

T.C.
Niğde Üniversitesi
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

SUBSTİTÜE PİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN AMİNOFOSFİN TÜRÜ
LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

BURCU MALGAÇ

Eylül 2015

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

SUBSTİTÜE PİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN AMİNOFOSFİN TÜRÜ
LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

BURCU MALGAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Özlem SARIÖZ

Eylül 2015

Burcu MALGAÇ tarafından **Doç. Dr. Özlem SARIÖZ** danışmanlığında hazırlanan “**Substitüe Piridin Türevleri İçeren Aminofosfin Türü Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Ana Bilim Dalı**’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Özlem SARIÖZ (Danışman), Niğde Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU, Niğde Üniversitesi



Üye : Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN, Aksaray Üniversitesi



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından / / 20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun / / 20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

..... / / 20...

Doç. Dr. Murat BARUT
MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Burcu MALGAÇ

B. Malgaç

ÖZET

SUBSTİTÜE PİRİDİN TÜREVLERİ İÇEREN AMİNOFOSFİN TÜRÜ LİGANDLARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI

MALGAÇ, Burcu
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Özlem SARIÖZ

Eylül, 101 sayfa

Bu yüksek lisans çalışmasında, trietilamin varlığında ve düşük sıcaklıkta klorodifenilfosfinin, 2-(benzilamino)piridin, 2-aminopiridin, 3-(aminometil)piridin ve 4-(etilaminometil)piridin ile reaksiyonlarından, piridin halkası içeren yeni aminofosfin ligandları ve bu ligandların $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})]$, $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonlarından çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, elementel analiz ve TGA spektroskopik yöntemleri ve teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Aminofosfinler, piridin, hemilabil ligandlar, metal kompleksleri.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMINOPHOSPHINES CONTAINING SUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES AND THEIR METAL COMPLEXES

MALGAÇ, Burcu

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Özlem SARIÖZ

September 2015, 101 pages

In this MSc thesis study, new aminophosphine ligands were synthesized by the reaction of 2-(benzylamino)pyridine, 2-aminopyridine, 3-(aminomethyl)pyridine or 4-(ethylaminomethyl)pyridine with chlorophenylphosphines in the presence of triethylamine at low temperature. The metal complexes were synthesized by the reaction of the aminophosphines with $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})$, $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2]$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The compounds were fully characterized by IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, TGA and elemental analysis.

Keywords: Aminophosphines, pyridine, hemilabile ligand, metal complexes.

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, piridin halkası içeren aminofosfin ligandları ve metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesi esnasında çalışmalarına yön veren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bana özgür bir araştırma olanağı sağlayarak çalışmamın her aşamasında hem bilimsel hem de manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Özlem SARIÖZ ve değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Vefa MURADOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, yardım ve teşviklerini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Osman SERİNDAG'ı şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam esnasında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Rifat BATTALOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Yavuz SÜRME, Yrd. Doç. Dr. Muhsin KARAARSLAN, Prof. Dr. Orhan YALÇIN ve Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine müteşekkir olduğumu ifade etmek isterim. Ayrıca tez çalışmam boyunca yardımlarını benden esirgemeyen Medine ÇOLAK'a teşekkür ederim.

Bu tezi, sadece bu çalışmam boyunca değil, tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi koruyuculuğumu üstlenen babam Halim MALGAÇ ve annem Şükran MALGAÇ'a, kardeşim ve meslektaşım Duygu MALGAÇ'a ithaf ediyorum.

Bu çalışmaya FEB 2012/28 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
BÖLÜM I.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II	3
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Hemilabil Ligandlar	3
2.2 Piridilfosfinler ve Metal Kompleksleri.....	4
2.3 Aminofosfinler	9
2.3.1 Aminofosfinlerin sentezleri	10
2.3.2 Aminofosfinlerin reaksiyonları	15
2.3.3 Piridin İçeren Aminofosfinler ve Metal Kompleksleri	20
BÖLÜM III	32
MATERYAL VE METOT	32
3.1 Materyal.....	32
3.1.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	32
3.1.2 Çalışmada kullanılan cihazlar	32
3.2 Metot.....	33
3.2.1 Aminofosfinlerin sentezi	33
3.2.1.1 PPh ₂ NC ₇ H ₇ C ₅ H ₄ N (L ₁) sentezi.....	33
3.2.1.2 PPh ₂ NHC ₅ H ₄ N (L ₂) sentezi	33
3.2.1.3 PPh ₂ NHC ₆ H ₆ N (L ₃) sentezi	34
3.2.1.4 PPh ₂ NC ₂ H ₅ C ₆ H ₆ N (L ₄) sentezi.....	35
3.2.2 Metal komplekslerinin sentezi.....	35
4.2.2.1 <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (L ₁)] (1) sentezi.....	35
3.2.2.2 [Pd (L ₁) ₂]Cl ₂ (2) sentezi.....	36

3.2.2.3 [Pt(L ₁)(cod)]Cl ₂ (3) sentezi.....	36
3.2.2.4 [Co(L ₁)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O (4) sentezi.....	37
3.2.2.5 [Ni(L ₂)(NO ₃) ₂] (5) sentezi	38
3.2.2.6 <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (L ₂) ₂] (6) sentezi	38
3.2.2.7 [Co(PNP)(Cl) ₂].H ₂ O (7) sentezi.....	39
3.2.2.8 [Co(PPh ₂ O)(Ph ₂ PNHPy)Cl] (8) sentezi	39
3.2.2.9 [Cu(L ₂)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂] (9) sentezi.....	40
3.2.2.10 <i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (L ₃) ₂] (10) sentezi.....	40
3.2.2.11 [Co ₂ (L ₃) ₂ (Cl) ₄].3H ₂ O (11) sentezi.....	41
3.2.2.12 [Cu(L ₄) ₂ Cl ₂] (12) sentezi	41
3.2.3 N-difenilfosfino-2-aminopiridin ligandının sıvı-sıvı ekstraksiyonu	42
BÖLÜM IV.....	43
BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1 Substitue Piridin Türevleri İçeren Aminofosfin Ligandlarının Yapılarının Aydınlatılması	43
4.2 Metal Komplekslerin Yapılarının Aydınlatılması	47
4.2.1 N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin (L ₁) metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması.....	47
4.2.2 N-difenilfosfino-2-aminopiridin metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması.....	53
4.2.3 N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridin metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması.....	64
4.2.4 N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridin bakır kompleksinin yapısının aydınlatılması.....	66
4.3 N-difenilfosfino-2-aminopiridin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonda Kullanımı	67
BÖLÜM V	70
SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	72
ÖZ GEÇMİŞ	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. N-difenilfosfino-2-aminopiridin ile M^{2+} iyonlarının geri kazanımında pH'ın etkisi	68
Çizelge 4.2. N-difenilfosfino-2-aminopiridin ile M^{2+} iyonlarının geri kazanımında ligand çözeltisinin hacminin etkisi	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hibrit ve hemilabil ligand örnekleri	3
Şekil 2.2. Katalitik çevrimde hemilabil ligandın rolü	4
Şekil 2.3. Piridilfosfinlerin örnekleri.....	5
Şekil 2.4. 2-piridilfosfinler	5
Şekil 2.5. 2-(difenilfosfino)piridinlerin en yaygın koordinasyon şekilleri.....	5
Şekil 2.6. 2-(difenilfosfino)piridin ligandının bazı metal kompleksleri.....	6
Şekil 2.7. $(Ph_2P)_2Py$ ligandının çok merkezli metal komplekslerinin yapıları	6
Şekil 2.8. $(Ph_2P)_2Py$ ligandının iki merkezli renyum kompleksi	7
Şekil 2.9. $PhPpy_2$ ligandının bazı metal kompleksleri	7
Şekil 2.10. Ppy_3 ligandının bazı metal kompleksleri	8
Şekil 2.11. Aminofosfinlerin yapısı	9
Şekil 2.12. Aminofosfinlerin iki izomerik formu	9
Şekil 2.13. Amino ve alkil gruplarının fosfinin bazlığına elektronik etkileri.....	10
Şekil 2.14. Çeşitli aminofosfinlerin kondenzasyon reaksiyonları ile sentezi	12
Şekil 2.15. Ph_2PCl ile aminlerin reaksiyonundan oluşan bileşikler	14
Şekil 2.16. Aminofosfin sentezinde reaktiflerin ekleme sırasının etkisi; R_2NH üzerine PCl_3 eklendiğinde (a), PCl_3 üzerine R_2NH eklendiğinde (b).....	15
Şekil 2.17. Aminofosfinlerin hidrolizi	16
Şekil 2.18. Aminofosfinlerin aldehitlerle reaksiyonu	17
Şekil 2.19. Tris(amino)fosfinlerin bazı reaksiyonları	18
Şekil 2.20. $P(NMe_2)_3$ ve türevlerinin bazı reaksiyonları	18
Şekil 2.21. Me_2P-NMe_2 'nin bazı reaksiyonları.....	19
Şekil 2.22. Bis(amino)klorofosfinlerin bazı reaksiyonları	19
Şekil 2.23. Piridin halkası ile fosfor atomu arasında amin grubunun bulunduğu üç dişli PNP ve iki dişli PN tipi ligandların yapısı.....	21
Şekil 2.24. Divalent(I) kompleksinin yapısı.....	22
Şekil 2.25. Bazı Mo(II)-PNP kompleksleri	24
Şekil 2.26. Penta koordine kare piramit nikel (II) kompleksinin oluşum mekanizması .	26
Şekil 2.27. N-difenilfosfino-2-aminopiridin koordinasyon şekilleri.....	29
Şekil 2.28. 2-(diisopropilfosfanilamino)piridin ligandının bakır(I) kompleksinin yapısı	30

Şekil 4.1. Sentezlenen aminofosfinlerin (L ₁ -L ₄) yapıları	43
Şekil 4.2. N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridinin (L ₁) ³¹ P NMR (a) ve ¹ H NMR (b) spektrumları	44
Şekil 4.3. N-difenilfosfino-2-aminopiridinin (L ₂) ³¹ P NMR (a) ve ¹ H NMR (b) spektrumları	45
Şekil 4.4. N-difenilfosfino -3-(aminometil)piridinin (L ₃) ³¹ P NMR (a) ve ¹ H NMR (b) spektrumları	46
Şekil 4.5. N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridinin (L ₄) ³¹ P NMR (a) ve ¹ H NMR (b) spektrumları	47
Şekil 4.6. N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridinin (L ₁) metal komplekslerinin sentez şeması	48
Şekil 4.7. cis-[Mo(CO) ₄ (L ₁)] (1) kompleksinin ³¹ P NMR spektrumu (a) ¹ H NMR (b) spektrumu.....	49
Şekil 4.8. [Pd(L ₁) ₂]Cl ₂ (2) kompleksinin ³¹ P NMR (a) ve ¹ H NMR (b) spektrumları ...	50
Şekil 4.9. [Pt(L ₁)(cod)]Cl ₂ (3) kompleksinde cod grubunun protonlarının gösterimi	51
Şekil 4.10. [Pt(L ₁)(cod)]Cl ₂ (3) kompleksinin ¹ H NMR spektrumu	51
Şekil 4.11. [Co(L ₁)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O (4) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri.....	52
Şekil 4.12. [Co(L ₁)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O (4) kompleksinin ESR spektrumu	53
Şekil 4.13. N-difenilfosfino-2-aminopiridin (L ₂) ligandının metal komplekslerinin yapısı	54
Şekil 4.14. [Ni(L ₂)(NO ₃) ₂] (5) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri	55
Şekil 4.15. Kare düzlem geometrideki d ⁸ iyonlarının enerji seviyesi diyagramı.....	56
Şekil 4.16. Aminofosfinlerin kondenzasyonu ile aminobis(fosfin) oluşumunun gösterimi	57
Şekil 4.17. [Co(PNP)Cl ₂].H ₂ O (7) kompleksinin ³¹ P NMR ve ¹ H NMR spektrumları ..	58
Şekil 4.18. [Co(PNP)Cl ₂].H ₂ O (7) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri	59
Şekil 4.19. [Co(PNP)Cl ₂].H ₂ O (7) kompleksinin ESR spektrumu	59
Şekil 4.20. [Co(PPh ₂ O)(Ph ₂ PNHPy)Cl] (8) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri	60
Şekil 4.21. [Co(PPh ₂ O)(Ph ₂ PNHPy)Cl] (8) kompleksinin ESR spektrumu	61
Şekil 4.22. [Co(PPh ₂ O)(Ph ₂ PNHPy)Cl] (8) kompleksinin sentezini için olası reaksiyon mekanizması	61
Şekil 4.23. [Cu(L ₂)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂] (9) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri.....	63
Şekil 4.24. [Cu(L ₂)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₂] (9) kompleksinin ESR spektrumu	63

Şekil 4.25. N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridin (L ₃) metal komplekslerinin sentez şeması	64
Şekil 4.26. [Co ₂ (L ₃) ₂ Cl ₄].3H ₂ O (11) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri	66

BÖLÜM I

GİRİŞ

Metale kuvvetli ve zayıf bağlanan iki farklı donör atomu içeren hemilabil ligandlar sıra dışı koordinasyon kimyaları ve katalizde önemli uygulamalara sahip olmaları nedeniyle dikkat çeken ligandlardır (Espineta ve Soulantica 1999; Chen ve Yeh 2011).

Fosfor ve azot atomunu birarada bulunduran hemilabil ligandların arasında önemli bir yer tutan piridilfosfinlerin katalitik proseslerde etkinlik gösterdikleri, ilaç ve organik bileşiklerin sentezlerinde, malzeme kimyasında kullanıldıkları bilinmektedir (Sanchez vd., 2004; Macias-Arce vd., 2010; Artem'ev vd., 2012). Çok dişli bağlanabilme özelliği gösterebilen piridilfosfinler farklı oksidasyon basamağındaki metal iyonları ile farklı geometrilere kararlı kompleks oluşturabilmekte ve şelat oluşturduklarında; şelat etkisiyle veya sert uçları ile yumuşak metal iyonlarına zayıf koordine olup, kolay ayrılabilme özellikleri nedeniyle katalitik proseslerde önemli yer tutmaktadırlar. Bu çok yönlülükleri nedeniyle temel araştırmalarda ve katalitik uygulamalarda ilgi çeken bileşiklerdir (Espineta ve Soulantica 1999). Ancak piridin halkasına direkt bağlı fosfin grupları bulunduran piridilfosfinlerin şelat komplekslerinin sayısı, halka gerginliğinden dolayı sınırlıdır (Macias-Arce vd., 2010; Sanchez vd., 2004; Clarke vd., 2007). Bu nedenle piridin halkası ve fosfor atomu arasına $-CH_2PR_2$ veya $-NHPR_2$ gibi çeşitli gruplar yerleştirilerek, fosfor ve azot atomları arasındaki uzaklığın artırılması ve bu şekilde P,N koordinasyonuna sahip tek merkezli komplekslerin hazırlanması için araştırmalar devam etmektedir (Macias-Arce vd., 2010; Sanchez vd., 2004).

Piridin halkasına $-NR(H)PR_2$ gruplarının bağlandığı aminofosfinler farklı koordinasyon davranışları göstererek, ilginç özelliklere sahip çok sayıda metal kompleksi oluşturabilme özellikleri nedeniyle son yıllarda dikkat çeken ligandlardır (Benito-Garagorri vd., 2010). Bu nedenle piridilfosfinlere fonksiyonel grupların eklenmesi, koordinasyon ve kataliz çalışmaları açısından oldukça önemlidir (Sanchez vd., 2004).

Spesifik ve sterik, elektronik ve çözünürlük özellikleri iyi karakterize edilmiş; şelat etkisi nedeniyle veya metale zayıf bağlanan azot atomunun katalitik işlem sırasında metalden ayrılmasıyla substratın bağlanabileceği boş konum oluşturarak, katalizde

etkinlik gösterebilecek, yeni piridin halkası içeren aminofosfinlerin ve metal komplekslerinin sentezi, koordinasyon çalışmalarına katkı sağladığı gibi, aynı zamanda yeni katalizörlerin geliştirilmesi, ligandların sterik ve elektronik etkilerinin araştırılması ve metal komplekslerinin katalizlediği yeni sentezlerin yapılabilmesi açısından önemlidir.

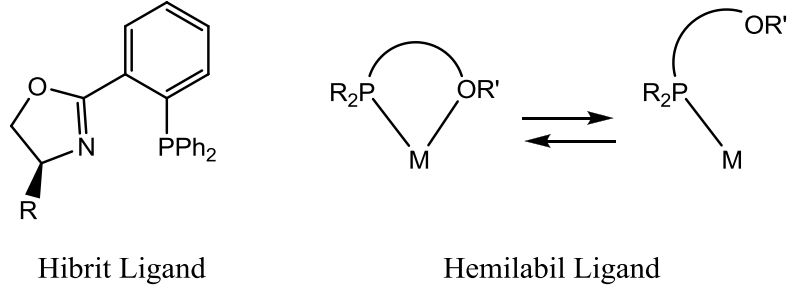
Substitue piridin türevleri içeren aminofosfin ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, klorodifenilfosfinin, 2-(benzilamino)piridin, 2-aminopiridin, 3-(aminometil)piridin ve 4-(etilaminometil)piridin ile reaksiyonlarından yeni aminofosfin ligandları ve bu ligandların nikel, bakır, kobalt, molibden, platin ve paladyum gibi çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, elementel analiz ve TGA ile aydınlatılmıştır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1 Hemilabil Ligandlar

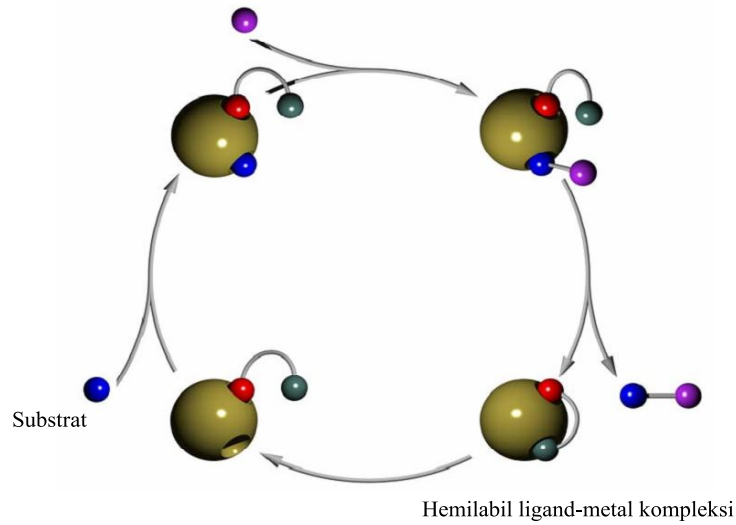
Hibrit ligandlar sert ve yumuşak donör atomlarını bir arada bulunduran ligandlardır. Hibrit ligandlara örnek olarak, yumuşak fosfor ve sert azot atomları üzerinden metallere koordine olabilen P,N-oksazolinler verilebilir (Grützmacher, 2008). Yumuşak fosfor ve sert azot atomu bulunduran hibrit ligandlar, çok yönlü koordinasyon davranışları, molekül-bazlı sensör ve kataliz uygulamaları için önemli olan hemilabil özellikleri nedeniyle oldukça dikkat çekmektedir (Sanchez vd., 2004). Hemilabil ligandlar ise hibrit ligandlarının özel bir şeklidir (Grützmacher, 2008). “*Hemilabil*” terimi ilk kez 1979’da Rauchfuss tarafından, metale kuvvetli ve zayıf bağlanan iki farklı donör atomu içeren ligandlar için kullanılmıştır (Jeffrey ve Rauchfuss, 1979; Espinet ve Soulantica 1999; Grützmacher, 2008). Fosfanil eter ($R_2P-(CR_2)_nOR$), fosfanil ester ($R_2P(CR_2)NCOOR$) veya fosfanil aminler ($R_2P(CR_2)_nNR_2$) hemilabil ligandlara örnek olarak verilebilir. Şekil 2.1’de hibrit ve hemilabil ligandlara örnek verilmektedir (Grützmacher, 2008).



Şekil 2.1. Hibrit ve hemilabil ligand örnekleri

Hemilabil ligandların oluşturduğu şelatlar, metal-ligand bağ kuvvetlerindeki farklılıklar Pearson’un asit ve bazlarda sertlik ve yumuşaklık kavramları ile tahmin edilebilmektedir (Espinete ve Soulantica 1999; Das vd., 2009). Hemilabil ligandların, yumuşak metallere kuvvetli koordine olan yumuşak donör atomları bu metalleri kararlı kılarken; metale zayıf koordine olan sert donör atomları üzerinden şelatın açılmasıyla boş koordinasyon yeri oluşmaktadır. Ligand molekülden tamamen ayrılmaksızın,

substratların bağlanabileceği boş konumlar oluşturmaları nedeniyle hemilabil ligandlar katalitik çevrimlerde önemli rol oynamaktadırlar (Jeffrey ve Rauchfuss, 1979; Stoccoro vd., 1996; Espinet ve Soulantica 1999; Das vd., 2009). Katalitik çevrimlerde, substrat oluşan boş koordinasyon yerine bağlanır, reaksiyonun tamamlanmasından sonra tekrar ayrılarak Şekil 2.2’de gösterildiği gibi çevrim tamamlanır. Bu özellikleri temel araştırmalar ve özellikle kataliz uygulamaları için önemlidir (Espinete ve Soulantica 1999; Das vd., 2009).



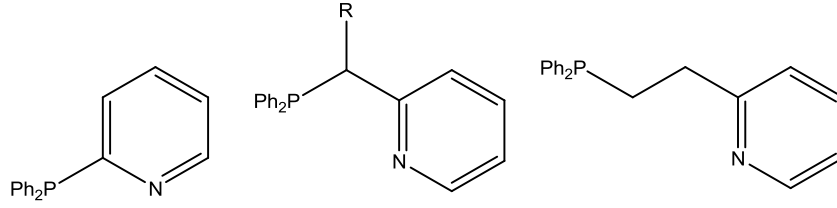
Şekil 2.2. Katalitik çevrimde hemilabil ligandın rolü

Bu ligandların en önemlileri piridin halkası bulunduran fosfinlerdir. Bu ligandlar “yumuşak” metallere fosfor atomu ile kuvvetli bağlanırken, azot atomu ile daha zayıf bağlanmaktadır (Sanchez vd., 2004).

2.2 Piridilfosfinler ve Metal Kompleksleri

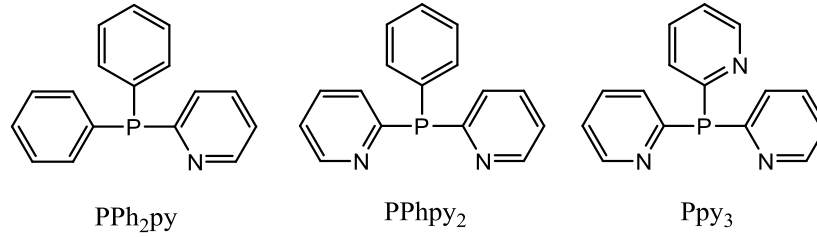
Piridil fosfinler koordinasyon kimyası ve katalizde çok yönlülüklerinden dolayı gelişmekte olan ligandlardır (Clarke vd., 2007). π -alıcı fosfor atomu ve σ -verici azot atomları bulundurmaları nedeniyle farklı oksidasyon basamağındaki metallere koordine olabilmektedirler (Anaya vd., 2008). Özellikle Ph_2Ppy , PhPpy_2 ve Ppy_3 (py = 2-piridil) ligandları olmak üzere basit piridil fosfinlerin koordinasyon davranışlarının araştırılması ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Durrant vd., 2006). Araştırmaların çoğu 2-(difenilfosfino)piridin üzerine yoğunlaşmış olup (Aucott vd., 2000; Macias-Arce vd.,

2010), fosfor ve piridin azotu arasında organik grupların bulunduğu ligand sistemleri de bilinmektedir (Aucott vd., 2000).



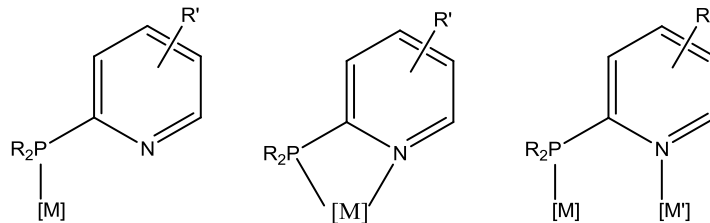
Şekil 2.3. Piridilfosfinlerin örnekleri

2-Piridilfosfinlerin metallere farklı şekillerde koordine olabilmeleri, bu ligandların katalitik uygulamalarda ve iki merkezli komplekslerin sentezlerinde kullanılabilmesi açısından önemlidir (Anaya vd., 2008).



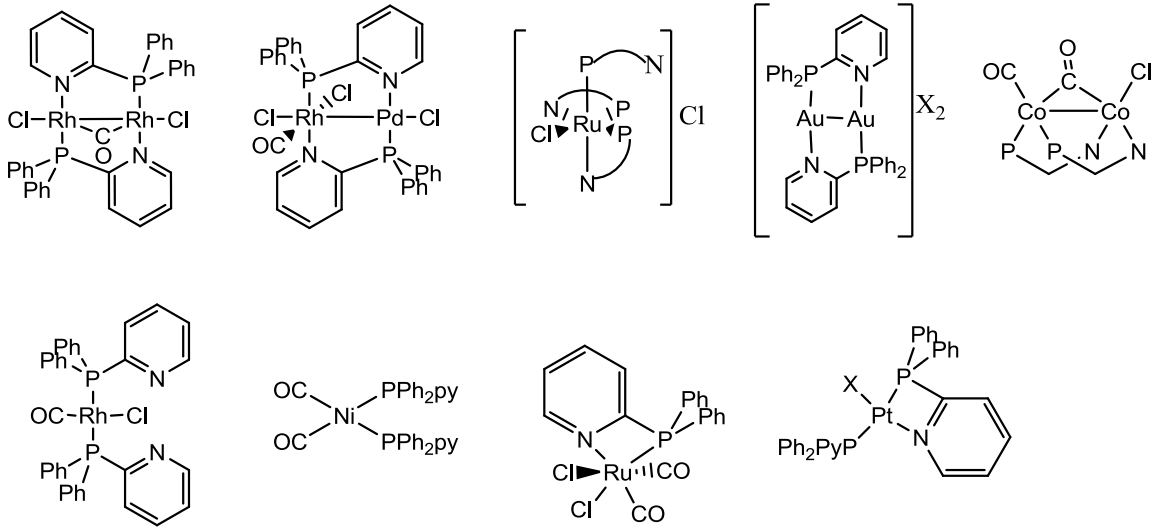
Şekil 2.4. 2-piridilfosfinler

2-(difenilfosfino)piridinler, tek dişli, iki dişli veya köprü olarak geçiş metallerine koordine olabilmektedirler (Newkome, 1993; Zhang ve Cheng, 1996; Adeyemi ve Liu, 2009; Das vd., 2009). En yaygın koordinasyon şekilleri Şekil 2.5’ de verilmiştir (Sanchez vd., 2004; Tomás-Mendivil vd., 2013).



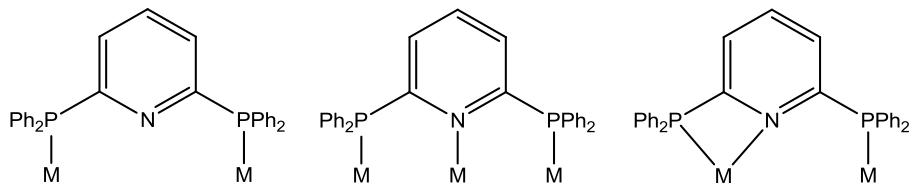
Şekil 2.5. 2-(difenilfosfino)piridinlerin en yaygın koordinasyon şekilleri

2-(difenilfosfino)piridin, şelat komplekslerindeki halka gerginliğinden dolayı, iki merkezli metal komplekslerini veya fosfor atomu üzerinden tek dişli olarak bağlandığı metal komplekslerini oluşturmaya daha yatkın olsa da, bu ligandın kararlı dört üyeli şelat kompleksleri de bilinmektedir. Örneğin cis-[Fe(CO)₂(PPh₂py-P,N)₂][ClO₄]₂ kompleksi, P,N donör atomlarını içeren iki tane düzlemsel dört üyeli halkaya sahip birinci sıra geçiş metal komplekslerinin ilk örneğidir. [RuCl₂(cod)]_n, (cod=1,5-siklooktadien) ile PPh₂py'nin reaksiyonundan oluşan metal kompleksi ise, üç tane 2-(difenilfosfino)piridin ligandından ikisinin dört üyeli şelat oluşturduğu, üçüncü 2-(difenilfosfino)piridin ligandının ise tek dişli olarak fosfor atomu üzerinden metale koordine olduğu ilk komplekstir (Espinete ve Soulantica, 1999). 2-(difenilfosfino)piridin farklı şekillerde bağlandığı bazı metal kompleksleri Şekil 2.6'da verilmiştir (Newkome, 1993; Zhang ve Cheng, 1996; Espinete ve Soulantica, 1999).



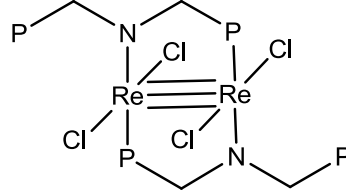
Şekil 2.6. 2-(difenilfosfino)piridin ligandının bazı metal kompleksleri

(Ph₂P)₂py ligandının, çok merkezli metal komplekslerinin yapıları Şekli 2.7'de verilmiştir (Espinete ve Soulantica, 1999).



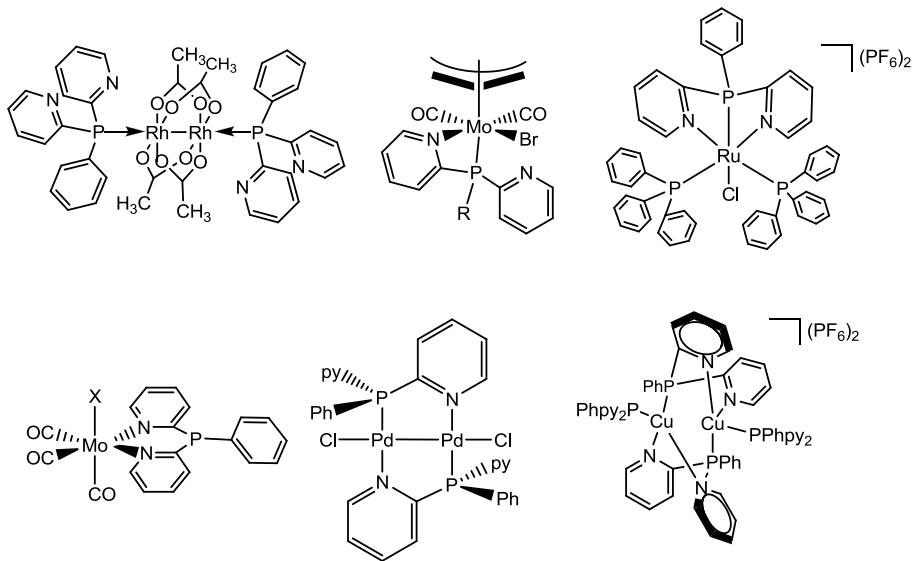
Şekil 2.7. (Ph₂P)₂Py ligandının çok merkezli metal komplekslerinin yapıları

Bu ligadın rapor edilen bir renyum kompleksinde ise, iki metal atomuna piridin azotu ve fosfor atomlarının biri ile köprü şeklinde bağlanmakta, diğer fosfor atomu koordine olmamaktadır (Espinet ve Soulantica, 1999).



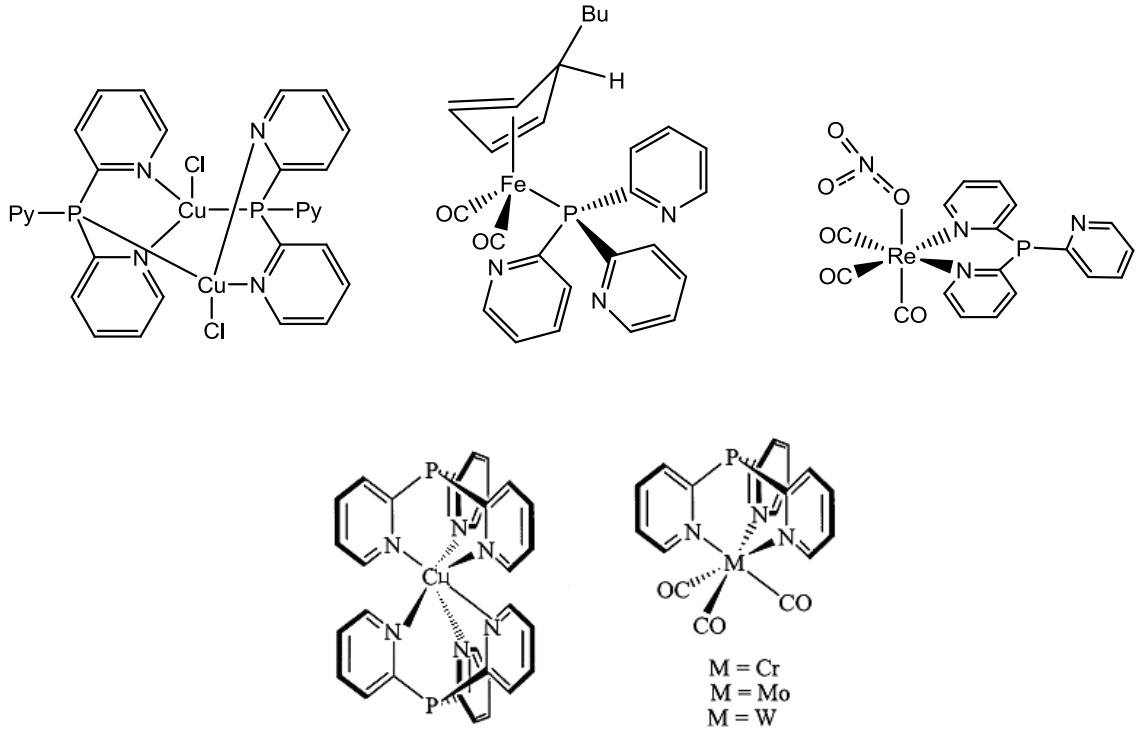
Şekil 2.8. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Py}$ ligandının iki merkezli renyum kompleksi

PhPpy_2 ligandı tek dişli, iki dişli veya üç dişli ligand olarak davranabilmekte, tek veya çok merkezli kompleksler oluşturabilmektedir (Xie vd, 1992; Schutte vd., 1997; Zhang vd., 2006; Crespo vd., 2009). Bu ligandın iki merkezli tetrahedral veya kare düzlem geometrili kompleksleri (Zhang vd., 2006), N,N koordinasyonu ile bağlandığı renyum kompleksleri (Anaya vd., 2008) ve P,N,N koordinasyonu ile bağlandığı rutenyum kompleksleri literatürde yer almaktadır (Espinet ve Soulantica, 1999). Fosfor atomu üzerinden tek dişli koordinasyonları ise oldukça nadirdir (Adeyemi ve Liu, 2009; Kharat vd., 2012). PhPpy_2 ligandının farklı şekillerde bağlandığı bazı metal kompleksleri Şekil 2.9’da verilmiştir (Xie vd, 1992; Schutte vd., 1997; Espinet ve Soulantica, 1999; Zhang vd., 2002; Crespo vd., 2009).



