

**AMİNOFOSFİN TEMELLİ
DİNÜKLEER Ru(II) KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE
TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ
KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

ZUHAL TANRIVERDİ GERGİN

TEMMUZ 2024

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AMİNOFOSFİN TEMELLİ DİNÜKLEER Ru(II)
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE TRANSFER
HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK
ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

ZUHAL TANRIVERDİ GERGİN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

TEMMUZ 2024

DİYARBAKIR

**AMİNOFOSFİN TEMELLİ DİNÜKLEER Ru(II) KOMPLEKSLERİN
SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ
KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Zuhal TANRIVERDİ GERGİN tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim, Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri verilen jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Anabilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Feyyaz DURAP
Danışman, **Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi**

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Murat AYDEMİR (*)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Feyyaz DURAP (**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. Duygu ELMA KARAKAŞ
Kimya Bölümü, Siirt Üniversitesi

ONAY

Savunma Tarihi: 09/07/2024

(*) Jüri Başkanı.

(**)Tez Danışmanı.

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Zuhul TANRIVERDİ GERGİN

İmza:

TEŞEKKÜR

Bu Yüksek lisans tez çalışmamda her türlü yardımını benden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Feyyaz DURAP hocama ve en az danışmanım kadar bana destek olan Prof. Dr. Murat AYDEMİR hocama;

Çalışma kapsamında laboratuvar imkânlarını kullanmam için verdiği izinden dolayı Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına;

Her türlü bilgi paylaşımı ve deneysel çalışmalarındaki yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Nermin MERİÇ'e ve her zaman büyük bir sabırla tezimin konusunda tecrübelerini benimle paylaşan Prof. Dr. Cezmi KAYAN' a;

Kataliz çalışmalarında bana Artvin Çoruh Üniversitesi'nden desteğini esirgemeyen Dr. Uğur IŞIK' a;

Laboratuvar uygulamalarında bana yardımcı olan meslektaşlarıma ve tezimin son durumu hakkında bana tüm yönleriyle geri dönüşler sağlayan Cihat YURTDAS' a;

Mali yardımlarla FEN.23.004 numaralı proje çalışmama katkı sunan DÜBAP' a (Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü) birimine,

Ayrıca bu zorlu süreçte daima sabır ve sebatla beni destekleyen kıymetli eşim Servet GERGİN' e ve çok değerli aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
EKLER LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Fosfinlerin Yapısı, Sentezi ve Kullanım Alanları	2
1.2 Aminofosfinler	6
1.3 Aminofosfin Ligandlarının Sentezi.....	8
1.4 Aminofosfinler ve Komplekslerinin Uygulama Alanları	9
1.4.1 Üç değerlikli aminofosfinler	10
1.4.2 Monoaminofosfinler.....	11
1.4.3 Diaminofosfinler	12
1.4.4 Trisaminofosfinler.....	13
1.5 Hidrojenasyon	13
1.5.1 Transfer Hidrojenasyon.....	13
1.5.2 Transfer hidrojenasyon reaksiyonları üzerine önerilen bir mekanizma	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	18
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1 Materyal.....	29
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	29
3.2 Metod.....	30
3.2.1 N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin Ligand Sentezi.....	30

3.3	Ru(II) Metali Kompleksleri	30
3.3.1	[C ₂ H ₄ {NHPPH ₂ -Ru(η^6 -benzen)Cl ₂ } ₂], Kompleks Bileşiminin Sentezi (1a)	30
3.3.2	[C ₂ H ₄ -{NHPPH ₂ -Ru(η^6 -p-simen)Cl ₂ } ₂]. kompleks bileşiminin sentezi (1b)	32
3.4	Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları.....	33
3.4.1	Genel yöntem	33
3.4.2	Aminofosfin temelli dinükleer Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyon sonuçları.....	34
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1	Ru(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu	37
4.1.1	[C ₂ H ₄ -{NHPPH ₂ -Ru(η^6 -p-simen)Cl ₂ } ₂] kompleksinin karakterizasyonu	37
4.1.2	[C ₂ H ₄ {NHPPH ₂ -Ru(η^6 -benzen)Cl ₂ } ₂] kompleksinin karakterizasyonu.....	38
4.2	Rutenyumun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi	39
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	41
5.1.	Sonuçlar	41
5.2.	Öneriler	42
	KAYNAKLAR	44
	EKLER.....	48
	ÖZGEÇMİŞ	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Fosfin genel yapısı.....	2
Şekil 1.2 Endüstriyel olarak fosfin sentezi.....	2
Şekil 1.3 Fosfin sentez tepkimeleri	3
Şekil 1.4 a) fosforik asit, b) fosfor pentaoksit sentezleri	3
Şekil 1.5 Trifenilfosfin ligantının gösterimi	4
Şekil 1.6 Alkenlerin hidrofosfinasyonu ile tris(siyanoetil)fosfin bileşiklerinin sentezi	5
Şekil 1.7 Ferrosenil imin yapılı fosfin ligantı ve Pd(II) kompleksinin yapısı.....	5
Şekil 1.8 Bazı aminofosfin ligatları tipleri	6
Şekil 1.9 Aminofosfinlerin âmin gruplarının sayısına göre sınıflandırılması.....	7
Şekil 1.10 Kiral Aminofosfinler.....	7
Şekil 1.11 Döngüsel aminofosfinler.....	8
Şekil 1.12 Aminofosfin Ligandlarının Sentezi	8
Şekil 1.13 Bisaminofosfin Ligand.....	9
Şekil 1.14 Üç Değerlikli Aminofosfinler	11
Şekil 1.15 Bisaminoaril fosfinler ile kiril monoamino kompleksleri.....	12
Şekil 1.16 Diaminofosfinler	12
Şekil 1.17 Trisaminofosfinler.....	13
Şekil 1.18 H-donörü olan DH_2 'den A substratına hidrür transferi, DH_2 : Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı	14
Şekil 1.19 $HCOOH-Et_3N$ azetropik karışımının hidrojen kaynağı olarak kullanımı. 15	
Şekil 1.20 İzopropanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı.....	16
Şekil 1.21 Transfer hidrojenasyon üzerine önerilen bir mekanizma (Meriç vd., 2017)	17
Şekil 2.1 Rutenyum kompleksi sentezi	18
Şekil 2.2 Rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılması..	19
Şekil 2.3 $H_2N-C_6H_4-C_2H_5$ 'in Ph_2PCl ile aminoliz reaksiyonu	19
Şekil 2.4 Aminofosfin 1 ve 2' nin CH_2Cl_2 içinde $[M(COD)Cl_2]$ (M =Pd, Pt) ve $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ ile reaksiyonları.....	20
Şekil 2.5 $(Ph_2P)_2N-C_6H_4-C_2H_5$ 'in sulu H_2O_2 ile oksidasyonu (1a, 2a), elementel sülfür (1b, 2b) ve toz selenyum (1c, 2c).....	20

