 10H $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 46.37 (CH_2NH), 63.52 (d, J = 8.0 Hz, CHNH), 67.59, 67.79, 68.02, 68.24 (C_5H_4), 68.42 (C_5H_5), 74.85 (d, J = 17.11 Hz, CH_2OP), 87.25 ($i\text{-C}_5\text{H}_4$), 127.67, 127.93, 128.54 (CHC_6H_5), 128.46 (d, J = 7.0 Hz, $m\text{-C}_6\text{H}_5\text{P}$), 129.49 (s, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{P}$), 130.59 (d, J = 21.6 Hz, $o\text{-C}_6\text{H}_5\text{P}$), 140.23 ($i\text{-C}_6\text{H}_5$), 141.69 (t, J = 19.31 Hz, $i\text{-C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{31}P -{ ^1H } NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 116.30 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet cm^{-1}) ν : (N-H): 3323, (C-Cp): 3058, (C=C-Cp): 1454, (P-Ph): 1443, (O-P): 1028; Element analizi için $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{NOPFe}$ (520.41 gr/mol) hesaplanan: C 71.54, N 2.69, H 5.81; Bulunan: % C 71.52, N 2.67, H 5.79.

3.2.2.2. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (2a)Şekil 3.10. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] sentezi

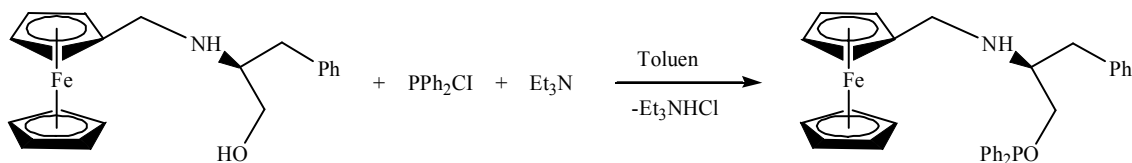
250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*R*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (100 mg 0.30 mmol), Et₃N (30.4 mg 0.30 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (66.1 mg 0.30 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.140 g, % 90); [α]_D²⁰ +55.6 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 3.30 (d, 1H, *J* = 13.3 Hz, CH₂NH (a)), 3.47 (d, 1H, *J* = 13.3 Hz, CH₂NH (b)), 3.93-3.97 (m, 2H, CH₂OP), 4.11-4.16 (m, 1H, CHNH + 4H C₅H₄ + 5H, C₅H₅), 7.38-7.55 (m, 5H, C₆H₅ + 10H C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 46.36 (CH₂NH), 63.52 (d, *J* = 7.10 Hz, CHNH), 67.56, 67.75, 67.98, 68.20 (C₅H₄), 68.39 (C₅H₅), 74.85 (d, *J* = 17.10 Hz, CH₂OP), 87.31 (*i*-C₅H₄), 127.63, 127.90, 128.50 (CHC₆H₅), 128.42 (d, *J* = 6.00 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.46 (s, *p*-C₆H₅P), 130.56 (d, *J* = 22.1 Hz, *o*-C₆H₅P), 140.27 (*i*-C₆H₅), 141.67 (t, *J* = 19.01 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 116.27 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3325, (C-Cp): 3060, (C=C-Cp): 1458, (P-Ph): 1440, (O-P): 1030; Element analizi için C₃₁H₃₀NOFe (520.41gr/mol) hesaplanan: C 71.54, N 2.69, H 5.81; Bulunan: % C 71.50, N 2.65, H 5.77

3.2.2.3. [(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (3a)



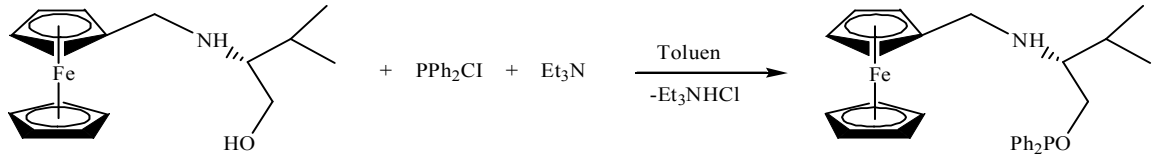
Şekil 3.11. [(2R)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2R)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol](100 mg 0.28 mmol), Et₃N (29.0 mg 0.28 mmol) ve 20 mL tolueen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (57.3 mg 0.28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.140 g, % 92); [α]_D²⁰ +25.4 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 2.84-2.89 (m, 1H, CH₂C₆H₅ (a)), 2.96-3.01 (m, 1H, CH₂C₆H₅ (b)), 3.22-3.25 (m, 1H, CHNH), 3.55 (d, 1H, *J* = 12.9 Hz, CH₂NH (a)), 3.64 (d, 1H, *J* = 12.9 Hz, CH₂NH (b)), 3.92-3.96 (m, 2H, CH₂OP), 4.09 (s, 5H, C₅H₅), 4.14-4.22 (m, 4H, C₅H₄), 7.25-7.50 (m, 5H, C₆H₅ + 6H, *p*- and *m*- C₆H₅P), 7.60-7.66 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 38.44 (CH₂C₆H₅), 46.73 (CH₂NH), 59.88 (d, *J* = 8.0 Hz, CHNH), 67.65, 67.70, 67.97, 67.98 (C₅H₄), 68.41 (C₅H₅), 71.53 (d, *J* = 17.1 Hz, CH₂OP), 87.35 (*i*-C₅H₄), 128.34, 128.59, 129.15 (CH₂C₆H₅), 129.42 (d, *J* = 2.2 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.51 (s, *p*-C₆H₅P), 130.60 (d, *J* = 21.6 Hz, *o*-C₆H₅P), 137.94 (*i*-C₆H₅), 142.08 (d, *J* = 17.1 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 115.62 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3322, (C-Cp): 3068, (C=C-Cp): 1454, (P-Ph): 1435, (O-P): 1026; Element analizi için C₃₂H₃₂NOPFe (533.43gr/mol) hesaplanan: C 72.05, N 2.62, H 6.04; Bulunan: % C 72.02, N 2.59, H 6.01

3.2.2.4. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (4a)Şekil 3.12. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] sentezi

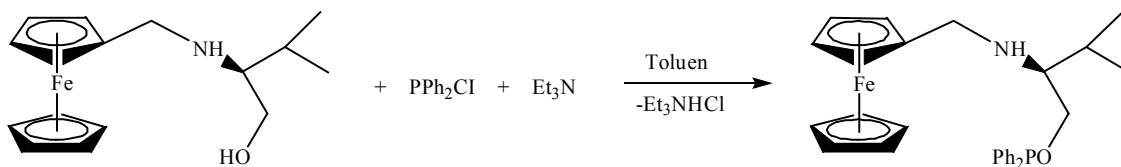
250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-fenil-propan-1-ol] (100 mg 0.28 mmol), Et₃N (29.0 mg 0.28 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (57.3 mg 0.28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.142 g, % 93); [α]_D²⁰ -25.4 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 2.81-2.86 (m, 1H, CH₂C₆H₅, (a)), 2.89-2.94 (m, 1H, CH₂C₆H₅, (b)), 3.19 (br, 1H, CHNH), 3.52 (d, 1H, *J* = 12.4 Hz, CH₂NH (a)), 3.61 (d, 1H, *J* = 12.4 Hz, CH₂NH (b)), 3.88 (br, 2H, CH₂OP), 4.05 (br, 5H, C₅H₅), 4.10-4.16 (m, 4H, C₅H₄), 7.19-7.41 (m, 5H, C₆H₅ + 6H, *p*- and *m*-C₆H₅P), 7.56 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 38.16 (CH₂C₆H₅), 46.60 (CH₂NH), 59.77 (d, *J* = 7.0 Hz, CHNH), 67.67, 67.72, 68.07, 68.36 (C₅H₄), 68.46 (C₅H₅), 71.20 (d, *J* = 17.1 Hz, CH₂OP), 87.25 (*i*-C₅H₄), 128.31, 128.40, 128.53 (CH₂C₆H₅), 129.34 (s, *p*-C₆H₅P), 129.43 (d, *J* = 7.0 Hz, *m*-C₆H₅P), 130.54 (d, *J* = 21.6 Hz, *o*-C₆H₅P), 138.72 (*i*-C₆H₅), 141.84 (d, *J* = 18.3 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 114.64 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3332, (C-Cp): 3054, (C=C-Cp): 1494, (P-Ph): 1435, (O-P): 1023; Element analizi için C₃₂H₃₂NOPFe (533.43gr/mol) hesaplanan: C 72.05, N 2.62, H 6.04; Bulunan: % C 72.00, N 2.57, H 6.00

3.2.2.5. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (5a)



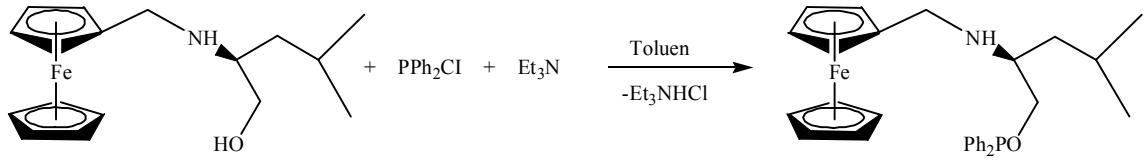
Şekil 3.13. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*R*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] (100 mg 0.33 mmol), Et₃N (33.6 mg 0.33 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (73.2 mg 0.33 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.150 g, % 93); [α]_D²⁰ -42.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 0.93 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂ (a)), 0.96 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂ (b)), 1.88-1.93 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.68 (m, 1H, CHNH), 3.48 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH, (a)), 3.53 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH, (b)), 3.82-3.86 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.89-3.94 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.09 (br, 2H C₅H₄+ 5H, C₅H₅), 4.13 (m, 2H, C₅H₄), 7.36-7.44 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.54 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 18.68, 18.92 (CH(CH₃)₂), 29.10 (CH(CH₃)₂), 47.06 (CH₂NH), 63.40 (d, *J* = 8.0 Hz, CHNH), 67.62, 68.14, 68.30, 68.38 (C₅H₄), 68.54 (C₅H₅), 69.94 (d, *J* = 18.1 Hz, CH₂OP), 87.59 (*i*-C₅H₄), 128.35 (d, *J* = 6.5 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.34 (s, *p*-C₆H₅P), 130.42 (d, *J* = 21.8 Hz, *o*-C₆H₅P), 142.03 (d, *J* = 18.1 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 115.23 (s, O-P(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3334, (C-Cp): 3072, (C=C-Cp): 1464, (P-Ph): 1434, (O-P): 1024; Element analizi için C₂₈H₃₂NOPFe (485.38gr/mol) hesaplanan: % C 69.28, N 2.88, H 6.65; Bulunan: % C 69.25, N 2.85, H 6.62.

3.2.2.6. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (6a)Şekil 3.14. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] sentezi

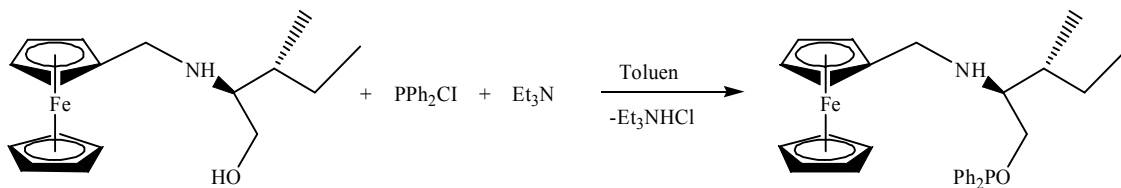
250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-bütan-1-ol] (100 mg 0.33 mmol), Et₃N (33.6 mg 0.33 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (73.2 mg 0.33 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün: 0.161 g, % 90); [α]_D²⁰ +42.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 1.00 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂, (a)), 1.03 (d, 3H, *J* = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂, (b)), 1.95-2.00 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.74 (m, 1H, CHNH), 3.54 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH (a)), 3.59 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH (b)), 3.89-3.94 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.96-4.01 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.15 (br, 2H C₅H₄ + 5H, C₅H₅), 4.21 (d, 2H, *J* = 1.4 Hz C₅H₄), 7.39-7.46 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.60 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 18.75, 18.97 (CH(CH₃)₂), 29.16 (CH(CH₃)₂), 47.11 (CH₂NH), 63.46 (d, *J* = 8.0 Hz, CHNH), 67.63, 67.68, 68.16, 68.32 (C₅H₄), 68.42 (C₅H₅), 69.69 (d, *J* = 17.1 Hz, CH₂OP), 87.69 (*i*-C₅H₄), 128.42 (d, *J* = 7.2 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.40 (s, *p*-C₆H₅P), 130.50 (d, *J* = 21.6 Hz, *o*-C₆H₅P), 142.10 (d, *J* = 18.8 Hz *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 115.11 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (N-H): 3334, (C-Cp): 3070, (C=C-Cp): 1464, (P-Ph): 1435, (O-P): 1035; Element analizi için C₂₈H₃₂NOPFe (485.38gr/mol) hesaplanan: C 69.28, N 2.88, H 6.65; Bulunan: % C 69.24, N 2.84, H 6.61.

3.2.2.7. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] (7a)



Şekil 3.15. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] sentezi

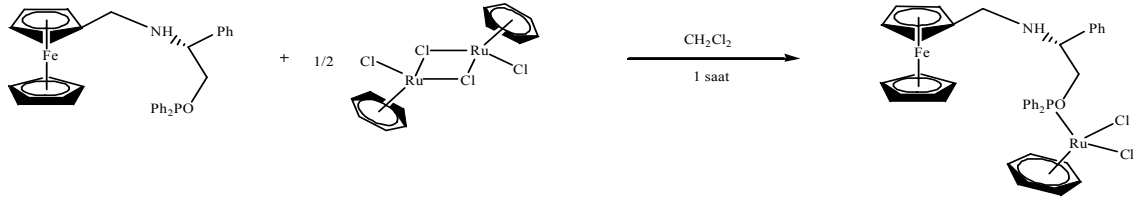
250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-4-metil-pentan-1-ol] (100.1 mg 0.32 mmol), Et₃N (32.4 mg 0.32 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (70.5 mg 0.32 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.150 g, % 91); [α]_D²⁰+32.6 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 0.94 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, CH(CH₃), (a)), 0.99 (d, 3H, *J* = 6.6 Hz, CH(CH₃), (b)), 1.36-1.45 (m, 2H, CH₂CHNH), 1.71-1.76 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.99 (m, 1H, CHNH), 3.57 (s, 2H, CH₂NH), 3.83-3.89 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.94-3.99 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.16 (m, 2H C₅H₄+ 5H, C₅H₅), 4.22 (m, 2H, C₅H₄), 7.25-7.45 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.58-7.62 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 21.56, 23.04 (CH(CH₃)₂), 25.02 (CH(CH₃)₂), 41.19 (CH₂CHNH), 46.27 (CH₂NH), 56.21 (d, *J* = 8.1 Hz, CHNH), 67.72, 68.26, 68.44, 68.51 (C₅H₄), 68.59 (C₅H₅), 72.19 (d, *J* = 17.1 Hz, CH₂OP), 87.45 (*i*-C₅H₄), 128.42 (d, *J* = 6.7 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.43 (s, *p*-C₆H₅P), 130.54 (d, *J* = 21.9 Hz, *o*-C₆H₅P), 142.05 (d, *J* = 18.2 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 115.35 (s, O-P(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (N-H): 3323, (C-Cp): 3069, (C=C-Cp): 1478, (P-Ph): 1435, (O-P): 1022; Element analizi için C₂₉H₃₄NOPFe (499.38gr/mol) hesaplanan: C 69.74, N 2.80, H 6.86; Bulunan: % C 69.70, N 2.76, H 6.82

3.2.2.8. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] (8a)Şekil 3.16. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna [(2*S*-3*S*)-2-[(ferrosenilmetil)amino]-3-metil-pentan-1-ol] (100.8 mg 0.32 mmol), Et₃N (32.4 mg 0.32 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında PPh₂Cl (70.5 mg 0.32 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda PPh₂Cl' nin tamamen tükenip istenen maddenin oluştuğu ³¹P {¹H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et₃NHCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluene'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi. (ürün:0.150 mg, % 95); [α]_D²⁰+29.6 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 0.93-0.99 (m, 6H, CHCH₃ + CH₂CH₃), 1.23 (m, 1H, CH₂CH₃ (a)), 1.56 (m, 1H, CH₂CH₃ (b)), 1.69 (m, 1H, CH(CH₃)), 2.82 (m, 1H, CHNH), 3.52 (m, 2H, CH₂NH), 3.86-3.90 (m, 1H, CH₂OP, (a)), 3.94-4.00 (m, 1H, CH₂OP, (b)), 4.13 (br, 2H C₅H₄+ 5H, C₅H₅), 4.19 (m, 2H, C₅H₄), 7.23-7.42 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.57 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 12.18 (CH₂CH₃), 14.83 (CHCH₃), 26.11 (CH₂CH₃), 35.91 (CHCH₃), 46.84 (CH₂NH), 62.19 (d, *J* = 8.1 Hz, CHNH), 67.61, 68.14, 68.28, 68.33 (C₅H₄), 68.39 (C₅H₅), 69.90 (d, *J* = 17.2 Hz, CH₂OP), 87.70 (*i*-C₅H₄), 128.35 (t, *J* = 14.1 Hz, *m*-C₆H₅P), 129.09 (s, *p*-C₆H₅P), 130.42 (d, *J* = 22.1 Hz, *o*-C₆H₅P), 142.06 (d, *J* = 18.1 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H}NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 114.37 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (N-H) = 3320, (C-Cp) = 3075, (C=C-Cp) = 1458, (P-Ph) = 1437, (O-P) = 1023; Element analizi için C₂₉H₃₄NOPFe (499.38gr/mol) hesaplanan: C 69.74, N 2.80, H 6.86; Bulunan: % C: 69.69, N 2.75, H 6.81.