Şekil 2.9. PhPpy_2 ligandının bazı metal kompleksleri

Tris(2-piridil)fosfinin ise Cu, Mo, Ru, Rh, Os, Ir ve Pt gibi yumuşak metallere P,N şelat ya da P,N köprü oluşturan bir ligand gibi davrandığı literatürde yer almaktadır (Artem'ev vd., 2012). Ppy₃'ün tripodal (N,N,N) koordinasyon şekli daha az tercih edilmesine rağmen, tripodal Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu ve Zn kompleksleri; nadir de olsa fosfor atomu üzerinden tek dişli olarak bağlandığı Fe, Rh, Pd, Pt, Au ve Hg kompleksleri; ayrıca N,N atomları ile şelat oluşturduğu W, Tc ve Re kompleksleri bilinmektedir (Anaya vd., 2008; Kharat vd., 2010; Artem'ev vd., 2012). Bu ligandın farklı şekillerde bağlandığı bazı metal kompleksleri Şekil 2.10'da verilmiştir (Astley vd., 1995; Kuo vd., 1999; Anaya vd., 2008; Adeyemi ve Liu, 2009; Bakhoda vd., 2011).

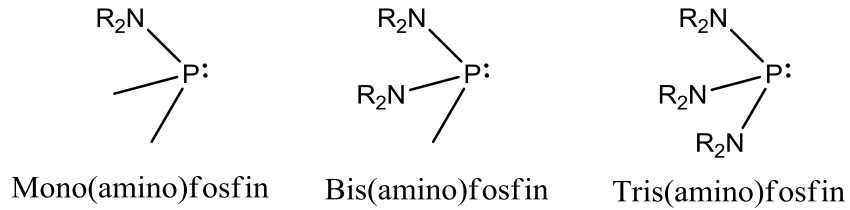


Şekil 2.10. Ppy₃ ligandının bazı metal kompleksleri

Piridin halkasına direkt bağlı fosfin ligandlarının şelat kompleksleri, halka gerginliğinden dolayı sınırlı sayıdadır (Sanchez vd., 2004; Macias-Arce vd., 2010; Clarke vd., 2007). Bu nedenle piridin halkası ve fosfor atomu arasında -CH₂, O-, veya -NH gibi çeşitli gruplar yerleştirilerek, fosfor ve piridin azotu arasındaki uzaklığın artırılması ve bu şekilde P,N koordinasyonuna sahip tek merkezli komplekslerin hazırlanması için araştırmalar devam etmektedir (Sanchez vd., 2004; Macias-Arce vd., 2010).

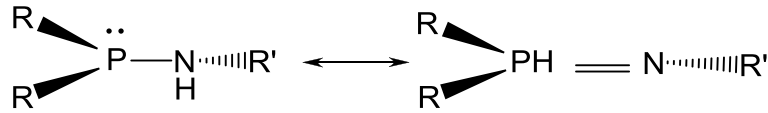
2.3 Aminofosfinler

Sterokimya, teorik kimya, organometalik kimya, kataliz ve inorganik heterosiklik kimya gibi kimyanın birçok alanında önemli yer tutan aminofosfinler, ilk olarak 1903'de Michaelis tarafından elde edilmiştir (Gopalakrishnan, 2009). Üç koordinasyonlu P(III) ve fosfor atomuna bağlı üç koordinasyonlu N(III) merkezi içeren bu bileşikler için fosfinoaminler, fosfor amidler, fosfazanlar ve amidofosfor (III) gibi farklı isimler kullanılmakla beraber en yaygın olarak aminofosfin ismi kullanılmaktadır (Fei ve Dyson, 2005; Gopalakrishnan, 2009). Aminofosfinlerin yapıları Şekil 2.11.'de verilmiştir. Bis- veya tris-aminofosfinlerde amin grupları aynı veya farklı olabilmektedir.



Şekil 2.11. Aminofosfinlerin yapısı

R₂PNHR yapısındaki aminofosfinler Şekil 2.12'de gösterildiği gibi iki izomerik formda bulunabilirler. Azot ve fosfor üzerindeki gruplara, çözücüye ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak fosfinimine tautomerleşebilirler (Fei ve Dyson, 2005; Gopalakrishnan, 2009).



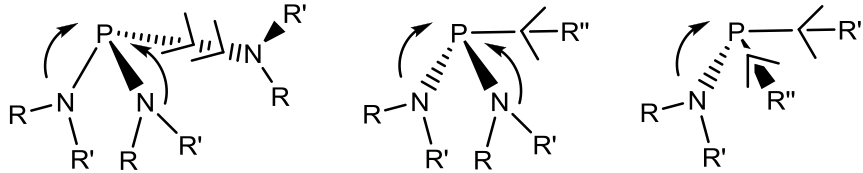
Şekil 2.12. Aminofosfinlerin iki izomerik formu

Hemen hemen hepsi renksiz olan aminofosfinler erime, kaynama noktaları, çözünürlükleri azot veya fosfor atomu üzerindeki gruplara bağlı olarak değişen sıvı veya katı bileşiklerdir. Hegzan, benzen, toluen, diklorometan gibi birçok organik çözücüde çözünürler. Havaya ve neme karşı hassas olmalarına rağmen çoğu ısıya karşı

kararlıdır. Azota bağlı küçük alifatik gruplar varsa kötü kokuludurlar (Gopalakrishnan, 2009).

Mono ve bis(amino)fosfinler, amin eliminasyonu ve polimerik fosfor bileşiklerinin oluşumu nedeniyle genellikle kararsızdır. Ancak amine bağlı izopropil, fenil, trimetilsilil gibi büyük grupların bulundurulmasıyla bu tür bileşikler elde edilebilmektedir (Fei ve Dyson, 2005). Bis(amino)fosfinler $RP[N(H)R']_2$ ($R, R' =$ alkil, aril) genellikle mono(amino)fosfinlerden daha kararsızdır ve kolaylıkla $N=P(IV)-N$ tipi ürün vermek üzere kondenzasyon reaksiyonları verir (Fei ve Dyson, 2005).

Tris(amino)fosfinler elektronca zengin fosfin ligandları olarak bilinir. Fosfor atomunun yüksek bazlığı (σ -vericiliği), azotun fosfora elektron vericiliğinden kaynaklanmaktadır. Tris(amino)fosfinler ve metal komplekslerinin kristal yapıları, iki kısa ve bir uzun P-N bağının bulunduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, Şekil 2.13'de gösterildiği gibi, iki azotun elektron verici, üçüncü azot atomunun ise elektron çekici olarak davranması ile açıklanmakta ve fosfinin bazlığını azalttığı ileri sürülmektedir. Dolayısıyla mono ve bis(amino)fosfinler elektronca daha zengin fosfinlerdir (Clarke vd., 2000; Clarke vd., 2001; Clarke vd., 2002).



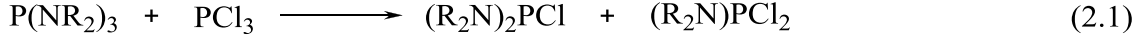
Şekil 2.13. Amino ve alkil gruplarının fosfinin bazlığına elektronik etkileri

Aminofosfin ligandlarının deprotonlanması ile anyonik amidofosfinler (R_2PNR^-) oluşur. Amidofosfinler elektropozitif metallere karşı yüksek eğilim gösterirler (Öztopçu vd., 2013a).

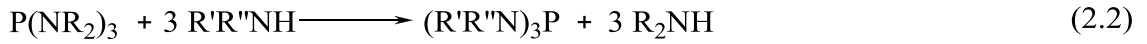
2.3.1 Aminofosfinlerin sentezleri

Aminofosfinler genellikle kondenzasyon, transaminasyon ve scrambling reaksiyonları ile sentezlenmektedir. Fosfor triklorür ve tris(amino)fosfin arasındaki scrambling reaksiyonu ile genellikle yeni amino(kloro)fosfin oluşmakta ve ürünler kaynama

noktaları arasındaki farktan yararlanılarak ayrılmaktadır. Bu reaksiyonların genellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi ve yeni sentezlenen bileşiklerin birbirlerinden ayrılmasının zorluğu nedeniyle sınırlı olarak uygulanmaktadır (Gopalakrishnan, 2009).



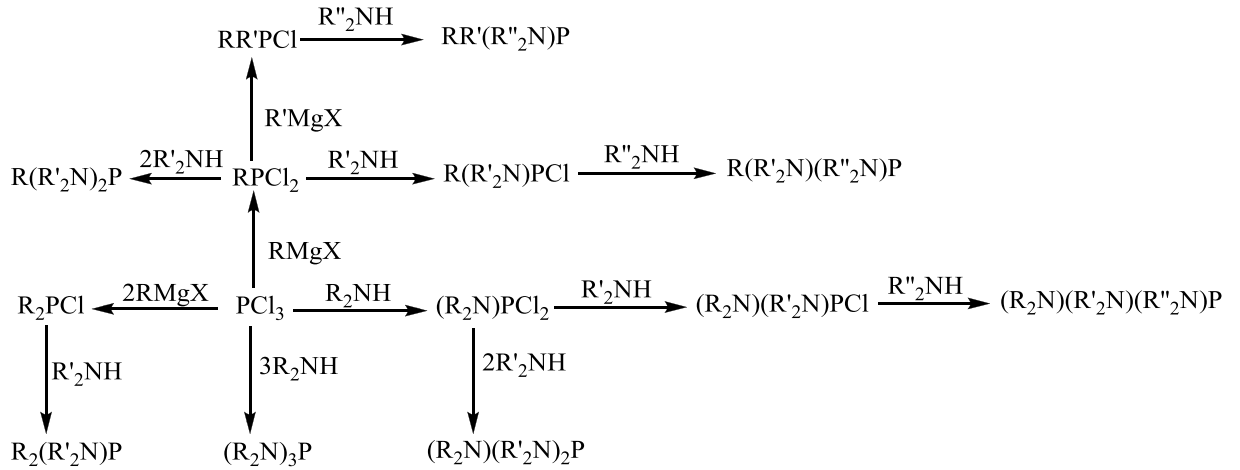
Transaminasyon reaksiyonu, scrambling reaksiyonunun bir türüdür. Primer veya sekonder bir amin ile tris(amino)fosfinin oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni aminofosfinler elde edilmektedir. Bu yöntem, ürün olarak oluşan aminin küçük ve uçucu olduğu zaman tercih edilmektedir (Gopalakrishnan, 2009). Reaksiyonun kontrol edilememesi ve kısmi transaminlenme ürünlerinin elde edilememesi nedeniyle kullanım alanı sınırlıdır.



Kondenzasyon reaksiyonları ise aminofosfin sentezinde en çok kullanılan reaksiyonlardır. Primer veya sekonder bir aminin fosfor (III) halojenür ile kondenzasyon reaksiyonundan aminofosfin elde edilmektedir (Gopalakrishnan, 2009).

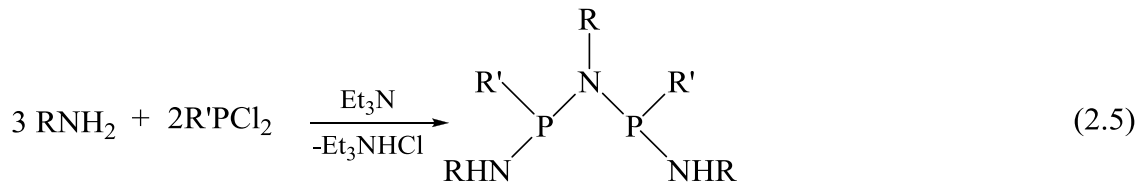
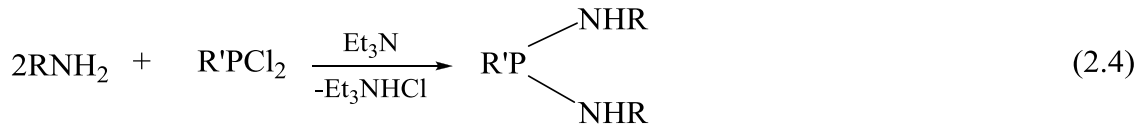


Üç metot arasında molekülde bir veya daha fazla fosfor azot bağı oluşumu için en basit ve en kullanışlı yöntem kondenzasyon reaksiyonlarıdır. Başlangıç maddelerinin ucuz ve kolay bulunabilir olması, yan ürünlerin ortamdan kolay ayrılabilir olması, reaksiyonun kontrol edilebilirliği ve herhangi bir aminofosfinin Şekil 2.14'de gösterildiği gibi kolaylıkla sentezlenebilmesi, kondenzasyon metodunun önemli avantajlarıdır (Gopalakrishnan, 2009).

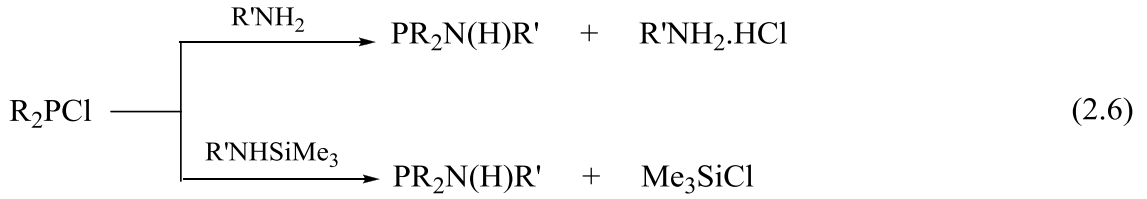


Şekil 2.14. Çeşitli aminofosfinlerin kondenzasyon reaksiyonları ile sentezi

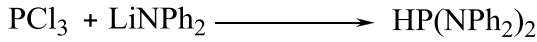
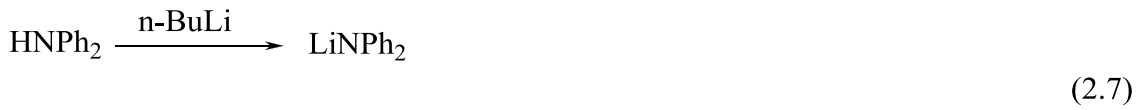
Sentez stratejilerinin dikkatle belirlenmesiyle NPN veya PNP tipi çok dişli aminofosfinler sentezlenebilmektedir (Gopalakrishnan, 2009).



Bir aminle, bir klorofosfinin kondenzasyon reaksiyonu organik bir baz varlığında gerçekleşmektedir. Baz olarak trietilamin kullanıldığında, yan ürün olarak aminhidroklorür oluşur ve süzülerek ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Alternatif olarak amin yerine aminosilan kullanılabilir (Fei ve Dyson, 2005). Aminosilan kullanımı çok kısa reaksiyon süresi, yüksek ürün verimi ve yan ürünün kolay uzaklaştırılması gibi avantajlar sağlarken, uygun aminosilanın bulunması açısından sınırlıdır (Gopalakrishnan, 2009).

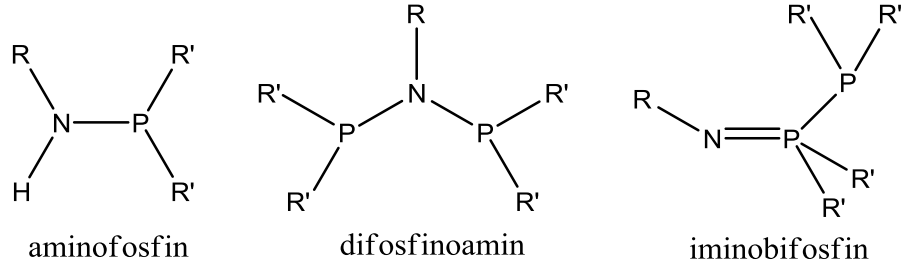


R_2PNHR bileşiklerinin sentezinde baz olarak bütillityum da kullanılabilir. Baz olarak n-bütillityum kullanıldığında; amin ile n-bütillityumun reaksiyonundan elde edilen lityumlanmış amin, klorofosfinler ile reaksiyona girerek aminofosfinleri oluşturur (Olmstead vd., 1988; Karaçar vd., 2002).



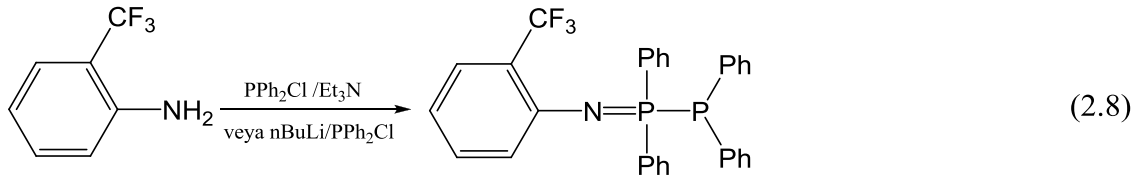
Lityumlanmış aminin, reaksiyonda oluşan aminofosfindeki NH protonunu da koparmasıyla istenmeyen yan ürünlerin oluşabilmesi, termal ve hidrolitik hassaslıkları nedeniyle aminofosfinlerin distilasyon ve kromatografi gibi metotlarla saflaştırılmamaları ve pahalı olması gibi dezavantajları nedeniyle n-butillityum gibi güçlü bazlar tercih edilmemektedir (Lindner vd., 2000; Gopalakrishnan, 2009).

Kondenzasyon reaksiyonları ile aminofosfin sentezinde çözücü, reaksiyon sıcaklığı, süresi, stokiometrisi, reaktiflerin ekleme sırası ve kullanılan baz gibi reaksiyon parametreleri ve fenil halkasına bağlı olan gruplar oluşacak ürünü ve reaksiyon verimini etkilemektedir (Gopalakrishnan, 2009). Örneğin, siyanoanilinlerin Ph_2PCl ile reaksiyonundan aril grubunun elektronik özelliklerinin değişmesi nedeniyle aminofosfin (RNHPPH_2), bis(fosfino)amin ($\text{RN(PPh}_2)_2$) ve iminobifosfin ($\text{RN=P(Ph}_2\text{)-PPh}_2$) şeklinde üç ürün elde edildiği, aynı reaksiyonun 1:2 mol oranında gerçekleştirildiğinde ürün olarak bis(fosfino)amin ve iminobifosfinin oluştuğu bilinmektedir. (Fei vd., 2003; Fei ve Dyson, 2005). Ayrıca Ph_2PNHR ile Ph_2PCl reaksiyona sokulduğunda ise R grubuna bağlı olarak bis(fosfino)amin veya iminobifosfin oluşmaktadır (Fei vd., 2003; Fei ve Dyson, 2005; Gopalakrishnan, 2009).

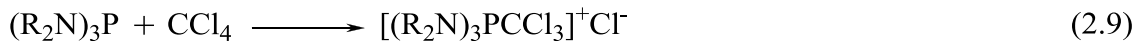


Şekil 2.15. Ph₂PCl ile aminlerin reaksiyonundan oluşan bileşikler

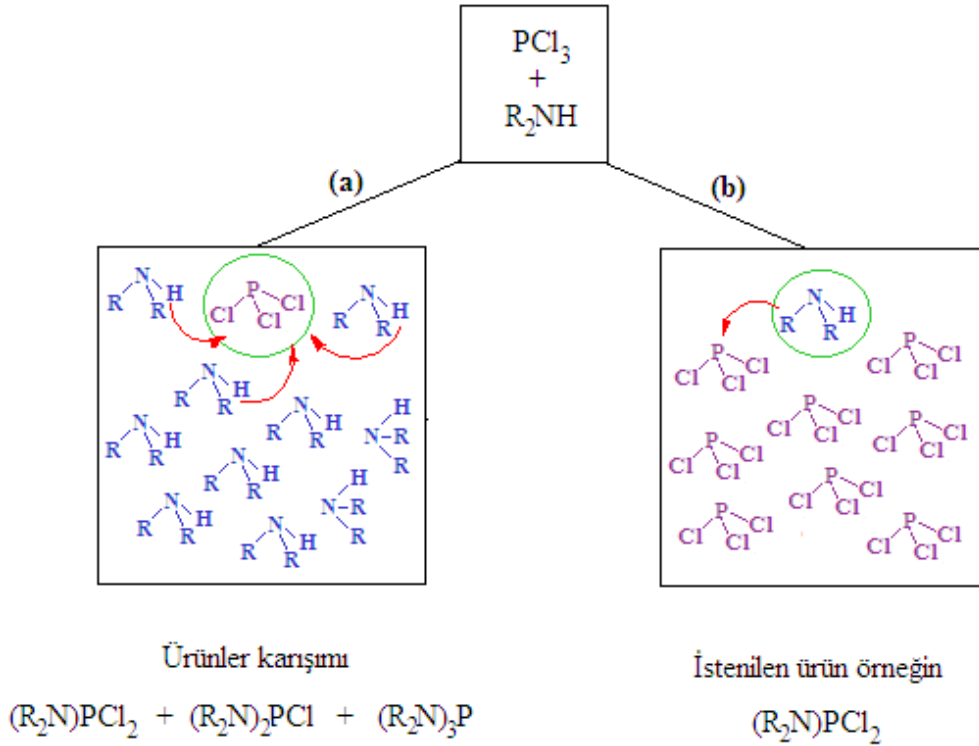
C₆H₄(o-CF₃)NH₂'nin trietilamin ve n-bütillityum varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarında aminofosfin yerine tek ürün olarak iminobifosfinin oluştuğu literatürde yer almaktadır.



Çözücü seçimi, reaksiyon sıcaklığı ve reaktiflerin ekleme sırası bu reaksiyonlarda önemlidir. Uygun çözücü seçimi, yan ürün olan amin hidroklorürün ortamdan kolaylıkla ayrılmasına olanak sağlarken, yeterli miktarda çözücü kullanımı ekzotermik olan bu reaksiyonlarda oluşan ısının azalmasına yardımcı olmaktadır. Oluşan tris(amino)fosfinle reaksiyona girdiğinden karbontetraklorür bu reaksiyonlarda kullanılmamalıdır (Gopalakrishnan, 2009).



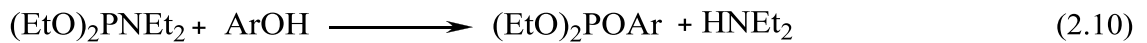
Reaksiyon sıcaklığı yüksek olduğunda istenmeyen reaksiyon ürünleri oluşabilmektedir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı 0-5°C aralığında tutulmalıdır. Reaktiflerin ekleme sırası da aminofosfin sentezinde çok önemlidir. Örneğin amine PCl₃ eklendiğinde, amin konsantrasyonu fazla olduğundan fosfora daha fazla sayıda amin grubu bağlanırken, PCl₃'e amin eklendiğinde sterik etkiden dolayı daha az amin grubunun bağlandığı aminofosfin oluşur. Bu etki şekil 2.16'da gösterilmektedir. Reaktiflerin dikkatli ve yavaş eklenmesi istenen saflıkta ve verimde seçilen ürünün sentezi için önemlidir.



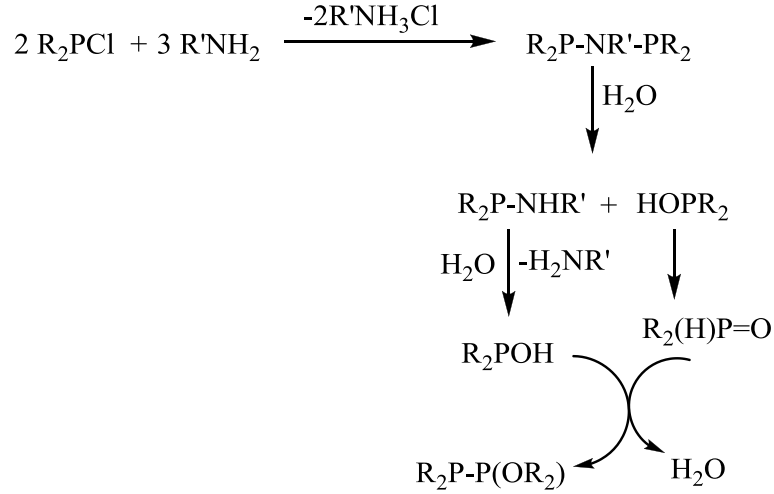
Şekil 2.16. Aminofosfin sentezinde reaktiflerin ekleme sırasının etkisi; R_2NH üzerine PCl_3 eklendiğinde (a), PCl_3 üzerine R_2NH eklendiğinde (b)

2.3.2 Aminofosfinlerin reaksiyonları

Aminofosfinler P-N bağı üzerinden çeşitli reaksiyonlar ile birçok bileşik oluşturabilmektedir. Aminofosfinlerin hidrojenklorür gazı ile reaksiyonunda alkilaminhidroklorür ve klorodifenilfosfin; seyreltik HCl çözeltisi ile reaksiyonunda alkilamonyum iyonu ve difenilfosfinöz asit oluşurken; derişik HCl çözeltisi ile reaksiyonunda PN bağı hidroliz olmaz fakat hidroklorürleri oluşur. Bis(triflorometilfosfino)aminler bağı kırılmasına daha dayanıklıdır. Protik asitlerle, Lewis asitleriyle ve amonyakla tepkime vermezler. Benzer şekilde alkilaminobis(diflorofosfin)'ler BF_3 ile reaksiyon vermezken, HCl gazı ile P-N bağları kırılarak klorodiflorofosfinleri oluşturur (Appleby ve Woollins, 2002). Alkollerle de P-N bağı kırılarak P-OR bağı oluşmaktadır.



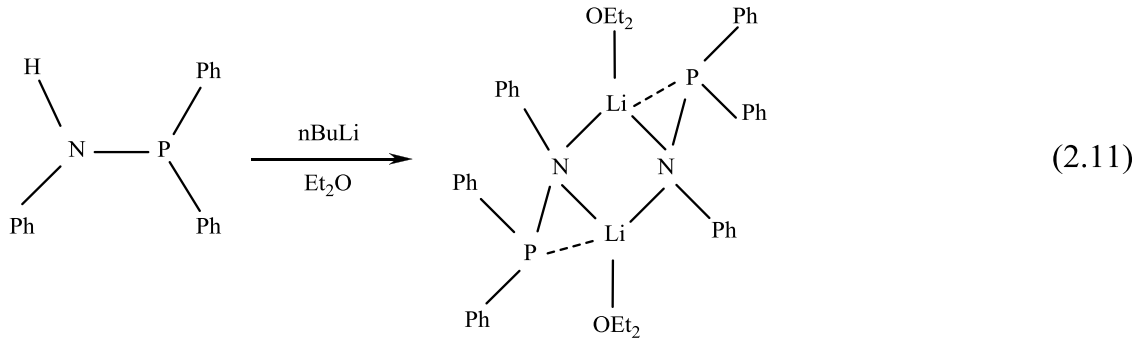
Fosfor-azot bağları asit veya baz katalizli hidrolize yatkındır. Ayrıca eser miktarda nem varlığında da hidroliz olarak difosfinmonooksit oluştuğu literatürde yer almaktadır (Şekil 2.17) (Priya vd., 2003a). Geçiş metalleri ile kompleksleşme reaksiyonları sırasında da, eser miktarda nem veya asit safsızlıklarının varlığında, P-N bağlarının kırılmaya yatkın oldukları bilinmektedir (Balakrishna vd., 2004).

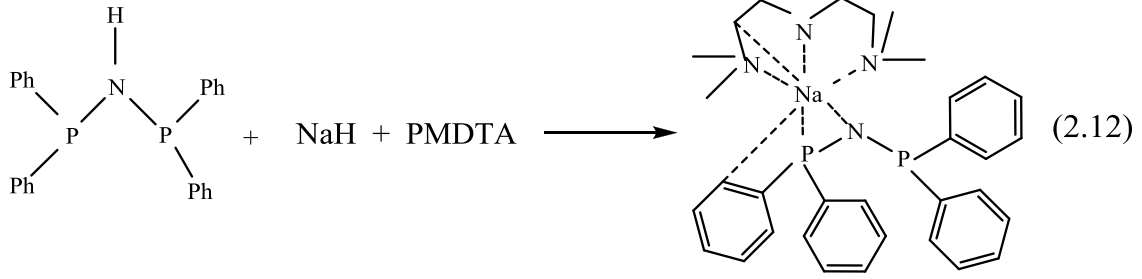


Şekil 2.17. Aminofosfinlerin hidrolizi

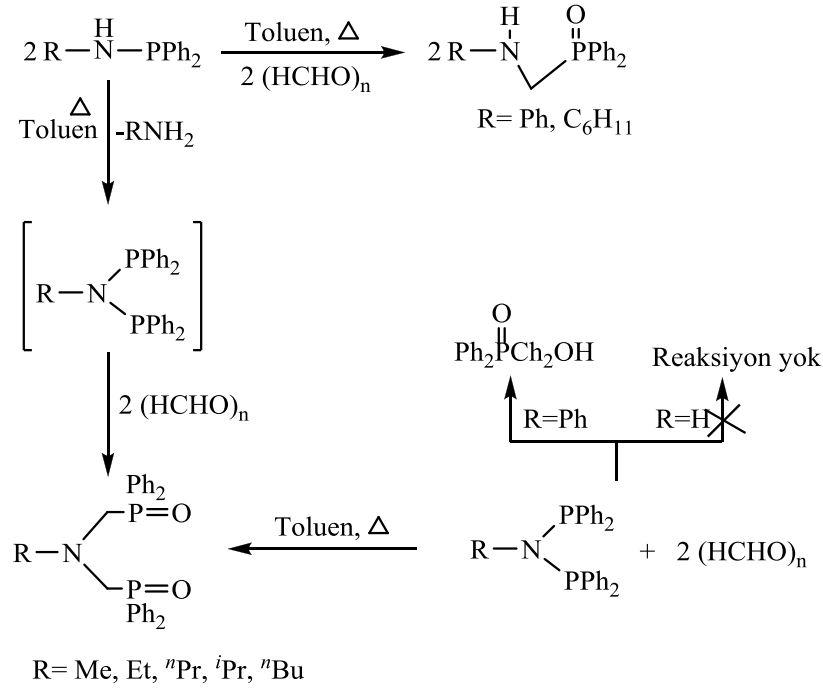
Aminofosfinler, kalkojen veya kalkojen kaynakları ile oksidatif katılma reaksiyonu vererek aminofosfinlerin kalkojen türevlerini oluştururlar (Gopalakrishnan, 2009).

Aminofosfinler bütillityum, sodyumhidrür gibi bazlarla fosfinoamidlere dönüşmektedirler.





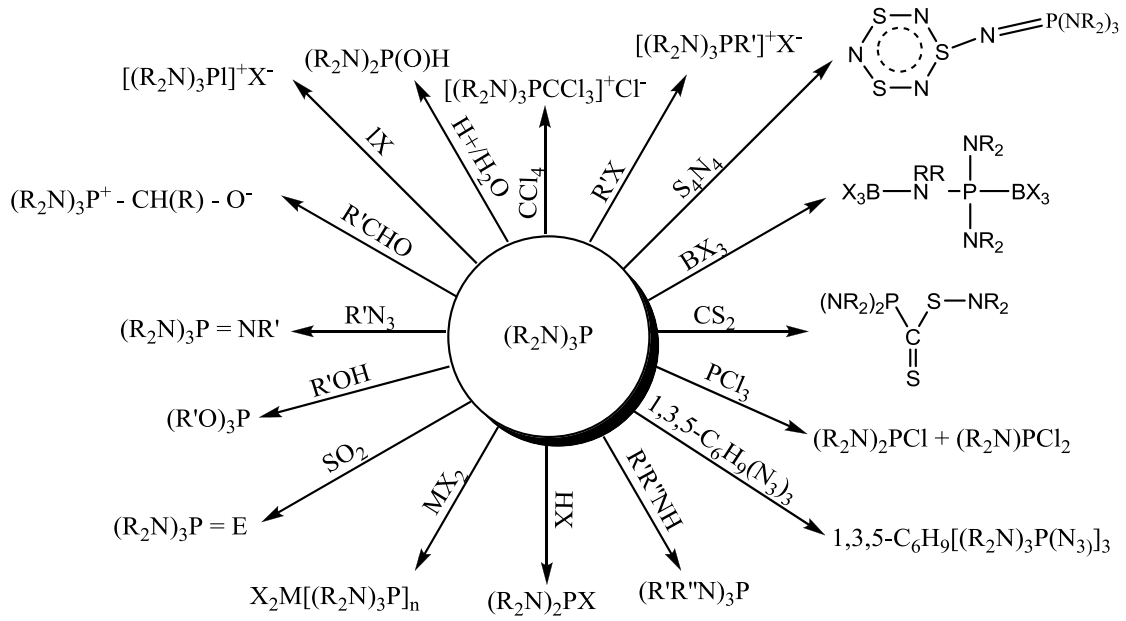
Aminofosfinlerin aldehitler ile reaksiyonlarında Şekil 2.18’de gösterildiği gibi, fosfor ve azot atomlarının arasına metil grubu girmekte ve üç değerlikli fosfor atomu yükseltgenerek beş değerlikli fosfor bileşiği oluşturmaktadır (Priya vd., 2001; Priya vd., 2003a).



Şekil 2.18. Aminofosfinlerin aldehitlerle reaksiyonu

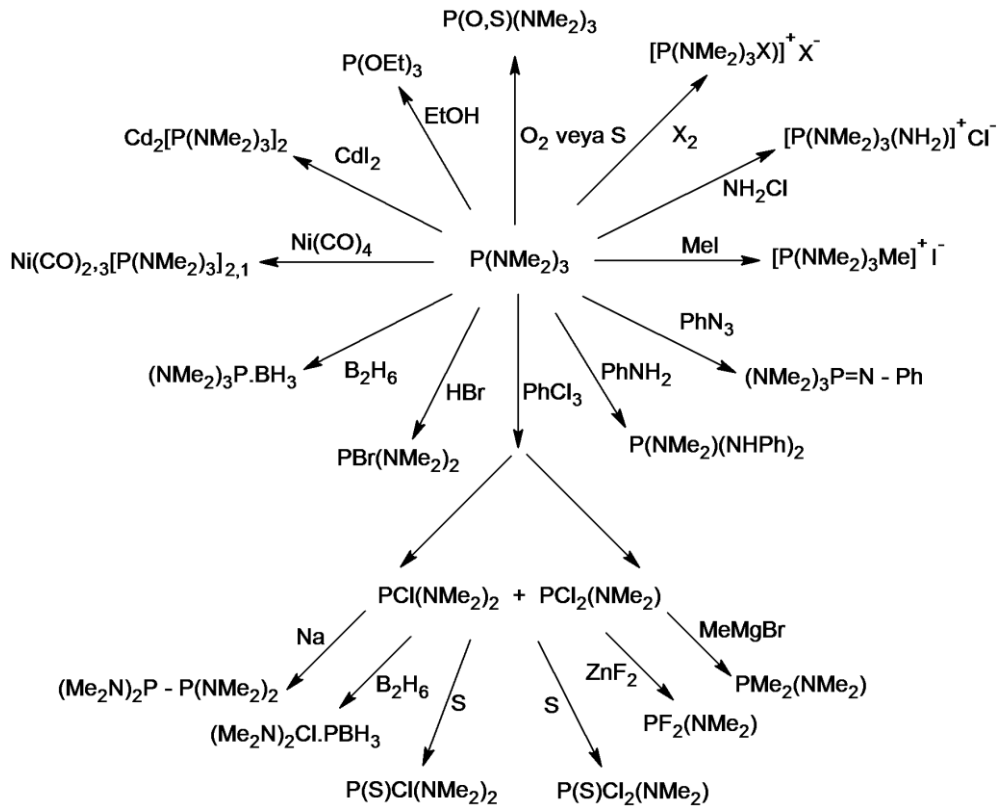
Benzer bir davranış α,β -doymamış aldehitlerle $\text{Ph}_2(\text{RNH})\text{P}$ 'nin reaksiyonlarında da görülmektedir. $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}$ 'nin CS_2 ile reaksiyonunda P(III)–N bağı arasına CS_2 grubunun girdiği, $(\text{R}_2\text{N})_3\text{P}$ 'nin CO_2 ile reaksiyonunda P(III)–N bağı arasına CO_2 grubunun girdiği bileşikler oluşturmaktadır (Gopalakrishnan, 2009; Priya vd., 2003a).