Şekil 2.6 $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-psimen})Cl_2\}_2]$ $[(Ph_2PO)_2-C_{24}H_{16}N_4]$ (i) . $[Ru(\eta^6\text{-benzen})(\mu\text{-Cl})Cl]_2[Ru(\eta^6\text{-psimen})(\mu\text{-Cl})Cl]$ hepsi toluen içinde.....	21
Şekil 2.7 İzo-PrOH'dan çeşitli aril alkil ketonlara hidrojen transferi	21
Şekil 2.8 $[Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S][Ru(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^6\text{-benzen})Cl_2]$ 1 , $[Rh(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(cod)Cl]$, 2 ve $[Ir(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^5-C_5Me_5)Cl_2]$ 3 kompleksleri (i) 1 equiv. Ph_2PCl , Et ₃ N, thf; (ii) 1/2 equiv. $[Ru(\eta^6\text{-benzen})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$, thf; (iii) 1/2 equiv. $[Rh(\mu\text{-Cl})(cod)]_2$, thf; (iv) 1/2 eşdeğer $[Ir(\eta^5-C_5Me_5)(\mu\text{-Cl})Cl]_2$, thf.....	23
Şekil 2.9 İzo-PrOH'dan asetofenona hidrojen transferi.....	23
Şekil 2.10 Kompleks (1) ve (2)' nin sentezi	27
Şekil 3.1 N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin Ligand Sentezi.....	30
Şekil 3.2 $[C_2H_4\{NHPPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2]$, Kompleks Bileşiğinin Sentezi (1a).....	30
Şekil 3.3 $[C_2H_4\{NHPPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$ kompleks bileşiğinin sentezi (1b).....	32
Şekil 3.4 Ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonu ile sekonder alkollere indirgenmesi.....	33

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1 Sübstitüe alkil fenil ketonların izo-PrOH ile transfer hidrojenasyonu $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$	22
Tablo 2.2 Çeşitli basit ketonların izo-PrOH ile transfer hidrojenasyonu $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$	22
Tablo 2.3 Asetofenonun izo-PrOH tarafından $[Ru(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^6\text{-benzen})Cl_2]$, 1, $[Rh(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(cod)Cl]$, 2 ve $[Ir(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)Cl_2]$, 3 katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu.....	24
Tablo 2.4 Sübstitüe asetofenonlar için $[Ru(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^6\text{-benzen})Cl_2]$, 1, $[Rh(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(cod)Cl]$, 2 ve $[Ir(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)Cl_2]$, 3 katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu sonuçları.....	25
Tablo 2.5 Sübstitüe alkil fenil için $[Ru(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^6\text{-benzen})Cl_2]$, 1, $[Rh(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(cod)Cl]$, 2 ve $[Ir(Ph_2PNHCH_2-C_4H_3S)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)Cl_2]$, 3 katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu sonuçları.....	26
Tablo 2.6 1 ve 2 ile katalize edilen izo-propanollü asetofenonun TH' si.	27
Tablo 2.7 Katalizör sistemleri 1 ve 2 ile ikame edilmiş asetofenonlara ilişkin TH bulguları.....	28
Tablo 3.1 1a ve 1b ile katalizlenen asetofenonun optimizasyon çalışmaları ve transfer hidrojenasyonu.....	34
Tablo 3.2 1a ve 1b katalizörleri ile katalizlenen sübstitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu.....	35
Tablo 3.3 1a ve 1b kompleksleri ile katalizlenen sübstitüe ketonların transfer hidrojenasyonu.....	36

EKLER LİSTESİ

Ek 1: ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ - NMR Spektrumları.....	49
Ek 2: ^1H NMR Spektrumları.....	50
Ek 3: ^{13}C NMR Spektrumları.....	51
Ek 4: IR Spektrumları.....	52
Ek 5: Kütle Spektrumları.....	53



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge

Açıklama

sa

Saat

Dön.

Dönüşüm

J

Kapling Sabiti

ppm

Milyonda Bir

δ

Kimyasal Kayma

%

Yüzde

Kısaltma

Açıklama

Ru

Rutenyum

^1H NMR

Proton Nükleer Magnetik Rezonans
Spektroskopi

^{13}C NMR

Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans
Spektroskopi

^{31}P NMR

Fosfor-31 Nükleer Magnetik Rezonans
Spektroskopi

IR

Infrared

EtOH

Etanol

AMP

Aminofosfin

GC

Gaz Kromatografisi

TH

Transfer Hidrejenasyon

THF

Tetrahidrofuran

NaOH

Sodyum Hidroksit

KOH

Potasyum Hidroksit

R

Alkil

ÖZET

AMİNOFOSFİN TEMELLİ DİNÜKLEER Ru(II) KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

TANRIVERDİ GERGİN, Zuhâl
Yüksek Lisans, Kimya Bölümü
Danışman: Prof. Dr. Feyyaz DURAP
Temmuz 2024, 68 sayfa

Son yıllarda, aminofosfinler, fosfinler, fosfitler ve fosfinitler gibi fosfor ihtiva eden ligandlar ve bu ligandlara ait geçiş metal kompleksleri yoğun bir biçimde incelenmektedir. Bu yapılar, basit P-N, P-C ve P-O bağ oluşumu yoluyla farklı yapılarda değişikliklere izin veren ligandlar olarak öne çıkmaktadır. Fosfin klorür ve aminlerin reaksiyonu, RNHPR₂ veya RN(PR₂)₂ şeklindeki ligandları genellikle büyük bir verimle üretilmektedir. Aminofosfin sentezi için reaksiyon koşulları, klorofosfin ve organik girdilerin yapısına endekslidir. Elektronik sebeplerden kaynaklı Ph₂PCl, kloroalkilfosfinlere kıyasla nükleofile karşı daha reaktiftir. Bu çalışmada, N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin ligandı, ticari olarak satın alınan etilendiaminin Ph₂PCl ile inert atmosferdeki reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu yeni aminofosfin ligandın Ru (II) metali kompleksleri, sırasıyla [Ru(η⁶-p-simen)Cl₂]₂ ve [Ru(η⁶-benzen)Cl₂]₂ bileşikleriyle reaksiyonlarıyla kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen yeni Ru(II) komplekslerinin yapıları, NMR, IR, kütle spektroskopisi yöntemleri ve element analizi ile aydınlatılmıştır. Yeni Ru(II) komplekslerinin katalitik özellikleri ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında test edilmiştir ve kantitatif dönüşüm elde edilmiştir. Elde edilen bulgular, aminofosfin ligandları içeren Ru (II) komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonunda oldukça etkin katalizörler olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Aminofosfin, Rutenyum, Transfer hidrojenasyon, Homojen Kataliz

ABSTRACT

SYNTHESIS OF AMINOPHOSPHINE-BASED DINUCLEAR Ru(II) COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THE CATALYTIC EFFICIENCY IN TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

TANRIVERDİ GERGİN, Zuhâl

Master of Science in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Feyyaz DURAP