3.2.3 LİGANDLARIN Ru(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

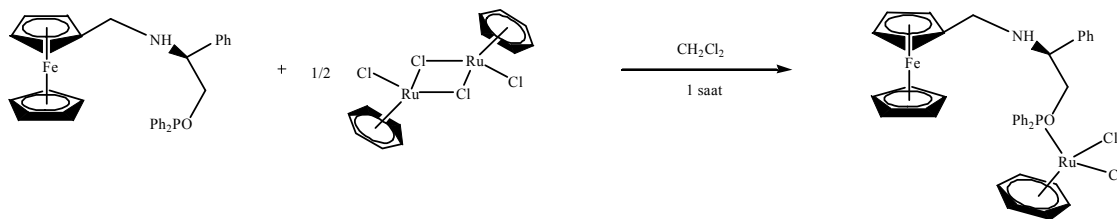
3.2.3.1. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen) rutenyum (II))] (1b)



Şekil 3.17. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen)rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit (156 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL toluen'de çözölmüş [Ru(η⁶-benzen)Cl₂]₂ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişini ³¹P-¹H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürölerek ayrıldı. Elde edilen açık kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu.(ürün:0.200 g, % 87; e.n: 133-135 °C); [α]_D²⁰ -38.6 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 3.28 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH (a)), 3.47 (d, 1H, *J* = 12.8 Hz, CH₂NH (b)), 3.80-3.89 (m, 2H, CH₂OP + 1H CHNH), 4.09-4.12 (m, 2H, C₅H₄ + 5H C₅H₅), 4.20 (s, 2H, C₅H₄), 5.36 (d, 6H, *J* = 4.4 Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.29-7.39 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P + 5H, (C₆H₅), 7.83-7.85 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 46.31 (CH₂NH), 62.22 (CHNH), 67.68, 67.92, 68.20, 68.42 (C₅H₄), 68.58 (C₅H₅), 71.41 (CH₂OP), 87.05 (*i*-C₅H₄), 89.28 (d, *J* = 3.2 Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.73, 127.91, 127.98, (C₆H₅), 128.01 (d, *J* = 11.0 Hz, *m*-C₆H₅P), 130.95 (s, *p*-C₆H₅P), 132.49 (d, *J* = 10.6 Hz, *o*-C₆H₅P), 136.33 (d, *J* = 50.3 Hz, *i*-C₆H₅P), 138.20 (*i*-C₆H₅); ³¹P-¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 111.78 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν: (N-H): 3281, (C-Cp): 3086, (C=C-Cp): 1455, (O-P): 1020; Element Analizi C₃₇H₃₆NOFeRuCl₂ (769.49 g/mol) için hesaplanan: C 57.75; H 4.72; N 1.82; Bulunan:% C 57.62; H 4.70; N 1.78.

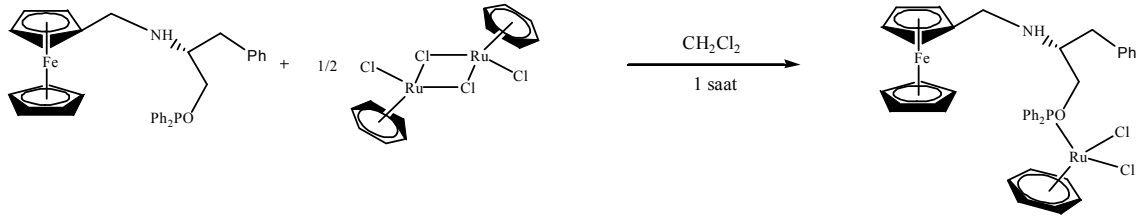
3.2.3.2. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (2b)



Şekil 3.18. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit (156 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL tolue'n'de çözülmüş $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen açık kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.197 g, % 85; e.n: 136-138 $^{\circ}\text{C}$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +38.6$ (c 1.2, MeOH)]; ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 3.22 (br, 1H, CH_2NH (a)), 3.39 (br, 1H, CH_2NH (b)), 3.80 (br, 2H, CH_2OP + 1H, CHNH), 4.00-4.14 (m, 4H, C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 5.36 (d, 6H, $^3J = 4.4$ Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.26 (br, 6H, *m*- and *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ + 5H, C_6H_5), 7.75 (br, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 46.26 (CH_2NH), 62.18 (d, $J = 7.1$ Hz, CHNH), 65.86, 67.73, 67.99, 68.43 (C_5H_4), 68.69 (C_5H_5), 71.25 (CH_2OP), 86.90 (*i*- C_5H_4), 89.28 (d, $J = 3.2$ Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.98, 128.53, 130.89, 131.05, 132.46, 132.71, 136.03, 136.53 (*o*-, *m*-, *p*- and *i*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ and *o*-, *m*-, *p*- and *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 111.54 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet cm^{-1}) ν : (N-H): 3291, (C-Cp): 3087, (P-Ph): 1442, (C=C-Cp): 1441, (O-P): 1016; Element Analizi $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{NOPFeRuCl}_2$ (769.49 g/mol) için hesaplanan: C 57.75; H 4.72; N 1.82; Bulunan:% C 57.69; H 4.69; N 1.79.

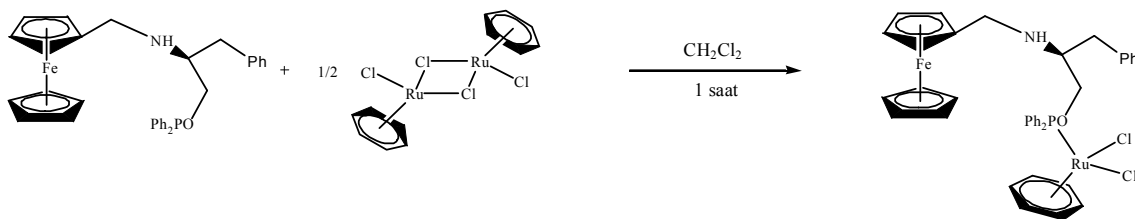
3.2.3.3. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (3b)



Şekil 3.19. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropil difenilfosfinit (160 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL toluen'de çözülmüş $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 111.46; (ürün:0.195 g, % 83; e.n: 120-122 $^\circ\text{C}$); $[\alpha]_D^{20} +41.5$ (c 1.2, MeOH); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2.27 (br, 1H, NH), 2.73 (br, 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.94 (br, 1H, CHNH), 3.33 (br, 1H, CH_2NH , (a)), 3.40 (br, 1H, CH_2NH , (b)), 3.65 (br, 1H, CH_2OP (a)), 3.74 (br, 1H, CH_2OP (b)) 3.92-4.05 (br, 4H, C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 5.42 (d, 6H, $^3J = 4.5$ Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.05-7.32 (m, 6H, *m*- and *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ + 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) 7.80 (d, 4H, $J = 6.8$ Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 38.35 (CH_2Ph), 46.65 (CH_2NH), 58.79 (CHNH), 67.83, 67.84 68.15, 68.46 (C_5H_4), 68.41 (C_5H_5), 70.36 (CH_2OP), 87.22 (*i*- C_5H_4), 89.60 (d, $J = 3.0$ Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 126.51, 128.61, 129.28, ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 127.97 (d, $J = 9.9$ Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 130.99 (d, $J = 18.0$ Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132.6 (d, $J = 10.3$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 137.19 (*i*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 138.35 (d, $J = 52.0$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 112.46 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet cm^{-1}) ν : (N-H): 3268, (C-Cp): 3084, (C=C-Cp): 1465, (C=C-Cp): 1448, (P-Ph): 1442, (O-P): 1022; **Element Analizi** $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{NOPFeRuCl}_2$ (783.52 g/mol) için hesaplanan: C 58.25; H 4.89; N 1.79; **Bulunan:** % C 57.10; H 4.59; N 1.52.

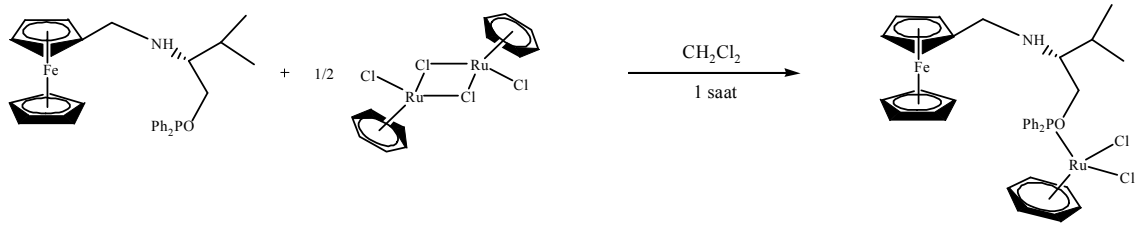
3.2.3.4. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (4b)



Şekil 3.20. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropil difenilfosfinit (160 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL tolüen'de çözülmüş $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde tolüen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.194 g, % 83; e.n: 120-122 $^{\circ}\text{C}$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -41.5 (c 1.2, MeOH); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 2.25 (br, 1H, NH), 2.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 2.97 (m, 1H, CHNH), 3.40 (m, 2H, CH_2NH), 3.61 (m, 1H, CH_2OP (a)), 3.71 (m, 1H, CH_2OP (b)), 3.96 (m, 2H, C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 4.07 (m, 2H, C_5H_4), 5.42 (d, 6H, $^3J = 4.5$ Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.25 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.29 (m, 6H, *m*- and *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 7.82 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 38.38 (CH_2Ph), 46.70 (CH_2NH), 58.75 (CHNH), 64.42 (CH_2OP), 67.74, 67.84, 68.12, 68.43 (C_5H_4), 68.43 (C_5H_5), 87.32 (*i*- C_5H_4), 89.60 (d, $J = 3.0$ Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.82, 127.95, 128.71 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 130.92 (d, $J = 10.0$, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132.08 (d, $J = 10.1$ Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 133.12 (d, $J = 11.0$, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 137.40 (*i*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 138.92 (d, $J = 50.3$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 112.20 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet in cm^{-1}) ν : (N-H): 3268, (C-Cp): 3089, (C=C-Cp): 1448, (P-Ph): 1442, (O-P): 1023; **Element Analizi** $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{NOPFeRuCl}_2$ (783.52 g/mol) için hesaplanan: C 58.25; H 4.89; N 1.79; **Bulunan**:% C 58.11; H 4.85; N 1.77.

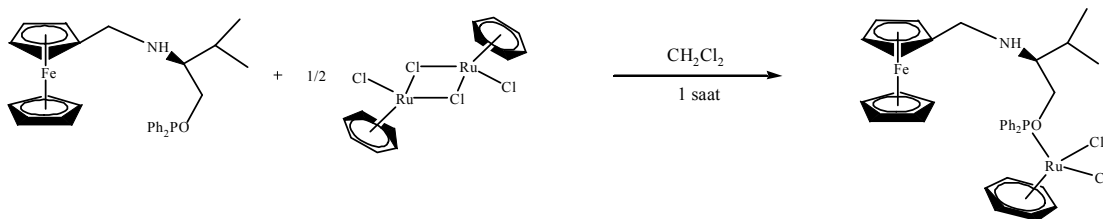
3.2.3.5. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (5b)



Şekil 3.21. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütil difenilfosfinit (146 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL toluen'de çözülmüş $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.186 g, % 84; e.n: 130-133 ^0C); $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ -53.4 (c 1.2, MeOH); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 0.73-0.82 (m, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.79 (br, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.46 (br, 1H, CHNH), 3.48 (br, 2H, CH_2NH), 3.65 (br, 1H, CH_2OP , (a)), 3.83 (br, 1H, CH_2OP , (b)), 4.02-4.14 (m, 4H, C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 5.44 (d, 6H, $^3J = 4.6$ Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.33 (m, 6H, *m*- and *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 7.78-7.84 (br, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 18.60, 18.70 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.69 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 47.20 (CH_2NH), 62.36 (CHNH), 69.12 (CH_2OP), 67.97, 68.49, 68.71, 68.94 (C_5H_4), 69.12 (C_5H_5), 87.59 (*i*- C_6H_5), 89.45 (d, $J = 3.2$ Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.92 (d, $J = 10.0$ Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 131.00 (d, $J = 10.0$ Hz, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132.75 (d, $J = 10.1$ Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 136.17 ($J = 48.3$ Hz, *i*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 111.13 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet cm^{-1}) ν : (N-H): 3330, (C-Cp): 3090, (C=C-Cp): 1458, (P-Ph): 1441, (O-P): 1030; Element Analizi $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{NOPFeRuCl}_2$ (735.48 g/mol) için hesaplanan: C 55.53; H 5.21; N 1.90; Bulunan: % C 55.24; H 5.17; N 1.86.

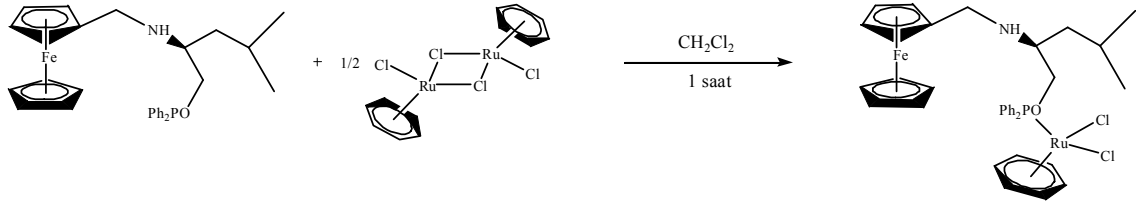
3.2.3.6. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (6b)



Şekil 3.22. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütil difenilfosfinit (146 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL tolüen'de çözülmüş [Ru(η^6 -benzen)Cl₂]₂ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ³¹P-{¹H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde tolüen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.192 g, % 87; e.n: 130-133 °C); [α]_D²⁰ +53.4 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 0.73-0.80 (m, 6H, CH(CH₃)₂), 1.80 (br, 1H, CH(CH₃)₂), 2.45 (br, 1H, CHNH), 3.45 (br, 2H, CH₂NH), 3.65 (br, 1H, CH₂OP, (a)), 3.82 (br, 1H, CH₂OP, (b)), 4.03-4.14 (br, 4H, C₅H₄ + 5H, C₅H₅), 5.43 (d, 6H, ³J = 4.8 Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.33 (br, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.80-7.86 (m, 4H, *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 18.61, 18.63 (CH(CH₃)₂), 28.72 (CH(CH₃)₂), 47.22 (CH₂NH), 69.13 (CH₂OP), 62.44 (CHNH), 67.90, 68.50, 68.57, 68.90, (C₅H₄), 69.95 (C₅H₅), 87.50 (*i*-C₅H₄), 89.27 (d, *J* = 3.1 Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.88, 130.90, 131.01, 136.72 (*o*-*m*-, *p*- and *i*-C₆H₅P); ³¹P-{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 110.79 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3275, (C-Cp): 3091, (P-Ph): 1446, (O-P): 1029, (C=C-Cp): 1465; **Element Analizi C₃₄H₃₈NOFeRuCl₂ (735.48 g/mol) için hesaplanan:** C 55.53; H 5.21; N 1.90; **Bulunan:** % C 55.40; H 5.19; N 1.87.