Tris(amino)fosfinlerin bazı yaygın reaksiyonları Şekil 2.19’da verilmiştir (Gopalakrishnan, 2009).

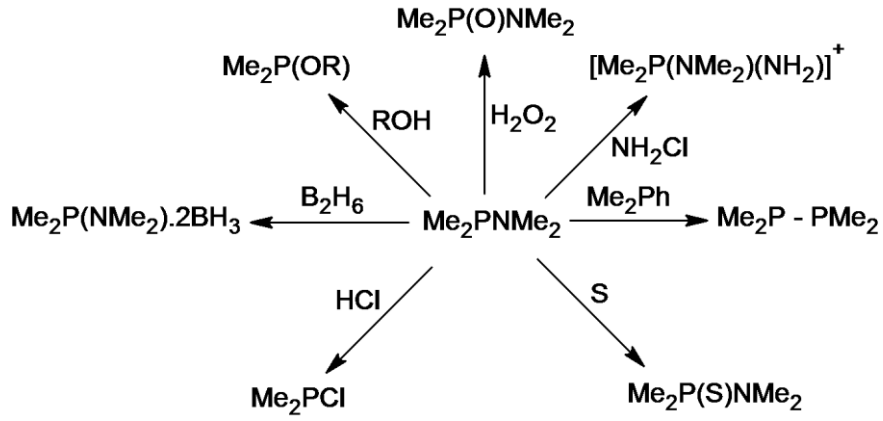


Şekil 2.19. Tris(amino)fosfinlerin bazı reaksiyonları

Tris(amino)fosfin olan $P(NMe_2)_3$ ve monoaminofosfin Me_2P-NMe_2 'nin reaksiyonlarının birbirine benzer olduğu Şekil 2.20 ve 2.21'de görülmektedir (Emsley ve Hall, 1976).

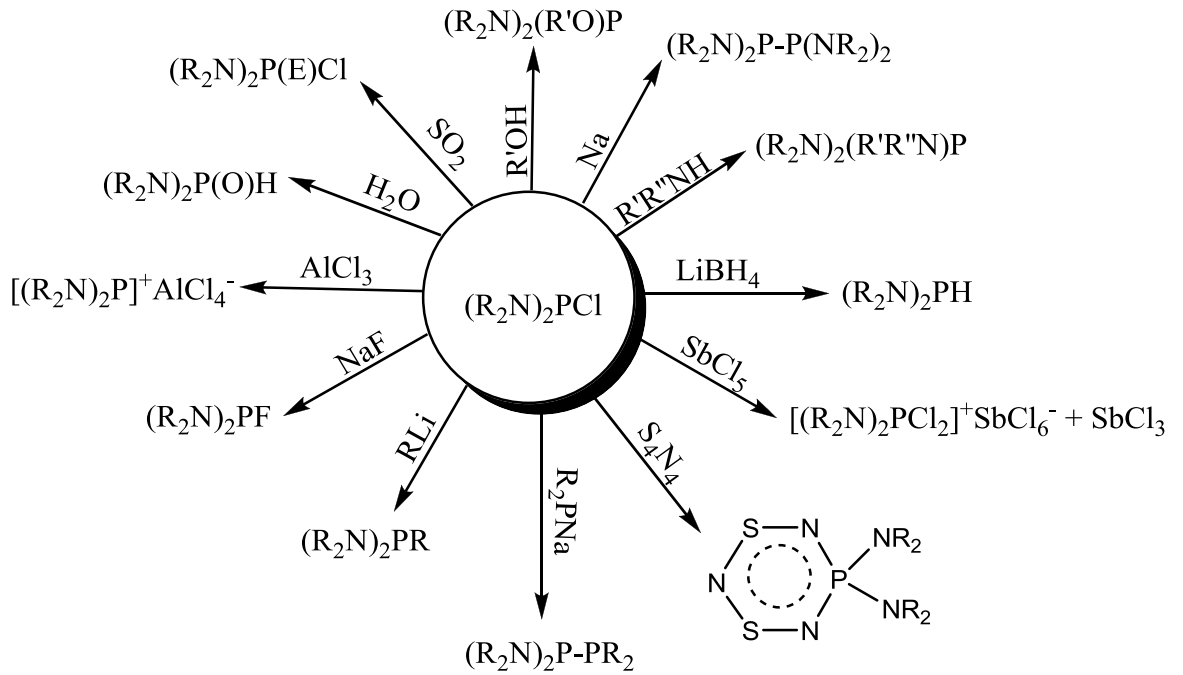


Şekil 2.20. $P(NMe_2)_3$ ve türevlerinin bazı reaksiyonları



Şekil 2.21. $\text{Me}_2\text{P}-\text{NMe}_2$ 'nin bazı reaksiyonları

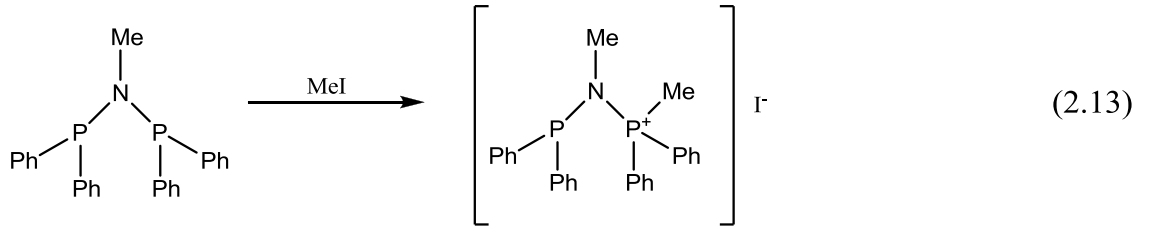
Amino(kloro)fosfinler P-Cl bağına sahip olmalarından dolayı da tepkime vermeye daha yatkındılar. Bis(amino)klorofosfinlerin bazı reaksiyonları Şekil 2.22'de verilmiştir (Gopalakrishnan, 2009).



Şekil 2.22. Bis(amino)klorofosfinlerin bazı reaksiyonları

Uygun klorofosfinin indirgenmesiyle elde edilebilen sekonder aminofosfinler, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PH}$, $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bileşiğine katılarak, metallere şelat oluşturabilen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{R}_2\text{N})_2$ tipinde difosfinleri oluşturmaktadır (Gopalakrishnan, 2009).

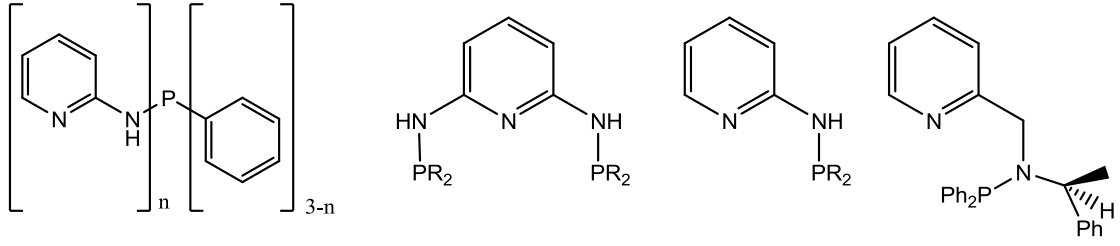
Bis(difenilfosfino)alkilaminler, difosfinlere benzer reaksiyon verirler. Mangandioksit veya ozonla yükseltgenirler. İki fosfor atomunun arasında N-alkil gruplarının bulunması, fosfor atomlarının bağımsız olarak reaksiyon vermelerini engeller. Alkilyodür ile reaksiyonunda sadece 1:1 katılması oluşur. Örneğin, bis(difenilfosfino)alkil aminlerin metil iyodür ile reaksiyonu $[(\text{Ph}_2\text{PMe})\text{N}(\text{Ph}_2\text{P})]^+\text{I}^-$ tuzunu oluşturmaktadır. 1:1 katılmanın olması, üç değerlikli P-N sistemlerinde $p\pi-d\pi$ bağlanmasına bağlı delokalizasyon teorilerini desteklemektedir (Appleby ve Woollins, 2002).



2.3.3 Piridin İçeren Aminofosfinler ve Metal Kompleksleri

Piridin halkasına, $-\text{CH}_2\text{PR}_2$ grubunun bağlandığı ligandlarla karşılaştırıldığında, fosfor-karbon bağı oluşumuna nazaran fosfor-azot bağına daha kolay oluşturulmasına rağmen piridin halkası ile fosfor atomu arasında amin grubunun bulunduğu aminofosfin ligandlarının ve metal komplekslerinin sayısı oldukça azdır (Aucott vd., 2000; Standfest-Hauser vd., 2009; Lackner-Warton vd., 2010). Piridin içeren aminofosfinler farklı oksidasyon basamağındaki metaller ile farklı koordinasyon sayılı ve geometride kompleksler oluşturabilmektedirler (Clarke vd., 2007; Espinet ve Soulantica 1999). Ayrıca hem şelat etkisi hem de hemilabil özellikleri nedeniyle katalizde önem taşımaktadırlar (Clarke vd., 2007).

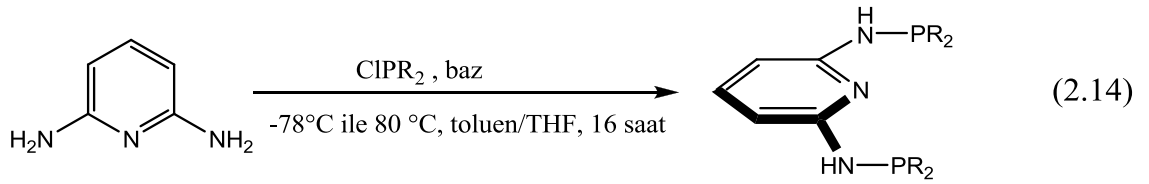
Piridin halkası ile fosfor atomu arasında amin grubunun bulunduğu üç dişli PNP ve iki dişli PN tipi ligandların yapısı Şekil 2.23'de verilmiştir (Aucott vd., 2000; Standfest-Hauser vd., 2009).



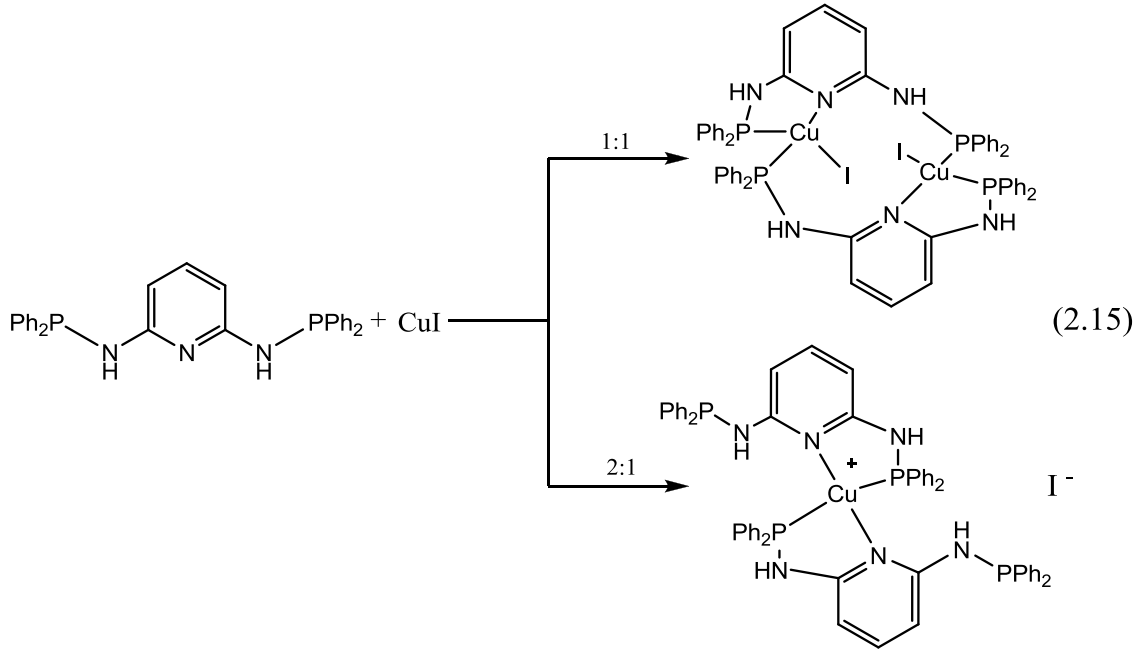
Şekil 2.23. Piridin halkası ile fosfor atomu arasında amin grubunun bulunduğu üç dişli PNP ve iki dişli PN tipi ligandların yapısı

Piridin halkasına, o-konumda iki $-NHPR_2$ grubunun bağlandığı üç dişli PNP ligandları ile ilgili özellikle son zamanlarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Benito-Garagorri vd., 2006a; Benito-Garagorri vd., 2006b; De Aguiar vd., 2014).

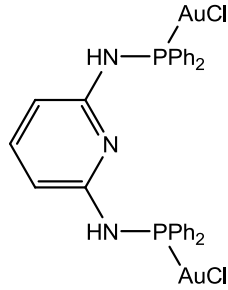
Piridin halkası ile fosfin grupları arasında aminlerin bulunduğu PNP tipi ligandların kondenzasyon metodu ile sentezi ilk olarak 1987’de Haupt ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş daha sonra Benito-Garagorri ve arkadaşları tarafından genişletilmiştir (Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



N,N' bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopiridin Cr, Mo, W, Ni, Pt, Pd kompleksleri de ilk olarak Haupt ve arkadaşları tarafından 1987’de rapor edilmiştir (Pan vd., 2006). Ancak geçiş metalleri ile koordinasyon davranışları hala araştırılmaktadır (De Aguiar vd., 2014). Bu ligand farklı koordinasyon sayılı ve geometride kompleksler oluşturabilmektedir. Örneğin d^{10} elektron dağılıma sahip metal iyonlarından Cu (I) ve Ag (I) ile tetrahedral geometride, Au (I) ile ise doğrusal geometride kompleks oluşturduğu literatürde yer almaktadır. Ayrıca Pan ve arkadaşları N,N' bis(difenilfosfino)-2,6-diaminopiridin iki merkezli Cu(I) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bu kompleksde, her bir bakır iyonuna bir ligandın piridin azotu ve fosfor atomlarından biri ve diğer ligandın bir fosfor atomu olmak üzere tetrahedral geometride koordine oldukları, NH gruplarının koordinasyonda yer almadıkları rapor edilmiştir (Pan vd., 2006).

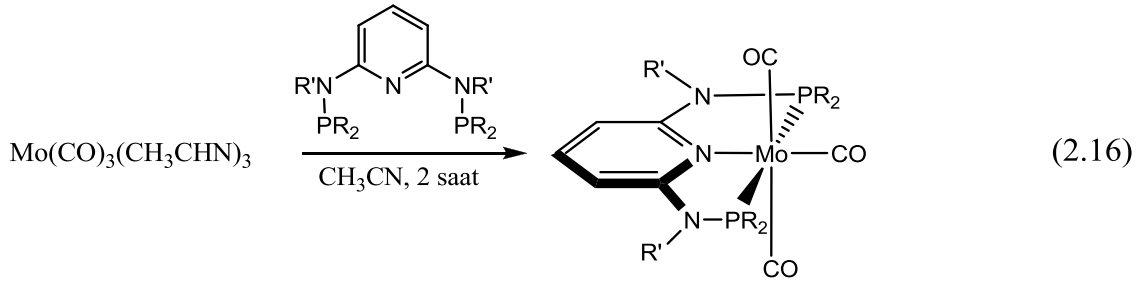


Koordine olmamış fosforun başka bir metale koordinasyonu için yaptıkları çalışmada, beklenen heterobimetalik kompleks yerine dialtın(I) kompleksini elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Pan vd., 2006).

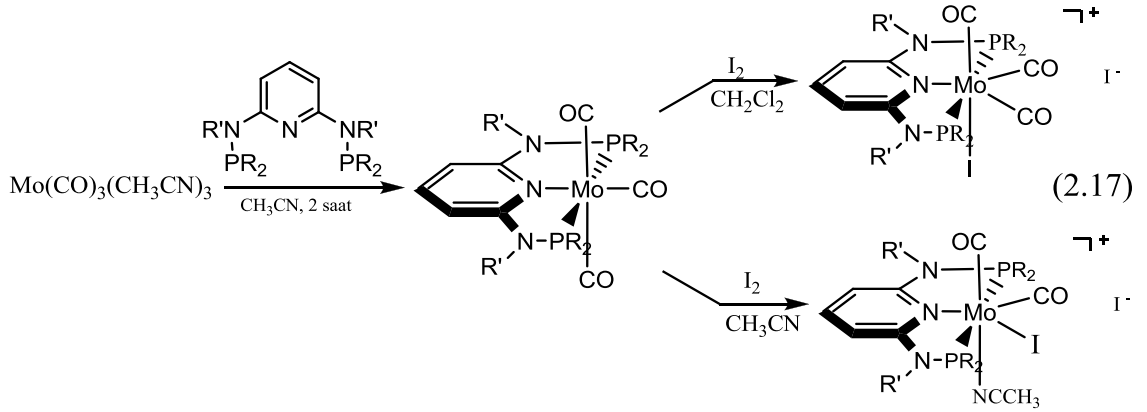


Şekil 2.24. Dialtın(I) kompleksinin yapısı

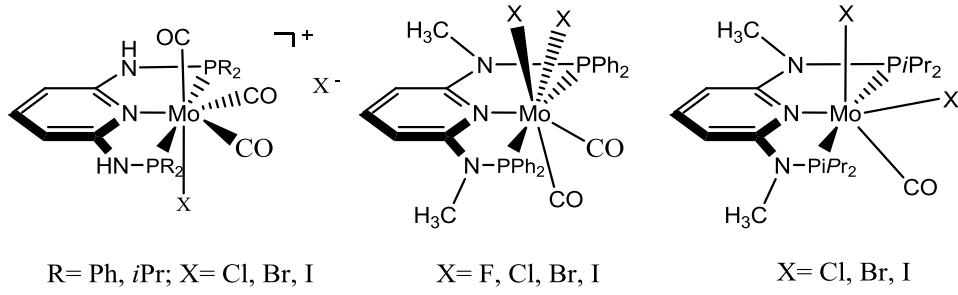
N,N' bis(dialkilfosfino)-2,6-diaminopiridin ligandlarının molibden trikarbonil kompleksleri de Haupt ve arkadaşları tarafından ilk olarak rapor edilmiş olup, Benito-Garagorri ve arkadaşları tarafından diğer benzer komplekslerin sentezine genişletilmiştir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



Benito-Garagorri ve arkadaşları, molibden trikarbonil komplekslerinin Br_2 veya I_2 ile CH_2Cl_2 'deki reaksiyonlarından $[\text{Mo}(\text{PNP})(\text{CO})_3\text{X}]\text{X}$, asetonitrildeki reaksiyonlarından $[\text{Mo}(\text{PNP})(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})\text{X}]\text{X}$ tipi yedi koordinasyona sahip molibden pincer komplekslerinin ilk örneğini elde etmişlerdir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).

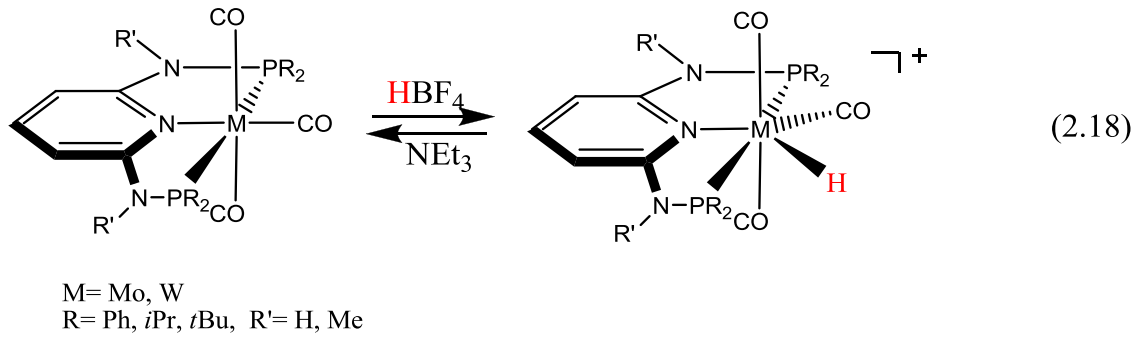


Aromatik piridin halkası ile fosfor atomları arasında NH, N-alkil, veya N-aril gruplarının bulunduğu PNP ligandlarının molibden komplekslerinin Br_2 veya I_2 ile reaksiyonlarında amin gruplarının etkisi üzerine yapılan çalışmalarda ise fosfora bağlı NH grubu bulunduğu kationik heptakoordine monohalojenür türleri elde edilirken, NMe grubu içerenlerde nötral dihalojen türleri veya hegzakoordine dihalojen türlerinin elde edildiği bildirilmiştir (De Aguiar vd., 2014).

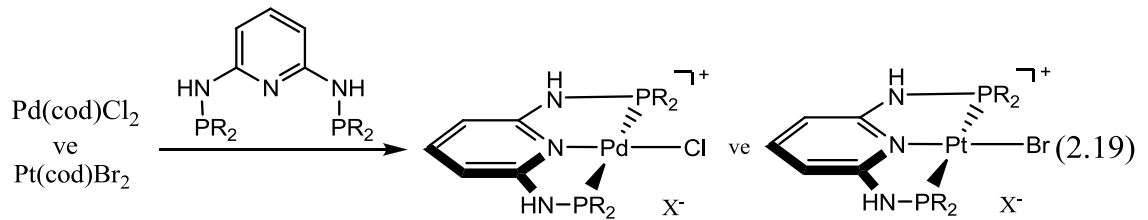


Şekil 2.25. Bazı Mo(II)-PNP kompleksleri

$[\text{Mo}(\text{PNP})(\text{CO})_3\text{H}]^+$ tipi komplekslerin oluşumunda ise amin grubunun yapısının etki etmediği bildirilmiştir (De Aguiar vd., 2014; Öztopcu vd., 2013b).

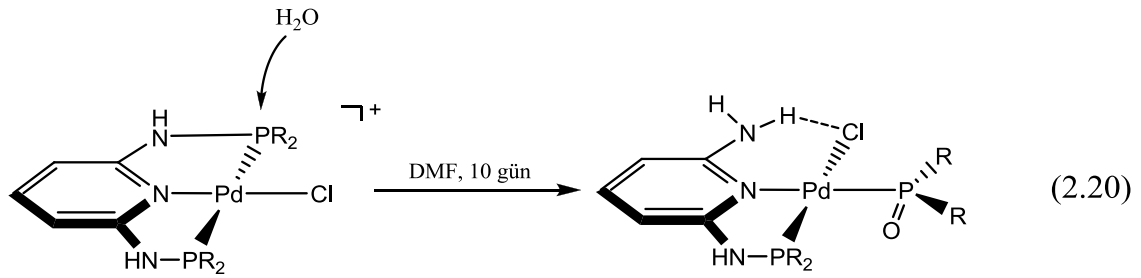


Bu ligandların $\text{M}(\text{cod})\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) ile reaksiyonlarından katyonik, tetra koordine kare düzlem paladyum ve platin komplekslerinin oluştuğu literatürde yer almaktadır (Benito-Garagorri vd., 2006a; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).

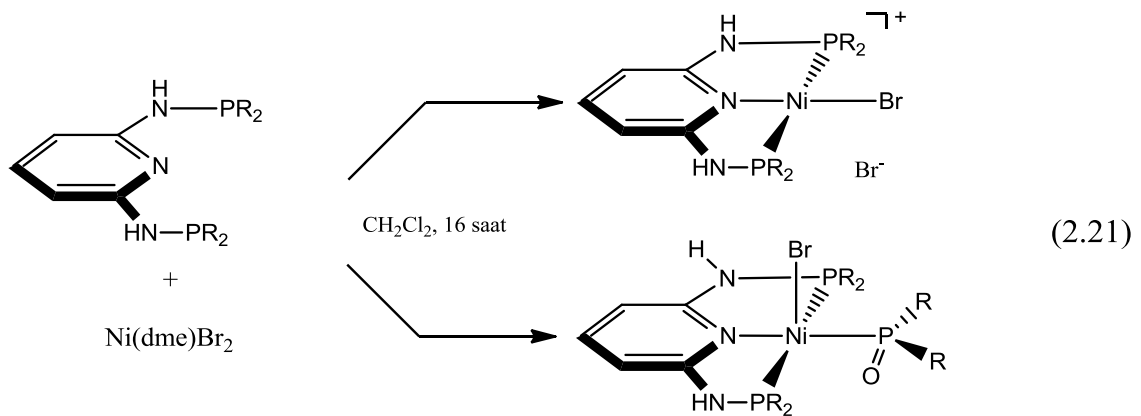


Fosfora bağlı fenil, izopropil veya tersiyer bütül grupları içeren paladyum komplekslerinin çözeltide ve katı halde havaya karşı kararlı olduğu, PNP-BİPOL ligandının paladyum kompleksinde ise oda sıcaklığında açıkta bırakıldığında P-N bağlarının kırıldığı, $\text{P}(\text{O})\text{R}_2$ içeren paladyum kompleksinin oluştuğu Benito-Garagorri

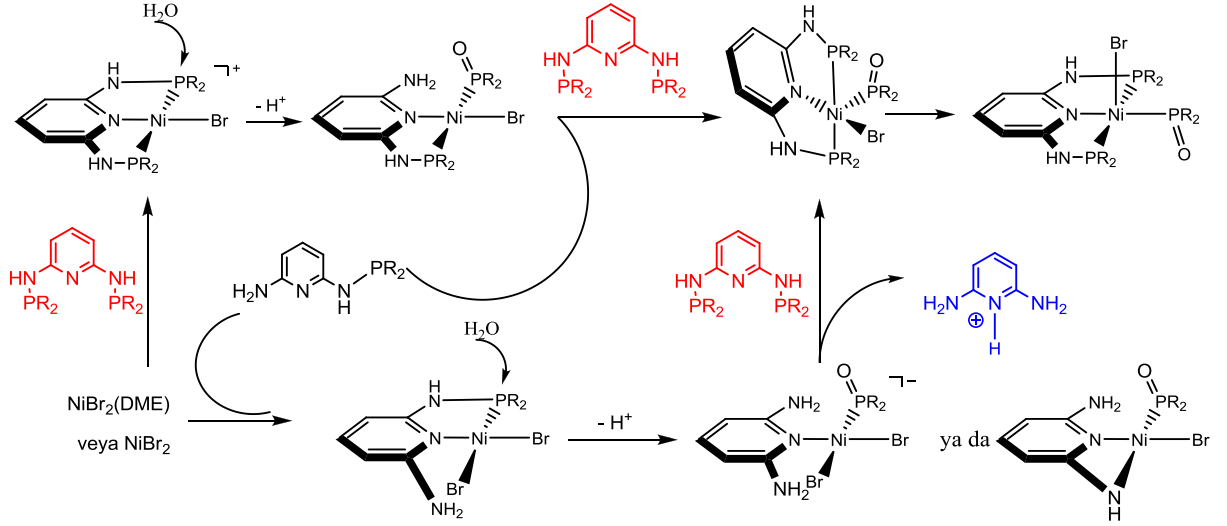
ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Benito-Garagorri vd., 2006a; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



Bu PNP tipi ligandların kare düzlem platin ve paladyum komplekslerinin oluşumunda herhangi bir sınırlama bulunmazken, kare düzlem nikel (II) komplekslerinin oluşumunun fosfora bağlı alkil veya aril grubu bulunmasına bağlı olduğu rapor edilmiştir. Özellikle fosfora oksijen atomu bağlı bulunduğu, çözücüde bulunan çok az miktardaki suyun bile P-N bağına hidroliz ettiği ve parçalanma ürünlerinin oluştuğu belirtilmektedir (Benito-Garagorri vd., 2006a). Benito-Garagorri ve arkadaşları P(III)-N bağlarının kompleksleşme reaksiyonları sırasında asit veya baz katalizli hidrolize karşı hassas olmalarını, penta koordine nikel komplekslerinin eldesi için bir sentez yöntemi olarak kullanmışlar ve kompleksin kare piramid geometride olduğunu ve difenilfosfinit ligandının ise fosfor atomu üzerinden bağlandığını göstermişlerdir (Benito-Garagorri vd., 2006a).

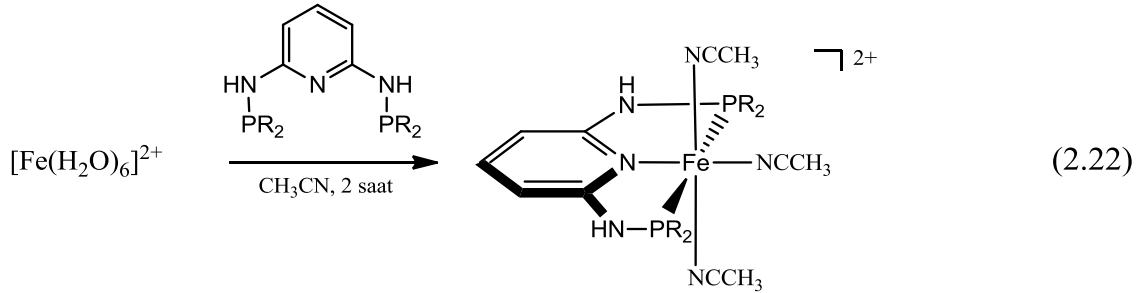


P(O)R₂ içeren penta koordine kare piramid nikel (II) kompleksinin Şekil 2.27'de verilen mekanizma üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Benito-Garagorri vd., 2006a; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).

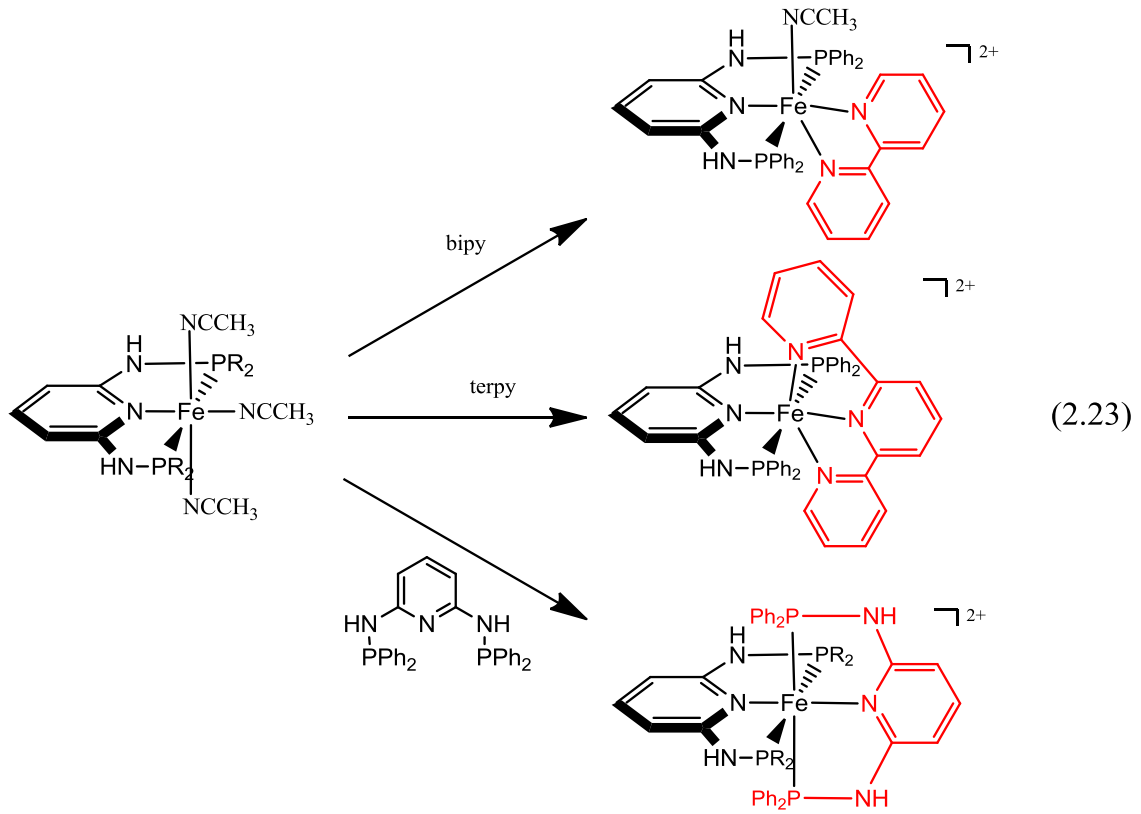


Şekil 2.26. Penta koordine kare piramit nikel (II) kompleksinin oluşum mekanizması

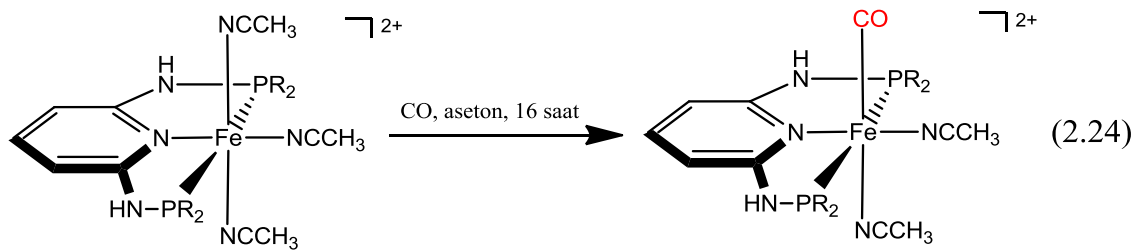
Bu ligandların diğer geçiş metal komplekslerinin tersine demir komplekslerinin sayısı oldukça azdır. Benito-Garagorri ve arkadaşları bu tip ligandların $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ ile reaksiyonlarından oktahedral diamagnetik demir (II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Reaksiyonda suyun serbest bırakılmasına rağmen ligandın hidrolizinin gözlenmediğini rapor etmişlerdir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



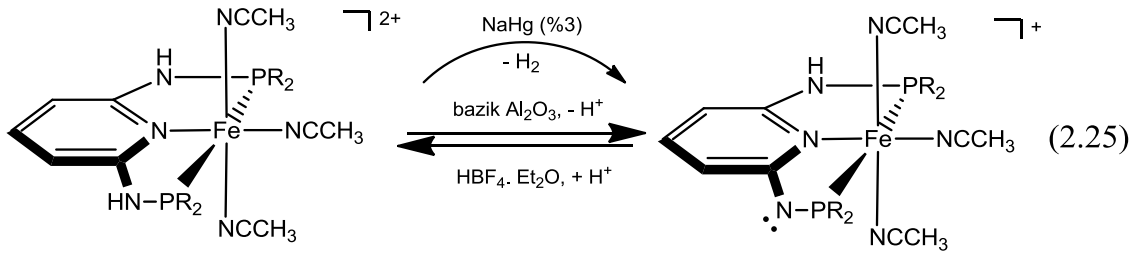
Bu komplekslerdeki üç nitril ligandının da piridin türevleri veya başka bir PNP ligandı ile yer değiştirebildiğini görmüşlerdir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri vd., 2008).