July 2024, 68 pages

The chemistry of phosphorus containing ligands such as aminophosphines, phosphines, phosphites, has been intensively investigated in over the past years. These substances are notable as potential ligands, enabling different structural alterations by forming straightforward P-N, P-C, and P-O bonds. The use of aminophosphine ligands in coordination chemistry is also increasing due to their high transition . In high yields, the reaction of phosphine chloride and amine often produces target ligands such as RNHPR₂ or RN(PR₂)₂. The nature of chlorophosphine and organic input determines the reaction conditions for aminophosphine synthesis. PH₂PCI is more reactive to nucleophiles than chloroalkylphosphine due to electronic reasons. This research involved the synthesis of N,N'-(diphenylphosphino)ethylenediamine am ligand by reacting ethylenediamine with Ph₂PCI, which is readily available commercially. The ligand's coordination behavior and catalytic characteristics were analyzed through reactions involving [Ru(η⁶-p-cymene)Cl₂]₂ and [Ru(η⁶-benzene)Cl₂]₂ complexes. The new Ru(II) complexes were characterized through the use of different transition metals to create complex compounds with varying coordination numbers, as well as through spectroscopic techniques like NMR, IR, and elemental analysis. In the last stage, Ru(II) complexes were assessed as catalysts in transfer hydrogenation reactions of ketones.

Keywords: Aminophosphine, Ruthenium, transfer hydrogenation, Homogeneous catalysis

1. GİRİŞ

Kimya bilimi, köklü geçmişi ve günümüzdeki önemiyle, hayatımızın her alanında iz bırakan bir disiplindir. Antik çağlara kadar uzanan geçmişinde, dönemin önde gelen bilim insanlarının katkılarıyla temelleri atılan kimya, zamanla alt dallara ayrılmış ve her biri farklı bir uzmanlık alanını kapsamaya başlamıştır. Bu alt dalların oluşumunda, günlük hayatı kolaylaştırma ve insan yaşamına katkıda bulunma arzusu öncü rol oynamıştır. Anorganik kimya, kimya biliminin temel alt dallarından biridir. Son yıllarda bu alanda, özellikle organofosforlu bileşikler üzerine yapılan çalışmalar artmaktadır. Karbon ve fosfor bağına içeren çözünür organik bileşikler olan organofosforlar, hem doğada hem de sentetik uygulamalarda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Kolay kullanım ve çeşitli organik reaksiyonlarda gösterdikleri verimlilik, organofosfor bileşiklerini öne çıkan bir araştırma konusu haline getirmiştir. Fosfin yapılarının geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin kullanımı homojen katalizde olduğu gibi heterojen katalizde de büyük öneme sahiptir. Bu önem fosfor atomlarının güçlü koordinasyon yetenekleri ve farklı elektronik/sterik etkilere sahip süstituentler ile çeşitlendirilebilmesidir. (Şenol, 2010).

Katalitik dönüşümler sırasında klasik hidrojenasyon yerine transfer hidrojenasyon reaksiyonunun tercih edilmesindeki en büyük etken tehlikeli ve yüksek basınç gerektiren moleküler hidrojen yerine çok daha kullanışlı hidrojen kaynaklarının kullanılabilmesidir. Bununla birlikte transfer hidrojenasyon reaksiyonlarına ait çalışmaların literatürde artan bir hızla devam ettiği görülmektedir (Baratta, 2005; Zeng ve Yu 2009; Wang and Astruc 2015). Transfer hidrojenasyon reaksiyonunun ekonomik, basit ve çevresel oluşu mevcut diğer yöntemler arasında daha ilgi yaratmaktadır.

Transfer hidrojenasyonda Rh, Ru ve Ir gibi metaller yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte, özellikle yüksek etkinlik ve daha ucuz olması sebebiyle rutenyum ön plana çıkmaktadır. Rutenyum bazlı katalizörler, hidrojenasyon, oksidasyon, epoksidasyon ve metatez gibi seçici katalitik reaksiyonlar dâhil olmak üzere birçok endüstriyel odaklı proste geniş çapta araştırılmaktadır. Desteğin doğası, dokusal ve yapısal özellikleri bu parametreleri güçlü bir şekilde etkiler; sonuç olarak, taşıyıcı seçimi, en iyi katalizörü tasarlamada anahtar seçenek haline gelir. Katalitik hidrojenasyonlar, her

ikisi de benzer bir metal aralığı kullanan homojen veya heterojen koşullar altında gerçekleştirilebilir. Heterojen katalizörler, kataliz kavramı üzerinde güçlü bir etkiye sahip olmuştur.

1.1 Fosfinlerin Yapısı, Sentezi ve Kullanım Alanları

Fosfin bileşikler, genellikle renksiz ve kokusuz gazlardır. Havada aniden parlayabilecek kadar yanıcıdır. Solunması durumunda 50 ppm'i bile aniden öldürebilecek kadar tehlikelidir ve oldukça zehirli bileşiklerdir.

Fosfinler, genel olarak organofosfor bileşikler olarak adlandırılır ve $PH_{(3-n)}R_n$ genel yapısı (Şekil 1.1) ile gösterilmektedir (R=aril ya da alkil). Trigonal piramit molekül yapısına sahiptir.



R: H, alkil, aril, v.b.

Şekil 1.1 Fosfin genel yapısı(Hofmann ve Cahours, 1857)

Fosfinlerin tarih sahnesine ilk çıkışı 1783 yılında Philippe Gengembre tarafından fosforun keşfedilmesiyle olmuştur. Beyaz fosfor, potasyum karbonatın sulu çözeltisini ısıtarak bulmuştur. 1789 yılında Lavoiser, fosfinin elemental haldeki fosforla birleşmesiyle PH_3 bileşiğini bulmuştur. Fosfin isminin ilk kullanımı 1857 yılındaki organik aminler (NR_3) ile aynı anda organofosfor bileşiklerinin isimlendirilmesiyle olmuştur (Hofmann ve Cahours, 1857).

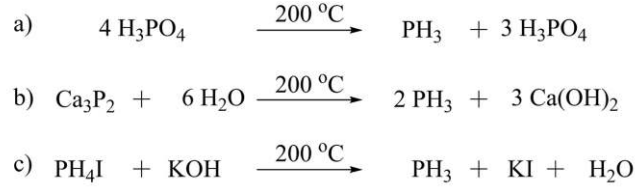
Fosfinlerin sentezi endüstriyel olarak, laboratuvar ortamında veya doğada kendiliğinden gerçekleştirilebilir. Endüstriyel olarak beyaz fosfor ile sodyum veya potasyum hidroksitin senteziyle yan ürün olarak oluşmaktadır (Şekil 1.2). Beyaz fosforun basınç altında asit katalizli kimyasal tepkimesiyle fosforik asit ve fosfin oluşur.