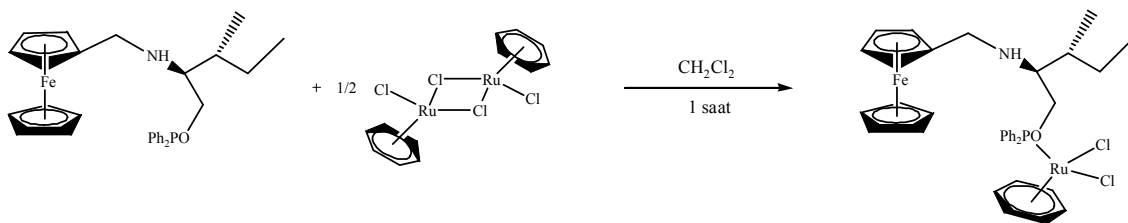
3.2.3.7. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (7b)



Şekil 3.23. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentil difenilfosfinit (150 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL toluen'de çözölmüş [Ru(η^6 -benzen)Cl₂]₂ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitışı ³¹P-¹H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürölerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.188 g, % 84; e.n: 133-136 °C); [α]_D²⁰+34.8 (c 1.2, MeOH); ¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 0.80 (br, 6H, CH(CH₃)₂), 1.32 (br, 2H, CH₂CH), 1.47 (br, 1H, CH(CH₃)₂), 2.80 (m, 1H, CHNH), 3.57 (br, 2H, CH₂NH), 3.70 (br, 1H, CH₂OP, (a)) 4.06 (br, 1H, CH₂OP, (b)), 4.14-4.25 (br, 4H, C₅H₄ + 5H, C₅H₅), 5.45 (d, 6H, ³J = 4.6 Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.43 (m, 6H, *m*- and *p*-C₆H₅P), 7.90-7.92 (m, 4H, *m*- and *o*-C₆H₅P); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 22.46, 22.94 (CH(CH₃)₂), 24.68 (CH(CH₃)₂), 40.94 (CH₂CH), 46.25 (CH₂NH), 55.28 (CHNH), 64.20 (CH₂OP), 68.11, 68.52, 68.97, 68.99 (C₅H₅), 69.13 (C₅H₅), 87.32 (*i*-C₅H₄), 89.36 (d, *J* = 3.2 Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 128.01 (d, *J* = 22.0 Hz, *m*-C₆H₅P), 131.03 (s, *p*-C₆H₅P), 133.16 (d, *J* = 25.9 Hz, *o*-C₆H₅P); 138.00 (d, *J* = 49.6 Hz, *i*-C₆H₅P); ³¹P-¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, ppm) δ : 110.01 (s, OP(Ph)₂); IR (KBr pellet cm⁻¹) ν : (N-H): 3305, (C-Cp): 3091, (P-Ph): 1446, (C=C-Cp): 1438, (O-P): 1024; Element Analizi C₃₅H₄₀NO₂FeRuCl₂ (749.50 g/mol) için hesaplanan: C 56.09; H 5.38; N 1.87; Bulunan:% C 55.98; H 5.34; N 1.83

3.2.3.8. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (8b)

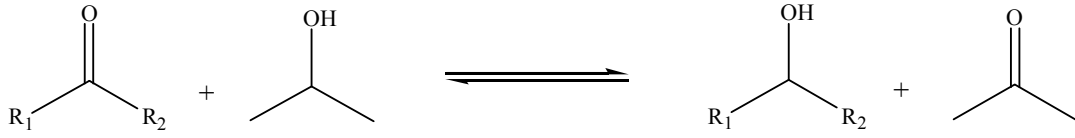


Şekil 3.24. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] sentezi

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında (2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentil difenilfosfinit (150 mg, 0,30 mmol) ve 25 mL toluen'de çözülmüş $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ dimeri (78 mg, 0,15mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen koyu kahverengi ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (ürün:0.198 g, % 88; e.n:132-135 $^{\circ}\text{C}$); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +31.9$ (c 1.2, MeOH); ^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 0.78-0.83 (m, 3H, CH_2CH_3 + 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.29 (m, 2H, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$), 1.52 (m, 1H, $\text{CHCH}_2(\text{CH}_3)$), 2.62 (m, 1H, CHNH), 3.63 (m, 2H, CH_2NH), 3.73 (m, 1H, CH_2OP (a)), 3.96 (m, 1H, CH_2OP (b)), 4.15 (m, 2H, C_5H_4 + 5H, C_5H_5), 4.28 (m, 2H, C_5H_4), 5.47 (d, 6H, $J = 4.8$ Hz, (benzen)'in aromatik protonları), 7.42-7.43 (m, 6H, m - and p - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 7.83-7.92 (m, 4H, o - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 11.93 (CH_2CH_3), 14.70 (CHCH_3), 25.79 (CHCH_2CH_3), 35.28 (CHCH_2CH_3), 46.78 (CH_2NH), 60.90 (CHNH), 67.03, 68.12, 68.54, 68.57 (C_5H_4), 69.07 (C_5H_5), 68.30 (CH_2OP), 86.33 (i - C_6H_5), 89.33 (d, $J = 3.0$ Hz, (benzen)'in aromatik karbonları), 127.89 (d, $J = 11.0$, m - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 130.91 (s, p - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 132.61 (d, $J = 11.1$, o - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$), 136.60 (d, $J = 48.2$ Hz, i - $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$); $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 110.97 (s, $\text{OP}(\text{Ph})_2$); IR (KBr pellet cm^{-1}) ν : (N-H): 3268, (C-Cp): 3100, (P-Ph): 1446, (C=C-Cp): 1461, (O-P): 1027; Element Analizi $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{NOPFeRuCl}_2$ (749.50 g/mol) için hesaplanan: C 56.09; H 5.38; N 1.87; Bulunan: % C 56.00; H 5.33; N 1.83.

3.2.4. KETONLARIN TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARI

3.2.4.1. Genel Yöntem



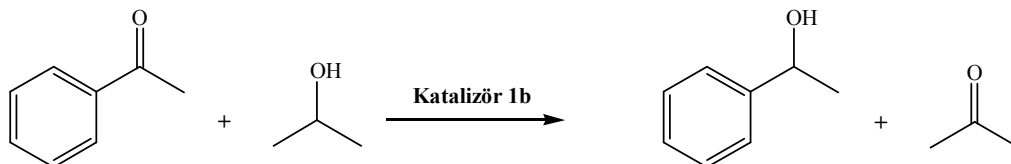
Şekil 3.25. Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile sekonder alkollere indirgenmesi

Sentezlenen fosfinit ligandlarının rutenyum kompleksleri (**1b-8b**) (0.005 mmol) kurutulmuş 2-propanoldeki çözeltisine (5 mL), NaOH (0.025 mmol) ve süstitüe keton (0.5 mmol) ilave edildi ve reaksiyon bitene kadar reflaks edildi. Belirli aralıklarla reaksiyon ortamından alınan örnekler asetonla silika kolonundan geçirilerek GC’de dönüşüm izlendi. Dönüşüm oranı reaksiyona girmeyen metil aril keton üzerinden hesaplandı. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları **Çizelge 3-1, 3-3, 3-5, 3-7, 3-9, 3-11, 3-13** ve **3-15**’te özetlendi. Süstitüe asetofenon türevleri (4-floro-, 4-bromo-, 4-kloro-, 4-metoksi-, 2-metoksiasetofenon) için transfer hidrojenasyon reaksiyonları yapıldı ve bulunan sonuçlar **Çizelge 3-2, 3-4, 3-6, 3-8, 3-10, 3-12, 3-14** ve **3-16**’te verildi.

1b [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen) rutenyum(II))] ve **2b** [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η⁶-benzen)rutenyum(II))], katalizörlerinin 2-propanol ve NaOH varlığında asetofenonun transfer hidrojenasyonunda kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramlarının örnekleri **Ek 1**’de verilmiştir.

3.2.4.2. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarının Sonuçları

Çizelge 3.1. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletıl difenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**1b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	1b[a]	100:1:5	24 (72)	13 (48)	85 (81)	<5
2	1b[b]	100:1:5	1/3	99	90	297
3	1b[c]	100:1	1	<5		
4	1b[d]	500:1:5	3/2	98	91	65
5	1b[e]	1000:1:5	3	98	88	33

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

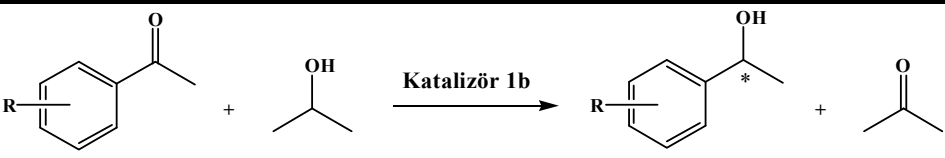
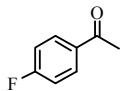
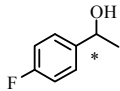
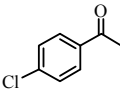
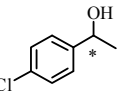
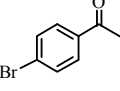
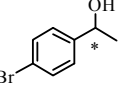
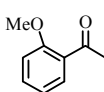
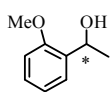
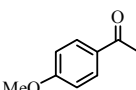
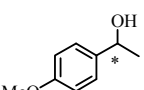
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.2. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletıl difenilfosfıno(dıkloro(η⁶-benzen) rutenyum (II))] (**1b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[c]
1	1b			1/3	99	90	297	<i>R</i>
2	1b			1/4	97	86	388	<i>R</i>
3	1b			1/3	98	84	294	<i>R</i>
4	1b			1/3	99	85	297	<i>R</i>
5	1b			1/2	98	93	196	<i>R</i>
6	1b			1	98	78	98	<i>R</i>

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.3. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**2b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	2b[a]	100:1:5	24 (72)	17 (49)	90 (88)	<5
2	2b[b]	100:1:5	1/3	98	95	294
3	2b[c]	100:1	1	<5	...	
4	2b[d]	500:1:5	3/2	99	95	66
5	2b[e]	1000:1:5	3	98	94	33

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

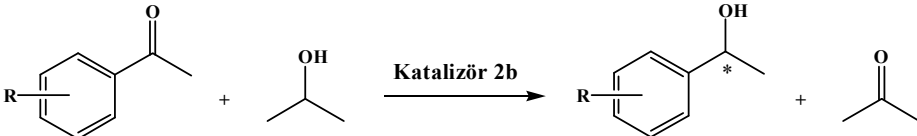
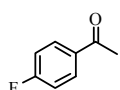
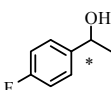
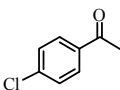
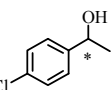
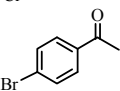
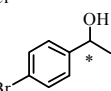
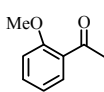
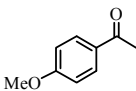
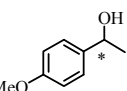
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.4. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**2b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	2b			1/3	98	95	294	<i>S</i>
2	2b			1/4	98	91	392	<i>S</i>
3	2b			1/3	99	90	297	<i>S</i>
4	2b			1/3	99	89	297	<i>S</i>
5	2b			1/2	99	97	198	<i>S</i>
6	2b			1	98	85	98	<i>S</i>

Reaksiyon koşulları:

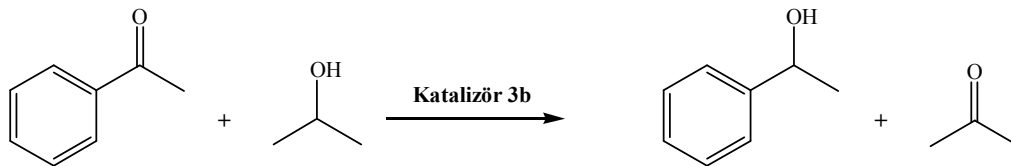
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.5. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**3b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	3b^[a]	100:1:5	24 (72)	11 (30)	79 (75)	<5
2	3b^[b]	100:1:5	1/2	99	82	198
3	3b^[c]	100:1	1	<5		
4	3b^[d]	500:1:5	2	99	80	50
5	3b^[e]	1000:1:5	5	99	81	20

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.6. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen) rutenyum (II))] (**3b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	3b			1/2	99	82	198	<i>R</i>
2	3b			1/3	99	84	297	<i>R</i>
3	3b			1/ 2	98	82	196	<i>R</i>
4	3b			1/2	98	82	196	<i>R</i>
5	3b			1	99	83	99	<i>R</i>
6	3b			2	99	77	49	<i>R</i>

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

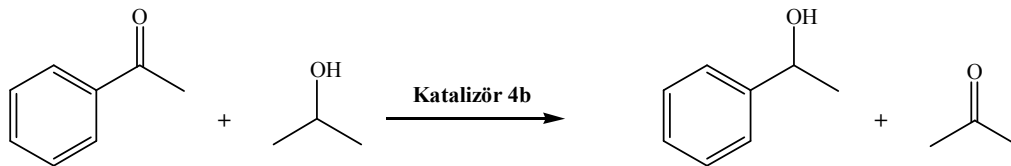
[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

3. MATERYAL VE METOT

Çizelge 3.7. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**4b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	4b[a]	100:1:5	24 (72)	12 (36)	76 (72)	<5
2	4b[b]	100:1:5	1/2	97	78	194
3	4b[c]	100:1	1	<5		
4	4b[d]	500:1:5	2	99	79	50
5	4b[e]	1000:1:5	5	98	79	20

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

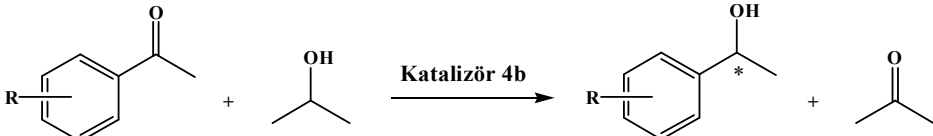
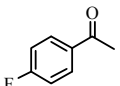
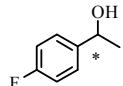
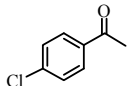
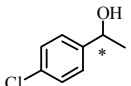
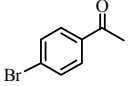
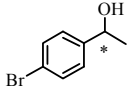
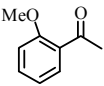
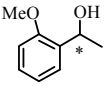
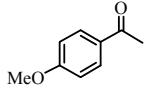
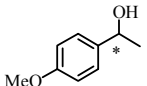
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.8. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**4b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	4b			1/2	97	78	194	<i>S</i>
2	4b			1/3	97	79	291	<i>S</i>
3	4b			1/2	98	78	196	<i>S</i>
4	4b			1/2	98	75	196	<i>S</i>
5	4b			1	98	80	98	<i>S</i>
6	4b			2	97	71	48	<i>S</i>

Reaksiyon koşulları:

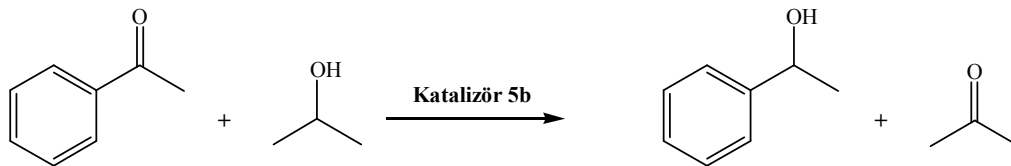
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.9. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen) rutenyum (II))] (**5b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	5b[a]	100:1:5	24	12	72	<5
2	5b[b]	100:1:5	1/2	96	74	192
3	5b[c]	100:1	1	<5		
4	5b[d]	500:1:5	3	98	78	33
5	5b[e]	1000:1:5	5	97	76	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