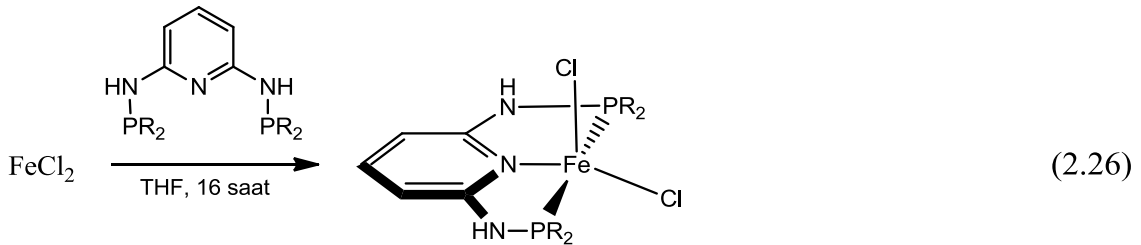
Karbonmonoksit ile reaksiyonlarında ise monokarbonil kompleksi vermek üzere piridin halkasına cis- konumda bağlı nitril ligandı ile bir karbonilin yer değiştirdiğini, di karbonil komplekslerinin oluşmadığını rapor etmişlerdir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



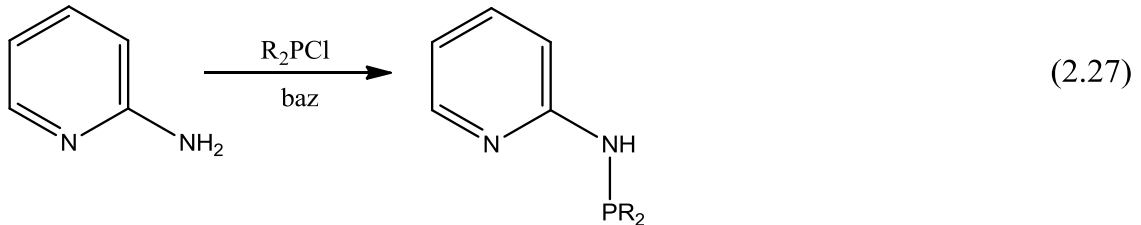
Tris(asetonitril) komplekslerinin NaHg ile reaksiyonundan sıfır değerlikli demir kompleksleri elde etme çabalarının başarılı olmadığı, yerine deprotonlanmış monokatyonik kompleksin oluştuğu, aynı ürünün bazik alümina ile kromografik ayırma sırasında da oluştuğu, bu prosesin tersinir olup, HBF₄.Et₂O ile reaksiyonundan tekrar tris(asetonitril) kompleksinin oluştuğu rapor edilmiştir (Benito-Garagorri vd., 2006b; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



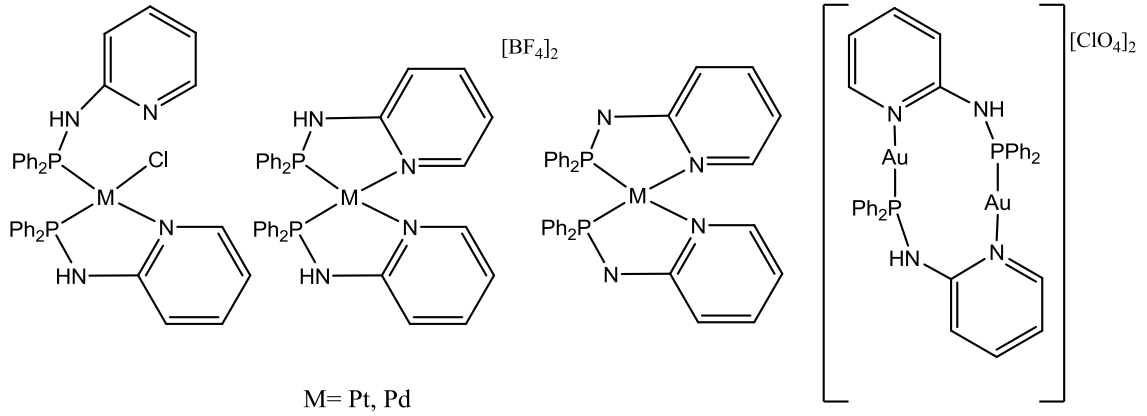
Bu ligandların FeCl_2 ile reaksiyonlarında ise fosfin üzerinde sadece büyük grupların bulunması halinde pentakoordine, paramanyetik demir komplekslerinin sentezinin gerçekleştirildiği bildirilmiştir (Benito-Garagorri vd., 2007; Benito-Garagorri ve Kirchner, 2008).



Piridin halkasına, o-konumda iki $-\text{NHPR}_2$ grubunun bağlandığı üç dişli PNP ligandları ve metal kompleksleri ile ilgili yoğun olarak çalışılmasına rağmen, piridin halkasına bir tane $-\text{NHPR}_2$ grubunun bağlandığı iki dişli PN ligandları ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır (Benito-Garagorri vd., 2010). Piridin halkası bulunduran aminofosfinler de, bir baz varlığında, aminopiridin R_2PCl ile reaksiyondan hazırlanabilmektedir (Lackner-Warton vd., 2010). Bu tip ligandlar yaklaşık yirmi yıldır bilinmesine rağmen geçiş metal komplekslerinin sayısı oldukça azdır.



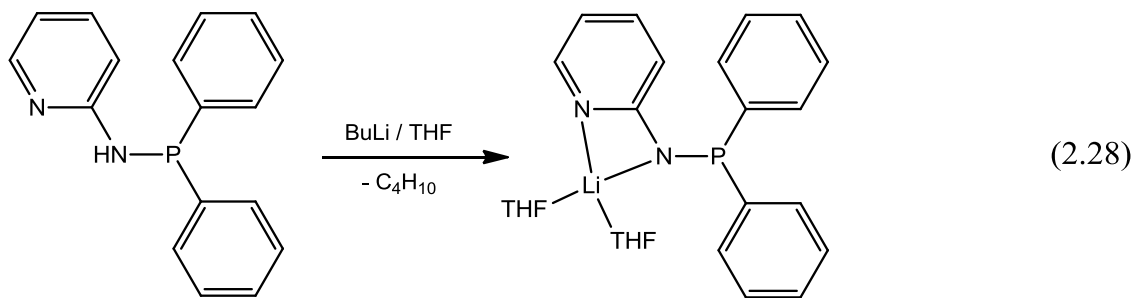
N-difenilfosfino-2-aminopiridin, en çok çalışılan, piridin halkası içeren PN ligandıdır ve tek dişli (a), iki dişli (b), anyonik şelat (c) veya köprülü (d) olmak üzere dört farklı şekilde metale koordine olduğu bir çok paladyum, platin ve altın kompleksi literatürde yer almaktadır (Aucott vd., 1997; Aucott vd., 2000; Lackner-Warton vd., 2010).



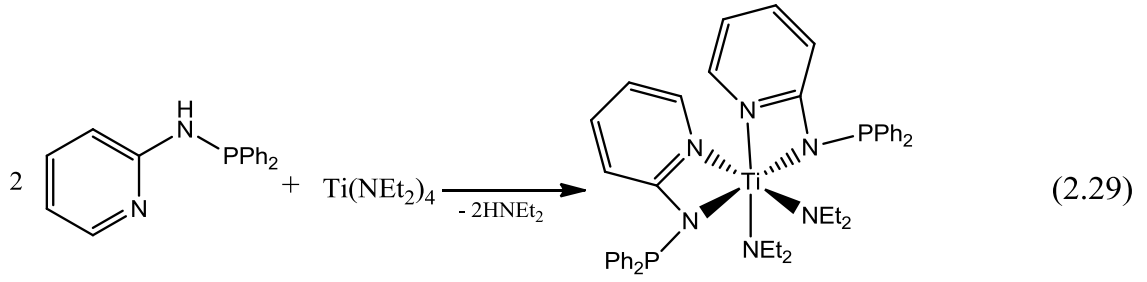
Şekil 2.27. N-difenilfosfino-2-aminopiridin'in koordinasyon şekilleri

Ph_2PNHpy ligandının $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ ile reaksiyonundan, iki Ph_2PNHpy ligandının metale koordine olduğu, birinin beş üyeli şelat halkası oluşturduğu, diğerinin ise sadece fosfor atomu üzerinden tek dişli ligand olarak koordine olduğu $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-P,N})(\text{Ph}_2\text{PNHpy-P})]$ kompleksinin metanolde ${}^t\text{BuOK}$ ile muamele edildiğinde nötral bis-şelat kompleksi $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{PNHpy-P,N})_2]$ verdiği rapor edilmiştir (Aucott vd., 1997).

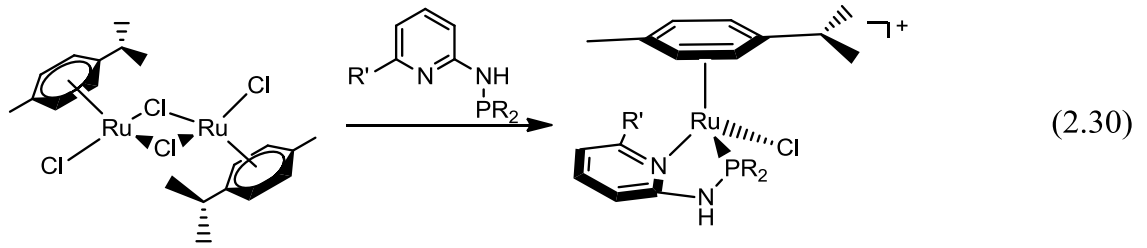
Xavier ve arkadaşları Ph_2PNHpy ligandının tetrahidrofuranda bütillityum ile reaksiyonundan nötral lityum kompleksini sentezlemişlerdir (Xavier vd., 2004).



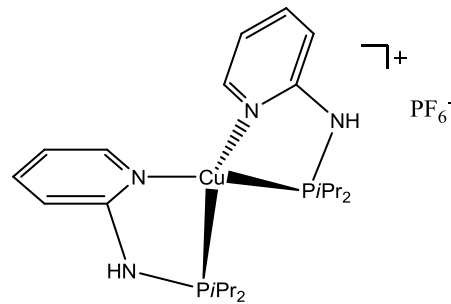
Smolensky ve arkadaşları Ph_2PNHpy ligandının titanyumtetrakis(dietilamin) ile reaksiyonundan $\text{Ti}(\text{Ph}_2\text{PNpy})(\text{NEt}_2)_2$ kompleksini sentezlemişlerdir (Smolensky vd., 2005a; Smolensky vd., 2005b). Bu komplekste ligand sert azot atomları üzerinden metale koordine olarak ve dört üyeli halka oluşturmuştur. Azot atomları üzerinden titanyuma koordine olması, sert metal atomunun, sert azot atomlarını tercih etmesi ile açıklanmıştır (Smolensky vd., 2005b).



Lackner-Warton ve arkadaşları ise 2010'da $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cymene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ile N-difenilfosfino-2-aminopiridin, N-diisopropilfosfino-2-aminopiridin ve N-diisopropilfosfino-2,6-diaminopiridin ligandlarının reaksiyonlarından katyonik Ru(II) yarı-sandviç komplekslerini elde etmişlerdir. Ligandların PN koordinasyonu yaptıklarını, κ^1 (P) koordinasyonuna sahip, ara basamaklara ilişkin bir veriye rastlamadıklarını rapor etmişlerdir (Lackner-Warton vd., 2010).



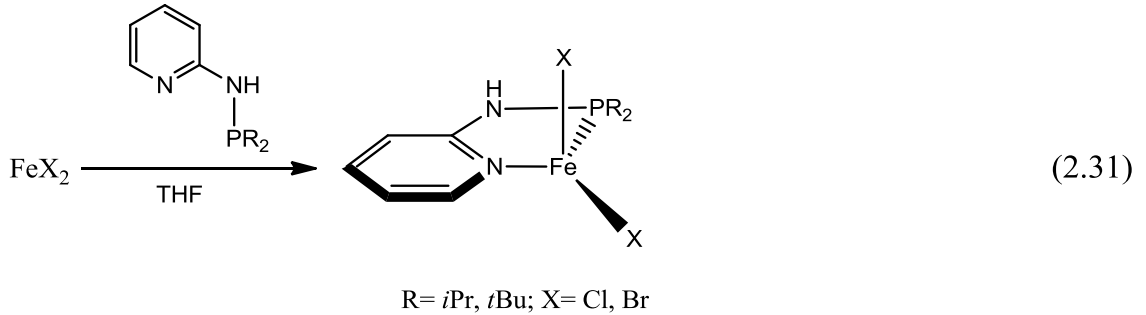
Öztopçu ve arkadaşları 2010'da 2-(diisopropilfosfanilamino)piridin ligandının bozulmuş tetrahedral geometride bakır(I) kompleksi elde etmişlerdir (Öztopçu vd., 2010).



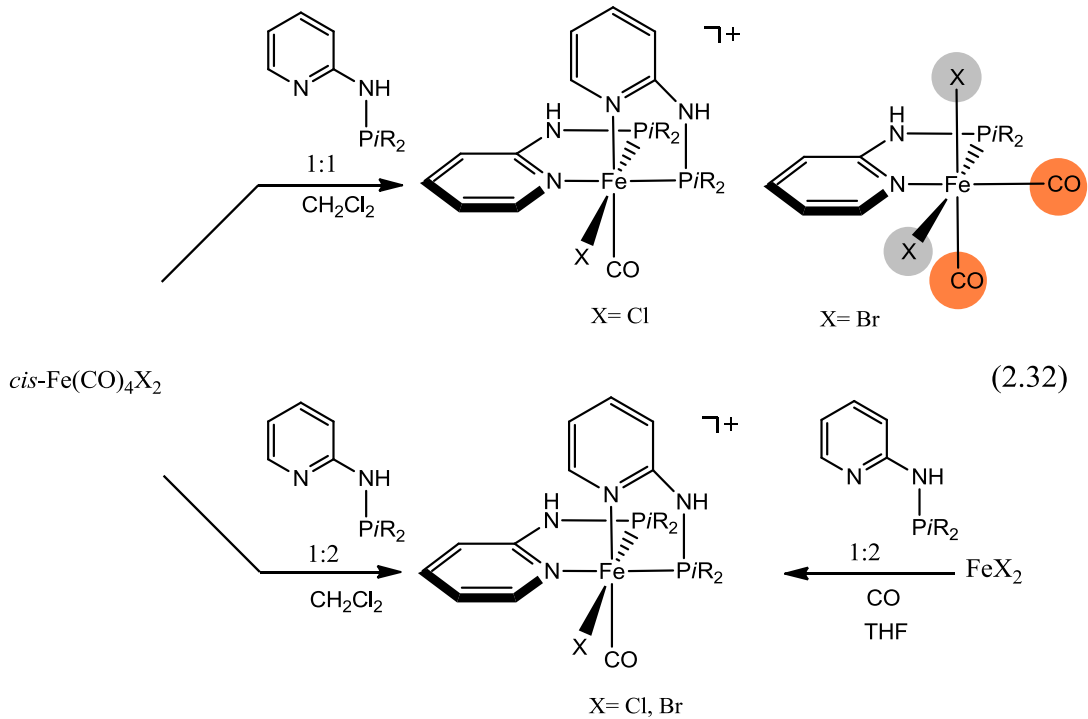
Şekil 2.28. 2-(diisopropilfosfanilamino)piridin ligandının bakır(I) kompleksinin yapısı

Holzacker ve arkadaşları 2011'de susuz FeCl_2 ve FeBr_2 'nin 1:1 oranda 2-(diisopropilfosfanilamino)piridin ve 2-(diterciyerbütilfosfanilamino)piridin reaksiyonlarından 14 elektronlu dört koordinasyonlu demir (II) komplekslerini elde etmişlerdir. Komplekslerin bozulmuş tetrahedral geometride ve ölçülen bağ

uzunluklarının Fe^{2+} iyonunun yüksek spinli elektron konfigürasyonu ile uyumlu olduğunu rapor etmişlerdir.



Demir karbonil komplekslerini elde etmek için yaptıkları çalışmada, oluşan kompleksin, reaksiyon stokiometrisine ve halojenüre bağlı olduğunu belirtmişlerdir. 2-(diisopropilfosfanilamino)piridinin 1:1 mol oranında $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ile reaksiyonundan katyonik oktahedral $[\text{Fe}(\text{PN-}i\text{Pr})_2(\text{CO})\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksi; $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ile reaksiyondan nötral oktahedral cis-CO , $\text{cis-Br-}[\text{Fe}(\text{PN-}i\text{Pr})(\text{CO})_2\text{Br}_2]$ kompleksi; 2:1 mol oranında $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ ile reaksiyonlarından ise $[\text{Fe}(\text{PN-}i\text{Pr})_2(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) komplekslerini elde etmişlerdir. Alternatif olarak, $[\text{Fe}(\text{PN-}i\text{Pr})_2(\text{CO})\text{X}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) komplekslerini, CO varlığında, 2-(diisopropilfosfanilamino)piridinin 2:1 mol oranında susuz FeX_2 ile reaksiyonlarından da elde etmişlerdir (Holzhacker vd., 2011).



BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Kimyasal maddeler Merck ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir.

3.1.2 Çalışmada kullanılan cihazlar

IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX ile çekilmiştir.

^1H NMR ve ^{31}P NMR spektrumları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker UltraShield-400 spektrofotometresi ile çekilmiştir.

Elementel analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır. TruSpec Micro elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

Termogravimetrik analizler Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Exstar SII TG/DTA 7300 (Termogravimetrik Analiz Cihazı) kullanılmıştır.

Erime noktaları Electrothermal A 9100 cihazı ile belirlenmiştir.

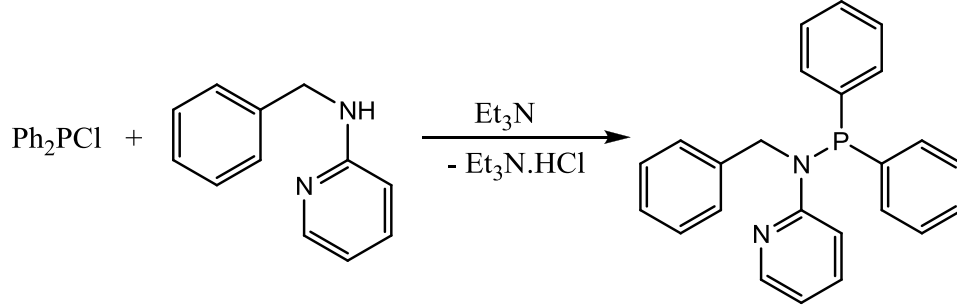
Spektrofotometrik ölçümler Shimadzu UV-160 A UV-vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.

ESR spektrumları Gebze Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde oda sıcaklığında Bruker EMX spektrometresi ile alınmıştır.

3.2 Metot

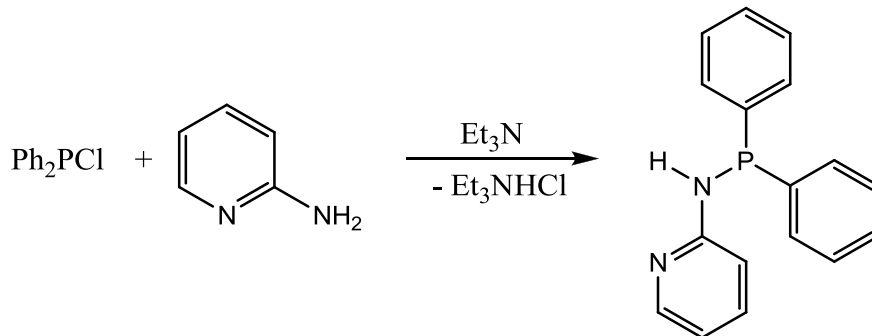
3.2.1 Aminofosfinlerin sentezi

3.2.1.1 PPh₂NC₇H₇C₅H₄N (L₁) sentezi



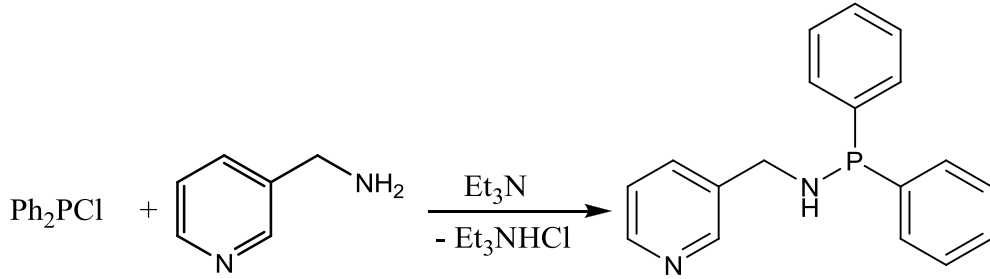
Azot atmosferinde 20 mL THF'a 2-(benzilamino)-piridin (2.50 g, 13.57 mmol) eklendi. Çözeltiden azot geçirilmeye devam edilerek üzerine trietilamin (1.9 mL, 13.70 mmol) ve klorodifenilfosfin (2.5 mL, 13.60 mmol) 0 °C' de ilave edildi. Hemen beyaz çökelti oluştu. Reaksiyon 0 °C de 6 saat sürdürüldü. Oluşan Et₃N.HCl süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve beyaz renkli ürün dietileter ile çöktürüldü, süzüldü. Vakum altında kurutuldu. (Verim 3.50 g, % 70, Erime Noktası: 135,0-135,3 °C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 5.06 (d, CH₂, 2H), 6.76 (d, C5-H, 1H), 7.08-7.89 (m, C3-H, C4-H, Ph, 17H), 8.13(b, C6-H, 1H). ³¹P-¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm): 51.30 (s). IR (cm⁻¹): 925 (PN), 1434 (PPh), 1598 (C=N). Elementel Analiz: C₂₄H₂₁PN₂ (368.41 g mol⁻¹) Bulunan (Hesaplanan): C, 78.37 (78.24); H, 5.57 (5.74); N, 7.43 (7.60).

3.2.1.2 PPh₂NHC₅H₄N (L₂) sentezi



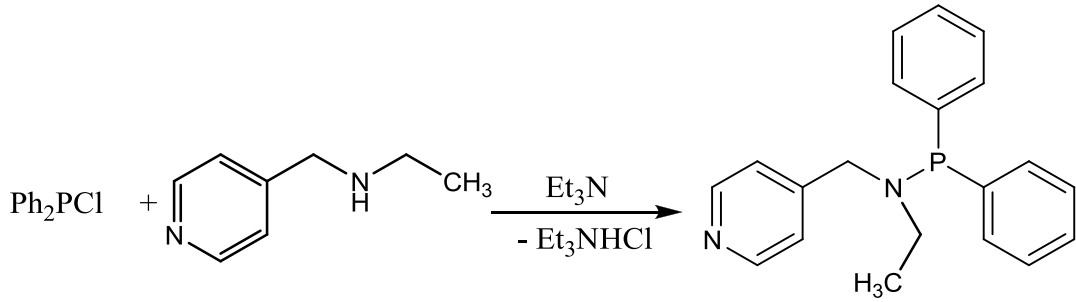
Azot atmosferinde 20 mL THF'a 2-aminopiridin (3.75 g, 39.84 mmol) eklendi. Çözeltiden azot geçirilmeye devam edilerek üzerine trietilamin (5.5 mL, 39.68 mmol) ve klorodifenilfosfin (7.3 mL, 39.70 mmol) 0 °C' de ilave edildi. Hemen beyaz çökelti oluştu. Reaksiyon 0 °C de 5.5 saat sürdürüldü. Oluşan Et₃N.HCl süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve beyaz renkli ürün dietileter ile çöktürüldü, süzüldü. Vakum altında kurutuldu. (Verim 7.50 g, % 68, Erime Noktası: 129,2-130,4 °C). **¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 5.36 (d, NH, 1H, J_{PH}=8Hz), 6.72 (t, C5-H, 1H), 7.04 (d, C3-H, 1H), 7.28-7.50 (m, Ph, C4-H, 11H), 8.11 (d, C6-H, 1H). **³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 25.86 (s). **IR (cm⁻¹):** 918 (PN), 1434 (PPh), 3117 (NH), 1599 (C=N). **Elementel Analiz:** C₁₇H₁₅PN₂ (278.29 g mol⁻¹) Bulunan (Hesaplanan): C, 73.67 (73.37); H, 5.21 (5.43); N, 9.83 (10.07).

3.2.1.3 PPh₂NHC₆H₆N (L₃) sentezi



Azot atmosferinde 20 mL THF'a 3-aminometil piridin (4.0 ml, 39.58 mmol) eklendi. Çözeltiden azot geçirilmeye devam edilerek üzerine trietilamin (5.5 mL, 39.68 mmol) ve klorodifenilfosfin (7.3 mL, 39.70 mmol) 0 °C' de ilave edildi. Hemen beyaz çökelti oluştu. Reaksiyon 0 °C de 6 saat sürdürüldü. Oluşan Et₃N.HCl süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve beyaz renkli ürün dietileter ile çöktürüldü, süzüldü. Vakum altında kurutuldu. (Verim 5.44 g, % 47, Erime Noktası: 122,2-123,4 °C). **¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 3.99 (b, CH₂, NH, 3H), 7.27-7.37 (m, C5-H, Ph, 11H), 7.91 (d, C4-H, 1H), 8.53 (b, C6-H, 1H), 8.64 (b, C2-H, 1H). **³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm):** 23.09 (s). **IR (cm⁻¹):** 909 (PN), 1438 (PPh), 3154 (NH), 1598 (C=N). **Elementel Analiz:** C₁₈H₁₇PN₂ (292.31 g mol⁻¹) Bulunan (Hesaplanan): C, 73.36 (73.96); H, 6.02 (5.86); N, 9.31 (9.58).

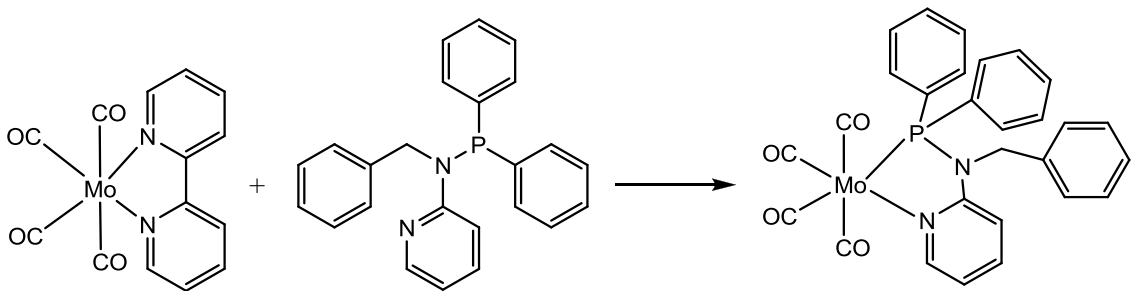
3.2.1.4 PPh₂NC₂H₅C₆H₆N (L₄) sentezi



Azot atmosferinde 20 mL THF'a 4-(etilaminometil)-piridin (3.4 ml, 24.66 mmol) eklendi. Çözeltiden azot geçirilmeye devam edilerek üzerine trietilamin (3.4 mL, 24.46 mmol) ve klorodifenilfosfin (4.5 mL, 24.48 mmol) 0 °C' de ilave edildi. Hemen beyaz çökelti oluştu. Reaksiyon 0 °C de 5.5 saat sürdürüldü. Oluşan Et₃N.HCl süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve beyaz renkli ürün dietileter ile çöktürüldü, süzüldü. Vakum altında kurutuldu. (Verim 4.75 g, % 60, Erime Noktası: 141,6-142,3 °C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.16 (t, NCH₂-CH₃, 3H), 2.70 (q, NCH₂-CH₃, 2H), 3.82 (s, py-CH₂-N, 2H), 7.27-7.72 (m, C3-H, C5-H, Ph, 12H), 8.38 (d, C2-H, C6-H, 2H). ³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm): 33.42 (s). IR (cm⁻¹): 907 (PN), 1436 (PPh), 1607 (C=N). **Elementel Analiz:** C₂₀H₂₁PN₂ (320.37 g mol⁻¹) Bulunan (Hesaplanan): C, 74.79 (74.98); H, 7.04 (6.61); N, 8.56 (8.74).

3.2.2 Metal komplekslerinin sentezi

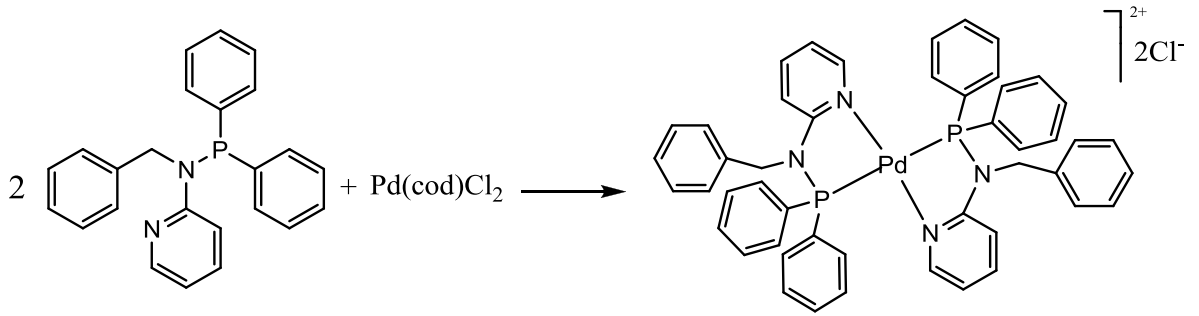
4.2.2.1 *cis*-[Mo(CO)₄(L₁)] (1) sentezi



Azot atmosferinde L₁ ligandı (0.50 g, 1.37 mmol) 20 mL diklorometanda çözüldü, Mo(CO)₄(bip) (0.50 g, 1.37 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü

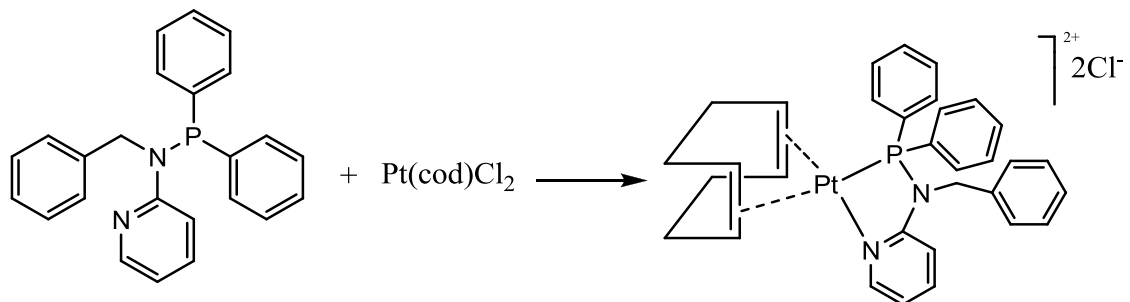
evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Sarı renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.55 g, % 70, Erime Noktası: 193,7-195,2 °C). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 8.68 (d, C6-H, 1H), 7.63-7.68 (m, aromatik, 5H), 7.27-7.42 (m, aromatik, 6H), 7.07 (t, aromatik, 3H), 6.73 (m, aromatik, 3H), 6.50 (d, C5-H, 1H), 4.90 (d, CH_2 , 2H). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 110.94. IR (cm^{-1}): 905 (PN), 1431 (PPh), 2018, 1902, 1878 ve 1835 (CO), 1597 (C=N).

3.2.2.2 $[\text{Pd}(\text{L}_1)_2]\text{Cl}_2$ (2) sentezi



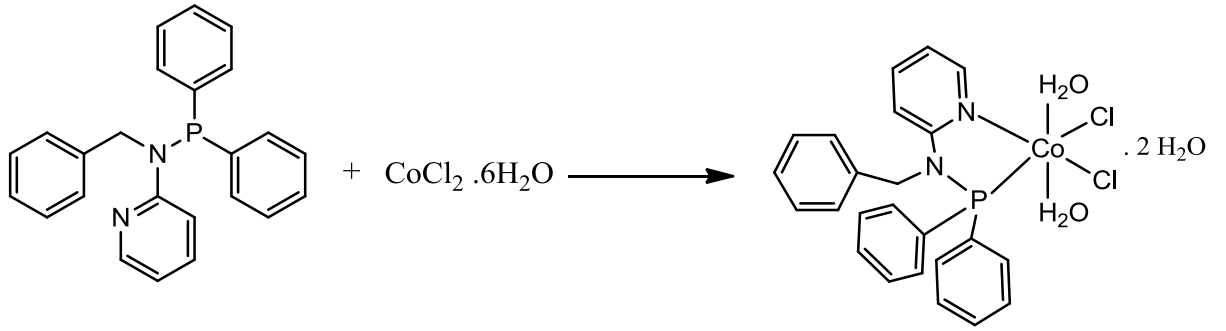
Azot atmosferinde $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (0.05 g, 0.18 mmol) 15 mL tetrahidrofuranda çözüldü, L_1 ligandı (0.13 g, 0.35 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Sarı renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.11 g, % 65, Erime Noktası: 273.1°C). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 9.30 (d, C6-H, 2H), 7.96 (m, aromatik, 10H), 7.59-7.74 (m, aromatik, 12H), 7.03-7.16 (m, aromatik, 8H), 6.68-6.83 (m, aromatik, 6H), 4.93 (d, CH_2 , 4H). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 93.3. IR (cm^{-1}): 910 (PN), 1436 (PPh), 1604 (C=N).

3.2.2.3 $[\text{Pt}(\text{L}_1)(\text{cod})]\text{Cl}_2$ (3) sentezi



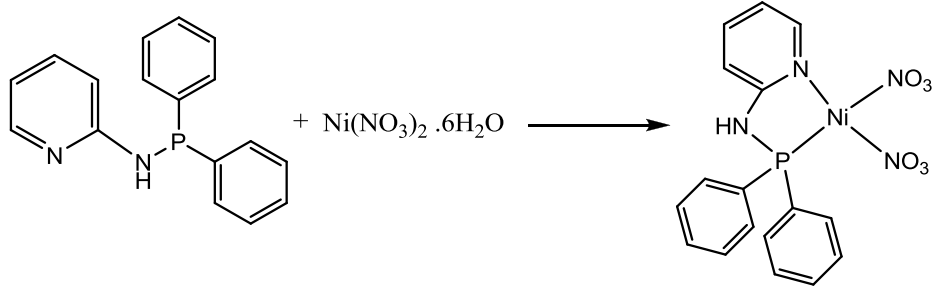
Azot atmosferinde Pt(cod)Cl₂ (0.1 g, 0.27 mmol) 10 mL diklorometanda çözüldü, L₁ ligandı (0.09 g, 0.27 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Uçuk sarı renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.08 g, % 40, Erime Noktası: 235.3°C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 9.14 (b, C6-H, 1H), 7.95-8.03 (m, aromatik, 5H), 7.66-7.91 (m, aromatik, 4H), 7.21-7.57 (m, aromatik, 6H), 7.04 (m, aromatik, 2H), 6.90 (m, C5-H, 1H), 6.58-6.74 (m, cod, 2H), 5.63 (t, cod, 2H), 4.60 (d, CH₂, 2H), 2.22-2.80 (m, cod, 8H). ³¹P-¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm): 69.86. IR (cm⁻¹): 909 (PN), 1435 (PPh), 1608 (C=N).

3.2.2.4 [Co(L₁)Cl₂(H₂O)₂].2H₂O (4) sentezi



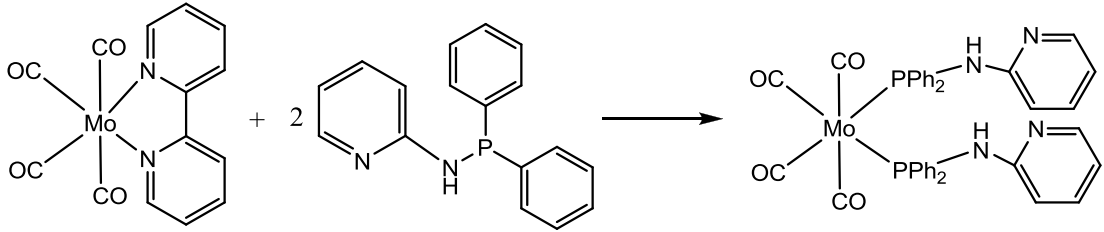
Azot atmosferinde L₁ ligandı (0.50 g, 1.36 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, CoCl₂.6H₂O (0.33 g, 1.40 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Koyu yeşil renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.60 g, % 77.3, Erime Noktası: 111,6). ¹H NMR (DMSO, δ, ppm): 10.32 (b, C6-H, 1H), 7.14-7.71 (bm, aromatik, 18), 5.13 (b, CH₂, 2H). IR (cm⁻¹): 920 (PN), 1435 (PPh), 1585 (C=N).