Şekil 1.2 Endüstriyel olarak fosfin sentezi

Laboratuvar ortamında ise fosfin sentezi için birçok tepkime vardır (Şekil 1.3.) (Gokhale ve Jolly, 1967). Fosforik asidin ayrışması ile yan ürün olarak oluşur (Şekil,

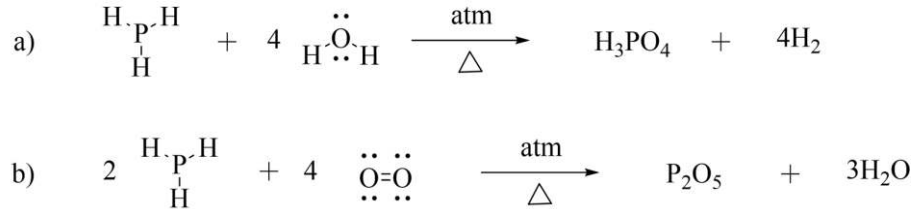
1.3a). Kalsiyum veya alüminyum fosfat gibi metal fosfatların veya tris(trimetilsilil)fosfinin hidroliziyle yan ürün olarak fosfin oluşur(Şekil, 1.3b). Yan ürün olarak oluşan fosfinlerin saflaştırılması gereklidir. Fosfonyum iyodürün potasyum hidroksit ile tepkimesiyle ana ürün olarak fosfin oluşur. (Şekil, 1.3c).



Şekil 1.3 Fosfin sentez tepkimeleri(Gokhale ve Jolly, 1967)

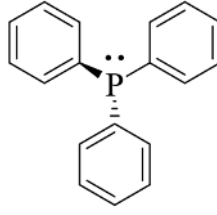
Fosfor ve bileşikleri doğada kendiliğinden bulunur. Dünya atmosferinde değişen konsantrasyonlarda mevcuttur. Biyokimyasal döngü içinde fosfor da yer alır. Organik maddelerdeki fosfatın indirgenip doğaya karışmasıyla fosfin oluşur. Jüpiter ve Venüs gezegenlerinin atmosferlerinde de fosfin bulunmuştur ve yaşamın habercisi olduğu söylenmektedir (Sousa-Silva vd., 2020).

Fosfinlerin birçok tepkimesi mevcuttur. Fosforik asidin ve fosfor pentaoksitin sentez tepkimesi Şekil 1.4'deki gibidir (Rabinowitz vd., 1969).



Şekil 1.4 a) fosforik asit, b) fosfor pentaoksit sentezleri(Rabinowitz vd., 1969)

Fosfin yapılı organik bileşiklerin katalizörlerin yapısında ligand olarak kullanılmaları uzun yıllara dayanmaktadır. Bu tezde monoklorodifenilfosfin ligandı kullanılmıştır (Şekil 1.5). Fosfin ligandlarına sahip metal katalizörlerinin yüksek etkinlik sunmalarında çok iyi bir σ -elektron verici ve π -elektron alıcı özellikte olmaları yatmaktadır. Son yıllarda fosfin ligandlarının yapılarına azot atomu içerecek şekilde modifikasyonlar yapılmasının, katalizörlerin etkinliklerinde artış sağladıkları tespit edilmiştir (Yılmaz, 2018).



Şekil 1.5 Trifenilfosfin ligandının gösterimi(Yılmaz, 2018)

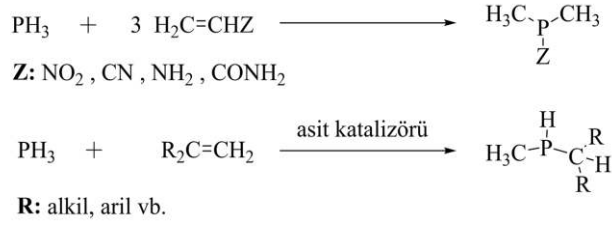
Fosfin ligandlarının birçok avantajları vardır (Tezcan, 2022):

- Kolay koordine olabilirler.
- Çok iyi bir σ -elektron verici ve π -elektron alıcı özellikte olmaları sayesinde güçlü elektron vericidirler. Bu sayede metal katalizörleri yüksek etkinlik sunar.
- Farklı fonksiyonel gruplar ile zenginleştirilmesi kolaydır.
- Düşük sıcaklık ve baz varlığında gerçekleşmektedir.

Fosfin ligantları bazı dezavantajları da bulunmaktadır (Aygüzer, 2022):

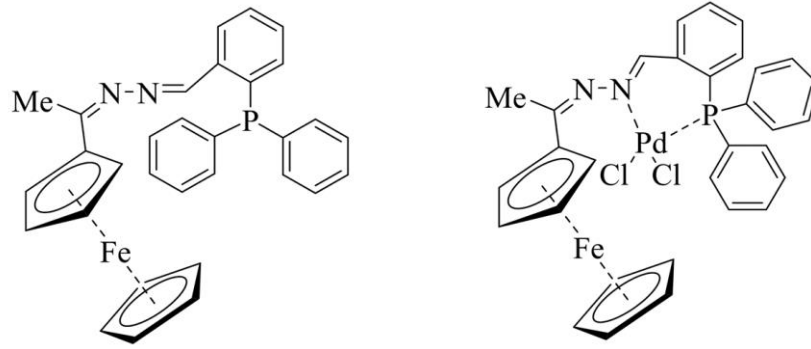
- Neme duyarlı oldukları için dikkatli çalışılmalıdır (Kale vd., 2010).
- Termal kararlılıkları düşüktür. Bu yüzden kolaylıkla oksitlenebilir. Açık havada veya yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedir. Yan ürün olarak fosfin oksitleri verir.
- Pahalı ve toksik özelliktedir.
- Ligandlardan uzaklaştırılması zordur ya da geri kazanılamamaktadır.

Fosfinlerin hem akademik hemde endüstriyel alanda birçok uygulaması bulunmaktadır. Organofosfor kimyasında birçok fosfin ligantı üretilmektedir. Fosfin, hidroklorik asit varlığında formaldehit ile reaksiyona girerek tekstilde kullanılan tetrakis (hidroksimetil) fosfonyum klorürü oluşturur. Akrilonitrilin β -karbonuna fosfin eklenmesine alkenlerin hidrofosfinasyonu denir ve tris(siyanoetil)fosfin grupları oluşur (Şekil 1.6) (Trofimov vd., 1999). Asit katalizörlüğünde fosfin ile izobütenin tepkimesine hidrofosfinasyon denir.



Şekil 1.6 Alkenlerin hidrofosfinasyonu ile tris(siyanoetil)fosfin bileşiklerinin sentezi(Trofimov vd.1999)

2021 yılında Makhubela ve ekibinin yaptığı çalışmada, toplam 4 farklı ferrosenil imin yapılı monodentat (tek dişli) ve bidentat (iki dişli) ligand ve bunların paladyum komplekslerini sentezlemiş ve yapılarını çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır (Matsheku vd., 2021). Ligandlardan fosfin yapılı olanının ve bunun paladyum(II) komplekslerinin bağları Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Ferrosenil imin yapılı fosfin ligantı ve Pd(II) kompleksinin yapısı(Matsheku vd., 2021).