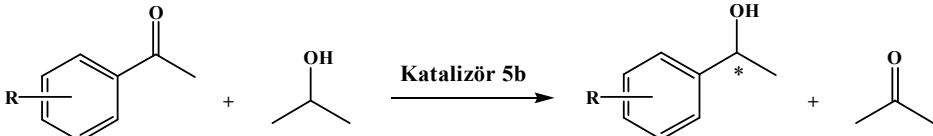
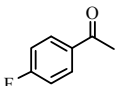
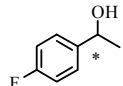
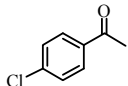
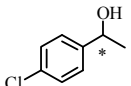
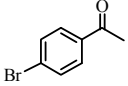
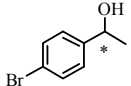
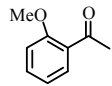
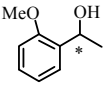
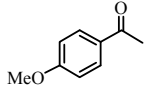
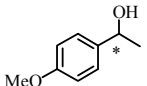
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.10. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**5b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	5b			1/2	96	74	192	<i>R</i>
2	5b			1/3	98	77	294	<i>R</i>
3	5b			1/2	97	76	194	<i>R</i>
4	5b			1/2	97	75	194	<i>R</i>
5	5b			1	98	79	98	<i>R</i>
6	5b			2	96	72	48	<i>R</i>

Reaksiyon koşulları:

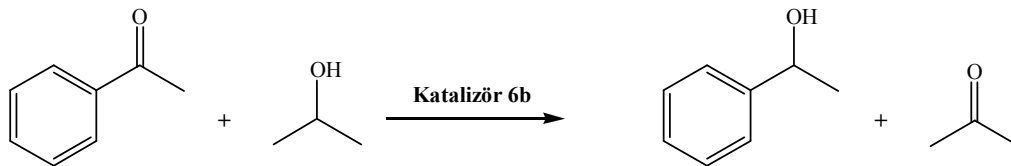
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.11. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**6b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	6b[a]	100:1:5	24	13	76	<5
2	6b[b]	100:1:5	1/2	99	72	198
3	6b[c]	100:1	1	<5		
4	6b[d]	500:1:5	3	97	76	32
5	6b[e]	1000:1:5	5	96	75	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

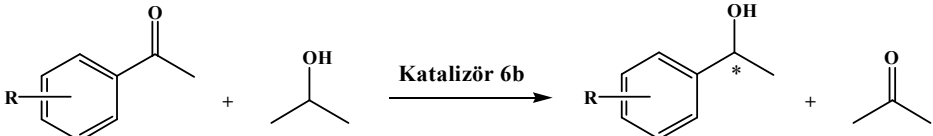
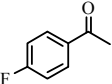
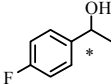
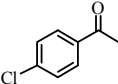
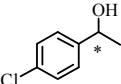
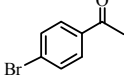
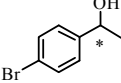
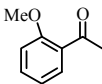
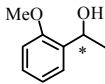
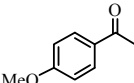
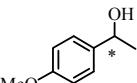
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.12. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**6b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[c]
1	6b			1/2	99	72	198	<i>S</i>
2	6b			1/3	98	74	294	<i>S</i>
3	6b			1/2	98	72	196	<i>S</i>
4	6b			1/2	99	71	198	<i>S</i>
5	6b			1	98	75	98	<i>S</i>
6	6b			2	97	70	49	<i>S</i>

Reaksiyon koşulları:

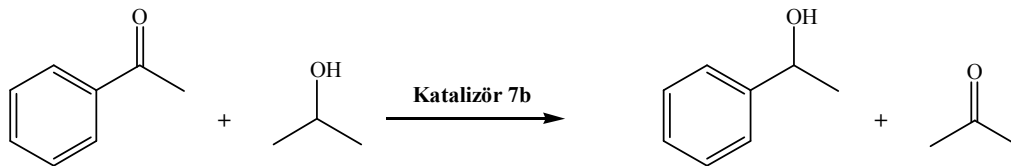
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.13. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**7b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	7b[a]	100:1:5	24	11	60	<5
2	7b[b]	100:1:5	1/2	97	73	194
3	7b[c]	100:1	1	<5		
4	7b[d]	500:1:5	3	97	78	32
5	7b[e]	1000:1:5	5	96	78	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

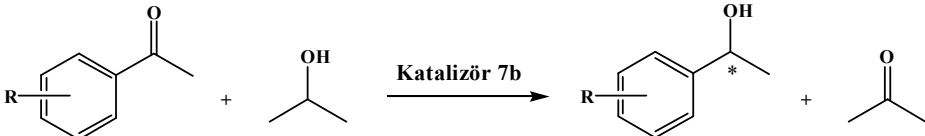
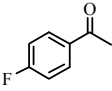
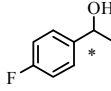
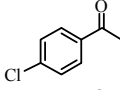
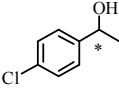
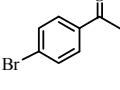
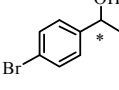
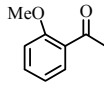
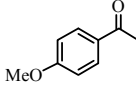
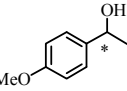
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μm) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.14. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**7b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	7b			1/2	97	73	194	<i>S</i>
2	7b			1/3	99	74	297	<i>S</i>
3	7b			1/2	98	73	196	<i>S</i>
4	7b			1/2	98	71	196	<i>S</i>
5	7b			1	97	76	97	<i>S</i>
6	7b			2	96	70	48	<i>S</i>

Reaksiyon koşulları:

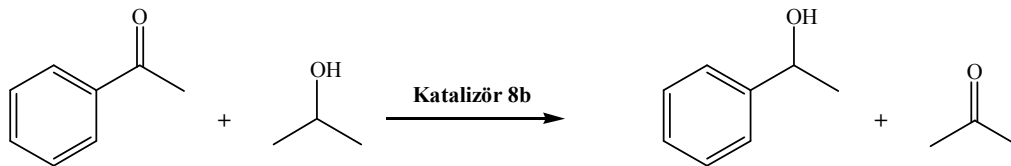
[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.15. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η⁶-benzen) rutenyum (II))] (**8b**) ile katalizlenen asetofenonun transfer hidrojenasyonu.



Sıra	Katalizör	S/K/NaOH	Süre(sa)	Dön.(%) ^[f]	%ee ^[g]	TOF(sa ⁻¹) ^[h]
1	8b[a]	100:1:5	24	10	65	<5
2	8b[b]	100:1:5	1/2	95	71	190
3	8b[c]	100:1	1	<5		
4	8b[d]	500:1:5	3	96	72	32
5	8b[e]	1000:1:5	5	95	70	19

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[b] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5.

[c] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1, baz kullanmaksızın.

[d] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 500:1:5

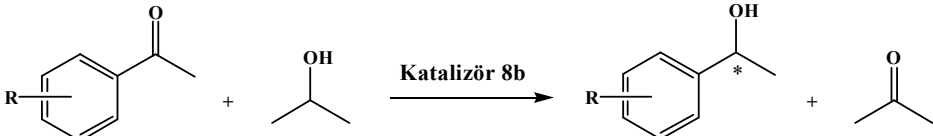
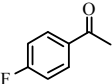
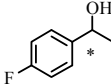
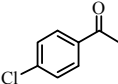
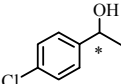
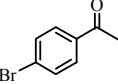
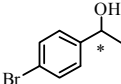
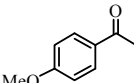
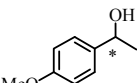
[e] 2-propanol içinde reflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 1000:1:5

[f] GC ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney).

[g] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 µm) kullanılarak GC analizi belirlenmiştir.

[h] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹.

Çizelge 3.16. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**8b**) ile katalizlenen substitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.[a]

								
Sıra	Katalizör	Substrat	Ürün	Zaman(sa)	Dön(%) ^[b]	ee (%) ^[c]	TOF (h ⁻¹) ^[d]	Konfig. ^[e]
1	8b			1/2	95	71	190	<i>S</i>
2	8b			1/3	98	73	294	<i>S</i>
3	8b			1/2	96	72	192	<i>S</i>
4	8b			1/2	97	70	194	<i>S</i>
5	8b			1	98	73	98	<i>S</i>
6	8b			2	96	69	48	<i>S</i>

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), 2-propanol (5 mL), NaOH (% 0.025 mmol), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney). % dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplandı.

[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25 μ m) kullanılarak GC analizi belirlendi.

[d] TOF = (mol ürün/mol Ru(II) Kat.) x sa⁻¹

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Günümüzde asimetrik transfer hidrojenasyon yöntemi, ketonlardan optikçe aktif sekonder alkollerin sentezlemek için kullanılan en etkileyici yöntemlerden biridir. Transfer hidrojenasyon yönteminin basitliği, çevreye zarar vermemesi, reaksiyon koşullarının oldukça ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı da oldukça önemlidir (Özdemir ve ark. 2005). Asimetrik transfer hidrojenasyonda kullanılan katalizörler genellikle bir metal ve kiral bir ligandan hazırlanır. Yüksek etkinlik, seçicilik, kararlılık, uzun ömürlülük, kolaylıkla uygulanabilirlik, ideal bir katalizörün karakteristik özellikleri arasındadır (Fache ve ark. 2000), (Meriç 2012).

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları, çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır (Ghent ve ark. 2007). Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekmektedir (Ursini ve ark. 2006). Ferrosen temelli bazı aminoalkol, aminofosfin ve fosfin ligantların Ru(II) kompleksleri ketonların transfer hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlarsa da, ferrosen temelli fosfinitlerin bu tip reaksiyonlardaki katalitik aktiviteleri henüz yeterince incelenmemiştir.

Yapılan bu çalışmada daha önce laboratuvar ortamında sentezlenen kiral aminoalkoller (D-,L-fenilglisinol, D-,L-fenilalaninol, D-,L-valinol, L-leusinol ve L-isoleusinol) ile ferrosenkarbaldehit'in reaksiyonunda elde edilen Schiff bazları NaBH₄ ile indirgenerek, ferrosen temelli kiral aminoalkoller sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları ¹H ve ¹³C NMR, element analizi ve IR spektroskopisi ile yapıldı. ¹H NMR spektrumunda $\delta \sim 2.00$ ppm'de (-NH ve -OH), $\delta \sim 3.2-3.40$ ppm aralığında (-CH₂NH), $\delta \sim 4.00-4.50$ ppm aralığında Cp halkasına ait piklerinin olması, ayrıca IR'de 3200 cm⁻¹ dolaylarında N-H bandı, 3080 cm⁻¹ dolaylarında C-Cp bandı, 1450 cm⁻¹ dolaylarında ferrosene ait C=C bandının görülmesi beklenen yapıyı doğrulamaktadır.

Bir sonraki aşamada sentezlenen ferrosen temelli kiral aminoalkollerin, trietilamin varlığında monoklorodifenilfosfin ile tepkimesinden ferrosen temelli kiral fosfinit bileşikler hazırlandı. Sentezlenen bu fosfinit türü ligandların hem hazırlanması hem de muhafaza edilmesi oldukça zordur. Çünkü fosfinitler havaya ve suya oldukça duyarlı olup hızla yükseltgenebilen ve çözelti ortamında da hemen bozunmaya uğrayabilen bileşiklerdir. Başlangıç maddesi olan PPh₂Cl'nin $\delta 81.00$ ppm'de sinyali kayboldu ve fosfor atomunun elektronegatif oksijen atomuna komşu olması nedeniyle daha düşük alana kayarak 114-116 ppm aralığında bir singletin olması ligandların oluştuğunu göstermektedir. ¹³C NMR spektrumunda $\delta \sim 72-74$ ppm'de CH₂OP piki gözlenmiştir. IR spektrumunda 3300 cm⁻¹ civarında N-H bandına, 3050 cm⁻¹ civarında C-Cp

bandına, 1440 cm⁻¹ civarında P-Ph bandına ve 3055 cm⁻¹ civarında da C=C-Cp bantlarına ait sinyallerin görülmesi sentezlenen ligandların oluştuğunu desteklemektedir. Ayrıca OH grubuna ait bandın kaybolup yerine O-P grubuna ait bandın ~1020 cm⁻¹'de ortaya çıkması beklenen fosfinit yapısının oluştuğunu desteklemektedir. Reaksiyon ortamında ligandların oluştuğu tespit edildikten sonra ortama ½ ekivalent [Ru(η⁶-benzen)(μ-Cl)Cl]₂ ilave edilerek Ru(II) kompleksleri hazırlandı. Hazırlanan Ru(II) komplekslerinin karakterizasyonu ³¹P-{¹H} NMR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR ile yapıldı. ³¹P-{¹H} NMR spektrumunda δ ~112 ppm'de gözlenen singlet bir pik benzer yapıdaki kompleksler için gözlenen değerlerle uyum içindedir (Tribo ve ark. 2005) (Balakrishna ve ark. 2005). Ayrıca ligand ve komplekslerin ³¹P-{¹H} NMR sinyalleri arasında sayısal olarak önemli bir fark olmadığını vurgulamakta fayda vardır (Kostas ve ark. 2003). ¹H-NMR spektrumunda fosfora bağlı fenil halkasına ait (-o, -m, -p) protonlar, δ 7.0-8.0 ppm arasında multipler olarak gözlemlendi. Ayrıca δ 5.4 ppm'de, aromatik benzene ait protonlara karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR spektrumunda aromatik benzene ait karbonlar δ ~89 ppm civarında gözlenmektedir. IR spektrumunda ise 3300 cm⁻¹ civarında N-H bandına, 1440 cm⁻¹ civarında P-Ph bandına ve 1030 cm⁻¹ civarında da O-P bantlarına ait sinyallerin görülmesi sentezlenen komplekslerin oluştuğunu desteklemektedir. ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarının yanında DEPT, ¹H-¹³C HETCOR ve ¹H-¹H COSY gibi tekniklerle de aydınlatıldı. Ayrıca element analizinde önerilen formül ile molekül formülü birbiri ile tutarlıdır.

Asimetrik transfer hidrojenasyon yöntemi ile ketonların indirgenmesi sonucu elde edilen kiral alkoller, ticari açıdan birçok farmasötik, zirai ilaç, parfüm, tatlandırıcı ve özel materyaller için anahtar konumundaki madde görevini üstlenir (Leautey ve ark. 2003). Oldukça riskli olan ve güvenlik önlemleri gerektiren moleküler hidrojenlenme ile kıyaslandığında, transfer hidrojenasyon, hidrojen kaynağı olarak çözücü kullanılması nedeniyle çok daha ılımlı koşullarda gerçekleştirilir. Özellikle 2-propanol düşük maliyeti, çevre dostu olması, çalışma kolaylığı (k.n. 82°C) ve nispeten daha anti-toksik olması nedeniyle oldukça popüler bir çözücüdür (Zassinovich ve ark. 1992).

Metal temelli katalizör arasında, Ru(II) katalitik sistemleri, ketonların transfer hidrojenasyonunda en yüksek katalitik aktivite gösteren sistemler arasındadır (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Fosfinit ligantların geçiş metal katalizli asimetrik dönüşümlerde yaygın kullanım alanı bulunmaktadır (Aydemir ve ark. 2010). Fosfinitler, farklı kimyasal, elektronik ve yapısal özelliklere sahip olduğundan asimetrik katalizde kullanılmak üzere yeni ligandların dizaynı için birçok fırsat sunmaktadırlar. Ayrıca fosfinitlerdeki metal-fosfor bağı elektron çekici P-OR grubunun bulunmasından dolayı da oldukça güçlüdür (Galka ve ark. 2003).

Hazırlanan Ru(II) komplekslerinin, asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılabilirlikleri araştırıldı. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu düşük dönüşümle ve yüksek enantioseçicilik ile gerçekleştirildi. Tablolar incelendiğinde oda koşullarında en iyi sonuç **2b** kompleksinde, 24 saatte en fazla % 17 dönüşümle ve % 90 ee gözlemlendi. Ayrıca **1b-8b** komplekslerinin kataliz çalışmalarında sıcaklık parametreleri de incelendi ve en iyi sonuçlar reflaks yapıldığında alındı. Bu reaksiyonlarda baz (NaOH, KOH) kullanılmadığında dönüşümün gerçekleşmediği görüldü. Çünkü (2-propanol hidrojen vericisi olarak kullanıldığında) başlangıç kompleksinin katalitik aktivasyonu için genellikle bir baz gereklidir (Yiğit ve ark. 2006), (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Ayrıca katalizör miktarının katalizi nasıl etkilediğiyle ilgili olarak yapılan çalışmalarda substrat oranının artmasının (Sub./kat./NaOH 1000/1/5) dönüşümü azalttığı görüldü. **1b** kompleksinin, asetofenonun transfer hidrojenasyonunda (reflaks) 20 dakikada % 99 dönüşümle ve % 90 ee (*R*) ile en iyi sonucu verdiği gözlenmiştir. Bunun yanında baz olarak KOH ya da NaOH kullanılmasının reaksiyon dönüşümünü ve enantioseçiciliği pek etkilemediği görüldü.