3.2.2.5 [Ni(L₂)(NO₃)₂] (5) sentezi



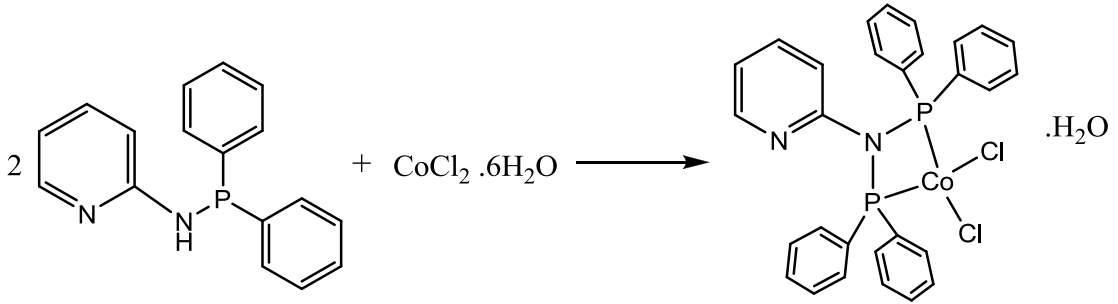
Azot atmosferinde L₂ ligandı (0.52 g, 1.87 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, Ni(NO₃)₂.6H₂O (0.55 g, 1.90 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4.5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Mor renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.69 g, % 80, Erime Noktası: 198,7-199,9°C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 12.52 (b, NH, 1H), 8.01 (b, C6-H, 1H), 7.40-7.78 (m, C4-H, Ph, 11H), 6.93 (d, C3-H, 1H), 6.66 (b, C5-H, 1H). ³¹P-¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 22.7. IR (cm⁻¹): 905 (PN), 1435 (PPh), 3130 (NH), 1611 (C=N), 1464 (NO₃).

3.2.2.6 cis-[Mo(CO)₄(L₂)₂] (6) sentezi



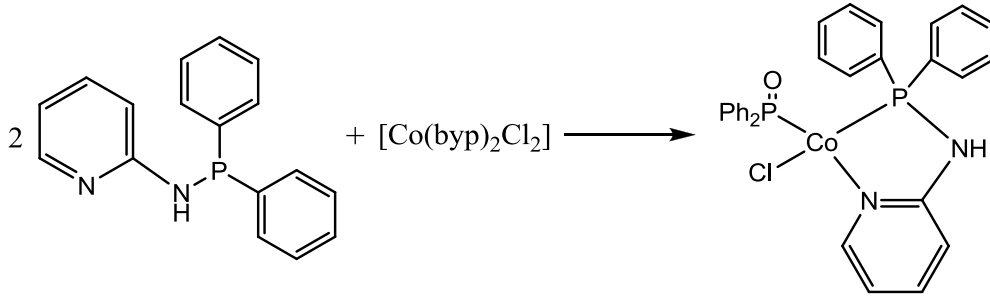
Azot atmosferinde L₂ ligandı (0.60 g, 2.16 mmol) 20 mL diklorometanda çözüldü, Mo(CO)₄(bip) (0.39 g, 1.08 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Sarı renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.69 g, % 83.6, Erime Noktası: 109,9 °C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 8.11 (s, C6-H, 2H), 7.02-7.92 (m, aromatik, NH, 26H), 6.59 (d, C5-H, 2H) ³¹P-¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 84.2. IR (cm⁻¹): 919 (PN), 1436 (PPh), 2016, 1927, 1837 ve 1803 (CO), 1594 (C=N), 3337 (NH).

3.2.2.7 [Co(PNP)(Cl)₂].H₂O (7) sentezi



Azot atmosferinde L₂ ligandı (0.50 g, 1.80 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, CoCl₂.6H₂O (0.22 g, 0.92 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Koyu yeşil renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.36 g, % 64.2, Erime Noktası: 194,5-196,6°C). ¹H NMR (DMSO, δ, ppm): 8.94 (b,C6-H, 1H), 6.24-8.12 (bm, aromatik, 23H). ³¹P-¹H} NMR (DMSO, δ, ppm): 16.4. IR (cm⁻¹): 914 (PN), 1463 (PPh), 1611 (C=N).

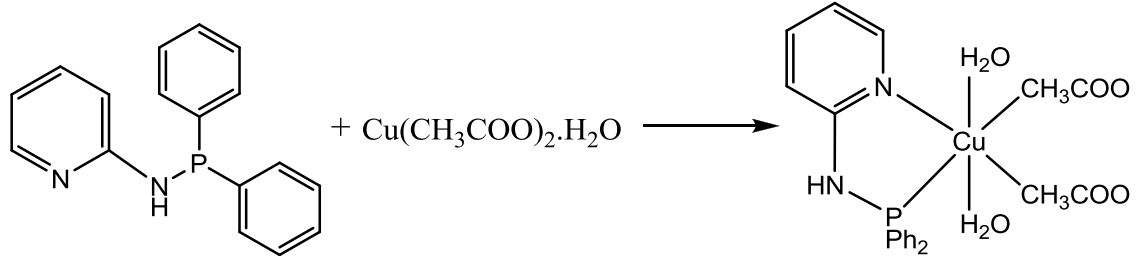
3.2.2.8 [Co(PPh₂O)(Ph₂PNHPy)Cl] (8) sentezi



Azot atmosferinde L₂ ligandı (0.40 g, 1.44 mmol) 20 mL diklorometanda çözüldü, [Co(byp)₂Cl₂] (0.32 g, 0.72 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Koyu yeşil renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.28 g, % 69.0, Erime Noktası: 203°C). ¹H NMR (DMSO, δ, ppm): 8.88 (b, NH, 1H), 7.95 (b, C6-H, 1H), 7.40-7.74 (bm, aromatik, 21H), 7.01 (b, C3-H, 1H), 6.71 (b, C5-H, 1H). ³¹P-¹H} NMR

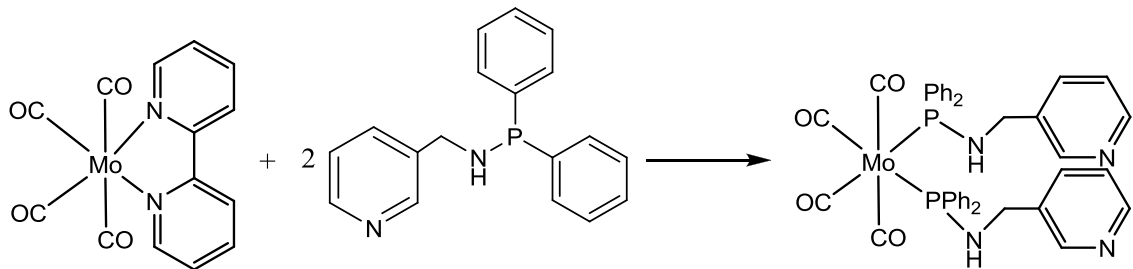
(DMSO, δ , ppm): 71.71 (Ph₂PO), 60.97 (Ph₂P). IR (cm⁻¹): 911 (PN), 1436 (PPh), 1611 (C=N), 3364 (NH).

3.2.2.9 [Cu(L₂)(CH₃COO)₂(H₂O)₂] (9) sentezi



Azot atmosferinde L₂ ligandı (0.53 g, 1.90 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, Cu(CH₃COO)₂.H₂O (0.38 g, 1.90 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzülürdü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Açık yeşil renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.62 g, % 66.5, Erime Noktası: 238,5°C). ¹H NMR (CDCl₃, δ , ppm): 9.25 (b, NH, 1H), 7.97 (b, C6-H, 1H), 7.09-7.97 (m, C3-H, C4-H, Ph 12H), 6.28 (d, C5-H, 1H), 1.87 (s, CH₃COO, 6H). ³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, δ , ppm): 16.68. IR (cm⁻¹): 938 (PN), 1428 (PPh), 1619 (C=N), 3218 (NH), 1350 ve 1575 (CH₃COO).

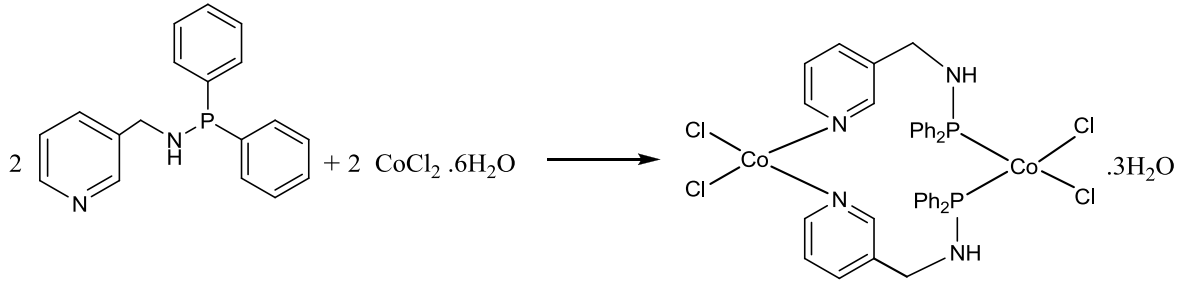
3.2.2.10 cis-[Mo(CO)₄(L₃)₂] (10) sentezi



Azot atmosferinde L₃ ligandı (0.80 g, 2.75 mmol) 20 mL diklorometanda çözüldü, Mo(CO)₄(bip) (0.50 g, 1.37 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzülürdü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Sarı renkli ürün

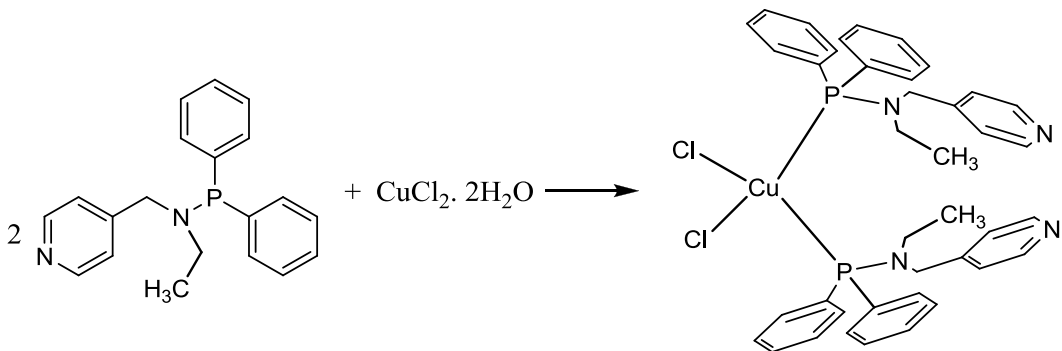
çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.66 g, % 61.0, Erime Noktası: 157,0 °C). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 8.57 (d, C2-H, 2H), 8.47 (b, C6-H, 2H), 8.13 (d, C4-H, 2H) 7.28-7.98 (m, C5-H,Ph, 22H), 5.33 (s, NH, 2H), 4.37 (d, CH_2 , 4H). $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 77.64. IR (cm^{-1}): 913 (PN), 1439 (PPh), 2010, 1899, 1867 ve 1813 (CO), 1598 (C=N), 3205 (NH).

3.2.2.11 $[\text{Co}_2(\text{L}_3)_2(\text{Cl})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11) sentezi



Azot atmosferinde L_3 ligandı (0.25 g, 0.84 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.20 g, 0.84 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Mavi renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.17 g, % 45.3, Erime Noktası: 91.8-92,6°C). $^1\text{H NMR}$ (DMSO , δ , ppm): 8.83 (b,C2-H, 2H), 8.41 (b,C6-H, 2H) 7.57-7.76 (bm, aromatik, 24H), 4.58 (b, NH-CH_2 , 6H). IR (cm^{-1}): 948 (PN), 1433 (PPh), 1600 (C=N), 3226 (NH), 3153 (H_2O).

3.2.2.12 $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ (12) sentezi



Azot atmosferinde L₄ ligandı (0.56 g, 1.75 mmol) 20 mL tetrahidrofuranda çözüldü, CuCl₂.2H₂O (0.15 g, 0.88 mmol) ilave edildi, reaksiyon karışımı 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sıcakken süzüldü. Çözeltinin hacmi 1-2 mL oluncaya kadar çözücü evaporatörde uzaklaştırılıp, üzerine 10 mL dietileter ilave edildi. Beyaz renkli ürün çöktürüldü, vakumda süzülerek ayrıldı ve kurutuldu (Verim 0.43 g, % 63.4, Erime Noktası: 176.2-178.5°C). ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 9.87 (b, C2-H, C6-H, 4H), 7.27-7.58 (bm, aromatik, 24H), 4.05 (b, py-CH₂-N, 4H), 2.51 (b, N-CH₂-CH₃, 4H), 1.85 (b, N-CH₂-CH₃, 6H). ³¹P-{¹H} NMR (CDCl₃, δ, ppm): 80.83. IR (cm⁻¹): 915 (PN), 1435 (PPh), 1597 (C=N).

3.2.3 N-difenilfosfino-2-aminopiridin ligandının sıvı-sıvı ekstraksiyonu

2 mL 1x10⁻³ M sulu metal pikrat çözeltisi, 8 mL tampon ve 2 mL 1x10⁻³ M N-difenilfosfino-2-aminopiridin CH₂Cl₂'deki 10 mL çözeltisi ağzı kapaklı erlenlere alınıp, 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu sürenin sonunda fazların ayrılması için 30 dakika beklendi. Sulu fazda kalan metal iyonu konsantrasyonu spektrofotometrik olarak ölçüldü. Sentezlenen ligandların ekstraksiyon verimleri üzerine pH'ın etkisini incelemek için pH'sı 2-10 arasında olan tampon çözeltiler kullanıldı. Ligand çözeltisinin hacminin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için, derişimi sabit olan ligand çözeltilerinden hacimleri 0-10 mL arasında alındı.

Sentezlenen ligandların ekstraksiyon kabiliyetleri (%E) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} 100 \%$$

A₀: Ligand eklenmeden önceki metal pikrat çözeltisinin absorbansı

A: Sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansı

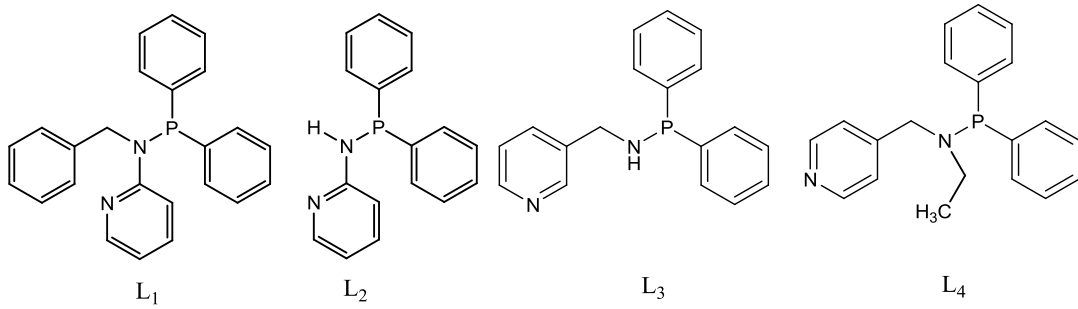
BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

Substitue piridin türevleri içeren aminofosfin ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, klorodifenilfosfinin, trietilamin varlığında düşük sıcaklıkta 2-(benzilamino)piridin, 2-aminopiridin, 3-(aminometil)piridin ve 4-(etilaminometil)piridin ile reaksiyonlarından yeni aminofosfin ligandları (L_1 - L_4) ve bu ligandların nikel, bakır, kobalt, molibden, platin ve paladyum gibi çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, elementel analiz ve TGA ile aydınlatılmıştır.

4.1 Substitue Piridin Türevleri İçeren Aminofosfin Ligandlarının Yapılarının Aydınlatılması

Difenilchlorofosfinin 2-(benzilamino)piridin, 2-aminopiridin, 3-(aminometil)piridin ve 4-(etilaminometil)piridin ile reaksiyonlarından elde edilen aminofosfin ligandları (L_1 - L_4) Şekil 4.1’de verilmiştir.

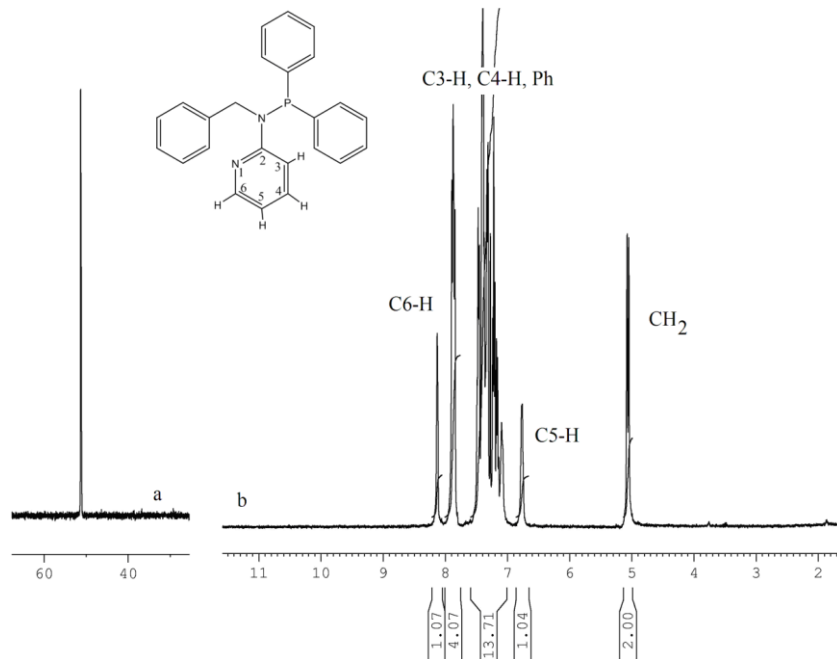


Şekil 4.1. Sentezlenen aminofosfinlerin (L_1 - L_4) yapıları

Aminofosfin sentezinde en yaygın kullanılan metot klorofosfinlerin aminolizidir. Difenilchlorofosfinin primer aminler ile reaksiyonundan temel ürün olarak aminofosfin (RNHPR_2) oluşmakla birlikte, bazı primer amin türevlerinin trietilamin varlığındaki reaksiyonlarında, bileşenlerin oranına, aromatik halkada bulunan elektron çekici gruplara ve konumlarına, amin üzerindeki gruplara veya çözücüye bağlı olarak

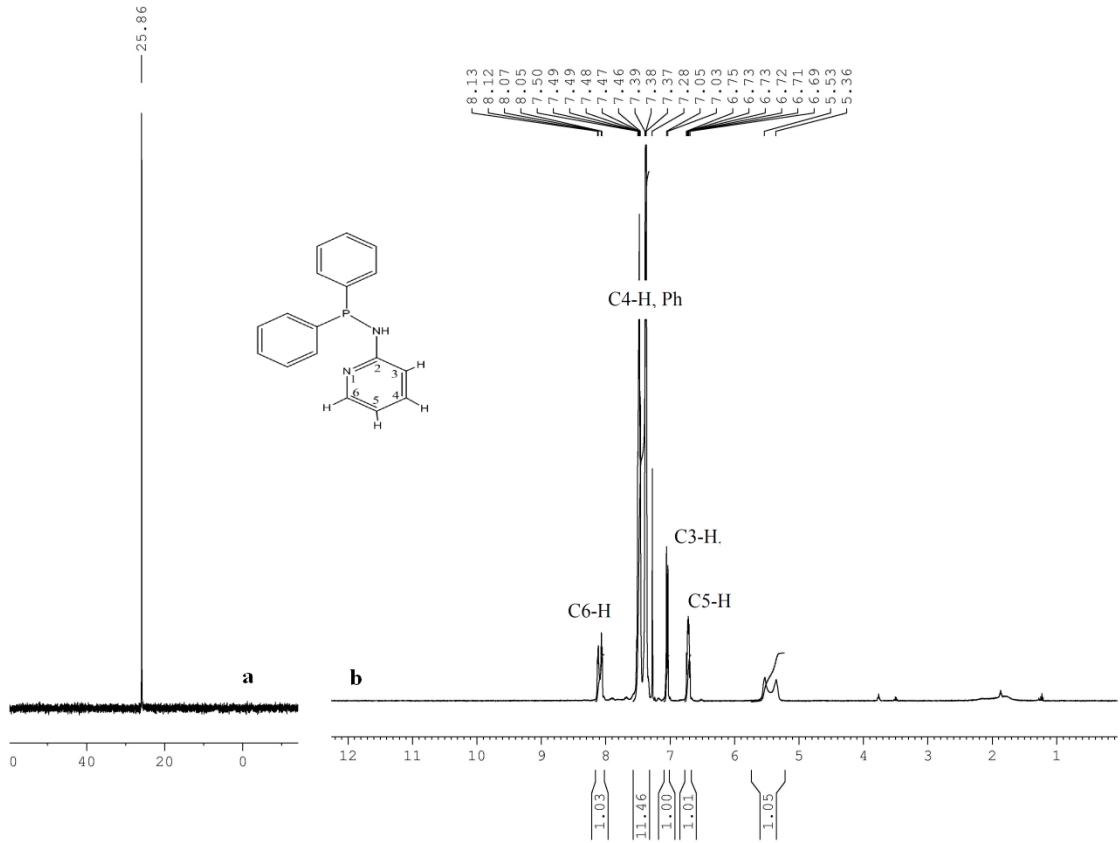
difosfinoaminler (RN(PPh₂)₂) veya iminodifosfinler (RN=PPh₂PPh₂) de ana ürün olarak oluşabilmektedir (Fei vd., 2003; Biricik vd., 2008). Genellikle RNHPPPh₂ yapısındaki aminofosfinler ³¹P NMR spektrumlarında 25-35 ppm aralığında, difosfinoaminler (R-N(PPh₂)₂) 64-70 ppm bölgesinde, iminodifosfinler ise yaklaşık + 10 ve -20 ppm’de iki ayrı dublet şeklinde kimyasal kayma göstermektedir (Fei vd., 2003, Biricik vd., 2007). Sentezlenen aminofosfin ligandlarının ³¹P NMR spektrumlarında kimyasal kayma değerlerinin (δ), literatüre uygun olarak 23.09-51.30 ppm arasında değiştiği ve δ= 81.5’ de Ph₂PCl’e ait pikin bulunmadığı görülmektedir (Gopalakrishnan, 2009; Burrows vd., 2006). Spektrumlarından difosfinoamin veya iminodifosfin oluşmadığı anlaşılmaktadır.

N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridinin (L₁) ³¹P NMR spektrumunda 51.30 ppm’de görülen singlet aminofosfin yapısını doğrulamaktadır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, ¹H NMR spektrumunda piridin halkasına ait C3-H ve C4-H protonları fenil protonları ile birlikte 7.08-7.89 ppm bölgesinde, C5-H 6.76 ppm’de, C6-H 8.13 ppm’de, CH₂ protonları ise 5.06 ppm’de görülmüştür. Sentezlenen ligandın Infrared spektrumunda aminofosfin ligandlarında bulunan PPh bağına ait titreşim 1434 cm⁻¹’de, PN bağına ait titreşim 925 cm⁻¹’de, piridin halkası C=N bağına ait titreşim ise 1598 cm⁻¹’de görülmüştür (Gopalakrishnan, 2009; Aucott vd., 2000).



Şekil 4.2. N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin (L₁) ³¹P NMR (a) ve ¹H NMR (b) spektrumları

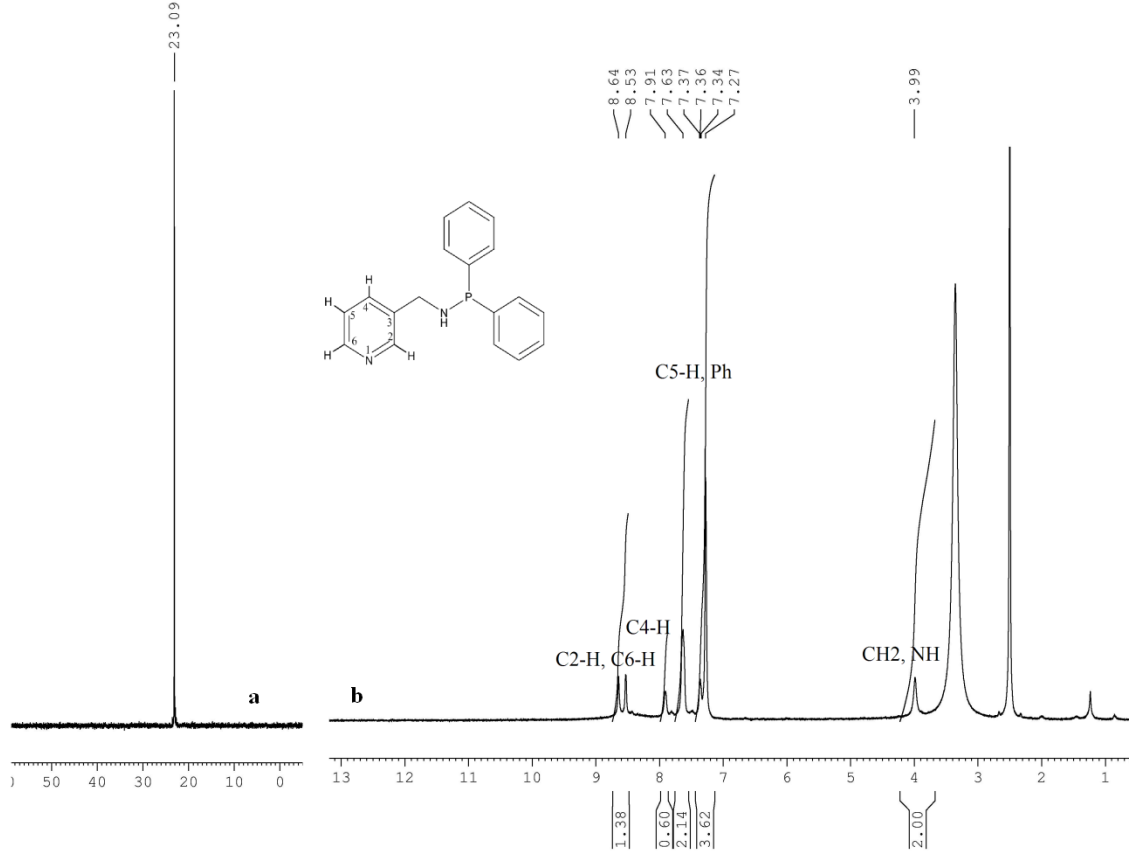
N-difenilfosfino-2-aminopiridinin (L_2) ^{31}P NMR spektrumunda 25.86 ppm'de karakteristik aminofosfin piki görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise Şekil 4.3'de görüldüğü gibi piridin halkasına ait C3-H 7.04 ppm'de, fenil protonları ve C4-H 7.28-7.50 ppm bölgesinde, C5-H 6.72 ppm'de, C6-H 8.11 ppm'de, NH protonu ise 5.36 ppm'de görülmüştür (Sanchez vd., 2004). Infrared spektrumu incelendiğinde, aminofosfin ligandlarında bulunan PPh bağına ait titreşim 1434 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 918 cm^{-1} 'de, NH bağına ait titreşim 3117 cm^{-1} 'de, piridin halkası C=N bağına ait titreşim ise 1599 cm^{-1} 'de görülmüştür (Gopalakrishnan, 2009, Aucott vd., 2000). ^1H NMR ve IR spektrumlarında görülen NH pikleri de ligandın PNH yapısında olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.3. N-difenilfosfino-2-aminopiridin (L₂) ^{31}P NMR (a) ve ^1H NMR (b) spektrumları

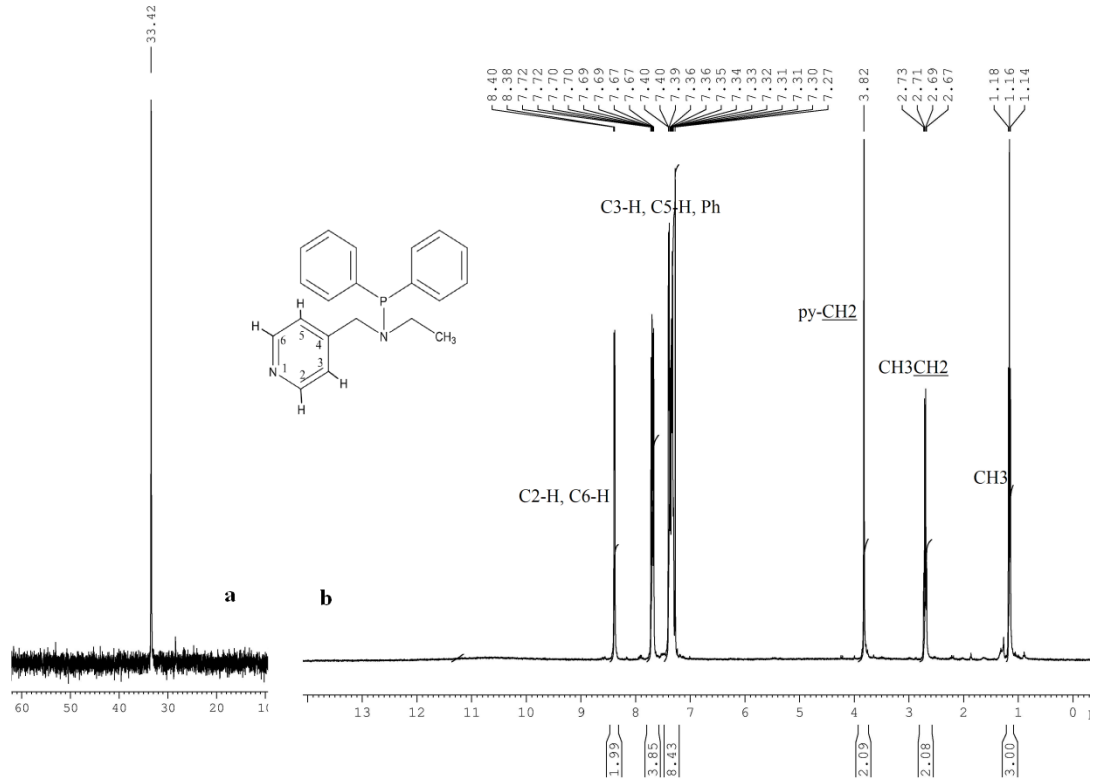
N-difenilfosfino -3-(aminometil)piridin (L₃) Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, ^{31}P NMR spektrumunda 23.09 ppm'de karakteristik aminofosfin piki, ^1H NMR spektrumunda ise piridin halkasına ait C5-H protonu fenil protonları ile birlikte 7.27-7.37 ppm bölgesinde, C4-H 7.91 ppm'de, C6-H 8.53 ppm'de, C2-H 8.64 ppm'de, CH₂ ve NH protonları ise

3.99 ppm'de görülmüştür. Infrared spektrumunda aminofosfin ligandlarında bulunan PPh bağına ait titreşim 1438 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim ise 909 cm^{-1} 'de, NH bağına ait titreşim 3154 cm^{-1} 'de, piridin halkası C=N bağına ait titreşim ise 1598 cm^{-1} 'de görülmüştür (Gopalakrishnan, 2009, Aucott vd., 2000). ^1H NMR ve IR spektrumlarında görülen NH pikleri de ligandın PNH yapısında olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.4. N-difenilfosfino -3-(aminometil)piridinin (L_3) ^{31}P NMR (a) ve ^1H NMR (b) spektrumları

N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridinin (L_4) ^{31}P NMR spektrumunda 33.42 ppm 'de aminofosfin piki görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda ise Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$ ve $\text{py-CH}_2\text{-N}$ protonları sırasıyla 1.16 ppm , 2.70 ppm ve 3.82 ppm 'de, piridin halkasına ait C3-H ve C5-H protonları ile fenil protonları $7.27\text{-}7.72\text{ ppm}$ bölgesinde, C2-H ve C6-H protonları ise 8.38 ppm 'de görülmüştür. Infrared spektrumu incelendiğinde, aminofosfin ligandlarında bulunan PPh bağına ait titreşim 1436 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 907 cm^{-1} 'de, piridin halkası C=N bağına ait titreşim ise 1607 cm^{-1} 'de görülmüştür (Gopalakrishnan, 2009, Aucott vd., 2000).



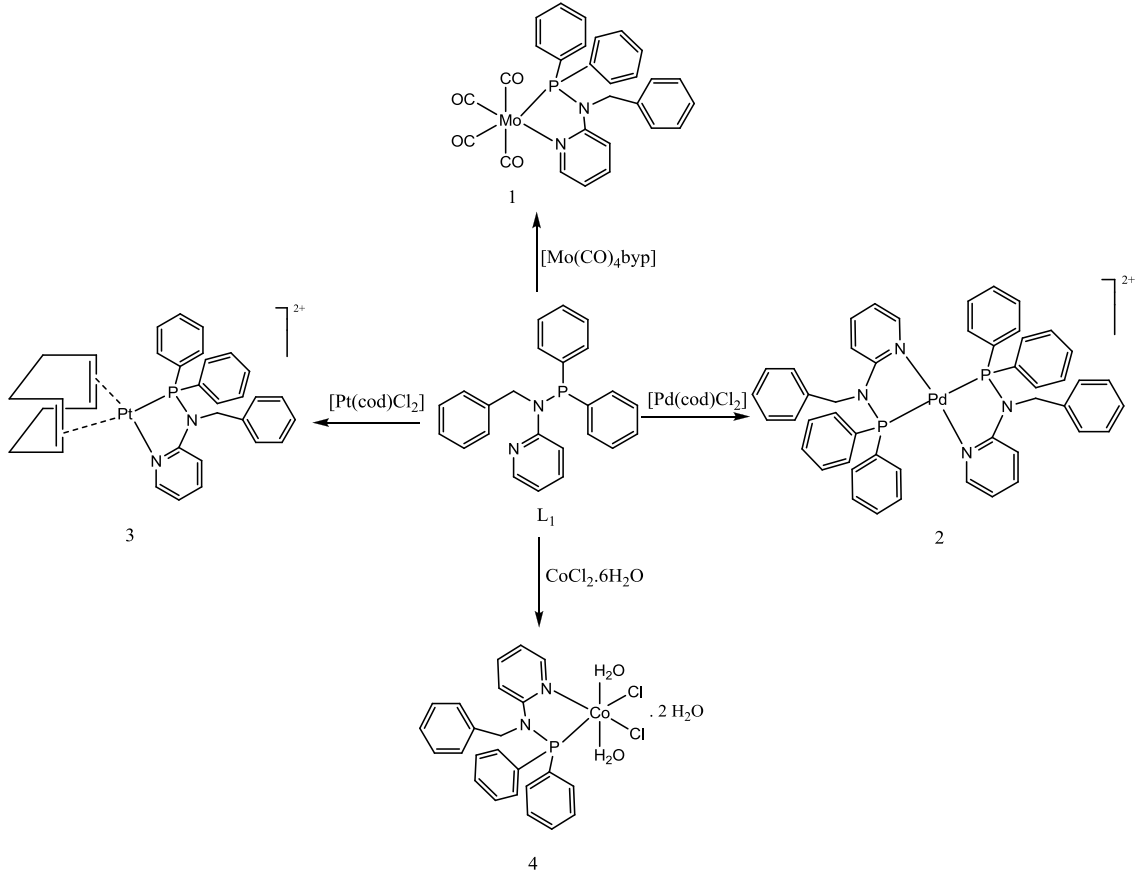
Şekil 4.5. N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridin (L₄) ³¹P NMR (a) ve ¹H NMR (b) spektrumları

4.2 Metal Komplekslerin Yapılarının Aydınlatılması

Sentezlenen aminofosfinlerin [Mo(CO)₄(bipy)], [Pt(cod)Cl₂], [Pd(cod)Cl₂], Ni(NO₃)₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O veya Cu(CH₃COO)₂·H₂O ile reaksiyonlarından çeşitli metal kompleksleri elde edilmiştir.