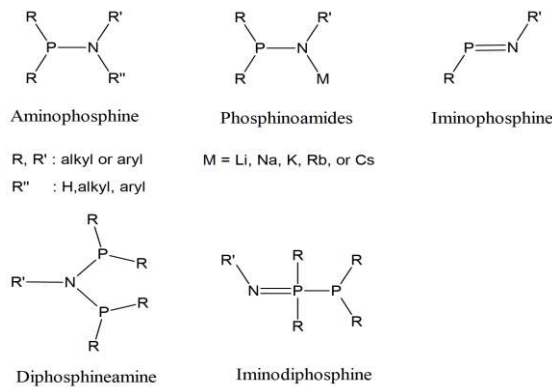
Yine aynı çalışmada, sentezlenen paladyum komplekslerinin katalitik etkinliklerinin incelenmesi amacıyla Mizoroki-Heck ve Suzuki-Miyaura türü reaksiyonlar yürütülmüştür. Bromobenzen ile fenilboronik asit arasında gerçekleştirilen Suzuki C-C eşleşme reaksiyonu çalışmasında, 150°C’de dimetilformamit organik çözücüsü ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sırasında ilgili katalizör ile 3 saat içerisinde %87 ürün (bifenil) dönüşümüne ve %99 seçiciliğe ulaşıldığı rapor edilmiştir. Çalışmanın devamında ise farklı konumlarda süstitüe aril boronik asitler ile katalitik etkinliği üzerinde süstitüent etkiside incelenmiştir.

Mikroelektronik alanında yarı-iletken endüstrisinde ve yarı-iletken bileşiklerde fosfin katalizörleri kullanılmaktadır. Örneğin, galyum fosfit ve indiyum fosfit vb. ayrıca alev geciktirici ürünlerin içinde de fosfin kullanılmaktadır (Hongchao vd., 2018).

Çiftliklerde besinlere gübre olarak alüminyum fosfat, kalsiyum fosfat, çinko fosfat kullanılmaktadır. Montreal protokolüne göre ozon tabakasına zarar veren hidrofloro karbon kullanımı azaltılmıştır. Bu nedenle, pestisitler ve herbisitler içinde kullanılan maddeler değiştirilerek metal fosfitler kullanılmıştır (Hongchao vd., 2018).

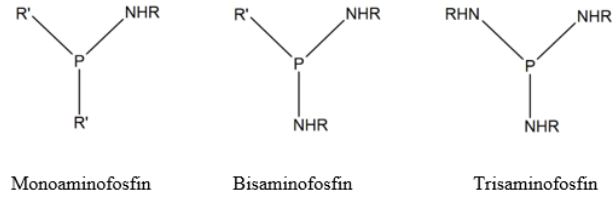
1.2 Aminofosfinler

Fosfor kimyası, genellikle fosfor karbon ve fosfor oksijen bağları içeren bileşiklerle domine edilir (neredeyse tüm doğal olarak meydana gelen fosfor bileşikleri P-O bağları içerir), ancak günümüzde fosfor, azot bileşikleri içeren ana grup kimyasında baskın halde kullanıldığı görülmüştür. Fosfor ve azot bileşikleri çok iyi yapısal çeşitlilik sergilediği ve detaylı yapı bilgisine sahip olması nedeniyle, bağlanmalarının teorik açıklaması ile birleşir. P, N tek ve çoklu bağlarının kimyası şimdi tutarlı bir şekilde birleşiyor ve genişliyor. Tekli bağ P – N içeren bileşiklere aminofosfin, çift bağ P = N içerenlere iminofosfin ve üçlü bağ P $\equiv$ N içeren bileşiklere fosfor nitrid veya fosfazin denmektedir. P, N bağları içeren bileşikler, iminofosfinlerle sonlandığında, P, N, P omurgasına sahip olanlar diposfinaminler, N, P, P omurgasına sahip olanlar iminodiposfin olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1.8).



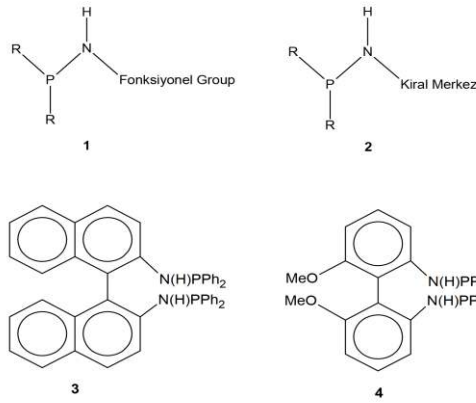
Şekil 1.8 Bazı aminofosfin ligatları tipleri

Aminofosfinler, fosfor merkezine bağlı olan (NH₂) grup sayıları baz alınarak sınıflandırılabilir. Fosfor merkezindeki (NH₂) grupları sayısal olarak artış gösterdiğinde, aminofosfinin kararlılığı genellikle azalır.



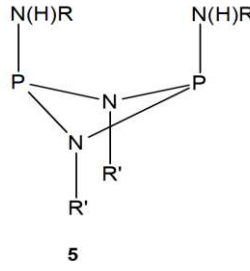
Şekil 1.9 Aminofosfinlerin âmin gruplarının sayısına göre sınıflandırılması

Kiral merkezlere sahip aminofosfinler, katalizde uygulama alanı bulmuştur. Özellikle Şekil 1.9’da gösterilen kiral aminofosfin BINOL-analogları 3 ve 4, çeşitli geçiş metalleri ile birleştirildiğinde asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında mükemmel aktivite sergiler.



Şekil 1.10 Kiral Aminofosfinler

Döngüsel sistemler, açık zincir aminofosfinlere göre genellikle daha stabil olma eğilimindedir; özellikle Şekil 1.10’ da gösterilen döngüsel türler, özel bir stabil sınıftır. Bu tür halka sistemlerinin kararlılığı, dört üyeli P, N halkalarını içeren bir dizi kompleksin izole edilmesine olanak tanımıştır. Bu tür bileşikler uzun yıllar boyunca çalışılmış olup, son zamanlarda ilgi, reaktivitelerinin ana grup elementlerine karşı olan etkileşimleri üzerine yoğunlaşmıştır.

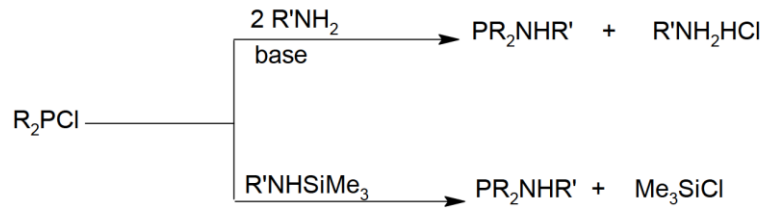


Şekil 1.11 Döngüsel aminofosfinler

1.3 Aminofosfin Ligandlarının Sentezi

Aminoliz reaksiyonu, bir aminin bir klorofosfinle reaksiyonunu içeren, aminofosfin ligandlarda en yaygın kullanılan yöntemdir. Fosfin klorürün bir aminle reaksiyonu genellikle hedef bileşiği, $RNHPR'_2$ veya $RN(PR'_2)_2$, yüksek verimle dönüştürme sağlar. Aminofosfinlerin eldesi için reaksiyon koşulları, klorofosfinin ve organik öncülün doğası üzerinde bağlıdır. Açık elektronik özellikleri içermesiyle Ph_2PCl , klorodialkilfosfinlere göre bir nükleofile karşı daha reaktiftir.