Sekiz kompleksin **1b-8b** süstitüe asetofenonların hidrojenasyonunda kullanılmasıyla elde edilen GC spektrum sonuçları **Çizelge 3-2, 3-4, 3-6, 3-8, 3-10, 3-12, 3-14 ve 3-16** ' da özetlendi. Tablolarda elde edilen önemli bir bulgu da, aktivite ve enantioseçiciliğin fenil grubuna bağlı süstitüentlerin elektronik özelliklerine ve konumuna bağlı olmasıdır. Asetofenona 4-F, 4-Cl, 4-Br gibi elektron çekici gruplar bağlandığında % dönüşüm artmakta ancak % ee değerlerinde önemli değişiklikler gözlenmemektedir. Fenil halkasına *para* konumunda elektron çekici grupların bağlanması karbonil üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltarak hidrojenasyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fenil halkasına elektron verici 2-OCH₃ ve 4-OCH₃ grupları bağlandığında ise dönüşümün azaldığı görülmektedir. Ancak, 2- OCH₃ grubu içeren ketonun, 4-OCH₃ grubu içeren ketona göre daha iyi dönüşüm sağladığı ve daha iyi enantioseçicilik verdiği de gözlenen diğer bir çarpıcı sonuçtur.

Yapılan katalitik çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde, **1b-8b** katalizörlerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen veriler ışığında kataliz reaksiyonlarında oldukça etkili olduğu görüldü.

4.1. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada “P-O-R” iskeletine sahip fosfinit türü [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (**1a**), [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (**2a**), [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (**3a**), [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (**4a**), [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (**5a**), [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (**6a**), [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] (**7a**), [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] (**8a**) ligandları sentezlendi ve karakterizasyon işlemleri yapıldı.

Sentezlenen “P-O-R” ligandları $[Ru(\eta^6\text{-benzen})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ dimeri ile etkileştirildiğinde rutenyum dimeri kırıldı ve ligandlar rutenyum metale monodantet olarak bağlanarak $[RuLCl_2]$ formülüne sahip nötral kompleksler elde edildi. Elde edilen tüm komplekslerin karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra hazırlanan Ru(II) kompleksleri asetofenonun asimetric transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak kullanılmak üzere deneyleri yapıldı. En iyi ee değeri katalizör **2b** varlığında % 99 dönüşüm ve % 97 ee değeri ile 2-OCH₃'de görüldü.

Fosfinit komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri yüksektir ve bu durum fosfinitlerdeki elektron çekici P-O-R grubunun varlığı ile açıklanır. Çünkü fosfinitlerdeki P(OR)R₂ boş σ^* orbitalinin varlığı, fosfiniti daha σ^* ve π^* iyi bir alıcı konumuna getirerek fosfiniti kararlı duruma getirebilmektedir. Yine fosfinitlerdeki P-OR grubunun varlığı metal-fosfor bağını diğer P-temelli ligandlara göre daha güçlü kılmakta ve katalitik reaksiyonlarda esnek davranarak ara ürünlerin daha da kararlı hale gelmesini sağlamaktadır (Galka ve Kraatz 2003).

Asimetric Transfer Hidrojenasyon Yöntemi(ATH) ilaç sanayi başta olmak üzere kimya, ziraat ve farmakoloji gibi birçok bilim dalında ihtiyaç duyulan optikçe aktif sekonder alkollerin sentezlemek için kullanılan en etkin yöntemlerden biridir. Başta ilaç sanayi olmak üzere kimyanın birçok alanında kiral yapıdaki moleküllere olan gereksinimin artmasına, kiral moleküllerin sentezlenmesi çalışmalarının hızlanmasına yol açmıştır.

5. KAYNAKLAR

Abdur-Rashid, K., Faatz, M. A., Lough, J., Morris, R. H. 2001. Catalytic Cycle for the Asymmetric Hydrogenation of Prochiral Ketones to Chiral Alcohols: Direct Hydride and Proton Transfer from Chiral Catalysts *trans*-Ru(H)₂(diphosphine)(diamine) to Ketones and Direct Addition of Dihydrogen to the Resulting Hydridoamido Complexes J. Am. Chem. Soc., 123: 7473-7474.

Agbossou-Niedercorn, F. Suisse, I. 2003. Chiral aminophosphine ligands and related auxiliaries: Recent advances in their design, coordination chemistry, and use in enantioselective catalysis. Coord. Chem. Rev., 242(1-2):145-148.

Ak, B. 2010. Ferrosen Temelli Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi; Tanımlanması ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-69.

Ak, B., Aydemir, M., Ocak, Y. S., Durap, F., Kayan, C., Baysal, A., Temel, H. 2014. Readily available ferrocenyl-phosphinite ligands for Ru(II)-catalyzed enantioselective transfer hydrogenation of ketones and fabrication of hybrid heterojunctions. Inorganica Chimica Acta, 409: 244-2653

Armstrong, F.A., Hill, H.A.O., Walton, N.J. 1988. Direct Electrochemistry of Redox Proteins. Accounts of Chemical Research, 21,(11): 407–413.

Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z., Solak, A.O. 2009. Phosphorus-Nitrogen Compounds. 18. Syntheses, Stereogenic Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives. Inorganic Chemistry, 48: 10102–10116.

Aydemir, M., Meriç, N., Baysal, A., Gümgüm, B., Toğrul M., Turgut, Y. 2010. A modular design of ruthenium(II) catalysts with chiral C₂-symmetric phosphinite for effective asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. Tetrahedron:Asymmetry, 21:703-710.

Aydemir, M., Meriç, N., Baysal, A., Turgut, Y., Kayan, C., Şeker, S., Toğrul, M., Gümgüm, B. 2011. Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone derivatives with novel chiral phosphinite based η^6 -*p*-cymene/ Ruthenium(II) catalysts. J.of Organomet. Chem., 696: 1541-1546.

Backvall, J.-E. 2002. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. J. Organomet. Chem., 652: 105-111.

Balakrishna, M. S., George, P. P., Mobin, S. M. 2005. A new diphosphinite derived from cyclohexane-1,4-diol: oxidation reactions, metal complexes, P–O bond cleavage and X-ray crystal structures of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{OP}(\text{E})\text{Ph}_2$ (E = S, Se). Polyhedron, 24(4):475-480

Beer, P., Smith, D. K. 1997. Anion Binding and Recognition by Inorganic Based Receptors. Prog. Inorganic Chemistry, 46: 1-96.

Beer, P.D. 1992. Transition-Metal And Organic Redox-Active Macrocycles Designed To Electrochemically Recognize Charged And Neutral Guest Species. Advanced Inorganic Chemistry, 39: 79-157.

Beer, P.D., Bernhard, P.V. 2001. Ferrocene functionalized macrocyclic receptor for cations and anions. J. Chem. Soc., (3): 1428–1431

Bena, L. C. 2003. Investigation into the Asymmetric Reduction of Ketones, Magister Scientiae, University of Port Elizabeth, Faculty of Science, 1-2.

Carbo, J. J., Lledos, A., Vogt, D., Bo, C. 2006. Origin of Stereoinduction by Chiral Aminophosphane Phosphinite Ligands in Enantioselective Catalysis: Asymmetric Hydroformylation. Chem. Eur. J., 12(5): 1457-1467.

Cass, A. E. G., Davis, G., Francis, G. D., Hill, H. A. O., Aston, W. J., Higgins, I. J., Plotkin, E. V., Scott, L. D. L., Turner, A. P. F. 1984. Ferrocene- Mediated Enzyme Electrode For Amperometric Determination Of Glucose. Analytical Chemistry, 56, (4): 667-671.

Chen, Y. Li, X., Tong S-K., Choi M. C. K., Chan A. S. C. 1999. A Highly Effective Phosphinite Ligand Derived from D-Mannitol For Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation. *Tetrahedron Lett.*, 40(5): 957-960.

Clapham, S. E., Hadzovic, A., Morris, R. H. 2004. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. *Coordination Chemistry Reviews.*, 248(21-24): 2201–2237.

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

Dagani, R. 2002. Conference spotlights potential of metal-carbon compounds in medicine, synthesis, and sensing. *The Bio Side Of Organometallics*, C&EN: Science & Technology, 80: 23-29.

Dai, H., Hu, X., Chen, H., Bai, C., Zheng, Z. 2004. New chiral ferrocenyldiphosphine ligand for catalytic asymmetric transfer hydrogenation. *J. Mol. Catal.*, 209: 19-22.

Duivenvoorden, W. C. M., Liu, Y. N., Schatte, G., Kraatz, H.B. 2005. Synthesis of redox-active ferrocene pyrazole conjugates and their cytotoxicity in human mammary adenocarcinoma MCF-7 cells. *Inorganica Chimica Acta.*, 358, (11): 3183–3189.

Fache, F., Schulz, E., Lorraine Tommasino, M., Lemaire, M. 2000. Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 100(6):2159-2232.

Fang, J., Jin Z., Li, Z., Liu, W. 2003. Synthesis, structure and antibacterial activities of novel ferrocenyl-containing 1-phenyl-3-ferrocenyl-4-triazolyl-5-aryldihydropyrazole derivatives. *Journal of Organometallic Chemistry*, 674: 1-9.

Fujii, A., Hashiguchi, S., Uematsu, N., Ikariya, T., Noyori, R. 1996. Ruthenium(II)-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using a Formic Acid–Triethylamine Mixture. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(10): 2521-2522.

Fukuzawa, S., Oki, H., Hosaka, M., Sugawara, J., Kikuchi, S. 2007. Click Ferrophos: New Chiral Ferrocenyl Phosphine Ligands Synthesized by Click Chemistry and the Use of Their Metal Complexes as Catalysts for Asymmetric Hydrogenation and Allylic Substitution. *Organometallic Letters*, 9: 5557-5560.

Galka, P. W., Kraatz, H.B. 2003. Synthesis and study of amino acid based phosphinite ligands. *J. Organomet. Chem.*, 674(1-2): 24-31.

Gao, J.-X., Ikariya, T., Noyori R. 1996. A Ruthenium(II) Complex with a C₂-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones. *Organometallics*, 15(4): 1087-1089.

Gaw, K.G., Simith, M.B., Steed, J.W. 2002. Facile syntheses of new multidentate (phosphino)amines: X-ray structure of 1,4- $\{(OC)_4Mo(Ph_2P)_2NCH_2\}_2C_6H_4$. *J. Chem.*, 664: 294-297

Gemici S. 2005. Dikarbonil Doymamış Ferrosen Türevlerinin Sentezi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi

Gergely, I., Hegedüs, C., Szöllosy, A., Monsees, A., Riermeier, T., Bakos, J. 2003. Electronic and steric effects of ligands as control elements for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation. *Tetrahedron Lett.*, 44(50): 9025-9028.

Ghent, B. L., Martinak, S. L., Sites, L. A., Golen, J. A., Rheingold, A. L., Nataro, C. 2007. Electrochemistry and complexation of Josiphos ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692: 2365-2374.

Gladiali, S., Alberico, E. 2006. Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 35(3): 226-236.

Gürbüz, N., Demir, S., Özcan, Ö. 2009. Karben Katalizli Transfer Hidrojenasyonu ile Keton ve İminlerin İndirgenmesi. Proje No: 107T098, Malatya, 30-31.

Halterman, R. L. 1999. In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Editörler: Jacobsen, E. N., Pfaltz, A., Yamamoto, H., Springer, 1: 183-195, Berlin.

Hauptman, E., Shapiro, R., Marshall, W. 1998. Synthesis of Chiral Bis(phosphinite) Ligands with a Tetrahydrothiophene Backbone: Use in Asymmetric Hydrogenation. *Organometallics.*, 17(23): 4976-4982.

Hems, W. P., Groarke, M., Gerosa, A. Z., Grasa, G. A. 2007. [(Bisphosphine) Ru(II) Diamine] Complexes in Asymmetric Hydrogenation: Expanding the Scope of the Diamine Ligand. *Acc. Chem. Res.*, 40: 1340-1347.

Hobub, D., Hasenjager, J., Driessen-Hölscher, B., Baro, A., Axenov, K. V., Laschat, S., Frey, W. 2011. Novel α -pinene-derived mono- and bisphosphinite ligands: Synthesis and application in catalytic hydrogenation. *Inorg. Chim. Acta.*, 374(1) : 94-103.

Jordan, V. C., 2003. Antiestrogens and Selective Estrogen Receptor Modulators as Multifunctional Medicines. 1. Receptor Interactions. *J. Med. Chem.*, 46: 883-908.

Jordan, V. C., 2003: Antiestrogens and Selective Estrogen Receptor Modulators as Multifunctional Medicines. 2. Clinical Considerations and New Agents. *J. Med. Chem.*, 46: 1081-1111.

Keim, W., Maas, H. 1996. Copolymerization of ethylene and carbon monoxide by phosphinite-modified palladium catalysts. *J. Organomet. Chem.*, 514(1-2): 271-276.

Kitamura, M., Ohkuma, T., Inoue, S., Sayo, N., Kumobayashi, H., Akutagawa, S., Ohta, T., Takaya, H., Noyori, R. 1988. Homogeneous asymmetric hydrogenation of functionalized ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 629-631.

Knowles, W. S. 2002. Asymmetric Hydrogenations (Review) (Nobel Lecture)*Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, 41: 1998-2007.

Kopf-Maier, P., Kopf, H., Neuse, E. W. 1984. Ferrocenium Salts—The First Antineoplastic Iron Compounds. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23: 456-457.

Kostas, I. D., Steele, B. R., Terzis, A., Amosova, S. V. 2003. A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck

reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group. *Tetrahedron*, 59(19):3467-3473.

Li, X., Li, Q., Wu, X., Gao, Y., Xu, D., Kong, L. 2007. Enantioselective hydrogenation of olefins with planar chiral Iridium ferrocenyloxazolinyphosphine complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 18: 629-634.

Liu, D., Li, W., Zhang., X. 2002. A novel chiral ferrocenyl phosphine ligand from sugar: Applications in Rh-catalyzed asymmetric hydrogenation reactions. *Organic letters*, 4(25): 4471-4474.

Leautey, M., Jubault, P., Pannexoucke, X., Quirion, J.-C. 2003. Synthesis and Evaluation of a Broad Range of New Chiral (Aminoalkyl)phosphane Ligands for Asymmetric Hydrogen-Transfer Reduction of Prochiral Ketones. *Eur. J. Org. Chem.*, 19: 3761-3768.

Long, B., Yang, Y., He, W., Xiang, J. 2010. Convenient and Efficient Palladium-Catalyzed Coupling Reaction Between Ferroceneboronic Acid and Organic Triflates. *Synth. Commun.*, 40: 1202-1208.

Matharu, D. S., Morris, D. J., Kawamoto, A. M., Clarkson, G. J., Wills, M. 2005. A Stereochemically Well-Defined Rhodium(III) Catalyst for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *Org. Lett.*, 7(24): 5489-5491.

Matteoli, U., Frediani, P., Bianchi, M., Botteghi, C., Gladiali, S. 1981. Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *J. Mol. Catal.*, 12(3): 265-319.

Meriç, N. 2012. Heterodonör Ligand Sentezi Ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır

Miessler, G. L., Tarr, D. A. 1991. *Inorganic Chemistry*, prentice Hall, Newjersey.

Miller, J. S., Epstein A. J. 1994. Organic And Organometallic Molecular Magnetic- Materials - Designer Magnets. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 33, 4: 385-415.

Monte, M. J. S., Santos, L. M. N. B. F., Fulem, M., Fonseca, J.M. S., Sousa, C. A. D. 2006. New static apparatus and vapor pressure of reference materials: naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *J. Chem. Eng. Data*, 51: 757–766.