4.2.1 N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin (L₁) metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması

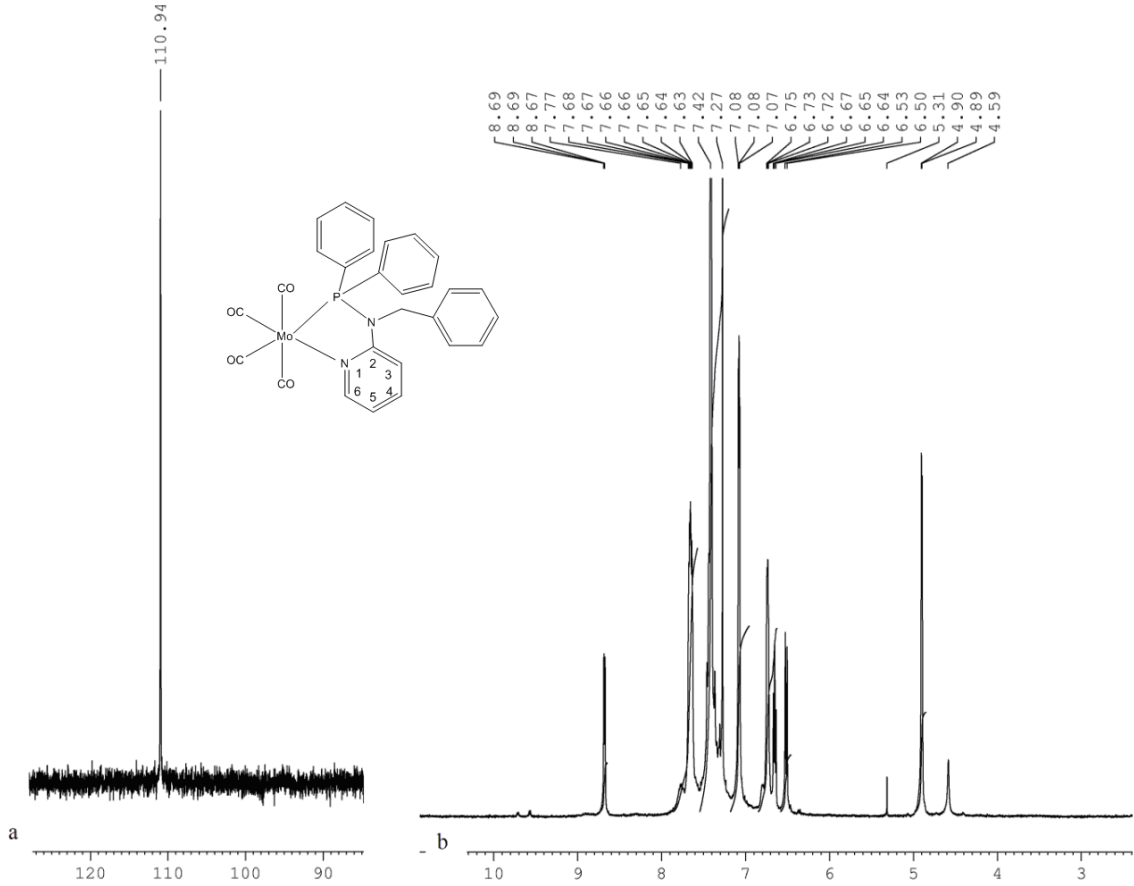
N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin (L₁) [Mo(CO)₄(byp)], [Pd(cod)Cl₂], [Pt(cod)Cl₂] ve CoCl₂·6H₂O ile reaksiyonlarından sırasıyla cis-[Mo(CO)₄(L₁)] (1), [Pd(L₁)₂]Cl₂ (2), [Pt(L₁)(cod)]Cl₂ (3) ve [Co(L₁)Cl₂(H₂O)₂].2H₂O (4) kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 4.6).



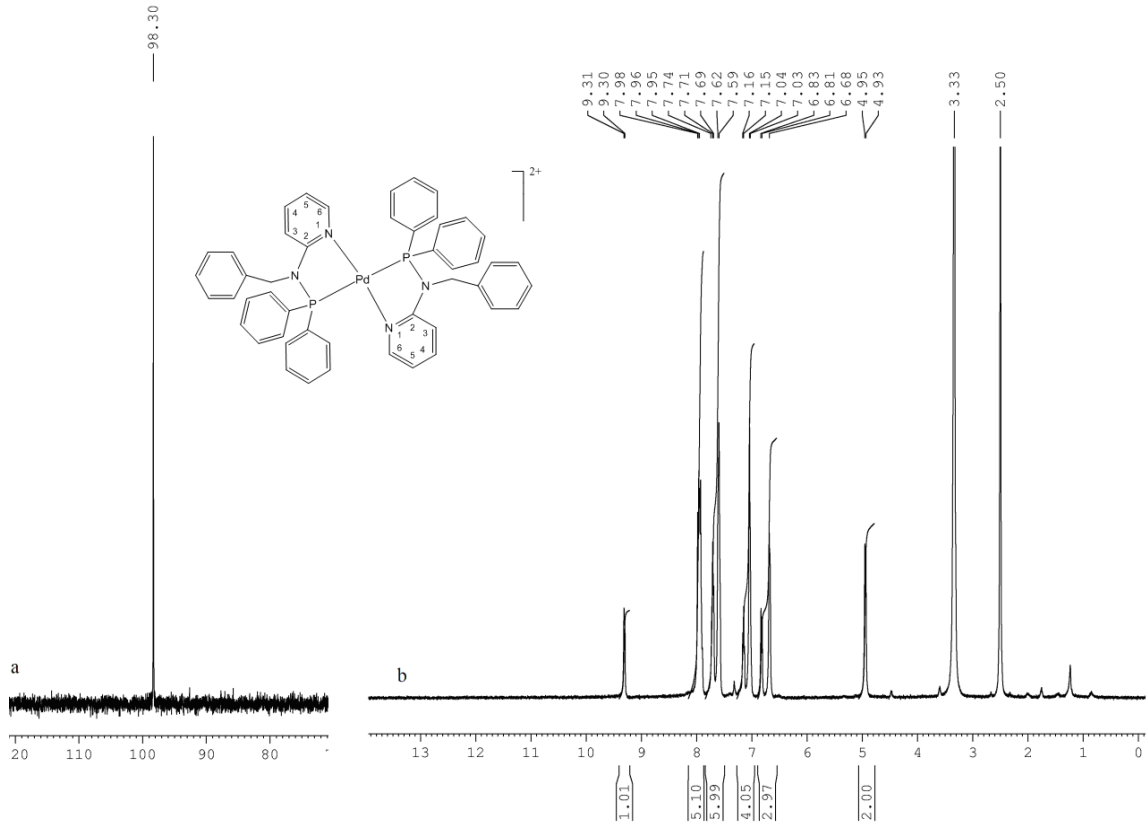
Şekil 4.6. N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin (L₁) metal komplekslerinin sentez şeması

Elde edilen cis-[Mo(CO)₄(L₁)] (1) [Pd(L₁)₂]Cl₂ (2) ve [Pt(L₁)(cod)]Cl₂ (3) komplekslerinin ³¹P NMR spektrumlarında kimyasal kayma değerleri sırasıyla 110.94 ppm, 98.30 ppm ve 69.86 ppm'dir. Serbest ligand ile karşılaştırıldıklarında ise beklendiği gibi düşük alana belirgin bir şekilde kayma göstermişlerdir (Kühl vd., 2001). Sentezlenen metal komplekslerinin kimyasal kayma değerlerinin düşük alana kayması aminofosfinlerin metal atomlarına fosfor atomu üzerinden bağlandığını göstermektedir (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000; Sariöz vd., 2014). Bu komplekslerin ¹H NMR spektrumlarında ise Şekil 4.7, 4.8 ve 4.10'da görüldüğü gibi piridin halkasına ait C6 karbonuna bağlı protonların serbest liganda (δ=8.13) göre daha düşük alanda, 8.68-10.32 ppm bölgesinde gösterdikleri kimyasal kayma, ligandın piridin halkası üzerinden metale koordinasyonunu desteklemektedir (Aucott vd., 2000; Anaya vd., 2008). Bu komplekslerin ¹H NMR spektrumlarında ayrıca, diğer aromatik protonlar 6.50-8.03 ppm bölgesinde, CH₂ protonları ise 4.60-5.13 ppm bölgesinde görülmüştür. [Pd(L₁)₂]Cl₂ (2) ve [Pt(L₁)(cod)]Cl₂ (3) komplekslerinin Infrared spektrumlarında görülen ν(C=N) titreşimlerinin serbest liganda göre daha yüksek frekansa kayması piridin azotu

üzerinden de metale koordinasyonlarını desteklemektedir (Aucott vd., 2000; Clarke vd, 2007). Ayrıca cis-[Mo(CO)₄(L₁)] (1) kompleksinin Infrared spektrumunda 2018, 1902, 1878 ve 1835 cm⁻¹'de cis yapıyı doğrulayan dört ν (CO) gerilme titreşimi görülmüştür. Mo(CO)₄(L)₂ tipi komplekslerin ν (CO) değerleri yeni ligandların donör özelliklerinin karşılaştırılmasında yararlı olabilmektedir. ν (CO) titreşimlerinin daha yüksek dalga sayısında olması ligandın π -alıcılığının daha yüksek, σ -vericiliğinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Sentezlenen üç molibden kompleksinin ν (CO) titreşimleri karşılaştırıldığında cis-[Mo(CO)₄(L₁)] kompleksinin karbonil frekansının daha yüksek dalga sayısında (2018 cm⁻¹) olduğu görülmektedir. L₁ ligandının L₂ ve L₃ ligandlarına göre π -alıcılığının daha yüksek, σ -vericiliğinin daha düşük olduğu söylenebilir.

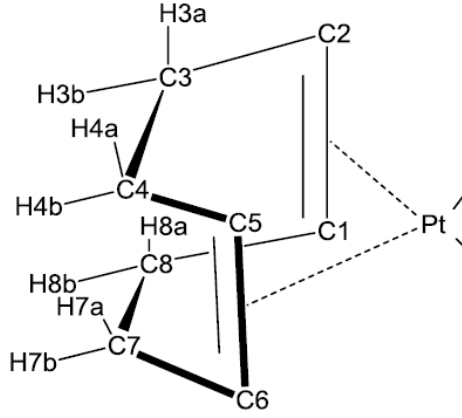


Şekil 4.7. cis-[Mo(CO)₄(L₁)] (1) kompleksinin ³¹P NMR spektrumu (a) ¹H NMR (b) spektrumu

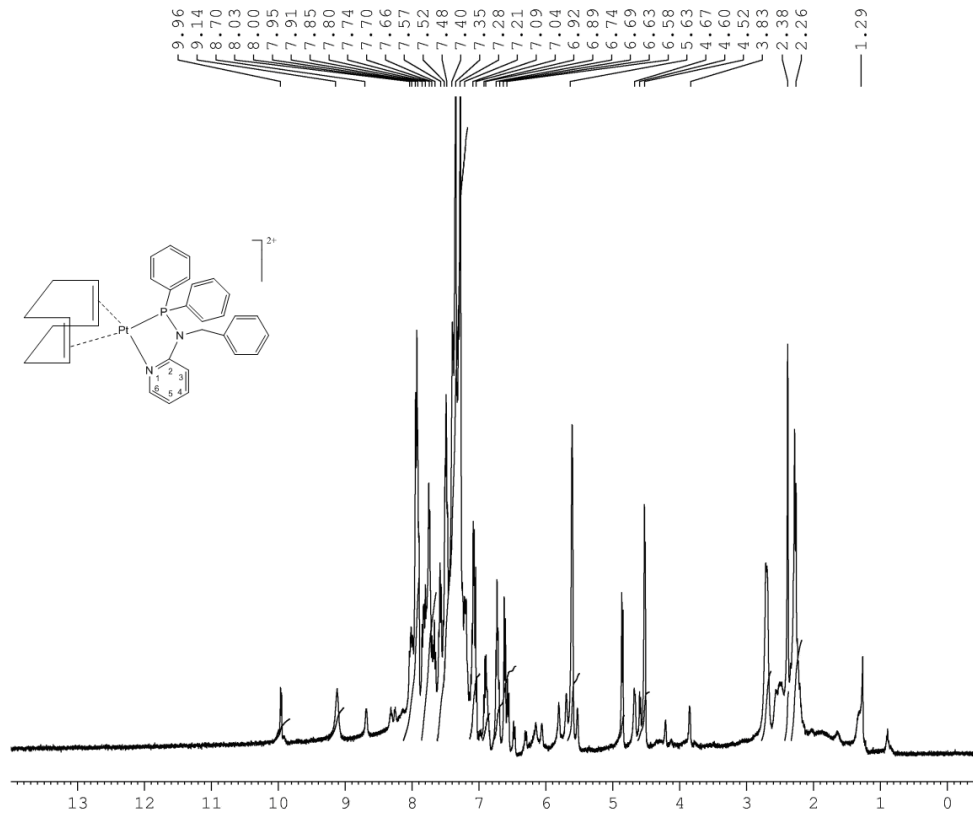


Şekil 4.8. [Pd(L₁)₂]Cl₂ (2) kompleksinin ³¹P NMR (a) ve ¹H NMR (b) spektrumları

[Pt(L₁)(cod)]Cl₂ (3) kompleksinin yapısı hakkında ¹H NMR spektrumu detaylı bilgi vermektedir. Kompleksin 1,5-siklooktadien (cod) grubunda dört C=CH protonu bulunmasına rağmen, ¹H NMR spektrumunda, cod grubunun kayık konformasyonunun bir sonucu olarak bu protonlara ait sadece iki kimyasal kayma görülmektedir. Azot ve fosfor atomlarına trans konumdaki karbon atomları arasında farklılık nedeniyle C1 ile C2, ve C5 ile C6 karbon atomları eşdeğerdir. Sonuç olarak H1 ile H2 ve H5 ile H6 da eşdeğerdir ve ¹H NMR spektrumunda bu protonlara ait 6.58 ppm ve 5.63 ppm'de, iki kimyasal kayma görülmektedir. Aksiyal protonlar genellikle, ekvatoryal protonlardan daha yüksek kimyasal kayma değerine sahiptirler. Dolayısıyla H3a ile H8a yaklaşık 2.72 ppm'de, H3b ile H8b yaklaşık 2.38 ppm'de, H4a ile H7a yaklaşık 2.50 ppm'de, H4b ile H7b yaklaşık 2.26 ppm'de, kimyasal kayma göstermektedir (Sim, 2014).



Şekil 4.9. $[Pt(L_1)(cod)]Cl_2$ (3) kompleksinde cod grubunun protonlarının gösterimi

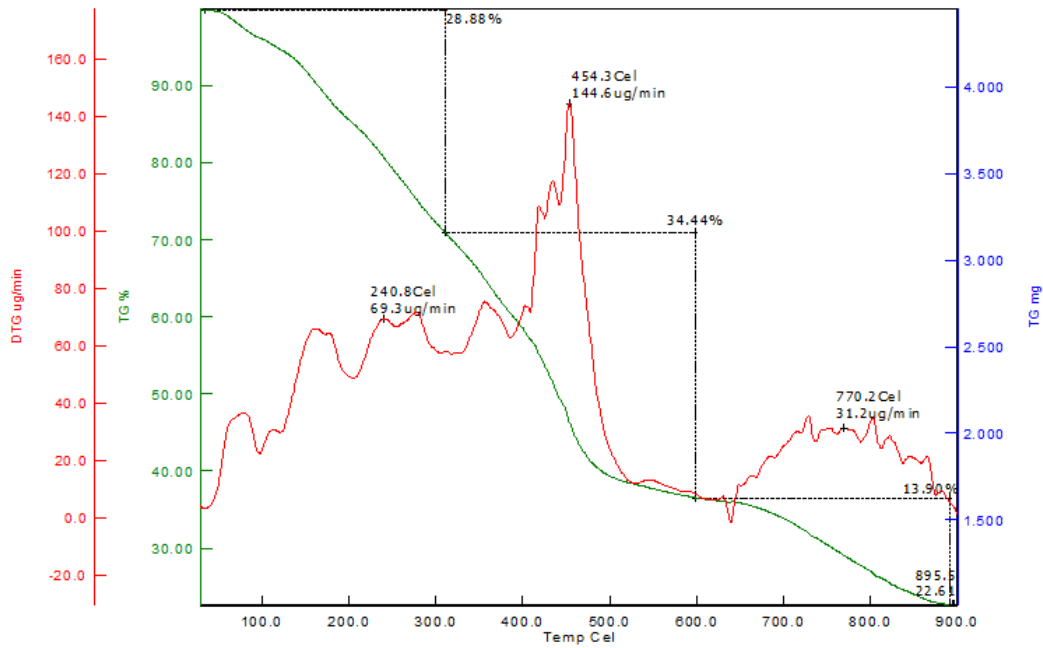


Şekil 4.10. $[Pt(L_1)(cod)]Cl_2$ (3) kompleksinin 1H NMR spektrumu

$[Co(L_1)Cl_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (4) kompleksinin 1H NMR spektrumunda C6-H protonu 10.32 ppm'de, diğer aromatik protonlar 7.14-7.71 ppm aralığında, CH_2 protonları ise 5.13 ppm'de kobalt iyonunun paramanyetik doğasından dolayı yayvan pikler şeklinde görülmüştür. C6-H protonunun serbest liganda göre düşük alana belirgin bir kayma göstermesi piridin azotu üzerinden metale koordinasyonu desteklemektedir. DMSO'de çözünen metal kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu alındığında paramanyetik doğasından

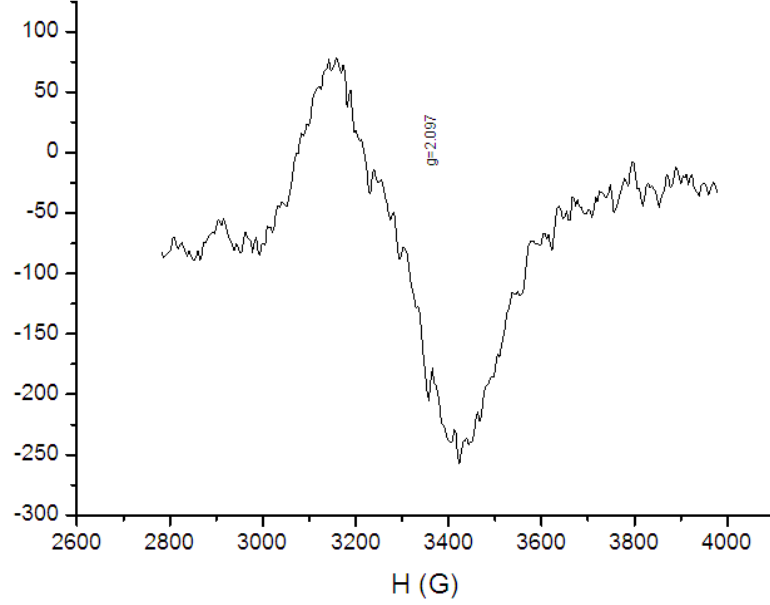
dolayı pik gözlenemedi, tüm gece tarama yapıldığında ise, spektrumda görülen piklerden uzun tarama süresinde PN bağının kırıldığı anlaşılmaktadır. 51.09, 33.96, -23.93 ve -25.32 ppm'deki ortaya çıkan dubletler, N=P(III)-P(V) ve Ph₂PP(O)Ph₂ türlerinin, -15.52 ppm'deki singlet ise Ph₂PPPh₂ oluştuğunu göstermektedir (Kornev vd., 2010; Priya vd., 2005). Ayrıca karakterize edilemeyen pikler bulunmaktadır. 26.64-31.43 ppm aralığında görülen yayvan bandın komplekse ait olabileceği düşünülmektedir.

Kompleksin TGA eğrisine bakıldığında, ~310 °C'ye kadar, su molekülleri ve benzil grubunun ayrılması ile toplam %28.88 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 28.59) görülürken, 310-600 °C aralığında kompleksten Ph₂PN grubunun ayrılması ile %34.44 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 34.91) gerçekleşmiştir. ~900 °C'ye kadar ise piridin halkasının bozunması ile %13.90 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 13.68) gerçekleşmiştir. Kalan kısmın CoCl₂ olduğu düşünülmektedir (bulunan %22.61, hesaplanan %22.81) (Jian vd., 2004).



Şekil 4.11. [Co(L₁)Cl₂(H₂O)₂].2H₂O (4) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

[Co(L₁)Cl₂(H₂O)₂].2H₂O (4) kompleksinin ESR spektrumu Şekil 4.12'de verilmiştir.

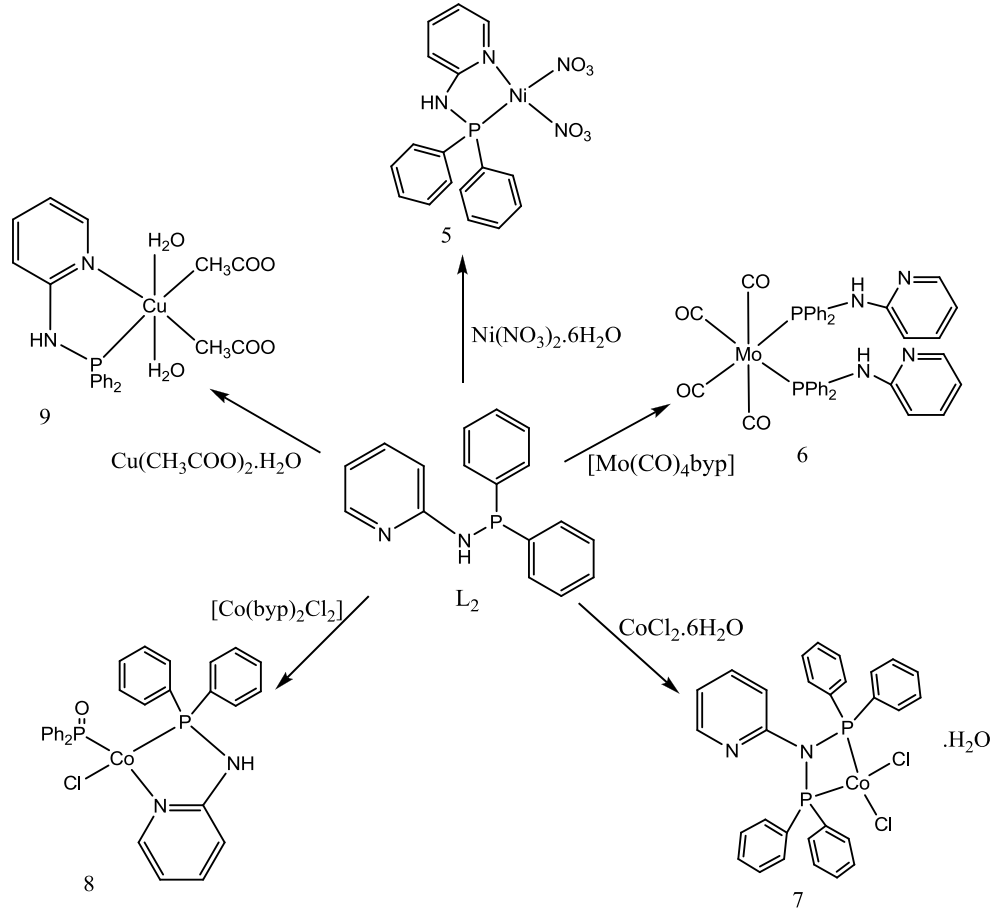


Şekil 4.12. $[\text{Co}(\text{L}_1)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) kompleksinin ESR spektrumu

Aminofosfinlerin kompleksleşme reaksiyonları sırasında hidrolize yatkın oldukları, eser miktarda nem varlığında bile P-N bağının kırılması ile tetrafenil difosfin monoksit ($\text{Ph}_2\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$) oluşabildiği literatürden bilinmektedir (Priya vd., 2003b; Priya vd., 2005). N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridinin $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonlarında aminofosfinin hidrolize uğradığı görülmüştür. Ligandın $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonda elde edilen katının ^{31}P NMR spektrumunda 33.7 and -24.2 ppm'de görülen iki dublet, tetrafenil difosfin monoksit ($\text{Ph}_2\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$) oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumda 18.94 ppm'de bir pik görülmüştür. Aynı ligandın $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan elde edilen katının ^{31}P NMR spektrumunda ise 44.49 ppm'de görülen singlet muhtemelen kompleks oluşumunu göstermektedir. Ayrıca 33.5 and -21.6 ppm'de iki dublet ($\text{Ph}_2\text{PP}(\text{O})\text{Ph}_2$), 23.59 ppm'de singlet (ligandın oksiti), 28.32 ppm'de singlet (muhtemelen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{H})\text{O}$) ve 21.57 ppm'de singlet görülmüştür.

4.2.2 N-difenilfosfino-2-aminopiridinin (L_2) metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması

N-difenilfosfino-2-aminopiridinin (L_2) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{byp})]$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{byp})_2\text{Cl}_2]$ ve $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonlarından sırasıyla $[\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_2]$ (5), cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}_2)_2]$ (6), $[\text{Co}(\text{PNP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7), $[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{L}_2)\text{Cl}]$ (8) ve $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9) kompleksleri elde edilmiştir (Şekil 4.13).

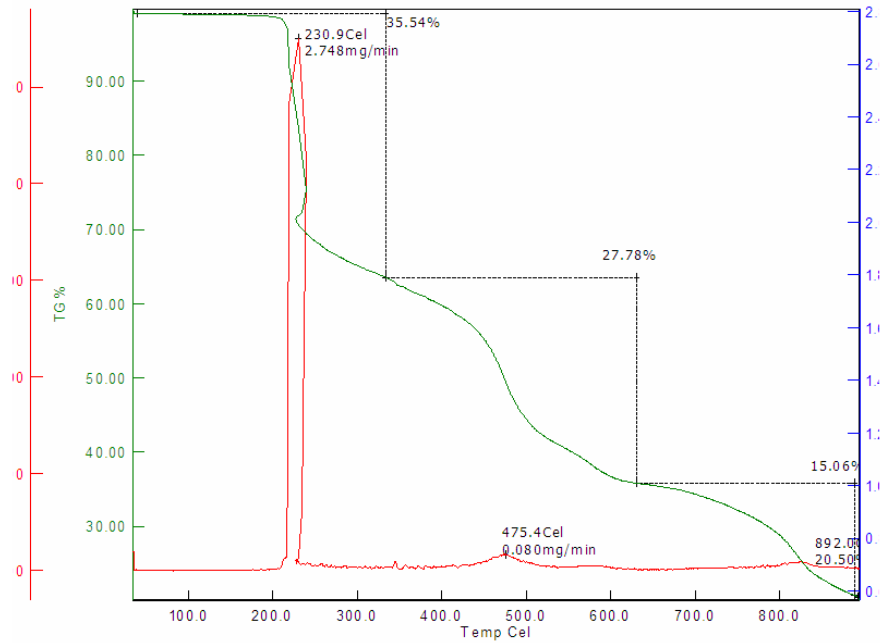


Şekil 4.13. N-difenilfosfino-2-aminopiridin (L_2) ligandının metal komplekslerinin yapısı

N-difenilfosfino-2-aminopiridin (L_2) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile reaksiyonundan elde edilen $[Ni(L_2)(NO_3)_2]$ (5) kompleksinin 1H NMR spektrumunda görülen kimyasal kayma değerleri ve protonlara ait integrasyon değerleri önerilen yapı ile uyumludur. NH protonu 12.52 ppm'de yayvan bir pik şeklinde görülmüştür (Aucott vd., 2000). Piridin halkasına ait C5-H, 6.66 ppm, C3-H 6.93 ppm'de, fenil protonları ile C4-H 7.40-7.78 ppm bölgesinde, C6-H 8.01 ppm'de görülmüştür (Sanchez vd., 2004). Kompleksin ^{31}P NMR spektrumu serbest ligandla karşılaştırıldığında koordinasyon kayma değişikliği ($\Delta\delta = -3.1$) çok düşüktür. Literatürde aminofosfinlerin nikel kompleksleri için verilen kimyasal kayma değerleri ile uyumludur (Kühl vd., 2000; Priya vd., 2003b; Tate vd., 2012). Kompleksin Infrared Spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1435 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 905 cm^{-1} 'de, NH bağına ait titreşim 3130 cm^{-1} 'de görülmüştür (Kühl vd., 2000; Aucott vd., 2000). Nikel kompleksinin piridin halkasına ait $\nu(C=N)$ titreşimlerinin serbest liganda göre 12 cm^{-1} daha yüksek frekansa

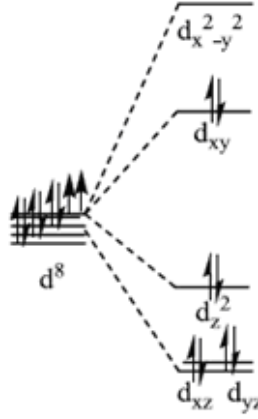
kayması piridin azotu üzerinden de metale koordine olduğunu göstermektedir.(Aucott vd., 2000; Clarke 2007). Ayrıca IR spektrumunda 1464 cm^{-1} 'de görülen pik komplekste nitrat grubunun metale kovalent bağlandığını ve koordinasyon küresinin içinde olduğunu doğrulamaktadır (Varghese, 2011; Hopa vd., 2010; Connor ve Riley, 1975)

Kompleksün TGA eğrisine bakıldığında, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar bir kütle kaybının görülmemesi yapıda su veya çözücü moleküllerinin bulunmadığını göstermektedir. $892\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bozunma tamamlanmış olup kalan kısmın NiO_2 olduğu düşünülmektedir (Bulunan %20.50, hesaplanan %19.74) (Gaber vd., 2014).



Şekil 4.14. $[\text{Ni}(\text{L}_2)(\text{NO}_3)_2]$ (5) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

Kare düzlem veya tetrahedral geometride olabileceği düşünülen Ni(II) kompleksinin ESR spektrumunda pik gözlenmemesi yapının kare düzlem olduğunu göstermektedir. Kare düzlem koordinasyon çevresine sahip olan Ni(II) iyonu d^8 elektron düzenine sahiptir. Düşük spini ($S=0$) benimseyen bu metal diyamanyetik yapıdadır, yani tüm spinleri eşleşmiştir ve bu yüzden ESR'de aktif değildir (Şekil 4.15).

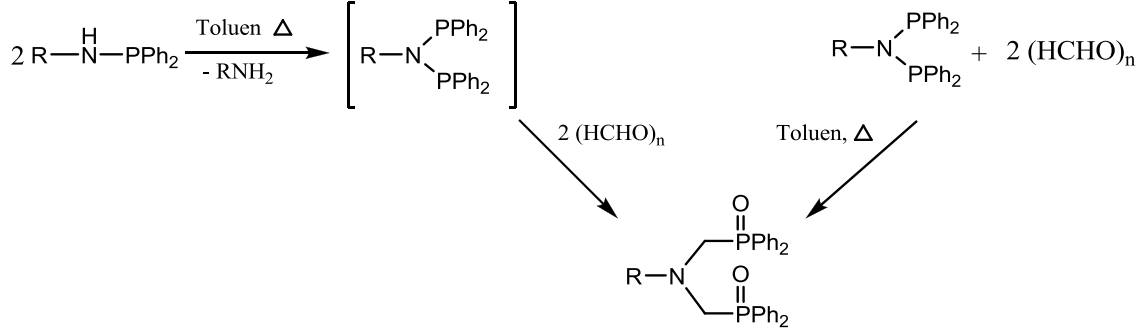


Şekil 4.15. Kare düzlem geometrideki d^8 iyonlarının enerji seviyesi diyagramı

N-difenilfosfino-2-aminopiridinin $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{byp})]$ ile reaksiyonundan elde edilen cis- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}_2)_2]$ (6) kompleksi ^{31}P NMR spektrumunda, serbest ligandla karşılaştırıldığında 58.3 ppm daha düşük alanda kimyasal kayma göstermektedir (Kühl vd., 2001). Kimyasal kayma değerinin düşük alana kayması fosfor atomu üzerinden metale koordinasyonunu göstermektedir (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000; Sarıöz vd., 2014). ^1H NMR spektrumunda görülen kimyasal kayma değerleri önerilen yapı ile uyumludur. Piridin halkasına ait C6-H 8.11 ppm'de, C5-H, 6.59 ppm'de, NH ve diğer protonlar 7.02-7.92 ppm bölgesinde görülmüştür (Sanchez vd., 2004; Aucott vd., 2000). Kompleksin Infrared Spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1436 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 919 cm^{-1} 'de, piridin halkasına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşimi ise 1595 cm^{-1} 'de, görülmüştür (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000). Ayrıca molibden kompleksinin Infrared spektrumunda literatüre uygun olarak 2016, 1927, 1837 ve 1803 cm^{-1} de cis-yapıyı doğrulayan dört $\nu(\text{CO})$ gerilme titreşimi görülmüştür (Gaw vd., 2002; Lindner vd., 2000; Balakrishna vd., 2006).

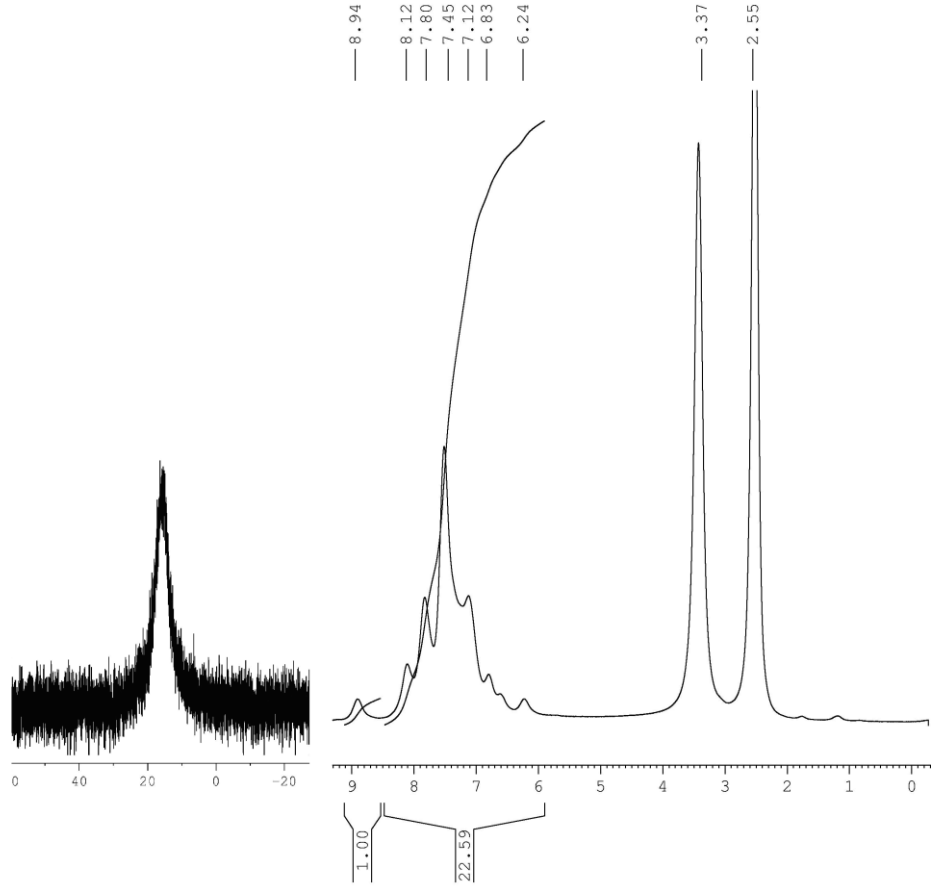
N-difenilfosfino-2-aminopiridinin $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile THF'deki reaksiyonundan elde edilen metal kompleksinin $[\text{Co}(\text{PNP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) yapısında olduğu ve aminofosfinin aminobis(fosfin)'e dönüştüğü spektroskopik analizlerinden anlaşılmaktadır. Priya vd., (2003), aminofosfinlerdeki P-N bağının kararlılığını ve reaksiyona girme yatkınlıklarını belirlemek amacıyla aminofosfinlerin (PN) ve aminobis(fosfinlerin) (PNP) aldehitlerle reaksiyonlarını araştırmışlardır. Hem aminofosfinlerin hem de aminobis(fosfinlerin) paraformaldehit ile reaksiyonlarında aynı ürünü elde etmelerini, aminofosfinlerde, bir molekül aminin ayrılarak, iki molekül aminofosfinin kondenzasyonu sonucu

aminobis(fosfin) oluşumu ile açıklamışlardır (Şekil 4.16). Ancak aminobis(fosfin) izole edilememiştir. Sentezlenen kompleks; literatürde görüldüğü kadarıyla kompleksleşme sırasında aminofosfinlerin aminobis(fosfin)lere dönüşümünün ilk örneğidir.