Reaksiyon, serbest kalan HCl 'yi yakalamak için genellikle trietilamin gibi bir organik bazın bulunduğu ortamda gerçekleştirilir. Alternatif bir reaksiyon, bir amin yerine bir aminosilanın kullanılmasını içerir ve serbest kalan trimetilklorosilani ortaya çıkarır; bu yöntemin avantajı, bileşenin kolayca damıtma ile uzaklaştırılabilmesidir. Ancak, yöntem, aminosilan öncüllerinin karşılaştırmalı olarak düşük bulunabilirliği nedeniyle sınırlıdır.



Şekil 1.12 Aminofosfin Ligandlarının Sentezi

Organik bazların yerine organometalik bazların kullanıldığı diğer yollar da bildirilmiştir. Bu yollar $R_2PN(H)R$ bileşiklerine daha sınırlı bir aralıkta ulaşmaktadır. Bu reaksiyonlar, metale amine ara maddeleri aracılığıyla gerçekleşir. ($M[RNH]$; R = alkil veya aril; M = Li, Na veya K). Farklı metale tuzlardan, litli aminler en yaygın olan türüdür. Ayrıca birçok amin yapısı tek kristal X-ışını difraksiyonu ile

aydınlatılmaktadır. Ancak, birçok litli türün düşük sıcaklıklarda bile kararsız olması nedeniyle, genellikle istenen ürüne dönüştürülmeden önce in situ olarak üretilirler. Bu tür amidlerin nispeten güçlü bazik özellikleri, P-N bağlarının hızlı bir şekilde oluşmasına olanak tanır. Özellikle, bu yöntem, geleneksel organik bazların, örneğin trietilaminin, sentetik olarak kullanışlı olmadığı, hacimli substitüentlere sahip aminler için kullanışlı olduğu bilinmektedir (Fei and Dyson, 2005).



P-NH omurgasına sahip aminofosfinler hazırlanmasının kolay olması sebebiyle literatürde yoğun bir şekilde araştırmalara konu olmuştur. Koordinasyon kimyasında ligand olarak uygulanmalarından dolayı, örneğin metoksil, piridil ve asetil grupları ile birçok işlevselleştirilmiş aminofosfin hazırlanmıştır (Fei ve Dyson, 2005).

Guo ve arkadaşları Şekil 1.13’de gösterilen oldukça etkili bir bisaminofosfin ligandını sentezlemiş, ayrıca sentezlenen ligandı amidoakrilik asitlerin ve esterlerin rodyum katalizli asimetrik hidrojenasyonu kullanmışlardır (Guo v.d., 2007).



Şekil 1.13 Bisaminofosfin Ligand(Guo v.d., 2007)

1.4 Aminofosfinler ve Komplekslerinin Uygulama Alanları

Son yıllarda, aminofosfin komplekslerinin potansiyel kullanımı, özellikle katalizle ilgili olarak bir dizi raporla detaylı bir şekilde incelenmiştir. Aminofosfinler, metal iyonlarını içeren bileşikler barındırma kapasitesine sahip yumuşak ve sert donör atomlarını içerdiğinden, bu alan araştırmacılarının önemli ilgi odaklarından olmuştur. Bu özellik, geçiş metallerini içeren bileşiklerin sentezini mümkün kılmaktadır. Sentezlenen bileşikler, NMR kayma reaktantları, seçici metal çıkarmalar, organometalik kimya ve kataliz gibi alanlarda çeşitli ve önemli uygulamalara sahiptir. Aminofosfin komplekslerinin bu geniş uygulama yelpazesi, metal-katalizli

reaksiyonlarda ve metal iyonlarının özgün çekiminde daha fazla anlayışa ışık tutmuş ve bu alanlardaki araştırmalara ivme kazandırmıştır.

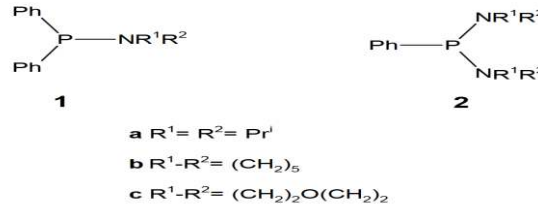
Son zamanlarda, yeni tip katalizörler geliştirilmiş olup bunlar arasında rutenyum piridin-fosfol kompleksi ve krom diaminofosfinamin kompleksleri bulunmaktadır. Bunlar, sırasıyla ketonların transfer hidrojenasyonunda ve 1-heksenin sentezinde kullanılmaktadır. Aynı zamanda bazı aminofosfinler ve türevleri, antikanser ilaçları, herbisitler, antimikrobiyal ajanlar ve nöroaktif ajanlar gibi alanlarda uygulama bulmuştur (Guo v.d., 2007; Cheng, 2003).

Aminofosfin ligand taşıyan rodyum katalizörleri, asimetrik hidrojenasyonda iyi ila mükemmel düzeyinde enantioseçicilik ve yüksek reaktivite göstermiştir. Schmid, Pregosin ve Ranjan Babu'nun raporuna göre, asimetrik hidrojenasyonda, geçiş metal fosfin/fosfinat katalizörlerinin enantioseçiciliği, fosfor atomları üzerindeki substitüanların belirgin bir şekilde etkilediği görülmüştür. Deneysel sonuçlar, bisaminofosfin ligandları taşıyan rodyum katalizörlerinin, metil asetamidosisinamatının hidrojenasyonunda çok farklı enantioseçicilik sağladığını ortaya koymuştur. Ancak, rodyum katalizörünün fosforundaki fenil grupları yüksek kaldığında, enantioseçicilik keskin bir şekilde düşmüştür. Bunun aksine, fosfor üzerindeki fenil gruplarının sterik olarak engellenmiş 3,5-dimetilfenil gruplarıyla değiştirilmesi durumunda enantioseçicilik büyük ölçüde artmıştır. Anionların seçimi, BF_4 veya SbF_6 , enantioseçicilik üzerinde çok az etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir (Guo v.d., 2007).