Noyori, R., Kitamura, M. 1989. In *Modern Methods*. Editör: Scheffold, R., Springer, 5: 115-198. Berlin

Noyori, R., Ohkuma, T. 2001. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angewandte Chemical, Int. Ed. Engl.*, 40(1): 40-73.

Noyori, R., Yamakawa, M., Hashiguchi S. 2001. Metal–Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds. *J. Org. Chem.*, 66(24): 7931–7944.

Osella D., Ferrali M., Zanello P., Laschi F., Fontani M., Nevri C., Caviglioglio G. 2000. On the mechanism of the antitumor activity of ferrocenium derivatives. *Inorganica Chimica Acta.*, 306, 1: 42- 48.

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.

Özkar S. 1995. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi Yayınları, Ankara 5. Baskı.

Patti, A., Nicalausi, G. 2000. Preparation of chiral C₂-symmetrical 1,1'-disubstituted ferrocenes *Tetrahedron: Asymmetry*, 11: 3987-3692.

Pauson, P.L., Kealy, T.J. 1951. A new type of organo-iron compound. *Nature*, 168: 1039-1040.

Reetz, M. T. 2008. Combinatorial Transition-Metal Catalysis: Mixing Monodentate Ligands to Control Enantio-, Diastereo-, and Regioselectivity *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, 47: 2556-2588.

Rudd, M.D., Creighton, M.A., Kautz, J.A. 2004. Synthesis and characterization of chalcogenoic aminophosphines: X-ray structures of Bu^t₂P(E)NHP^r (E=Se, Te), Ph₂P(Se)NHP^r and {Et₂P(Se)}₂NPr^r *Polyhedron*, 23: 1923-1929

Shimizu, H., Nagasaki, I., Matsumura, K., Sayo, N., Saito, T. 2007. Developments in Asymmetric Hydrogenation from an Industrial Perspective. *Acc. Chem. Res.*, 40(12): 1385-1393.

Shimizu, H., Nagasaki, I., Saito, T. 2005. Recent advances in biaryl-type bisphosphine ligands. *Tetrahedron*, 61: 5405-5433.

Shriver, D. F., Atkins, P. W. 1990. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, First Published,

Sudhir, V. S., Kumar, N.Y.P., Chandrasekaran, S. 2010. Click chemistry inspired synthesis of ferrocene amino acids and other derivatives. *Tetrahedron*, 66: 1327-1334.

Togni, A., Hayashi, T. 1995. *Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis and material science*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 173 pp.

Togni, A., Hayashi, T. 1995. *Ferrocenes: Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*. VCH Publishers: New York.

Top, S., Dauer, B., Vaissermann, J., Jaouen, G., 1997. Facile route to ferrocifen, 1-[4-(2-dimethylaminoethoxy)]-1-(phenyl-2-ferrocenyl)but-1-ene), first organometallic analogue of tamoxifen, by the McMurry reaction. *J. of Organomet. Chem.*, 541: 355-361.

Top, S., Tang, J., Vessieres, A., Carrez, C., Provot, C., Jaouen, G. 1996. Ferrocenyl hydroxytamoxifen: A prototype for a new range of oestradiol receptor site directed cytotoxics. *Chemical Communications*, 8: 955-956.

Top, S., Vessieres, A., Cabestaing, C., Laios, I., Leclercq, G., Provot, C., Jaouen, G., 2001. Studies on organometallic selective estrogen receptor modulators. (SERMs) Dual activity in the hydroxy-ferrocifen series. *J. of Organomet. Chem.*, 637: 500-506.

Top, S., Vessieres, A., Leclercq, G., Quivy, J., Tang, J., Vaissermann, J., Huche, M., Jaouen, G. 2003. Synthesis, biochemical properties and molecular modelling studies of organometallic specific estrogen receptor modulators (SERMs), the ferrocifens and hydroxyferrocifens:

Evidence for an antiproliferative effect of hydroxyferrocifens on both hormonedependent and hormone-independent breast cancer cell lines. *Chem. Eur. J.*, 9, (21): 5223–5236.

Tribo, R., Munoz, S., Pons, J., Yanez, R., Alvarez-Larena, A., Piniella, J. F., Ros, J. 2005. Synthesis and characterisation of new pyrazole–phosphinite ligands and their ruthenium(II) arene complexes. *J. Organomet. Chem.*, 690(17):4072-4079.

Ursini, C. U., Mazzeo, F., Rodrigues, J. A. R. 2006. Asymmetric transfer hydrogenation of ferrocenyl ketones: a new simple route to chiral ferrocenyl alcohols. *Tetrahedron: Asymmetry*, 17: 3335-3340

Venkatachalam, G., Ramesh, R. 2005. Ruthenium(III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorg. Chem. Commun.*, 8(11): 1009-1013.

Vessieres, A., Top, S., Pigeon, P., Hillard, E., Boubeker, L., Spera, D., Jaouen, G. 2005. Modification of the estrogenic properties of diphenols by the incorporation of ferrocene. Generation of antiproliferative effects in vitro. *Journal of Medicinal Chemistry*, 48, (12): 3937–3940.

Vineyard, B.D., Knowles, W. S., Sabacky, M. J. 1968. Catalytic asymmetric hydrogenation employing a soluble, optically active, rhodium complex. *Chem. Commun.*, 1445-1446.

Wang J., Jiang, M., Fortes, A., Mukherjee, B. 1999a. New label-free DNA recognition based on doping nucleic-acid probes within conducting polymer films. *Analytica Chimica Acta.*, 402: 1-2, 7-12.

Wang, Z., Chen, K., Tian, H. 1999b. Intramolecular fluorescence quenching in ferrocene-naphthalimide dyads. *Chemistry Letters*, 28: 423-424

Wasi, N., Singh, H.B., Gajanana, A., Raichowdhary, A.N. 1987. Synthesis Of Metal-Complexes Of Antimalarial-Drugs And Invitro Evaluation Of Their Activity Against Plasmodium-Falciparum. *Inorganica Chimica Acta.*, 135, 2: 133- 137.

wikipedia.org/wiki/hidrojenasyon. Erişim Tarihi:10/08/2014.

Yang, H., Alvarez, M., Lugan, N., Mathieu, R. 1995. Ruthenium(II) complexes with new tridentate ligands containing P, N, O donor atoms: highly efficient catalysts for transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17: 1721-1722.

Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B. 2006. Active ruthenium-(*N*-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Appl. Organomet. Chem.*, 20(5): 322-327.

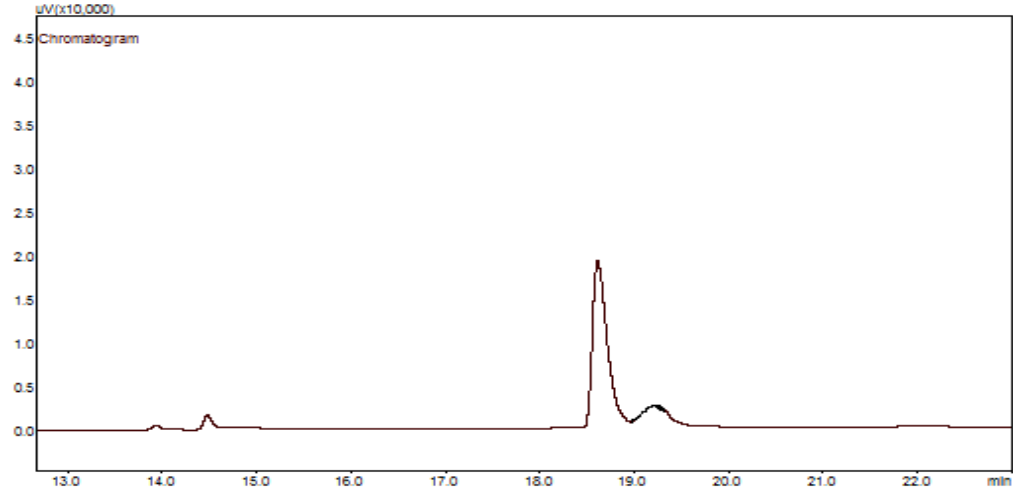
Zassinovich, G., Mestroni G. 1992. Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chem. Rev.*, 92(5):1051-1069.

Zhang, Y-M., Liu, P., Zhang, H-L. 2008. The application of chiral diferrocenylphosphine-diimines ligands in the asymmetric transfer hydrogenation of ketones. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 38: 778-780.

Zuburi, M. R. I. Woollins, J. D. 2003. Synthesis And Uses Of Phosphines Containing P-N Bonds. *Comments Inorg. Chem.*, 24(5-6): 189-252.

EKLER**EK 1. GC KROMOTOGRAMLARI**

Kromatogram 1.1. 1b katalizörünün asetofenonun ATH reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramı

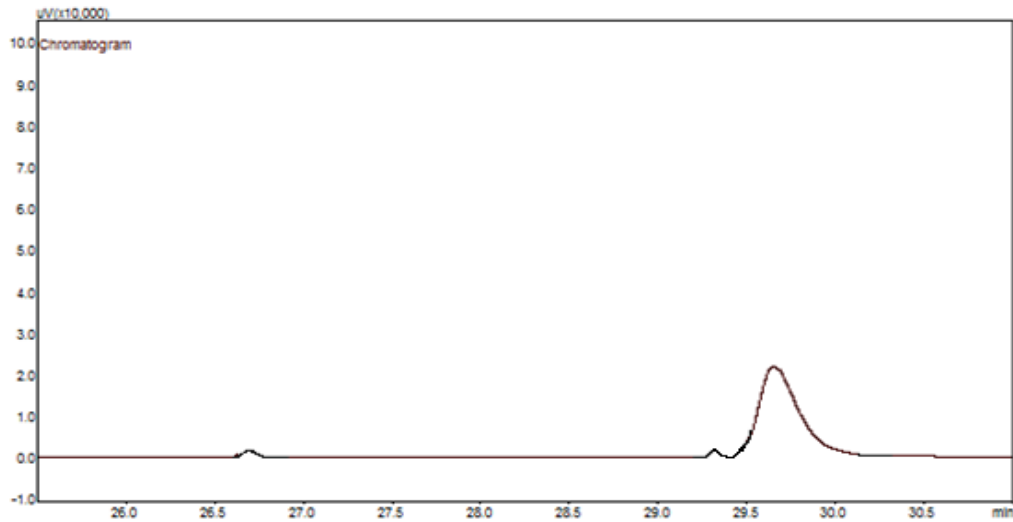


Asetofenon: 14.48

(*R*) - 1-fenil-1-etanol: 18.58

(*S*) - 1-fenil-1-etanol: 19.07

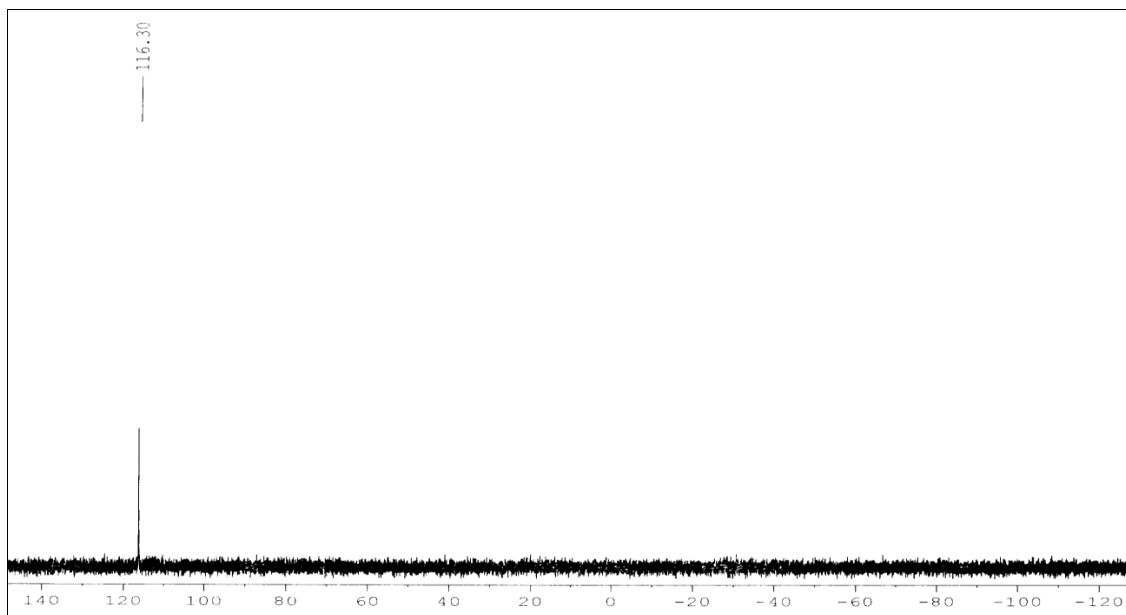
Kromatogram 1.2. 2b katalizörünün asetofenonun ATH reaksiyonlarında kullanılmasıyla elde edilen GC kromatogramı



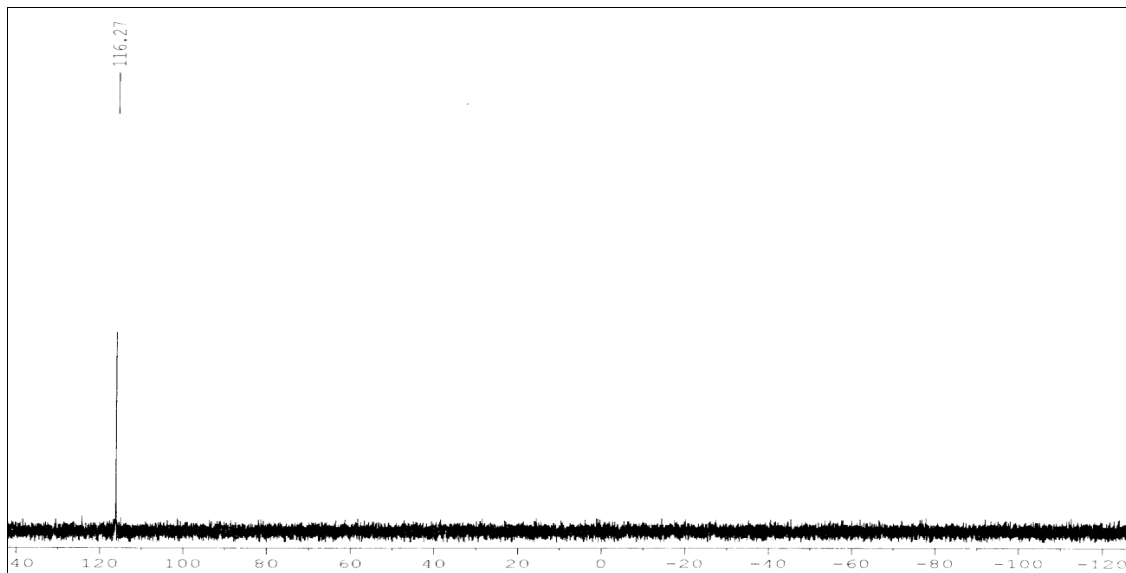
o-metoksi asetofenon 26.78

(*R*) - *o*-metoksi-1-fenil-1-etanol: 29.33

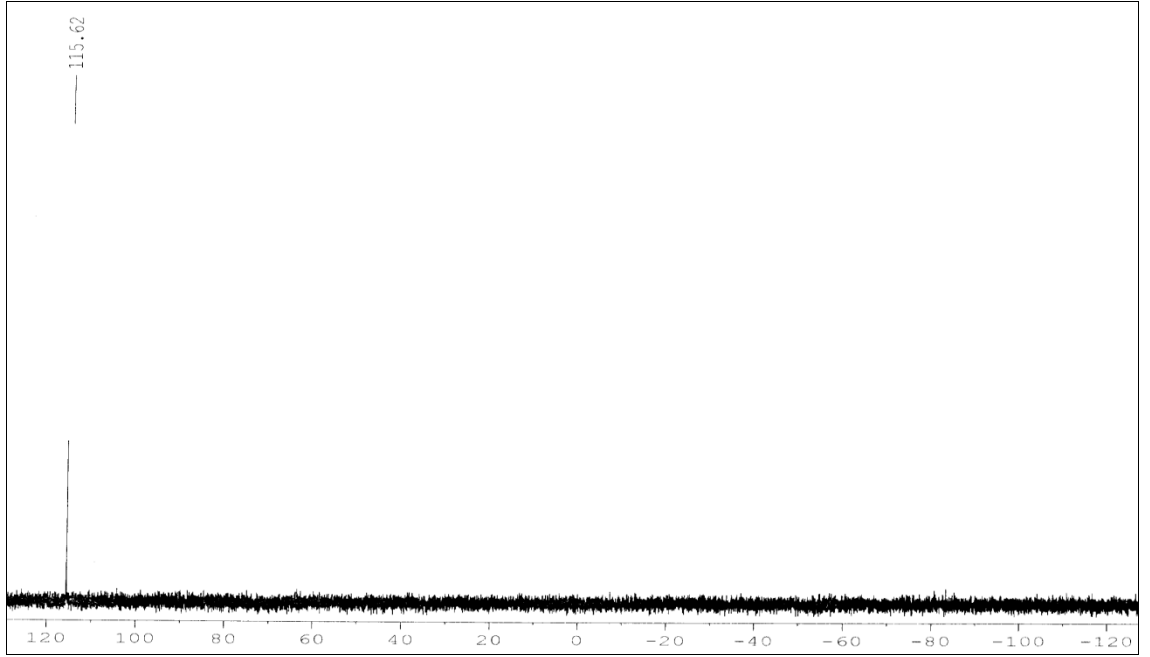
(*S*) - *o*-metoksi-1-fenil-1-etanol: 29.72