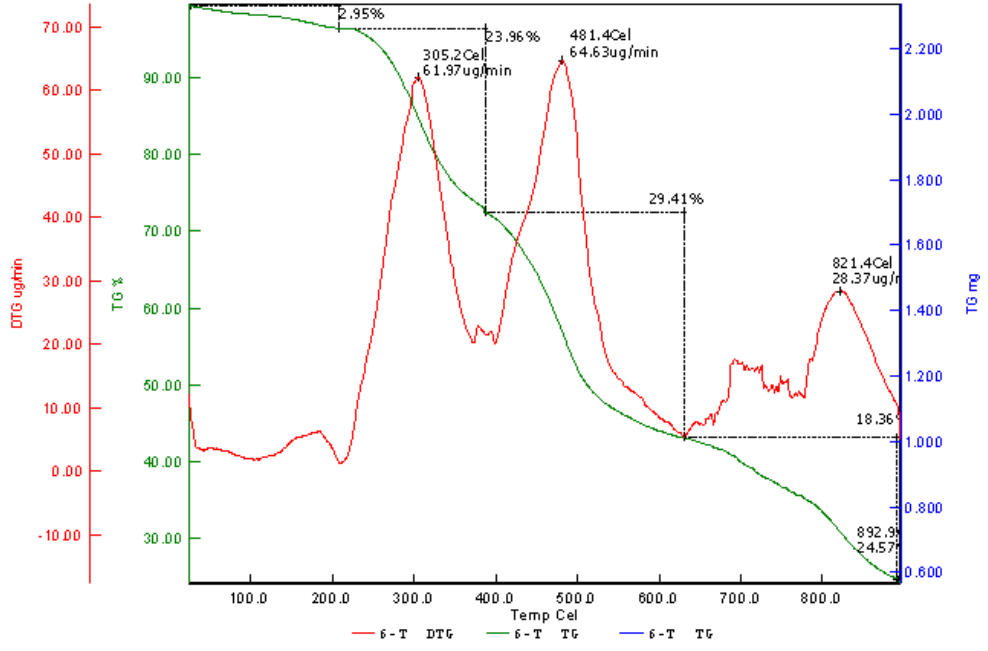
Şekil 4.16. Aminofosfinlerin kondenzasyonu ile aminobis(fosfin) oluşumunun gösterimi

[Co(PNP)Cl₂].H₂O (7) kompleksinin ¹H-NMR ve ³¹P NMR spektrumları, bu iyonun paramagnetik olması nedeniyle yayvan pikler içermektedir (Gwynne ve Stephan, 2011; Priya vd., 2003a; Sasidharan, 2014). ¹H NMR spektrumunda 8.94 ppm'de piridin halkası C6-H protonuna ait kimyasal kayma bir protona; diğer aromatik protonların integrasyon değerleri ise 23 protona karşılık gelmekte ve PNP tipi yapıyı doğrulamaktadır. Kompleksin ³¹P NMR spektrumunda δ=16.4'da görülen oldukça yayvan pik PNP tipi kompleksler için literatürde verilen değerler ile uyumludur (Kornev vd., 2012). Spektrumda koordine olmamış fosfor atomunu gösteren bir pik bulunmamakta olup, iki fosfor atomu üzerinden de metale koordinasyonu desteklemektedir. Kompleksin Infrared Spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1436 cm⁻¹'de, PN bağına ait titreşim ise 914 cm⁻¹'de, C=N bağına ait titreşim ise 1611 cm⁻¹'de görülmüştür (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000).



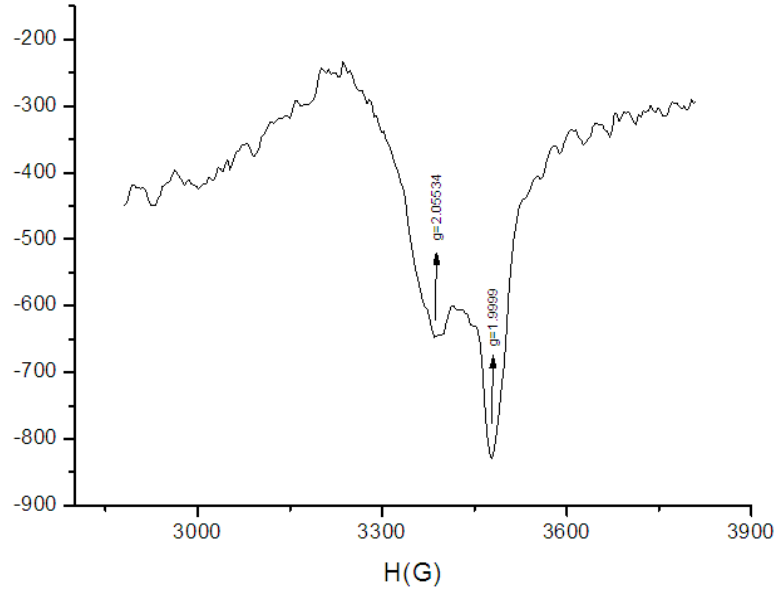
Şekil 4.17. [Co(PNP)Cl₂].H₂O (7) kompleksinin ³¹P NMR ve ¹H NMR spektrumları

Kompleksin TGA eğrisine bakıldığında, kompleksin dört basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta ~200 °C'ye kadar, su molekülünün ayrılması ile %2.95 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 2.95) gerçekleşmiştir. Sonraki basamaklarda ise ligand kademeli olarak bozularak toplam %71.73 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 75.74) gerçekleşmiştir. Kalan kısmın CoCl₂ olduğu düşünülmektedir (bulunan %24.57, hesaplanan %21.31) (Jian vd., 2004).



Şekil 4.18. [Co(PNP)Cl₂].H₂O (7) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

[Co(PNP)Cl₂].H₂O (7) kompleksinin ESR spektrumu Şekil 4.19’da verilmiştir.

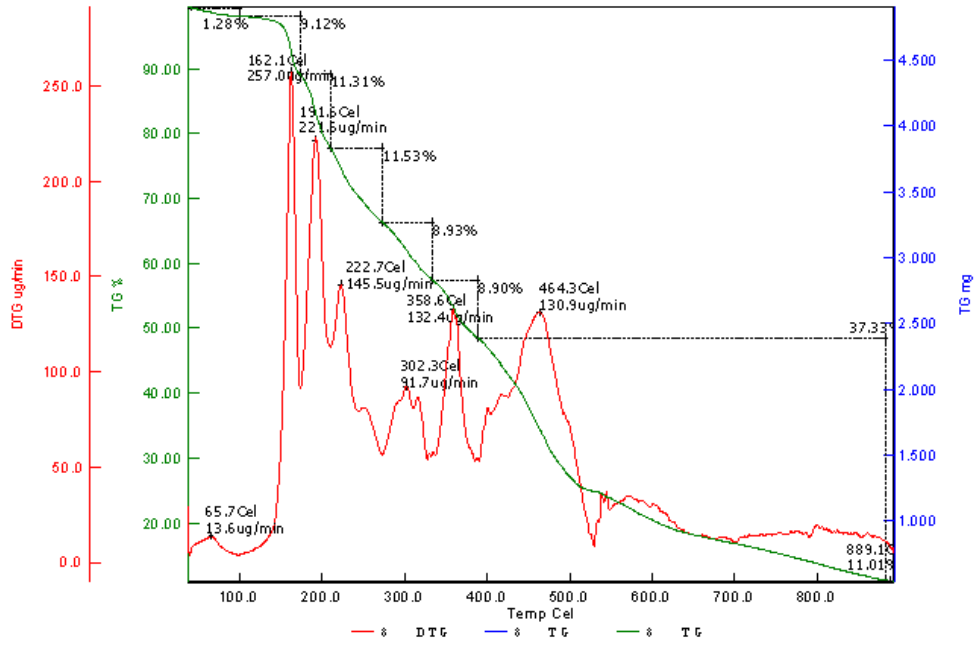


Şekil 4.19. [Co(PNP)Cl₂].H₂O (7) kompleksinin ESR spektrumu

N-difenilfosfino-2-aminopiridin [Co(byp)₂Cl₂] ile CH₂Cl₂’deki reaksiyonunda [Co(PPh₂O)(Ph₂PNHPy)Cl] (8) kompleksi elde edilmiştir. Kompleksinin ¹H-NMR ve ³¹P NMR spektrumları, bu iyonun paramagnetik olması nedeniyle çok yayvan pikler

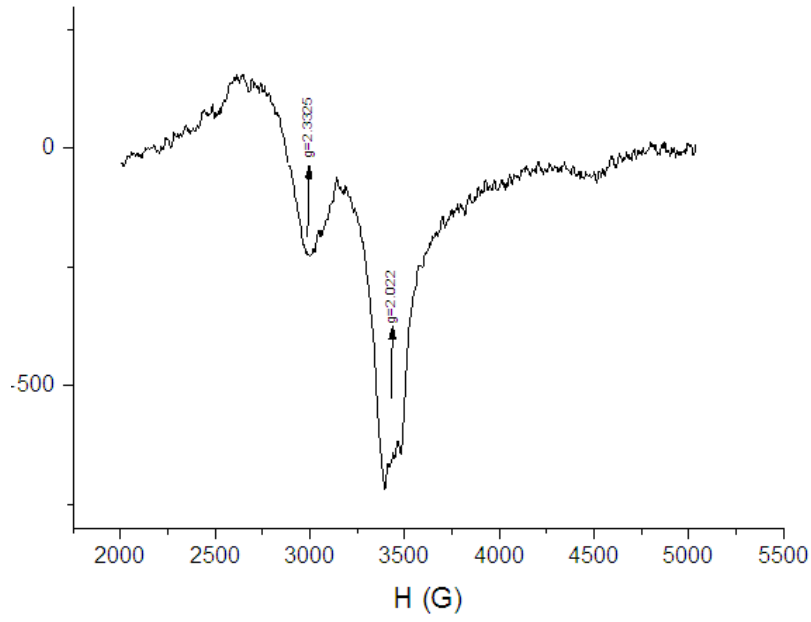
içermektedir (Gwynne ve Stephan, 2011; Priya vd., 2003a; Sasidharan, 2014). ^1H NMR spektrumunda piridin halkasına ait C5-H, 6.71 ppm, C3-H 7.01 ppm'de, fenil ve C4-H protonları 7.40-7.74 ppm bölgesinde, C6-H 7.95 ppm'de, NH protonu ise 8.88 ppm'de görülmüştür (Aucott vd., 2000). Kompleksin ^{31}P NMR spektrumunda 71.70 ve 60.97 ppm'de sırasıyla Ph_2PO ve PNH gruplarına ait iki dublet görülmektedir (Benito-Garagorri vd., 2006a). Infrared spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1436 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 911 cm^{-1} 'de görülmüştür (Kühl vd., 2001). Kobalt kompleksinin piridin halkasına ait $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin serbest liganda göre 12 cm^{-1} daha yüksek frekansa kayması piridin azotu üzerinden metale koordine olduğunu göstermektedir (Aucott vd., 2000; Clarke vd., 2007).

Kompleksin TG eğrisine bakıldığında, kompleksin yedi basamakta bozunduğu görülmektedir. $889\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunma tamamlanmış olup, toplam % 89.00 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Kalan kısmın CoO/Co karışımı olduğu düşünülmektedir (Sharma ve Shah, 2013).



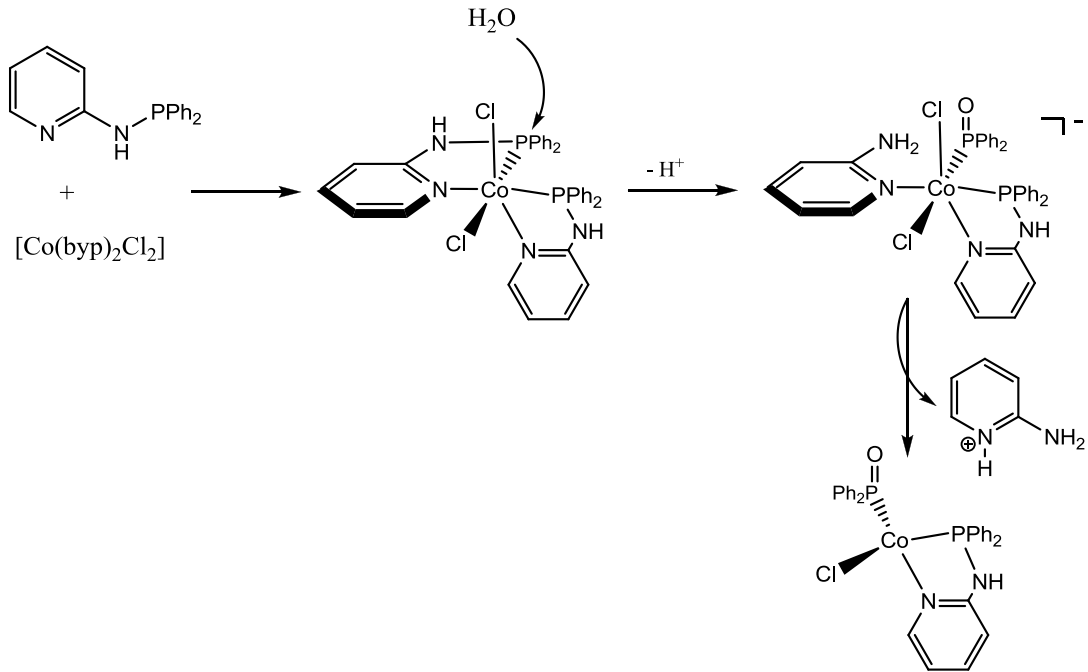
Şekil 4.20. $[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ (8) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

$[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ (8) kompleksinin ESR spektrumu Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.21. $[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ (8) kompleksinin ESR spektrumu

$[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ (8) kompleksinin sentezi için reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Benito-Garagorri vd., 2006a).

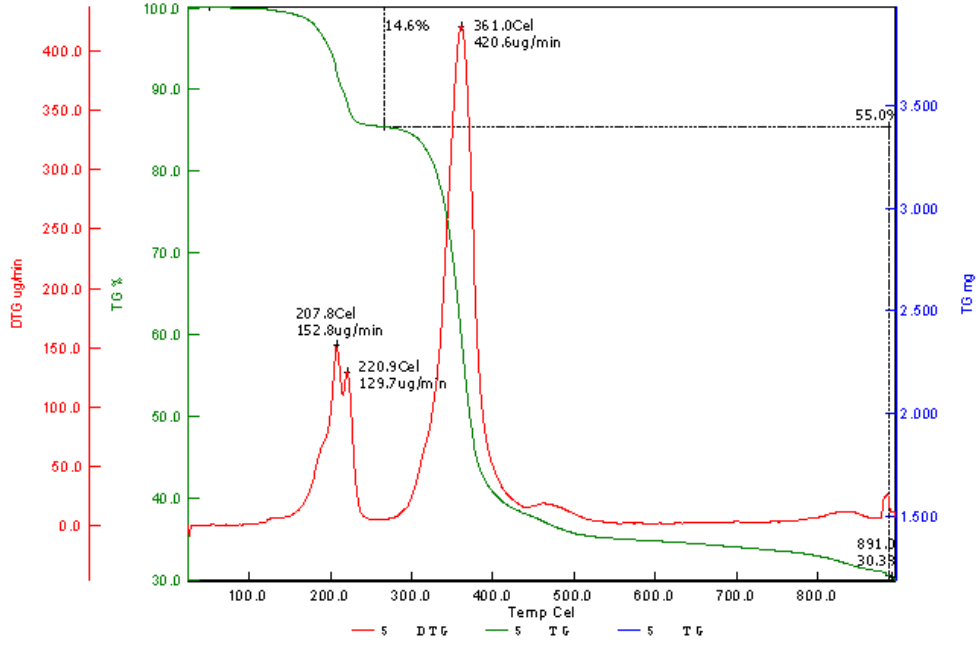


Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ (8) kompleksinin sentezini için olası reaksiyon mekanizması

Literatürde iki veya daha fazla sayıda $R_2P=O^-$ ligandı bulunduran veya PR_2OH ile $R_2P-O-H \cdots O=PR_2$ şeklinde hidrojen bağı ile bağlı $R_2P=O^-$ ligandının bulunduğu tek veya çok merkezli kompleks sayısı oldukça fazla olmasına rağmen sadece bir tane $R_2P=O^-$ ligandı bulunduran tek merkezli metal kompleksi sayısı oldukça azdır (Diez vd., 2007; Benito-Garagorri vd., 2006a; Tribo vd., 2000; Priya vd., 2003b). Ayrıca literatürde sadece birkaç tane, hem aminofosfin hem de $R_2P=O^-$ ligandlarını bir arada bulunduran tek merkezli kompleksi bulunmaktadır (Benito-Garagorri vd., 2006a). Elde edilen $[Co(PPh_2O)(Ph_2PNHPy)Cl]$ (8) kompleksi hem P,N koordine aminofosfin ligandı, hem de anyonik $R_2P=O^-$ ligandı bulundurması açısından dikkat çekicidir.

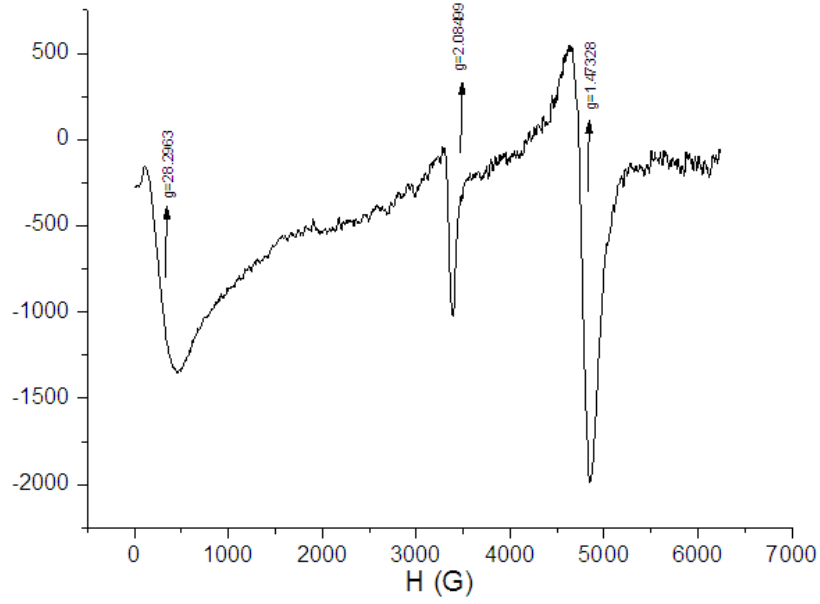
N-difenilfosfino-2-aminopiridinin $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ile reaksiyonundan elde edilen $[Cu(L_2)(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$ (9) kompleksinin 1H NMR spektrumunda NH protonu 9.25 ppm'de, piridin halkasına ait C5-H, 6.28 ppm'de, C3-H 7.09 ppm'de, C6-H 7.97 ppm'de, diğer aromatik protonlar 7.09-7.97 ppm bölgesinde, asetat protonları ise 1.87 ppm'de görülmüştür (Sanchez vd., 2004). Kompleksin ^{31}P NMR spektrumu serbest ligandla karşılaştırıldığında koordinasyon kayma değişikliği literatüre uygun olarak -9.18 ppm'dir (Pan vd., 2006; Arun, 2015). Negatif kimyasal kayma değişikliği ligandın iyi bir π -alıcı olabileceğini göstermektedir (Arun, 2015). Kompleksin Infrared spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1428 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 938 cm^{-1} 'de, NH bağına ait titreşim 3218 cm^{-1} 'de görülmüştür (Kühl vd., 2001; Kühl vd., 2000). Bakır kompleksinin piridin halkasına ait $\nu(C=N)$ titreşimlerinin serbest liganda göre 20 cm^{-1} daha yüksek frekansa kayması piridin azotu üzerinden de metale koordine olduğunu göstermektedir (Aucott vd., 2000, Clarke vd., 2007). Ayrıca asetat gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla 1575 ve 1350 cm^{-1} 'de görülmüştür. Asetat gruplarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin dalga sayıları arasında 200 cm^{-1} 'den daha büyük farkın bulunması asetat gruplarının metale tek dişli olarak bağlandığını göstermektedir. Sentezlenen bakır kompleksinde bu farkın 225 cm^{-1} olması asetat gruplarının tek dişli metale bağlandığını doğrulamaktadır (Bhardwaj vd., 2010).

Kompleksin TGA eğrisine bakıldığında, kompleksin üç basamakta bozunduğu görülmektedir. $891\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bozunma tamamlanmış olup kalan kısmın $Cu_2P_2O_7$ olduğu düşünülmektedir (Bulunan %30.30, hesaplanan %30.37) (Zima vd., 2012; Goud vd., 2013).



Şekil 4.23. $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

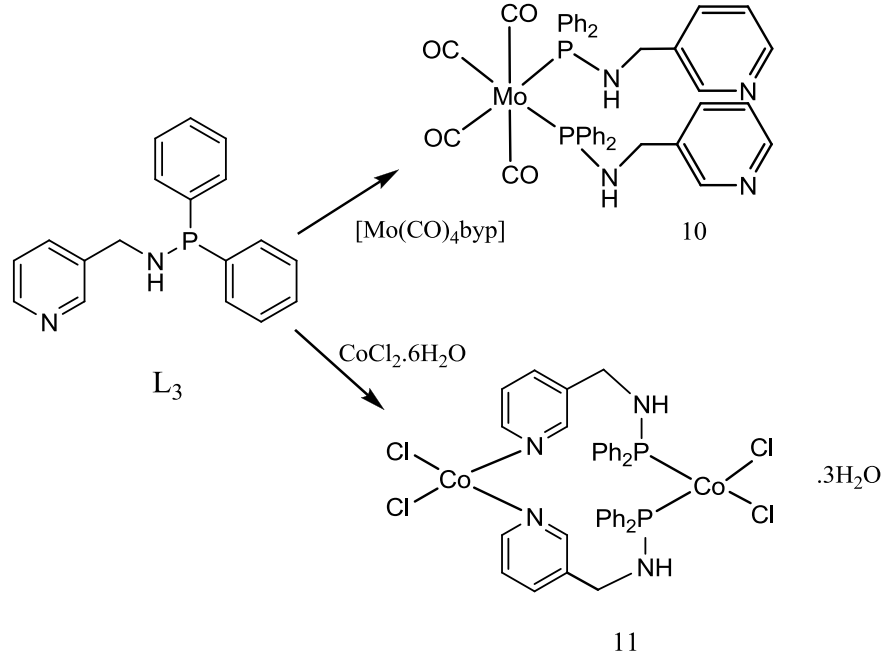
$[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9) kompleksinin ESR spektrumu Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24. $[\text{Cu}(\text{L}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (9) kompleksinin ESR spektrumu

4.2.3 N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin (L_3) metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılması

N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin (L_3) $[Mo(CO)_4(byp)]$ ve $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile reaksiyonlarından sırasıyla $cis-[Mo(CO)_4(L_3)_2]$ (10) ve $[Co_2(L_3)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ (11) kompleksleri elde edilmiştir.



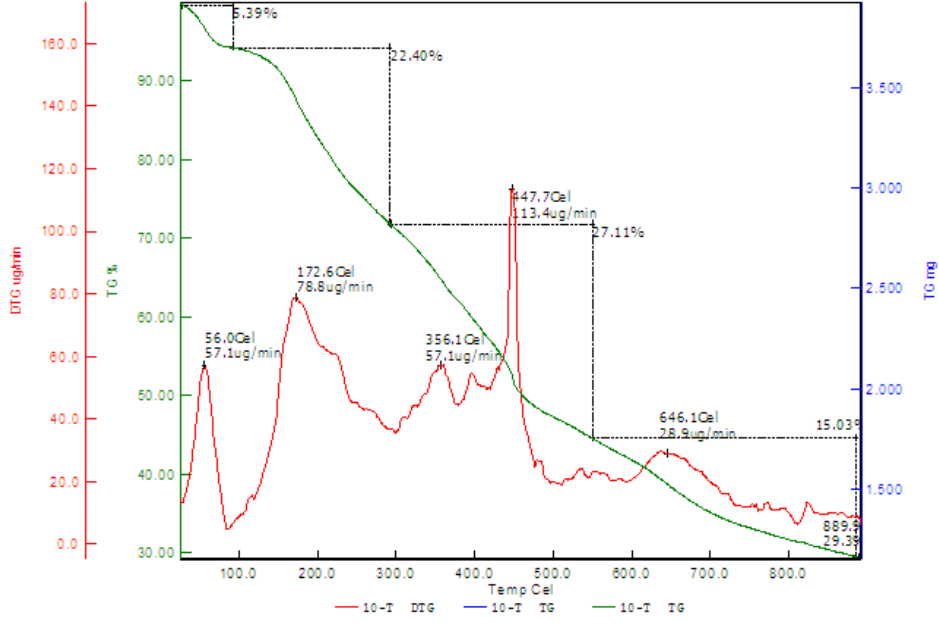
Şekil 4.25. N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin (L_3) metal komplekslerinin sentez şeması

N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin $[Mo(CO)_4(byp)]$ ile reaksiyonundan elde edilen $cis-[Mo(CO)_4(L_3)_2]$ (10) kompleksinin ^{31}P NMR spektrumunda, serbest ligandla karşılaştırıldığında 54.5 ppm daha düşük alana kaymanın olduğu görülmektedir. Kimyasal kayma değerinin düşük alana kayması fosfor atomu üzerinden metale koordinasyonunu göstermektedir (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000; Sarıöz vd., 2014). 1H NMR spektrumunda piridin halkasına bağlı CH_2 protonları 4.37 ppm'de, NH protonu 5.33 ppm'de, fenil protonları ile piridin halkasına ait C5-H protonları 7.28-7.98 ppm bölgesinde, C4-H, C6-H ve C2-H protonları ise sırasıyla 8.13, 8.47 ve 8.57 ppm'de görülmüştür. Kompleksin Infrared spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1439 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 913 cm^{-1} 'de, piridin halkasına ait $\nu(C=N)$ titreşimi 1598 cm^{-1} 'de, NH titreşimi ise 3205 cm^{-1} 'de görülmüştür (Kühl vd., 2001; Aucott vd., 2000). Ayrıca molibden kompleksinin Infrared spektrumunda literatüre uygun olarak $2010, 1899, 1867$ ve 1813 cm^{-1} 'de cis-yapıyı doğrulayan dört $\nu(CO)$

gerilme titreşimi görülmüştür (Gaw vd., 2002; Lindner vd., 2000; Balakrishna vd., 2006).

N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin (L_3) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ile reaksiyonundan elde edilen $[Co_2(L_3)_2Cl_4] \cdot 3H_2O$ (11) kompleksinin 1H NMR spektrumunda piridin halkasına bağlı CH_2 ve NH protonları 4.58 ppm'de, fenil protonları ile piridin halkasına ait C4-H ve C5-H protonları 7.57-7.76 ppm bölgesinde, C6-H ve C2-H protonları ise sırasıyla 8.41 ve 8.83 ppm'de yayvan pikler şeklinde görülmüştür. Kompleksin Infrared Spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1433 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 948 cm^{-1} 'de, NH bağına ait titreşim 3226 cm^{-1} 'de, C=N titreşimi ise 1600 cm^{-1} 'de görülmüştür (Kühl vd., 2001, Aucott vd. 2000). DMSO'de çözünen metal kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu alındığında ise paramanyetik doğasından dolayı pik gözlenememiştir, tüm gece tarama yapıldığında ise, uzun tarama süresi nedeniyle PN bağının kırıldığı anlaşılmaktadır. 51.11, 34.04 ve -23.9 ppm'de ortaya çıkan dubletler, N=P(III)-P(V) ve $Ph_2PP(O)Ph_2$ türlerinin, -15.51 ppm'deki singlet ise Ph_2PPPPh_2 oluştuğunu göstermektedir (Kornev vd., 2010; Priya vd., 2005). Ayrıca karakterize edilemeyen pikler bulunmaktadır. 60.10 ppm'de zayıf olarak görülen pikin bozunmadan kalan komplekse ait olabileceği düşünülmektedir.

Kompleksin TGA eğrisine bakıldığında $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında koordine olmayan su moleküllerinin ayrılması ile % 5.39 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 6.01) gerçekleşmiştir. Sonraki basamaklarda ise ligand kademeli olarak bozunarak toplam % 64.54 kütle kaybı (hesaplanan kütle kaybı % 65.03) gerçekleşmiştir. Kalan kısmın $CoCl_2$ olduğu düşünülmektedir (bulunan %29.39, hesaplanan %28.95) (Jian vd., 2004).



Şekil 4.26. $[\text{Co}_2(\text{L}_3)_2\text{Cl}_4].3\text{H}_2\text{O}$ (11) kompleksinin TGA ve DTA eğrileri

N-difenilfosfino-3-(aminometil)piridinin $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonunda ise bakır amin kompleksi oluşmuştur.

4.2.4 N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridinin (L_4) bakır kompleksinin yapısının aydınlatılması

N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridinin (L_4) $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyonundan $[\text{Cu}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$ (12) kompleksi elde edilmiştir. ^1H NMR spektrumunda $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$, $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$ ve $\text{py-CH}_2\text{-N}$ protonları sırasıyla 1.85, 2.51 ve 4.05 ppm'de, piridin halkasına ait C3-H ve C5-H protonları fenil protonları ile birlikte 7.27-7.58 ppm bölgesinde, C2-H ve C6-H protonları ise 9.87 ppm'de görülmüştür. ^{31}P NMR spektrumunda, serbest ligandla karşılaştırıldığında 47.4 ppm daha düşük alana kaymanın olduğu görülmektedir. Kompleksin Infrared spektrumunda, literatüre uygun olarak PPh bağına ait titreşim 1435 cm^{-1} 'de, PN bağına ait titreşim 915 cm^{-1} 'de, C=N bağına ait titreşim ise 1597 cm^{-1} 'de görülmüştür.

N-difenilfosfino-4-(etilaminometil)piridinin $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{byp})]$ ile reaksiyonundan elde edilen örneğin ^{31}P NMR spektrumunda 102.89 ppm'de pik görülmüştür. ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları PN bağının kırıldığını ve elde edilen örneğin O=PPh_2 tipi bileşik oluştuğunu düşündürmektedir.

4.3 N-difenilfosfino-2-aminopiridin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonda Kullanımı

N-difenilfosfino-2-aminopiridin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla bazı geçiş metallerinin (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+}) pikrat tuzlarının sulu çözeltileri ile ligandın CH_2Cl_2 deki çözeltileri karıştırılarak, ekstraksiyon sonunda sulu fazda kalan metal iyon konsantrasyonu UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Sentezlenen ligandın ekstraksiyon kabiliyeti (%E) hesaplanmıştır.

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} 100\% \quad (4.1)$$

A_0 : Ligand eklenmeden önceki metal pikrat çözeltilisinin absorbansı

A: Sulu fazın ekstraksiyondan sonraki absorbansı

N-difenilfosfino-2-aminopiridin sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} metal pikratları ile ekstraksiyon kabiliyetleri üzerine pH ve ligand hacminin etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda pH önemli bir parametredir. Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için ekstraksiyon veriminin pH 2'de %100'e yakın olduğu ve pH arttıkça metal iyonlarının % ekstraksiyonunun belirgin bir şekilde düştüğü görülmüştür. Cu^{2+} iyonu için pH 5'te en yüksek ekstraksiyon verimi %94,5 olarak belirlenmiştir. Bu ligand ile kullanılan metal iyonlarının ekstraksiyonlarının kantitatif olduğu ve %E'nin $\text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklinde değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.1. N-difenilfosfino-2-aminopiridin ile M^{2+} iyonlarının geri kazanımında pH'nin etkisi

pH	%E				
	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}
2	97,0±0,2	99,3±0,3	88,9±7,4	98,5±0,2	97,1±2,3
3	90,6±0,4	89,6±0,3	92,9±1,4	98,2±0,2	95,4±0,6
4	87,2±2,0	88,0±0,8	94,2±1,1	96,1±0,6	85,6±0,4
5	95,2±0,2	84,4±3,3	94,5±0,5	93,4±0,4	78,2±1,3
6	79,1±1,9	80,6±5,1	67,2±6,8	92,9±6,0	77,7±6,1
7	83,4±0,2	69,3±2,5	67,8±11,4	82,7±8,9	77,1±9,3
8	71,1±1,0	61,0±3,2	81,6±3,6	72,7±2,4	63,9±6,5
9	75,1±1,8	57,1±1,7	87,2±6,0	56,8±1,5	51,1±1,7
10	22,7±2,4	55,7±5,9	75,2±3,3	54,7±2,9	48,2±3,0

Metal iyonlarının % ekstraksiyonuna ligand hacminin etkisi incelendiğinde, pH 2'de, en yüksek ekstraksiyon verimi Pb^{2+} iyonu hariç, 2 mL ligand içeren 10 mL çözelti kullanıldığında elde edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. N-difenilfosfino-2-aminopiridin ile M^{2+} iyonlarının geri kazanımında ligand çözeltisinin hacminin etkisi

Ligand Çözeltisinin hacmi	%E				
	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}
0 ml	7,57±1,1	2,9±1,5	2,65 ±1,6	1,63±0,8	2,86±0,6
2 ml	98,92± 0,1	97,49±0,9	84,12±1,6	93,48±0,2	92,66±2,3
4 ml	97,30±0,1	96,91±1,2	76,08±7,8	92,86±0,4	94,95±1,2
6 ml	96,40±0,3	97,10±1,2	82,75±2,4	93,11±0,8	94,74±0,5
8 ml	95,68±0,5	97,49±0,9	83,14±0,7	93,11±0,6	95,13±1,1
10 ml	96,3± 0,3	95,56±1,9	82,35±1,8	90,23±1,4	91,27±0,3

N-difenilfosfino-2-aminopiridin ligandı farklı oksidasyon basamağındaki metal iyonları ile farklı geometrilerde kararlı kompleks oluşturabilmekte ve şelat oluşturduğunda ise, şelat etkisi ile komplekse kararlılık sağlamaktadır. Bu nedenle N-difenilfosfino-2-

aminopiridin ligandı, hem yumuşak asit olan Cd^{2+} iyonu, hem de sınır asit olan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için %100'e yakın ekstraksiyon verimi göstermektedir.