1.4.1 Üç değerlikli aminofosfinler

Üç değerlikli aminofosfinler, bir veya daha fazla P-N bağınyı içeren, geçiş metal katalizli çapraz bağlanma reaksiyonlarında ligand olarak geniş ölçüde kullanılmamıştır. Fosfitlerde alkoksi gruplarından daha çeşitli olduğu bildirilen t gruplarına dair sınırlı sayıda rapor bulunmaktadır. Aminofosfin bileşiklerinin mono- ve di-amin koordinasyon kimyasında, alkil ve/veya aril amino gruplarının aminofosfinlere güçlü elektron bağışlayıcı grupları olarak bilindiği, bu sayede fosfinin daha güçlü σ -donor ligandları haline geldiği gözlemlenmiştir. Literatürde bildirildiği gibi, ikinci bir amino grubu da bir elektron bağışlayıcı fonksiyonel grup olarak görev

yapmaktadır. Bu nedenle ikinci amino grubunun eklenmesi, fosfin ligandının elektron yoğunluğunu artırmaktadır (Cheng v.d., 2003). (Şekil 1.14)



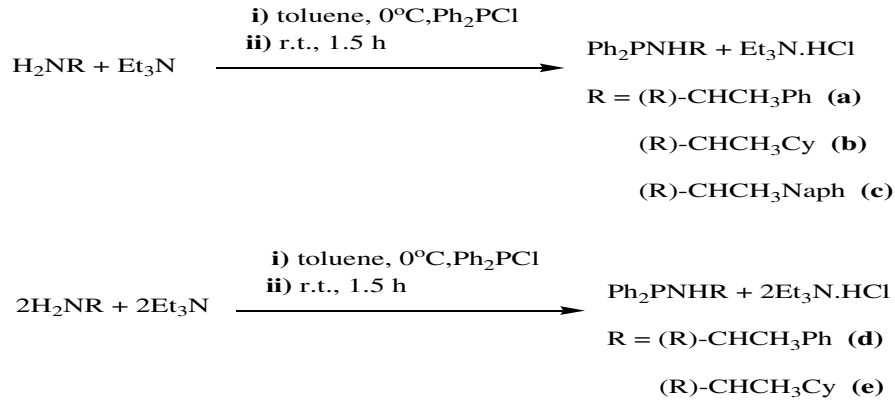
Şekil 1.14 Üç Değerlikli Aminofosfinler(Cheng v.d., 2003)

1.4.2 Monoaminofosfinler

Monoaminofosfinler, genellikle kararlı olan ve kolayca hazırlanan fosforlu bileşiklerdir: $R_2PN(H)R'$ ($R, R' =$ alkil veya aril). P-N bağına içeren seride $(R_2N)PhPCl$ [R_2N =pipperidin(pip), 2-metilpiperidin (Mepip), cis-2,6-dimetilpiperidin (Me_2pip), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin (Me_4pip) ve iPr_2] (Anagnostis v.d., 2004) olarak tanımlanmıştır.



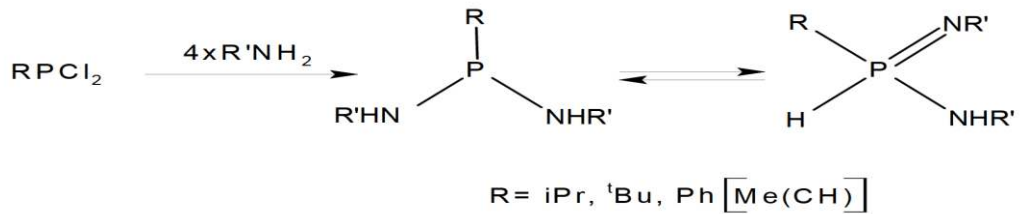
$CHCH_3Ph$, (a); $CHCH_3Cy$, (b); $CHCH_3Naph$, (c) gibi optik olarak aktif ligandlara ve $PhP(NHR)_2$ ($R = CHCH_3Ph$, (d); $CHCH_3Cy$) tipindeki diğer optik olarak aktif ligandlara sahip olan bir dizi fosfin, bir stereojenik karbon atomunu içeren amino substitüandaki kiral monoamino ve bisaminoarilfosfin ile sentezlenmiştir. Bu fosfinler, katalitik öncüler olarak kullanılmak üzere, hidrovinilasyon asimetrik reaksiyonlarında rol oynayabilecek cationic allylic alladium (II) komplekslerinin sentezi üzerinde çalışılmıştır (Ceder vd., 2007). Bu çalışma, çeşitli optik özelliklere sahip olan bu ligandların, organik sentezde ve katalizde kullanılmak üzere özel olarak tasarlanmış türlerini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Elde edilen fosfinlerin katalitik öncü olarak kullanılması, hidrovinilasyon reaksiyonlarında yüksek derecede seçicilik ve verimlilik elde etme potansiyeli sunmaktadır (Şekil 1.14).



Şekil 1.15 Bisaminoaril Fosfinler ile Kiril Monoamino Kompleksleri(Ceder vd., 2007)

1.4.3 Diaminofosfinler

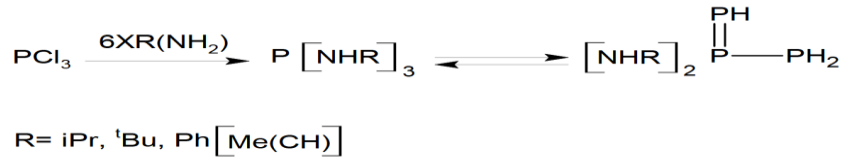
Diaminofosfinler, $\text{RP}[\text{N}(\text{H})\text{R}']_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{alkil, aril}$), genellikle monoaminofosfinlerden daha az karardır, özellikle alkil substitüanları olanlar, $\text{N}=\text{P}(\text{IV})\text{-N}'$ yi kolayca oluşturan kondensasyon reaksiyonlarına girebilir. İki tautomer çözeltide birlikte var olabilir, ancak P ve N-merkezlerindeki substitüanların hacminin artması süreci engelleyebilir. Prototropik denge pozisyonu çözücüye ve fosfor ve azot merkezlerindeki substitüanlara bağlıdır, bu da NH ve PH formlarının asiditesini açıkça etkiler. Aril substitüanları bulunan diaminofosfinler kondensasyon reaksiyonlarına daha az eğilimlidir. Artan kararlılıkları, fosfor merkezindeki elektron yalnız çiftinin kısmi delokalizasyonuna bağlanmıştır. Azot merkezindeki aril substitüanı, elektron yoğunluğunu dağıtmaya ve fosforun NH grubuna karşı nükleofilisini azaltmaya yardımcı olur (Guo vd., 2002).



Şekil 1.16 Diaminofosfinler(Guo vd., 2002)

1.4.4 Trisaminofosfinler

Trisaminofosfin $P[N(H)R']_3$ (R, R= alkil, aril), yıllardır bilinmektedir. Michaelis, yüz sene önce tris (n-propilamino) fosfin hazırlama girişimini tanımlamış, sonunda tris(alkilamino)fosfinlerin kararsız olduğunu sonuçlandırmıştır. Temel sorun, kondenzasyonu deneyimleme eğilimleridir. Aril substitüanl trisaminofosfinlerin sentezi biraz daha başarılı olmuştur. Birincil aminin nitrojenindeki sterik hacmin artması, tris(arilamino)fosfinlerin oluşumunu kolaylaştırır, ancak genellikle kararlı değildir ve karşılık gelen tautomerleriyle karışımlar halinde bulunurlar (Guo vd., 2002).