EK 2. $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ - NMR SPEKTRUMLARI

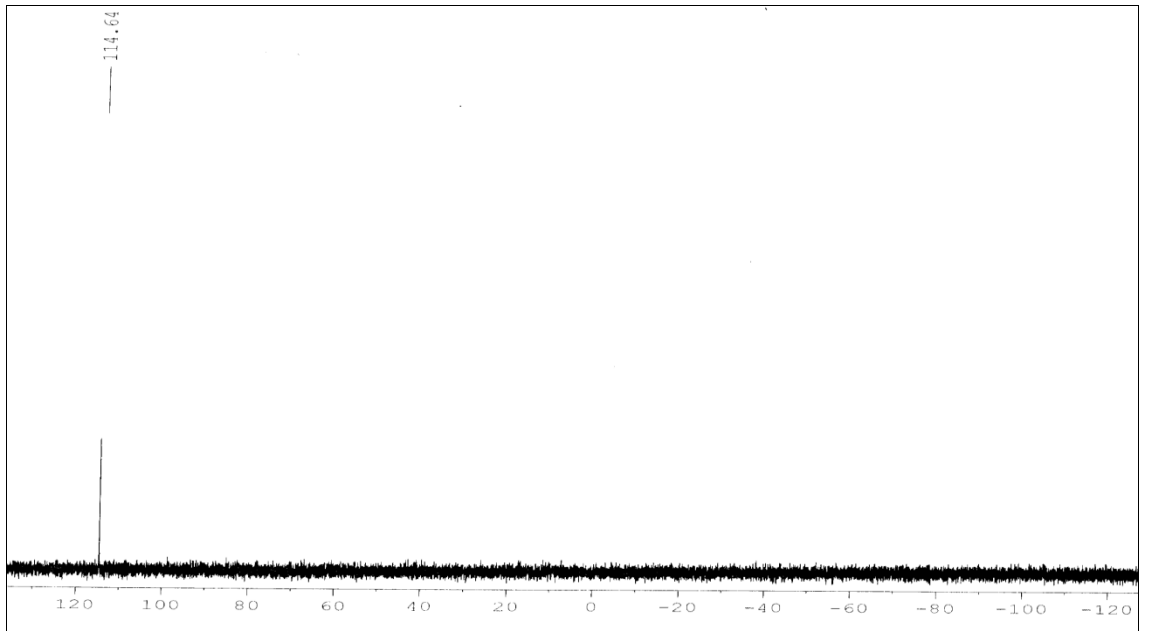
Ek 2.1. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (**1a**) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



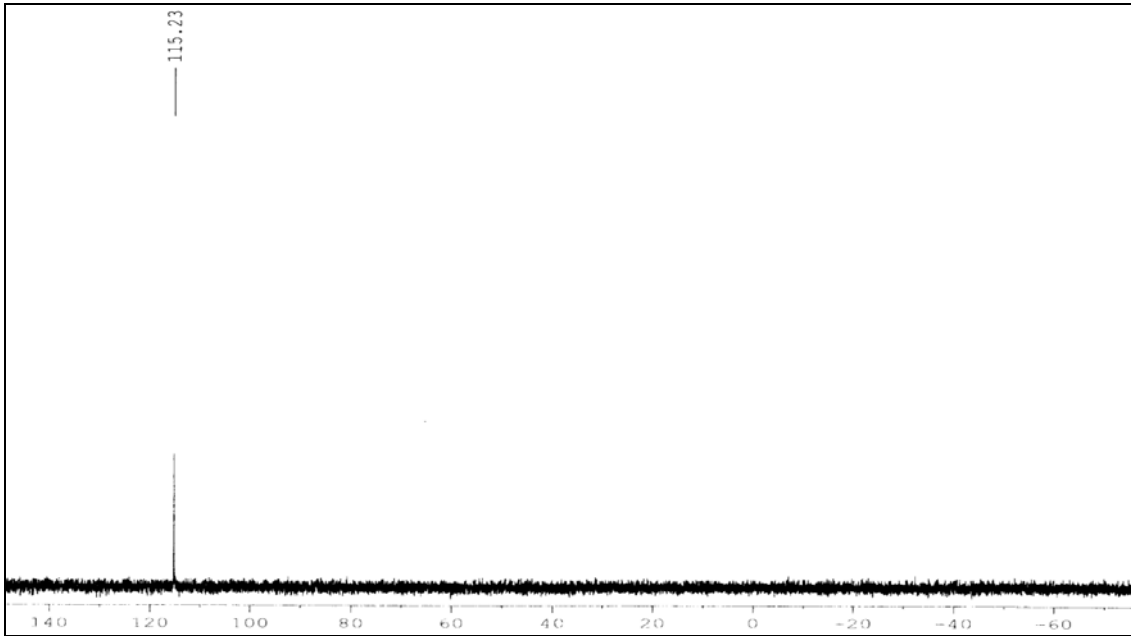
Ek 2.2. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfinit] (**2a**) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



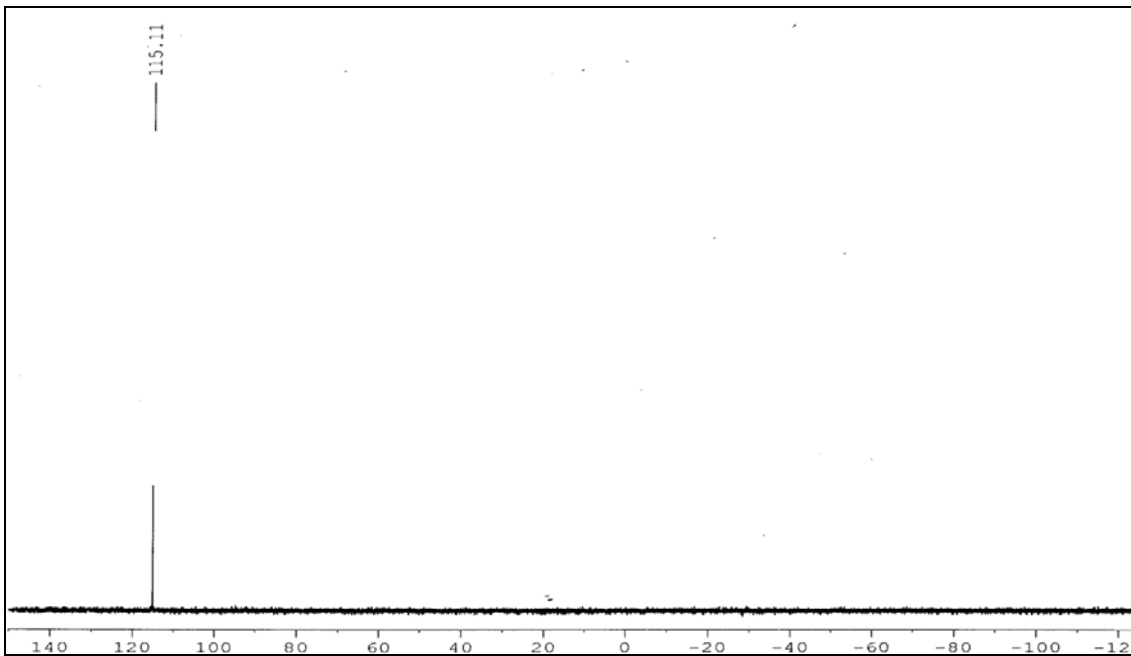
Ek 2.3. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (**3a**) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



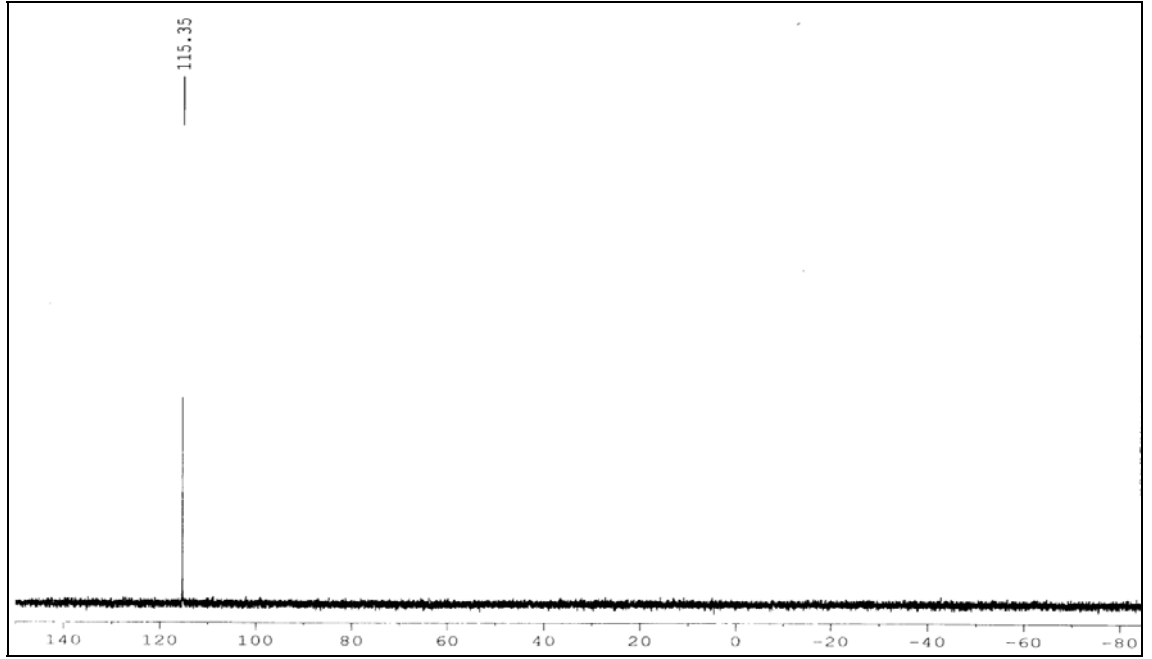
Ek 2.4. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfinit] (**4a**) ligandının $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



Ek 2.5. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (**5a**) ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



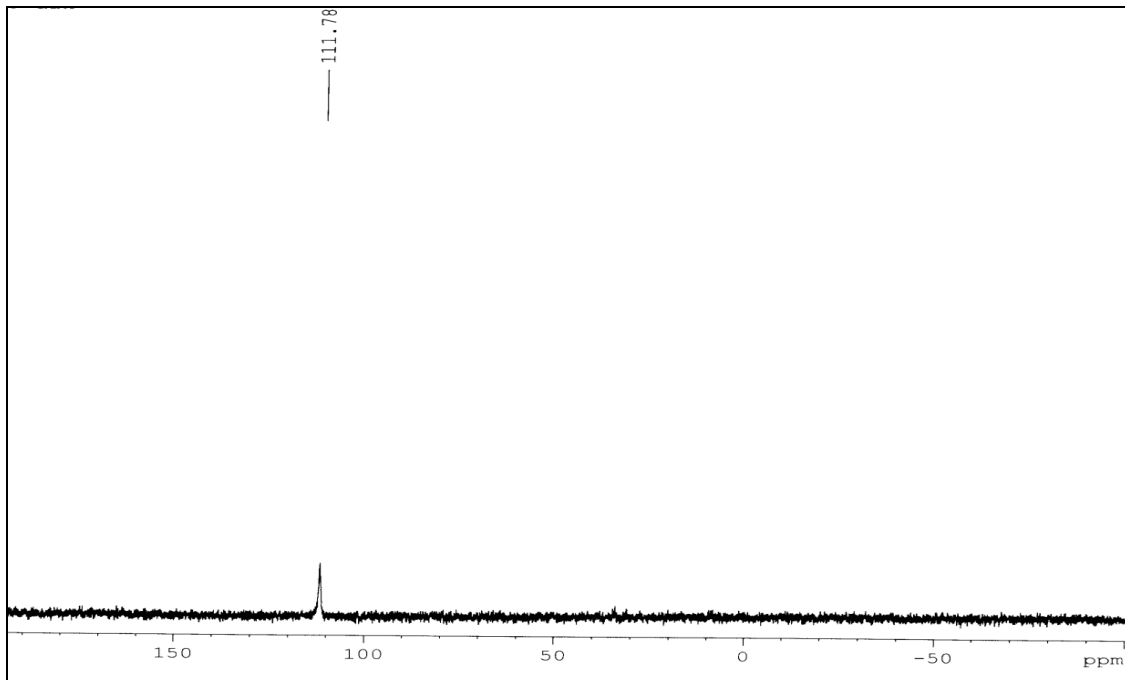
Ek 2.6. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfinit] (**6a**) ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



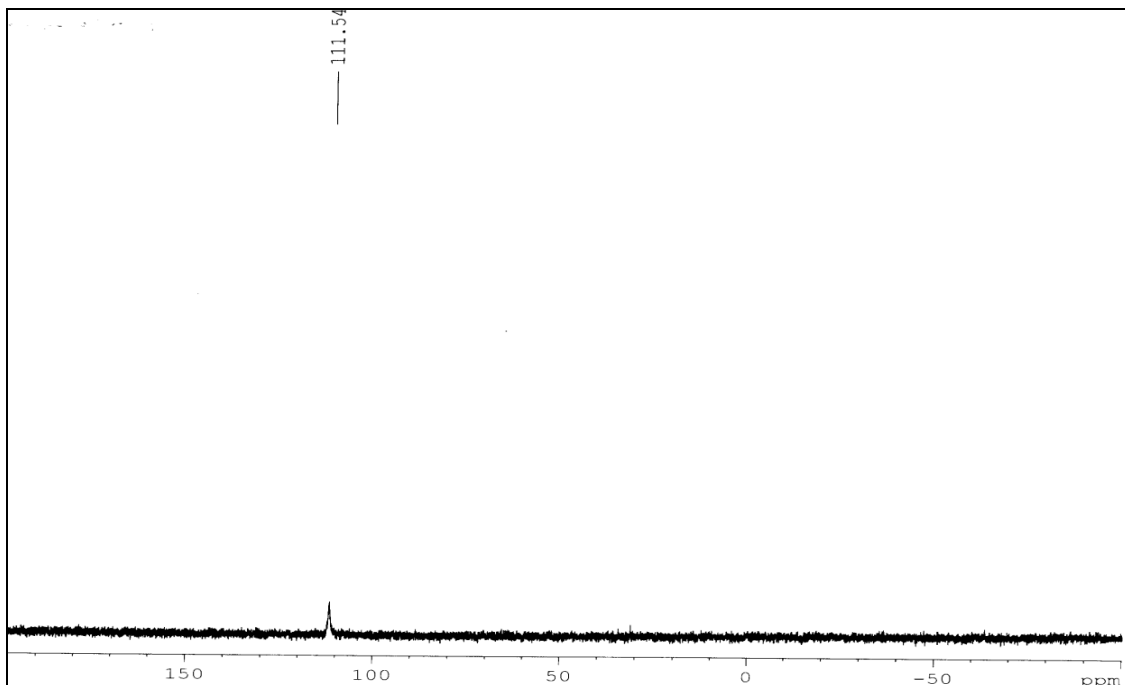
Ek 2.7. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfinit] (**7a**) ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