Ayrıca çeşitli asidik ekstraktantlar kullanılarak yapılan araştırmalarda reaktiflerin çoğu metali sadece hafif asidik koşullarda ekstrakte edebilmektedir. Özellikle kadmiyum endüstriyel proseslerin çoğunda 2'den daha düşük pH değerlerindeki asidik koşullarda bulunmaktadır ve bu koşullarda ekstrakte edilmelidir. Bu nedenle N-difenilfosfino-2-aminopiridin, metal iyonları özellikle Cd^{2+} iyonu için pH 2'de yüksek ekstraksiyon verimi göstermesi oldukça önemlidir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

Trietilamin varlığında ve düşük sıcaklıkta difenilklorofosfinin, 2-(benzilamino)piridin, 2-aminopiridin, 3-(aminometil)piridin ve 4-(etilaminometil)piridin ile reaksiyonlarından aminofosfin ligandları (L_1 - L_4) ve bu ligandların nikel, bakır, kobalt, molibden, platin ve paladyum gibi çeşitli metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, elementel analiz ve TGA ile aydınlatılmıştır.

Elde edilen bileşikler THF, CH_2Cl_2 , DMSO, CHCl_3 gibi çözücülerde çözünürken, hegzan, dietileter, petrol eteri gibi çözücülerde çözünmemektedir.

Piridin halkası içeren aminofosfinlerin bir metale tek dişli veya iki dişli olarak, iki metale de köprü olarak veya anyonik şelat oluşturacak şekilde bağlanabildikleri bilinmektedir. Tez çalışması kapsamında sentezlenen metal kompleksleri incelendiğinde, N-difenilfosfino-N-benzil-2-aminopiridin Mo(0), Pd(II), Pt(II) ve Co(II) komplekslerinde; N-difenilfosfino-2-aminopiridin ise Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerinde hem piridin azotu hem de fosfor atomu üzerinden iki dişli ligand olarak, diğer metal komplekslerinde ise aminofosfinlerin fosfor atomu üzerinden tek dişli ligand olarak metale koordine olduğu görülmektedir.

N-difenilfosfino-2-aminopiridin $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile THF'deki reaksiyonundan elde edilen metal kompleksinin $[\text{Co}(\text{PNP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğu ve aminofosfinin aminobis(fosfin)'e dönüştüğü spektroskopik analizlerinden anlaşılmaktadır. Literatürde 2 mol aminofosfinin kondenzasyonundan aminobis(fosfin)in oluşabileceği tahmin edilse de, aminobis(fosfin) izole edilememiştir. Sentezlenen $[\text{Co}(\text{PNP})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin; literatürde görüldüğü kadarıyla kompleksleşme sırasında aminofosfinlerin aminobis(fosfin)lere dönüşümünün ilk örneği olduğu düşünülmektedir.

N-difenilfosfino-2-aminopiridin $[\text{Co}(\text{byp})_2\text{Cl}_2]$ ile CH_2Cl_2 'deki reaksiyonundan elde edilen $[\text{Co}(\text{PPh}_2\text{O})(\text{Ph}_2\text{PNHPy})\text{Cl}]$ kompleksi ise, hem P,N koordine aminofosfin ligandı, hem de anyonik $\text{R}_2\text{P}=\text{O}^-$ ligandı bulundurmaktadır. Literatürde iki veya daha fazla sayıda $\text{R}_2\text{P}=\text{O}^-$ ligandı bulunduran tek veya çok merkezli metal kompleks sayısı

oldukça fazla olmasına rağmen, bir tane $R_2P=O^-$ ligandı bulunduran tek merkezli metal kompleksi sayısı oldukça azdır. Ayrıca literatürde hem aminofosfin hem de $R_2P=O^-$ ligandlarını bir arada bulunduran sadece birkaç tane tek merkezli metal kompleksi bulunmaktadır.

Sentezlenen üç molibden kompleksinin $\nu(CO)$ titreşimleri karşılaştırıldığında cis- $[Mo(CO)_4(L_1)]$ kompleksinin karbonil frekansı daha yüksek dalga sayısında (2018 cm^{-1}) görülmüştür. $\nu(CO)$ titreşimleri L_1 ligandının L_2 ve L_3 ligandlarına göre π -alıcılığının daha yüksek, σ -vericiliğinin daha düşük olduğunu göstermektedir.

Ayrıca N-difenilfosfino-2-aminopiridinin metal katyonu taşıma özelliklerini incelemek amacıyla yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyon deneylerinde, bu ligand hem yumuşak asit olan Cd^{2+} iyonu, hem de sınır asit olan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için %100'e yakın ekstraksiyon verimi göstermiştir. N-difenilfosfino-2-aminopiridinin, endüstriyel proseslerin çoğunda 2'den daha düşük pH değerlerindeki, asidik koşullarda bulunan ve bu koşullarda ekstrakte edilmesi gereken, özellikle Cd^{2+} iyonu için pH=2'de yüksek ekstraksiyon verimi göstermesi oldukça önemlidir.

Özellikle, hem piridin azotu hem de fosfor atomu üzerinden metale koordine olan hemilabil aminofosfinlerin ve metal komplekslerinin sentezinin metal komplekslerinin katalizlediği yeni sentezlerin yapılabilmesi açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Adeyemi, O.G. and Liu, L.K., “Neighbouring metal induced oxidative addition at the iron centre amongst the iron–arylpyridylphosphine complexes”, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2), 477–482, 2009.

Anaya, S.A.S., Hagenbach, A. and Abram, U., “Tricarbonylrhenium(I) and -technetium(I) complexes with bis(2-pyridyl)phenylphosphine and tris(2-pyridyl)phosphine”, *Polyhedron* 27 (18), 3587–3592, 2008.

Appleby, T., Woollins, J.D., “Inorganic backbone phosphines”, *Coordination Chemistry Reviews* 235, 121-140, 2002.

Artem'ev, A.V., Gusarova, N.K., Malysheva, S.F., Kazheva, O.N., Alexandrov, G.G., Dyachenko, O.A. and Trofimov, B.A., “Synthesis and structural characterization of the first europium(III) pyridylphosphine complex, [Eu(N,N',N''-2-Py₃P)(NO₃)₃]”, *Mendeleev Commun.* 22 (6), 294-296, 2012.

Arun L.T., “³¹P NMR Spectroscopic studies of copper (I) aminophosphine complexes”, *Rasayan J. Chem.* 8 (1), 13-17, 2015.

Astley, T., Headlam, H., Hitchman, M.A., Keene, F.R., Pilbrow, J., Stratemeier, H., Tiekink, E.R.T. and Zhong, Y.C., “Crystal Structures and Electron Paramagnetic Resonance Spectra of [Cu{P(C₅H₄N)₃}₂]Br₂.8H₂O and Cu²⁺-Doped [Zn{P(C₅H₄N)₃}₂]Br₂.8H₂O, Examples of a Dynamic Jahn-Teller Effect in Two Dimensionst”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 23, 3809-3918, 1995.

Aucott, S.M., Slawin, A.M.Z. and Woollins, J.D., “Synthesis, Structure and Properties of New Pyridylaminophosphine Complexes”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* 124 (1), 473-476, 1997.

Aucott, S.M., Slawin, A.M.Z. and Woollins, J.D., “The co-ordination chemistry of 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 15, 2559–2575, 2000.

Bakhoda, A., Safari, N., Amani, V., Khavasi, H.R. and Gheidi, M., “Dinuclear copper complexes of pyridylphenylphosphine ligands: Characterization of a mixed-valence CuII/CuI dimer”, *Polyhedron* 30 (17), 2950–2956, 2011.

Balakrishna, M.S., George, P.P. and Mague, J.T., “Synthesis and derivatization, structures and transition metal (Mo(0), Fe(II), Pd(II) and Pt(II)) complexes of phenylaminobis(diphosphonite), $\text{PhN}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OMe-}o)_2\}_2$ ”, *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (21), 3388–3394, 2004.

Balakrishna, M.S., George, P.P. and Mague, J.T., “Synthesis and single crystal X-ray structures of N,N'-bis(diphenylphosphinothiyl)piperzine and bis(diphenylphosphinoselenoyl)piperzine”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 181 (1), 141–146, 2006.

Benito-Garagorri, D., Mereiter, K. and Kirchner, K., “Selective Phosphoramidite Cleavage as a Route to Novel Chiral and Achiral Pentacoordinated Nickel(II) PNP Pincer Complexes”, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (21), 4374–4379, 2006. (a)

Benito-Garagorri, D., Becker, E., Wiedermann, J., Lackner, W., Pollak, M., Mereiter, K., Kisala, J. and Kirchner, K., “Achiral and Chiral Transition Metal Complexes with Modularly Designed Tridentate PNP Pincer-Type Ligands Based on N-Heterocyclic Diamines”, *Organometallics* 25 (8), 1900–1913, 2006. (b)

Benito-Garagorri, D., Wiedermann, J., Pollak, M., Mereiter, K. and Kirchner, K., “Iron(II) Complexes Bearing Tridentate PNP Pincer-Type Ligands as Catalysts for the Selective Formation of 3-Hydroxyacrylates from Aromatic Aldehydes and Ethyldiazoacetate”, *Organometallics* 26 (1), 217–222, 2007.

Benito-Garagorri, D. and Kirchner, K., “Modularly Designed Transition Metal PNP and PCP Pincer Complexes based on Aminophosphines: Synthesis and Catalytic Applications”, *Accounts of Chemical Research* 41(2), 201–213, 2008.

Benito-Garagorri, D., Lackner-Warton, W., Standfest-Hauser, C.M., Mereiter, K. and Kirchner, K., “Synthesis and characterization of iron and ruthenium complexes bearing P–N ligands based on 8-hydroxyquinoline”, *Inorganica Chimica Acta* 363 (14), 3674–3679, 2010.

Bhardwaj, V.K., Aliaga-Alcalde, N., Corbella, M. and Hundal, G., “Synthesis, crystal structure, spectral and magnetic studies and catecholase activity of copper(II) complexes with di- and tri-podal ligands”, *Inorganica Chimica Acta* 363 (1), 97–106, 2010.

Biricik, N., Durap, F., Kayan, C. and Gümğüm, B., “New Bis(diphenylphosphino)aniline Derivatives: Synthesis and Spectroscopic Characterization”, *Heteroatom Chemistry* 18 (6) 613–616, 2007.

Biricik, N., Durap, F., Kayan, C., Gümğüm, B., N., Gürbüz, Özdemir, İ., Han Ang, W., Fei, Z. and Scopelliti, R., “Synthesis of new aminophosphine complexes and their catalytic activities in C–C coupling reactions”, *Journal of Organometallic Chemistry* 693 (16), 2693–2699, 2008.

Burrows, A., Mahon, M. and Palmer, M., “Amine-Functionalised Aminophosphines: Synthesis, Reversible Co-Ordination to Platinum and Use in Heteronuclear Dimer Formation”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 3615–3619, 2000.

Burrows, A.D., Harrington, R.W., Mahon, M.F., Palmer, M.T., Senia, F. and Varrone, M., “Synthesis and reactivity of rhodium(I) complexes containing keto-functionalised *N*-pyrrolyl phosphine ligands”, *Dalton Trans.* 3717–3726, 2003.

Burrows, A.D., Kociok-Köhn, G., Mahon, M.F. and Varrone, M., “The structures and electronic properties of bulky electron-withdrawing phosphines”, *C. R. Chimie* 9 (1), 111–119, 2006.

Chen, C.S. and Yeh W.Y., “Synthesis of a new tetradentate bis(imino-phosphine) ligand and its complexation with copper(I) ions”, *Inorganica Chimica Acta* 370, 456–459, 2011.

Clarke, M.L., Cole-Hamilton, D.J., Slawin, A.M.Z. and Woollins, J.D., “P–N bond formation as a route to highly electron rich phosphine ligands”, *Chem. Commun.* 2065–2066, 2000.

Clarke, M.L., Cole-Hamilton, D.J. and Woollins, J.D., “Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphines and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2721–2723, 2001.

Clarke, M.L., Holliday, G.L., Slawin, A.M.Z. and Woollins, J.D., “Highly electron rich alkyl- and dialkyl-*N*-pyrrolidinyl phosphines: an evaluation of their electronic and structural properties”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1093–1103, 2002.

Clarke, D.A., Miller, P.W., Long, N.J. and White, A.J.P., “Steric control over the formation of *cis* and *trans* bis-chelated palladium(II) complexes using a new series of flexible *N,P* pyridyl–phosphine ligands”, *Dalton Trans.* 4556–4564, 2007.

Crespo, O., Gimeno, M.C., Laguna, A. and Larraz, C., “Luminescent Silver(I) and Copper(I) Systems Containing Pyridyl Phosphine Bridges”, *Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen* 64 (11–12), 1525–1534, 2009.

Connor, J.A. and Riley, P.I., “Studies of Chelation. V.^a Ditertiary Phosphine Complexes of Nickel(II) Nitrate”, *Inorganica Chimica Acta* 15, 197–199, 1975.

Das, P., Sarmah, P.P., Borah, M. and Phukan, A.K., “Low-spin, mononuclear, Fe(III) complexes with P,N donor hemilabile ligands: A combined experimental and theoretical study”, *Inorganica Chimica Acta* 362 (14), 5001–5011, 2009.

De Aguiar, S.R.M.M., Öztopcu, Ö., Stöger, B., Mereiter, K., Veiros, L.F., Pittenauer, E., Allmaier, G. and Kirchner, K., “Synthesis and reactivity of coordinatively unsaturated halocarbonyl molybdenum PNP pincer complexes”, *Dalton Trans.* 43 (39), 14669–14679, 2014.

Diez, A., Fornies, J., Gomez, J., Lalinde, E., Martin, A., Moreno, M.T. and Sanchez, S., "One-dimensional phosphinite platinum chains based on hydrogen bonding interactions and phosphinite tetranuclear platinum(II)–thallium(I) complexes", *Dalton Trans.* 33, 3653–3660, 2007.

Durran, S.E., Smith, M.B., Dale, S.H., Coles, S.J., Hursthouse, M.B. and Light, M.E., "New pyridyl modified phosphines: Synthesis and late transition-metal coordination studies", *Inorganica Chimica Acta* 359 (9), 2980–2988, 2006.

Dyer, P.W., Fawcett, J., Hanton, M.J., Kemmitt, R.D.W., Padda, R. and Singh, N., "Exploring the coordination chemistry and reactivity of dialkylamino- and bis(dialkylamino)-phosphines in the coordination sphere of metals", *Dalton Trans.* 104–113, 2003.

Espinet, P. and Soulantica, K., "Phosphine-pyridyl and related ligands in synthesis and catalysis", *Coordination Chemistry Reviews* 193-195, 499-556, 1999.

Emsley, J., Hall, D., *The Chemistry of Phosphorus*, **Harper and Row** London, 384, 1976.

Fei, Z., Scopelliti, R., ve Dyson, P., "Influence of the functional group on the synthesis of aminophosphines, diphosphinoamines and iminobiphosphines", *Dalton Trans.* 2772-2779, 2003.

Fei, Z., Dyson, P., "The chemistry of phosphinoamides and related compounds", *Coordination Chemistry Reviews* 249, 2056–2074, 2005.

Fernandez, E.J., Gimeno, M.C., Jones, P.G., Laguna, A., Laguna, M. and Olmos, E., "Synthesis of Heterometallic Species with $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ or $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}^-$. Crystal Structures of $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\text{AuCl}\}]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ and $[\text{NBu}_4][\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ ", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2891-2898, 1994.

Flapper, J., Kooijman, H., Lutz, M., Spek, A.L., Leeuwen, P.W.N.M., Elsevier, C.J. and Kamer, P.C. J., “Nickel and Palladium Complexes of Pyridine-Phosphine Ligands as Ethene Oligomerization Catalysts”, *Organometallics* 28 (4), 1180-1192, 2009.

Gaber, M., El-Wakiel, N.A., El-Ghamry, H. and Fathalla, S.K., “Synthesis, spectroscopic characterization, DNA interaction and biological activities of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with [(1H-1,2,4-triazole-3-ylimino)methyl]naphthalene-2-ol”, *Journal of Molecular Structure* 1076, 251–261, 2014.

Gaw, K.G., Smith, M.B. and Steed, J.W., “Facile syntheses of new multidentate (phosphino)amines: X-ray structure of 1,4- $\{(OC)_4Mo(Ph_2P)_2NCH_2\}_2C_6H_4$ ”, *Journal of Organometallic Chemistry* 664 (1-2), 294-297, 2002.

Gopalakrishnan, J., “Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons”, *Appl. Organometal. Chem.* 23, 291–318, 2009.

Goud, E.V., Kumar, B.B.P., Shruthi, Y., Paul, A., Sivaramakrishna, A., Vijayakrishna, K., Rao, C.V.S.B., Sabharwal, K.N. and Clayton, H.S., “Investigations on synthesis, thermolysis, and coordination chemistry of aminophosphine oxides”, *Journal of Coordination Chemistry* 66 (15), 2647–2658, 2013.

Grützmacher, H., “Cooperating Ligands in Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (10), 1814 – 1818, 2008.

Gwynne, Erin.A. and Stephan, D.W., “Nickel(II) and Palladium(II) Bis-Aminophosphine Pincer Complexes”, *Organometallics* 30 (15), 4128–4135, 2011.

Hessler, A., Stelzer, O., Dibowski, H., Worm, K. and Schmidtchen, F.P., “Water Soluble Cationic Phosphine Ligands Containing m-Guanidinium Phenyl Moieties. Syntheses and Applications in Aqueous Heck Type Reactions”, *J. Org. Chem.* 62 (8), 2362-2369, 1997.

Holzacker, C., Standfest-Hauser, C.M., Puchberger, M., Mereiter, K., Veiros, L.F., Calhorda, M.J., Carvalho, M.D., Ferreira, L.P., Godinho, M., Hartl, F. and Kirchner, K., “Reversible Addition of CO to Coordinatively Unsaturated High-Spin Iron(II) Complexes”, *Organometallics* 30 (24), 6587–6601, 2011.

Hopa, Ç., Kurtaran, R., Alkan, M., Kara, H. and Hughes, R., “Synthesis, characterization and thermal properties of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 2,6-bis(3,4,5-trimethyl-*N*-pyrazolyl)pyridine): the crystal structure of [Co(btmp)(H₂O)₂(NO₃)]NO₃”, *Transition Met Chem* 35, 1013–1018, 2010.

Jeffrey, J.C. and Rauchfuss, T.B., “Metal Complexes of Hemilabile Ligands. Reactivity and Structure of Dichlorobis(*o*- (diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II)”, *Inorganic Chemistry* 18 (10), 2658-2666, 1979.

Jian, F., Xiao, H., Sun, P., Mukhopadhyay., U. and Bernal, I., “Synthesis, structures and thermal properties of three crystalline polymorphs of the bis(*n*-phenylmethylbenzimidazole-*n*)dichloro cobalt(II) complex CoCl₂(C₇H₅N₂CH₂Ph)₂”, *J. Coord. Chem.* 57 (11), 923–934, 2004.

Karaçar, A., Freytag, M., Thönnessen, H., Jones, P., Bartsch, R. and Schmutzler, R., “Preparation and Structures of 1-Dimethylamino-2-bis(dimethylamino)- and 1-Chloro-2-bis(diethylamino)-1-phospha-2-phosphonium Acenaphthene: the First Examples of the 1,2-Dihydro-1,2-di phospha- acenaphtheneRing System”, *Journal of Organometallic Chemistry* 643-644, 68-80, 2002.

Kharat, A.N., Jahromi, B.T., Bakhoda, A. and Abbasi, A., “Synthesis and chemistry of tris(2-pyridyl) phosphine and bis(2-pyridyl)phenylphosphine complexes of mercury(II) X (X = Br, Cl) and X-ray crystal structural determination of [HgBr₂(PPh(2-py)₂)₂]”, *Journal of Coordination Chemistry* 63 (21), 3783–3791, 2010.

Kharat, A.N., Jahromi, B.T. and Bakhoda, A., “Manganese(II), cobalts(II) and nickel(II) complexes of tris(2-pyridyl)phosphine and their catalytic activity toward oxidation of tetralin”, *Transition Met. Chem.* 37 (1), 63–69, 2012.

Kolodiazhnyi, O.I., Gryshkun, E.V., Andrushko, N.V., Freytag, M., Jones, P.G. and Schmutzler, R., "Asymmetric synthesis of chiral *N*-(1-methylbenzyl)aminophosphines", *Tetrahedron: Asymmetry* 14 (2), 181-183, 2003.

Kornev, A.N., Belina, N.V., Sushev, V.V., Panova, J.S., Lukoyanova, O.V., Ketkov, S.Y., Fukin, G.K., Lopatin, M.A. and Abakumov, G.A., "Chemistry of the Phosphorus-Nitrogen Ligands. Multiple Isomeric Transformations of the Diphosphinohydrazine Bearing 8-Quinolyl Substituent: P→C, P→N, and P→P Migrations Caused by Different Factors", *Inorg. Chem.* 49, 9677–9682, 2010.

Kornev, A.N., Sushev, V.V., Panova, Y.S., Belina, N.V., Lukoyanova, O.V., Fukin, G.K., Ketkov, S.Y., Abakumov, G.A., Lönnecke, P. and Hey-Hawkins, E., "The Intramolecular Rearrangement of Phosphinohydrazides $[R'_2P-NR-NR-M] \rightarrow [RN=PR'_2-NR-M]$: General Rules and Exceptions. Transformations of Bulky Phosphinohydrazines ($R-NH-N(PPh_2)_2$, $R = tBu, Ph_2P$)", *Inorg. Chem.* 51, 874–881, 2012.

Kuo, C.Y., Fuh, Y.S., Shiue, J.Y., Yu, S.J., Lee, G.H. and Peng, S.M., "Syntheses and chemistry of Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of Group VI transition metals. X-ray structural studies of the molybdenum complexes", *Journal of Organometallic Chemistry* 588 (2), 260–267, 1999.

Kühl, O., Junk, P.C. and Hey-Hawkins, E., "Facile Synthesis and Molecular Structure of $[Ni(PPh_2NPh)_4]$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626, 1591-1594, 2000.

Kühl, O., Blaurock, S., Sieler, J. and Hey-Hawkins, E., "Molybdenum tetracarbonyl complexes with functionalised aminophosphine ligands: *cis*- $[Mo(CO)_4(PPh_2NHR)_2]$ ($R=Ph, Bu^t$) — molecular structures of $PMes_2NPh$ ($Mes=2,4,6-Me_3C_6H_2$), PPh_2NHBu^t and *cis*- $[Mo(CO)_4(PPh_2NHBu^t)_2]$ ", *Polyhedron* 20 (1-2), 111-117, 2001.

Lackner-Warton, W., Tanaka, S., Standfest-Hauser, C.M., Öztöpcü, Ö., Hsieh, J.C., Mereiter, K. and Kirchner, K., "Synthesis and characterization of ruthenium *p*-cymene

complexes bearing bidentate P–N and E–N ligands (E = S, Se) based on 2-aminopyridine”, *Polyhedron* 29 (16), 3097–3102, 2010.

Lindner, E., Mohr, M., Nachytigal, C., Fawzi, R. and Henkel, G., “Preparation, Properties And Reactions of Metal-Containing heterocycles Part C: Tetraazatetraphosphadimolybda-cylophanes: Synthesis, Isolation, Characterization And X-Ray Crystal Structures”, *Journal Of Organometallic Chemistry* 595, 166-177, 2000.

Ly, T., Slawin, A.M.Z. and Woolins, J.D., “Synthesis, co-ordination chemistry and crystallographic studies of some bis(aminophosphines)”, *J. Chem. Soc. Dalton.* 1611-1616, 1997.

Macías-Arce, I., Puerta, M.C., and Valerga, P., “Half-Sandwich Benzylidene Ruthenium Complexes Bearing Phosphanil-Pyridine Ligands: Reactivity towards Nucleophiles and Electrophiles”, *Eur. J. Inorg. Chem* 2010, 1767-1776, 2010.

Münzenberg, R., Rademacher, P. and Boese, R., “Chiral platinum (II) complexes with phosphorus derivatives of the amino acid L-proline, NMR spectroscopic and X-ray structure investigations of the cis influence of tertiary phosphorus ligands”, *Journal of Molecular Structure* 444 (1-3), 77-90, 1998.

Newkome, G.R., “Pyridylphosphines”, *Chem. Rev.* 93 (6), 2067-2089, 1993.

Olmstead, M., Power, P. and Sigel, G., “Unusual Bonding in The Secondary Aminophosphine [HP{N(SiMe₃)₂}₂]₂: X-Ray Structures and NMR and IR Studies of The Main Group V Amino Compounds HE(NR₂)₂ (E= P, As, R= SiMe₃; E=P, R=Ph)”, *Inorg. Chem.* 27, 2045-2049, 1988.

Öztopcu, Ö., Kirchner, K. and Mereiter, K., “Bis{2-[(diisopropylphosphanyl)amino]-pyridine-κ²N¹,P}copper(I) hexafluoridophosphate”, *Acta Crystallographica Section E* 66 (7), 729–730, 2010.

Öztopcu, Ö., Stöger, B., Mereiter, K. and Kirchner, K., “Reactivity of iron complexes containing monodentate aminophosphine ligands – Formation of four-membered

carboxamido-phospha-metallacycles”, *Journal of Organometallic Chemistry* 735, 80-87, 2013. (a)

Öztopcu, Ö., Holz hacker, C., Puchberger, M., Weil, M., Mereiter, K., Veiros, L.F. and Kirchner, K., “Synthesis and Characterization of Hydrido Carbonyl Molybdenum and Tungsten PNP Pincer Complexes”, *Organometallics* 32 (10), 3042–3052, 2013. (b)

Palacios, M.D., Puerta, M.C., Valerga, P., Lledos, A. and Veilly, E., “Coordinatively Unsaturated Semisandwich Complexes of Ruthenium with Phosphinoamine Ligands and Related Species: A Complex Containing (R,R)-1,2-Bis((diisopropylphosphino)amino)cyclohexane in a New Coordination From κ^3 P,P',N- η^2 -P,N”, *Inorganic Chemistry* 46, 6958-6967, 2007.

Pan, Z., Gamer, M.T. and Roesky, P.W., “Copper(I) and Gold(I) Complexes with *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-2,6-diaminopyridine as Ligand: Synthesis and Molecular Structures”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 632 (5), 744-748, 2006.

Priya, S., Balakrishna, M.S. and Mague, J.T., “First examples of methylene insertion into the phosphorus(III)-nitrogen bond”, *Inorganic Chemistry Communications* 4 (8), 437-440, 2001.

Priya, S., Balakrishna, M.S., Mague, J.T. and Mobin, S.M., “Insertion of Carbon Fragments into P(III)-N Bonds in Aminophosphines and Aminobis(phosphines): Synthesis, Reactivity, and Coordination Chemistry of Resulting Phosphine Oxide Derivatives. Crystal and Molecular Structures of (Ph₂P(O)CH₂)₂NR (R=Me, ⁿPr, ⁿBu), Ph₂P(O)CH(OH)ⁿPr, and *cis*-[MoO₂Cl₂{(Ph₂P(O)CH₂)₂NEt- κ O, κ O}]]”, *Inorganic Chemistry*, 42 (4), 1272–1281, 2003 (a).

Priya, S., Balakrishna, M.S. and Mague, J.T., “Transition metal (Group 6, Ru and Group 10) derivatives of aminophosphines, Ph₂PN(H)R (R= Ph, C₆H₁₁)”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 679,116-124, 2003. (b)

Priya, S., Balakrishna, M.S. and Mobin, S.M., “Reactions of aminophosphines and aminobis(phosphines) with aldehydes and ketones: Coordination complexes of the

resultant aminobis(alkylphosphineoxides) with cobalt, uranium, thorium and gadolinium salts, Crystal and molecular structures of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o)\text{N}(\text{H})\text{Ph}$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}o$ and $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{Ph}$ ”, *Polyhedron*, 24 (13), 1641–1650, 2005.

Sanchez, G., Garcia, J., Meseguer, D., Serrano, J.L., Garcia, L., Perez, J. and Lopez, G., “New palladacyclic complexes with pyridylphosphine ligands: crystal structures of $\text{Pd}(\text{Azb})(\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{Py-P,N})[\text{PF}_6]$ and $[\text{Pd}(\text{Phpy})(\text{Ph}_2\text{PNHPy-P,N})][\text{PF}_6]$ ”, *Inorganica Chimica Acta* 357, 4568-4576, 2004.

Sarıöz, Ö., Kandemirli, F. and Öznergiz, S., “Bis(4-methylpiperidinyl)-phenylphosphine and bis(4-benzylpiperidinyl)-phenylphosphine: Synthesis, derivatization, molybdenum complexes and DFT calculations”, *Polyhedron*, 68, 103–111, 2014.

Sasidharan, P.P., “Magnetic and Spectral Studies on Cobalt Complexes of Thiosemicarbazones”, *IJCPS*, 3 (5), 35-43, 2014.

Schutte, R.P., Rettig, S.J., Joshi, A.M. and James, B.R., “Synthesis, Structure, and Reactivity of $[\text{RuCl}(\text{PP})\text{L}]\text{PF}_6$ ($\text{PP} = \text{PPh}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$; $\text{L} = \text{P}(\text{py})_3$, $\text{PPh}(\text{py})_2$, $\text{py} = 2$ -pyridyl. The “Missing” P,N,N' -Coordination Mode for 2-Pyridylphosphines”, *Inorg. Chem.* 36 (25), 5809-5817, 1997.

Sharma, A. and Shah, M., “Synthesis and Characterization of some Transition metal complexes derived from Bidentate Schiff Base Ligand”, *Journal of Applied Chemistry*, 3 (5), 62-66, 2013.

Sim, S.A., Synthesis of Platinum Complexes Containing Bidentate N,O-donor Ligands, PhD Thesis, New Zealand, 32-37, 2014.

Smolensky, E., Kapon, M. and Eisen, M.S., “Catalytic Intermolecular Hydroamination of Methylenecyclopropanes”, *Organometallics* 24(23), 5495-5498, 2005. (a)

Smolensky, E., Kapon, M., Woollins, J.D. and Eisen, M.S., “Formation of Elastomeric Polypropylene Promoted by a Dynamic Octahedral Titanium Complex”, *Organometallics* 24 (13), 3255-3265, 2005. (b)

Standfest-Hauser, C.M., Dazinger, G., Wiedermann, J., Mereiter, K. and Kirchner, K., "Molybdenum Carbonyl Complexes Bearing PN Ligands Based on 2-Aminopyridine", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009 (27), 4085–4093, 2009.

Stoccoro, S., Chelucci, G., Zucca, A., Cinellu, M.A., Minghetti, G. and Manassero, M., "Synthesis and characterization of square-planar palladium(II), platinum(II) and rhodium(I) complexes with a chiral pyridylphosphine hybrid ligand", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1295-1299, 1996.

Sushev, V.V., Kornev, A.N., Min'ko, Y.A., Belina, N.V., Kurskiy, Y.A., Kuznetsova, O.V., Fukin, G.K., Baranov, E.V., Cherkasov, V.K. and Abakumov, G.A., "Rearrangement of phosphinohydrazide ligand $\text{-NPh-N(PPh}_2\text{)}_2$ in transition metal coordination sphere: Synthesis and characterization of nickel and cobalt spirocyclic complexes $\text{M(NPh-PPh}_2\text{=N-PPh}_2\text{)}_2$ and their properties", *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 879–889, 2006.

Tate, C.W., deMello, A., Gee, A.D., Kealey, S., Vilar, R., White, A.J.P. and Long, N.J., "Hemilabile and reversible carbon monoxide binding properties of iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes containing a new tridentate P–S–N ligand", *Dalton Trans.*, 41, 83–89, 2012.

Tomás-Mendivil, E., García-Álvarez, R., García-Garrido, S.E., Díez, J., Crochet, P. and Cadierno, V., "Facile transmetalation of a pyridyl-phosphine ligand from ruthenium to gold and silver", *Journal of Organometallic Chemistry* 727, 1-9, 2013.

Tribo, R., Pons, J., Yanez, R., Piniella, J.F., Alvarez-Larena, A. and Ros, J., "The formation of $[\text{RuCl}(p\text{-cymene})(\text{Me}_2\text{HPz})(\text{PPh}_2\text{OR})]\text{Cl}$ (Me_2HPz =3,5-dimethylpyrazole; $\text{R}=\text{H}$, Me and $p\text{-Tol}$) complexes from the cleavage of the P–N bond of a P-coordinated $\text{P}(\text{Me}_2\text{Pz})\text{Ph}_2$ ligand by ROH molecules in a ruthenium (II) complex. Crystal structure of $[\text{RuCl}(p\text{-cymene})(\text{Me}_2\text{HPz})\text{PPh}_2\text{OH}]\text{Cl}$ ", *Inorganic Chemistry Communications*, 3 (10), 545–549, 2000.

Varghese, D., Complexes of Schiff Bases Derived from Quinoxaline-2-Carboxaldehyde and Diamines: Biological and Catalytic Activity Studies, PhD Thesis, *Department of Applied Chemistry*, Kerala, 140, 2011.

Xavier, K.O., Smolensky, E., Kapon, M., Aucott, S.M., Woollins, J.D. and Eisen, M.S., "Synthesis and Characterization of Lithium Complexes of 2-(Diphenylphosphanyl)pyridine and N,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzeneamine", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004 (24), 4795-4802, 2004.

Xie, Y., Lee, C.L., Yang, Y., Rettig, S.J. and James, B.R., "Mono- and dinuclear palladium complexes containing 2-pyridylphosphine ligands, including X-ray characterization of $\text{Pd}_2\text{I}_2(\mu\text{-PPh}_2\text{py})_2$ and a dimethylacetylenedicarboxylate A-frame complex $\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Ppy}_3)_2(\mu\text{-MeO}_2\text{C.C}=\text{C}.\text{CO}_2\text{Me})$; py = 2-pyridyl", *Can. J. Chem.* 70 (3), 751-762, 1992.

Zhang, Z.Z. and Cheng, H., "Chemistry of 2-(diphenylphosphino)pyridine", *Coordination Chemistry Reviews* 147, 1-39, 1996.

Zhang, G., Zhao, J., Raudaschl-Sieber, G., Herdtweck, E. and Kühn, F.E., "Syntheses and characterization of dimolybdenum and dirhodium complexes containing 2-pyridylphosphine ligands", *Polyhedron* 21 (17), 1737-1746, 2002.

Zhang, T., Chen, C., Qin, Y. and Meng, X., "Synthesis, crystal structures and luminescence properties of $\{[\text{Cu}(\mu\text{-PhPPy}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4\}_2$ dimer and monodimensional polymer $[\text{Cu}_2(\mu\text{-PhPPy}_2)_2(\mu\text{-SO}_4)]_\infty$ (PhPPy₂ = bis(2-pyridyl)phenylphosphine)", *Inorganic Chemistry Communications* 9 (1), 72-74, 2006.

Zima, V., Svoboda, J., Yang, Y.C. and Wang, S.L., "New copper aryl phosphonates with auxiliary nitrogen ligands", *CrystEngComm*, 14, 3469-3477, 2012.

Zubiri, R., Slawin, A.M.Z., Wainwright, M. and Woollins, J.D., "The preparation and coordination chemistry of phosphorus(III) derivatives of piperazine and homopiperazine", *Polyhedron* 21 (17), 1729-1736, 2002.

ÖZ GEÇMİŞ

Burcu Malgaç 26.10.1989 tarihinde Niğde'de doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Niğde'de tamamladı. 2007 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Haziran 2011'de mezun oldu. 2011-2012 Öğretim yılında Niğde Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZ ÇALIŞMASINDAN ESERLER (MAKALE, BİLDİRİ, POSTER VB.) ÜRETİLEN

Bu tez çalışmasından, 1 (bir) adet poster üretilmiştir. Bu üretilen çalışma aşağıda sunulmuştur.

Sarıöz, Ö. ve Malgaç, B., “Substitue Piridin Türevleri İçeren Aminofosfinlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması” *IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Tokat, s: 259, 30 Mayıs-2 Haziran, 2013.