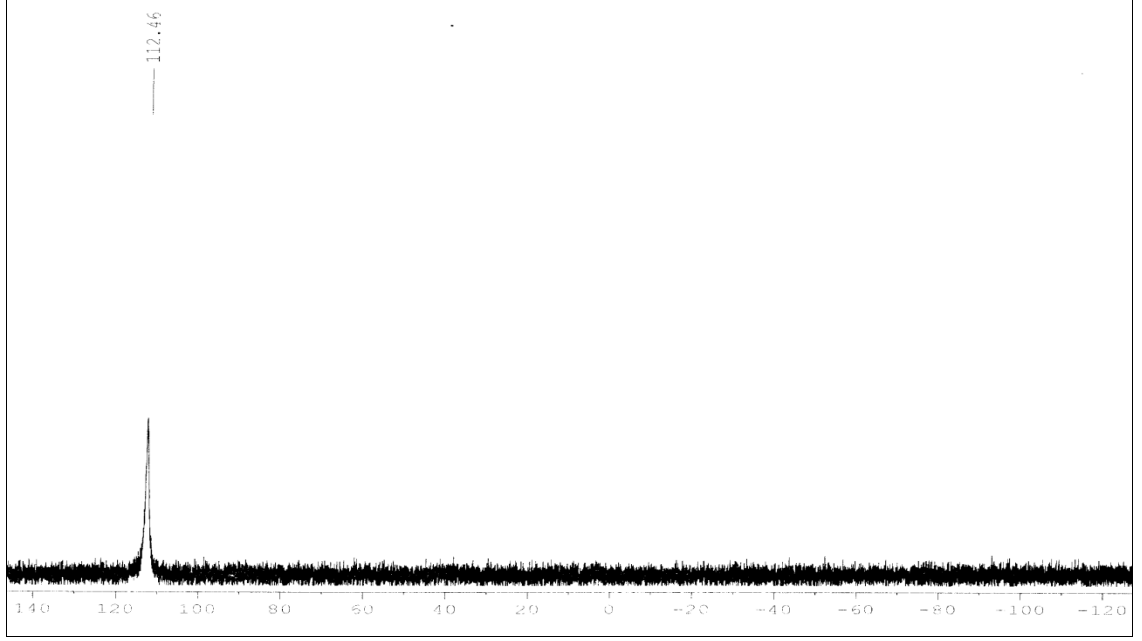
Ek 2.8. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfinit] (**8a**) ligandının ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



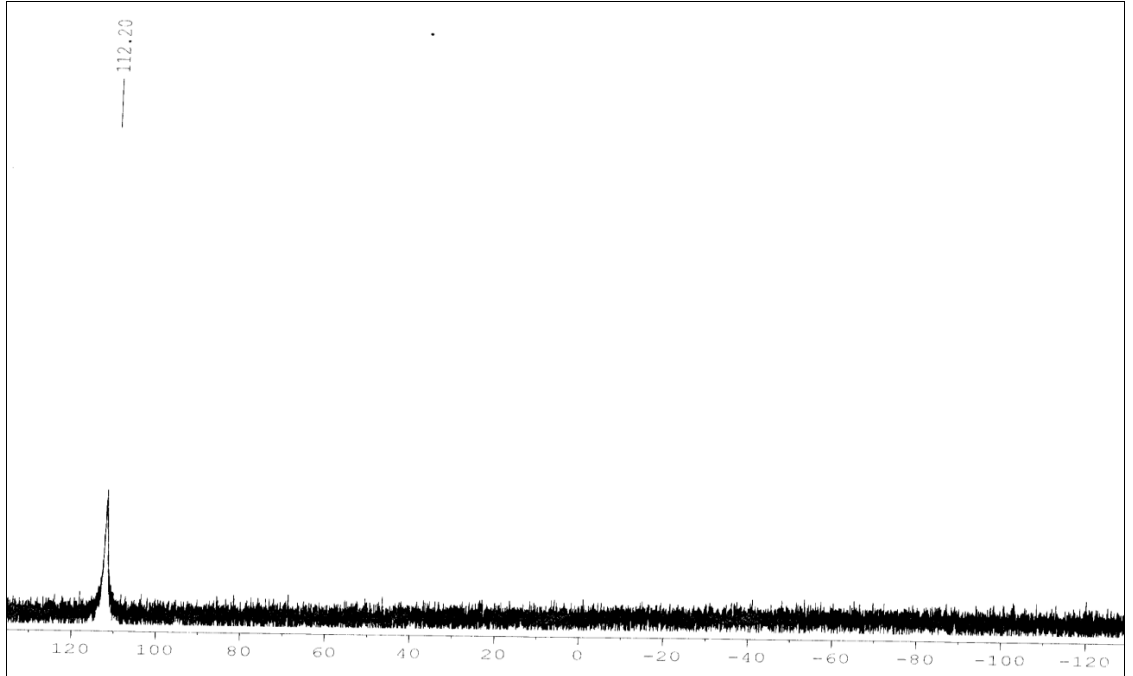
Ek 2.9. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**1b**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



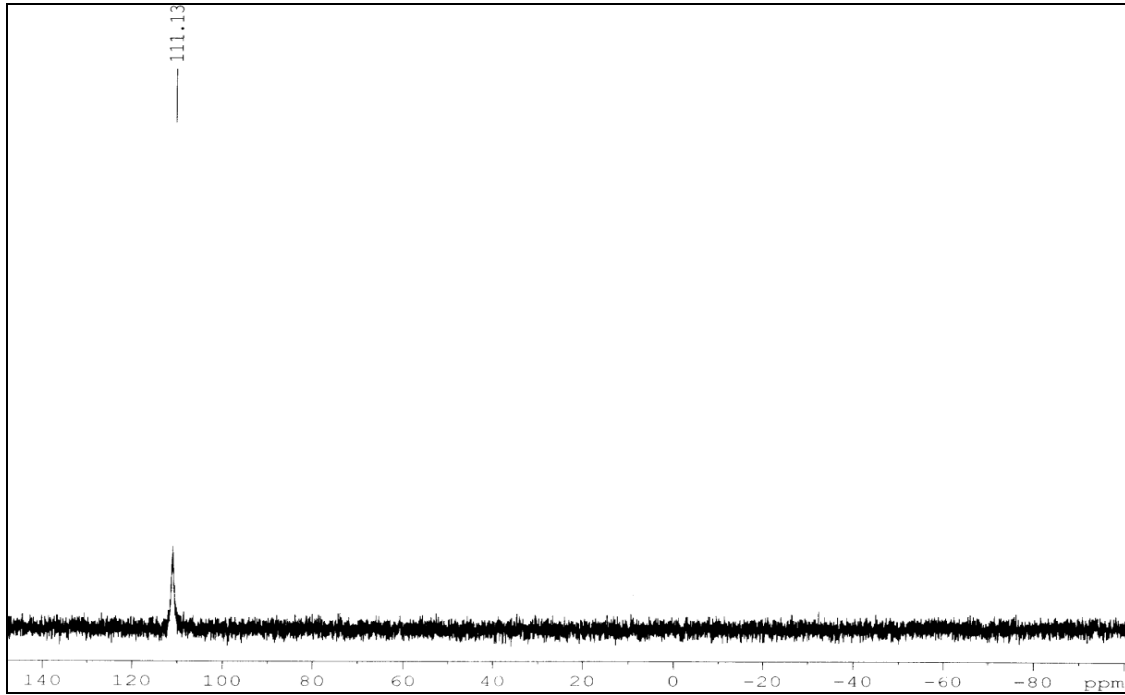
Ek 2.10. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-2-feniletildifenilfosfino(dichloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**2b**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



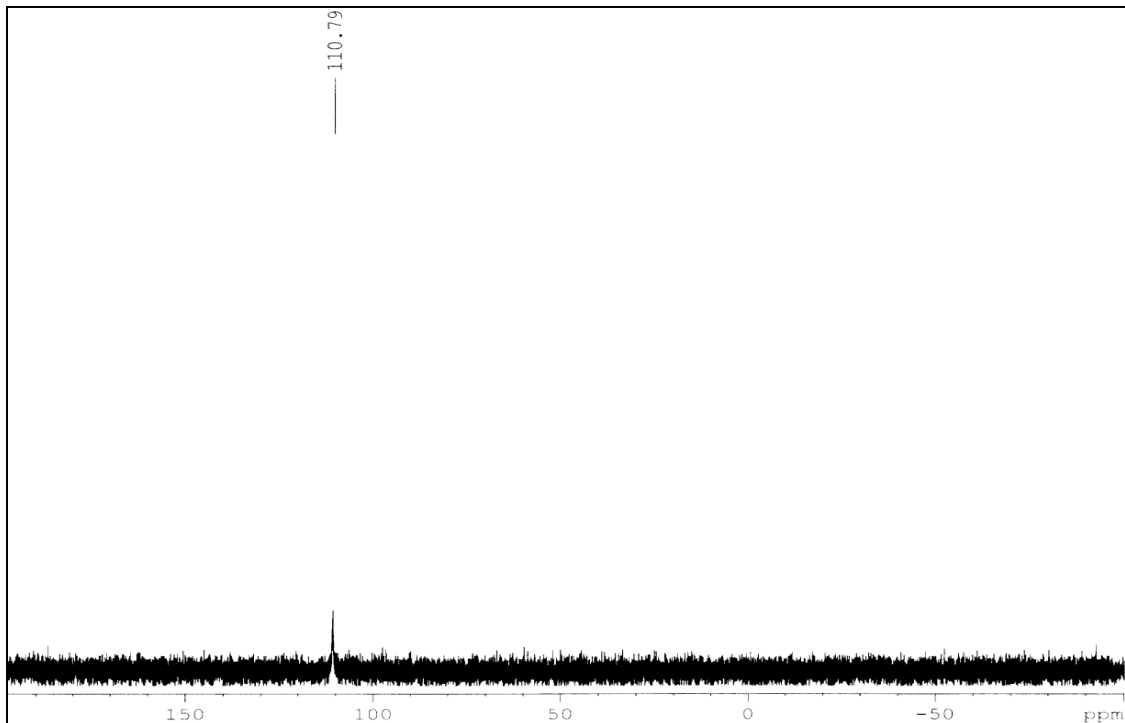
Ek 2.11. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**3b**) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



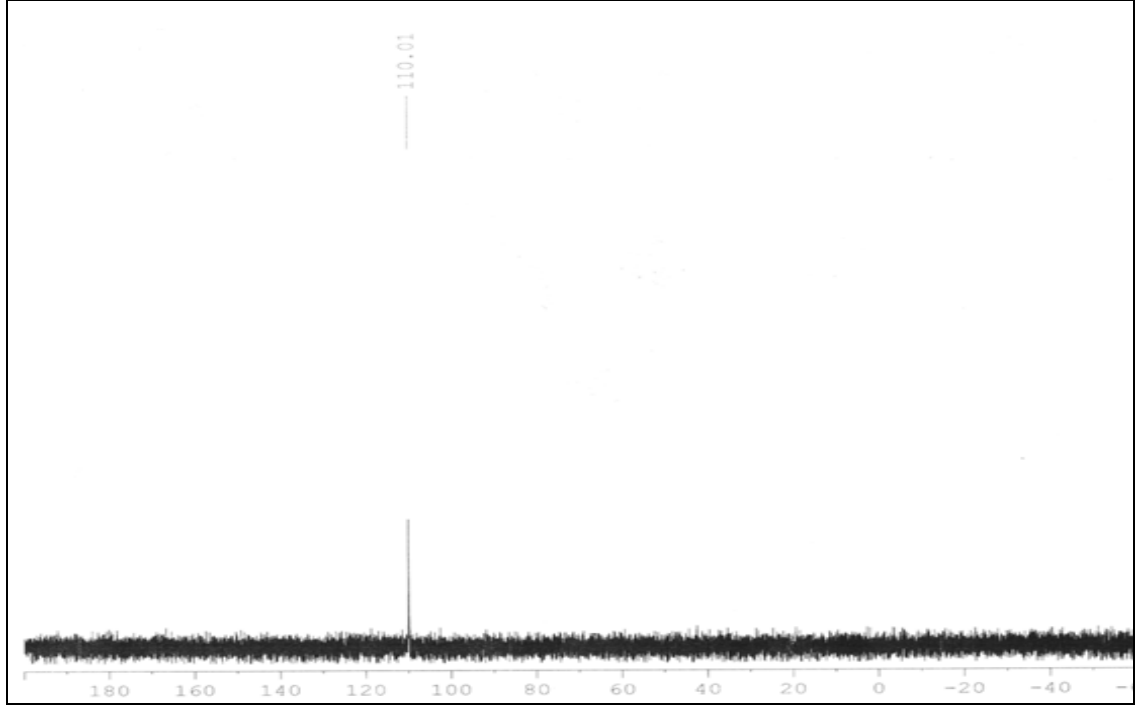
Ek 2.12. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-fenilpropildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**4b**) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu,



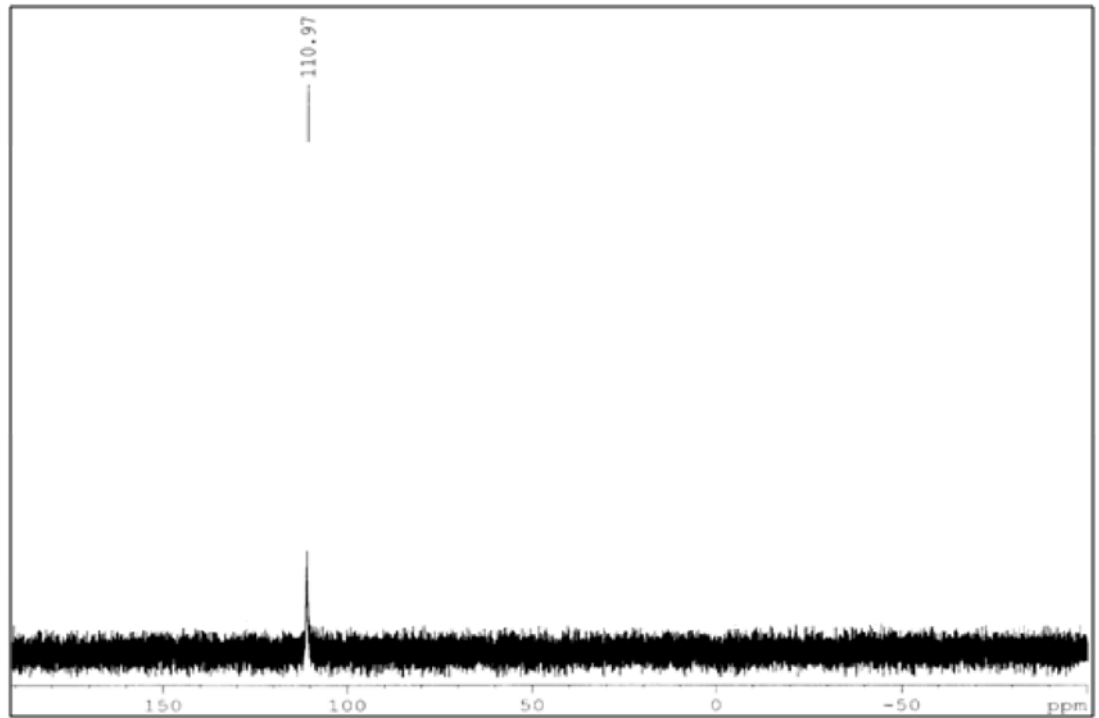
Ek 2.13. [(2*R*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**5b**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



Ek 2.14. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilbütildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**6b**) kompleksinin $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



Ek 2.15. [(2*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-4-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**7b**) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu



Ek 2.16. [(2*S*-3*S*)-2-(ferrosenilmetilamino)-3-metilpentildifenilfosfino(dikloro(η^6 -benzen) rutenyum (II))] (**8b**) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Uğur IŞIK

Doğum Yeri : Kemah

Doğum Tarihi : 01/01/1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Erzincan Atatürk Lisesi(Y.D.A) / Erzincan 2001-2005.

Lisans : Dicle üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2007-2012.

Yüksek Lisans : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2012-2015.