Şekil 1.17 Trisaminofosfinler(Guo vd., 2002)

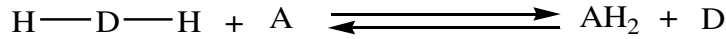
1.5 Hidrojenasyon

Hidrojenasyon reaksiyonları Modern Kimya'da hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeklerinde değerli ve temel bir araçtır (Blaser, 2009). Moleküler hidrojenasyon, geçiş metalleri ile homojen veya heterojen kataliz (de Vries ve Elsevier, 2007) tepkimesi tarafından ve daha yakın zamanda Lewis çiftleri (Hounjet ve Stephan, 2014) tarafından dihidrojen molekülünün doğrudan aktivasyonu yoluyla yapılmaktadır. Diğer yaklaşım ise, hidrojen kaynağının H_2 ' den farklı olduğu ve bir organometalik kompleksin katalizör görevi yaptığı transfer hidrojenasyon (TH) yoluyla (Hintermair vd., 2014; Ok vd., 2014). Bu metodoloji hem ekonomik hidrojen kaynakları hem de düşük basınç ve ılıman sıcaklık koşulları altında gerçekleştirilmektedir (Campos vd., 2014). Sonuç olarak, TH reaksiyonu Yeşil Kimya'da iyi bir seçim olarak kabul edilmiştir (Wang ve Astruc, 2015).

1.5.1 Transfer Hidrojenasyon

Kökeni Meerwein-Pondorf-Verley (MPV) indirgemesinden gelen ve daha sonra asimetrik versiyonuda geliştirilen ketonların transfer hidrojenasyonu, özel kaplara ve yüksek basınçlara ihtiyaç duyulmaması, operasyonel olarak daha basit ve önemli

ölçüde daha güvenli olmasından dolayı moleküler hidrojenasyona alternatif olarak ortaya çıkmıştır (Maytum vd., 2007; Palmer ve Wills, 1999). Katalizör ile birlikte bir hidrojen sağlayıcı aracılığıyla hidrojen transfer tepkimesi ya da transfer hidrojenasyon tepkimelerinde çoklu bağların indirgenmesi olarak tanımlanmıştır. Bu hidrojen transfer işlemi işlemi, katalizör eşliğinde bir proton sağlayıcısından protonun koparak substratın doymamış fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde yürümektedir (Özdemir vd., 2005; Gladiali ve Alberico, 2006). Transfer Hidrojenasyon (TH) endüstride ve organik sentezlerde kolaylıkla uygulanmaktadır. TH ve asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH) reaksiyonları, doğal ürünlerin, biyolojik olarak aktif moleküllerin ve farmasötiklerin sentezi dahil olmak üzere birçok özel kimyasalın hazırlanmasında güçlü bir sentetik araç haline gelmiştir (de Vries ve Elsevier, 2007; Noyori ve Hashiguchi, 1997). Ayrıca, TH yönteminin çevreye zararlı etkisinin olmaması, basit olması ve kolay uygulanabilir olması, reaksiyon şartlarının oldukça elverişli olmasından ötürü önemlidir (Faller ve Lavoie, 2001). Hidrojen gazı yerine hidrojen donörü kullanımı çoklu bağların indirgenmesinde ekonomik ve çevre dostudur (Özcan, 2009). Transfer hidrojenasyonun genel reaksiyonu Şekil 2.15'te verilmiştir.

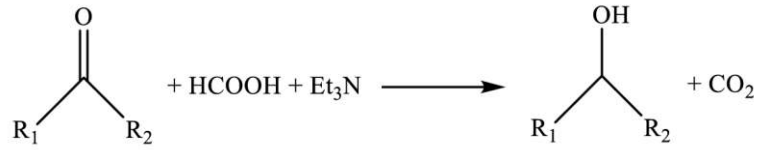


Şekil 1.18 DH₂'den (DH₂ H-donörü olarak kullanılır) A substratına hidrojen transferi, DH₂: Hidrojen verici; A: Hidrojen alıcı

Ketonların indirgenmesinde genellikle moleküler hidrojen kullanılmaktadır. Bu teknikte basınçlı kaplar kullanılması gerektiği için moleküler hidrojene seçenек olarak çok önemli transfer hidrojenasyon sistemi ortaya çıkmıştır. Bu indirgeme sisteminde PrOH/baz (hidroksit veya alkoksit) veya formik asit/trietilamin (5:2 azeotrop) hidrojen vericileri ve çözücülerі olarak yaygın kullanılmaktadır.

- 1) Genellikle 60 ± 20 °C'de HCOOH ve azeotropik olarak hazırlanan Et₃N'in (5:2) karışımı indirgen madde olarak sıklıkla kullanılır. 60 ± 20 °C'de bu karışım birçok çözücü ile karışabilir, yüksek substrat konsantrasyonların kullanılmasına olanak sağlar, tersinir değildir bu da geri reaksiyon ve rasemizasyon olmadan yüksek dönüşümlerin elde edilmesini sağlar. Ancak,

bazı kompleksler HCOOH'in ortamında hızlı bir şekilde bozunuma uğradığından katalitik aktivitelerini yitirmektedirler. Buna nedeni ise baz tarafından desteklenen aktivasyon süreci basamaklarından biri formik asit tarafından inhibe edilmektedir (Fujii vd., 1996; Matteoli vd., 1981). Bu indirgeme reaksiyonu sonucunda CO₂ çıkışı olduğundan, prosesin açık bir sistemde yürütülmesi gerekmektedir.



Şekil 1.19 HCOOH-Et₃N azetropik karışımının hidrojen kaynağı olarak kullanımı

2) Güçlü bir baz varlığında TH tepkimelerinde hem hidrojen kaynağı olarak hem de çözücü kaynağı olarak izopropanol kullanılmaktadır. Ayrıca; izopropanolün,

- Organik çözücülerde iyi çözünmesi,
- Çözücülerin pH 'ını değiştirmemesi
- Toksik etkiye sahip olmaması,
- Ucuz ve kolay bulunur olması,
- Çevreci olması,

gibi üstün özellikleri bulunmaktadır. İzopropanol çözeltisindeki birçok metal katalizörünün ömrü refraks sıcaklığında (82 °C'de) bile yeterince uzun olduğundan reaksiyonların birçoğu yüksek dönüşümlerle sonuçlanır (Venkatachalam ve Ramesh, 2005; Yiğit vd., 2006). İzopropanol çevreye duyarlı ayrıca rahat bulunması hali bile reaksiyonun tersinirliği transfer hidrojenasyon da önemli bir dezavantajdır. Bu nedenle reaksiyon, genellikle substrat içinde 0.1 M olmak üzere seyreltik olarak gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan asetonun sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltilerde çalışma yapılması ile bu dezavantajdan kurtulunabilir (Gao vd., 1996).

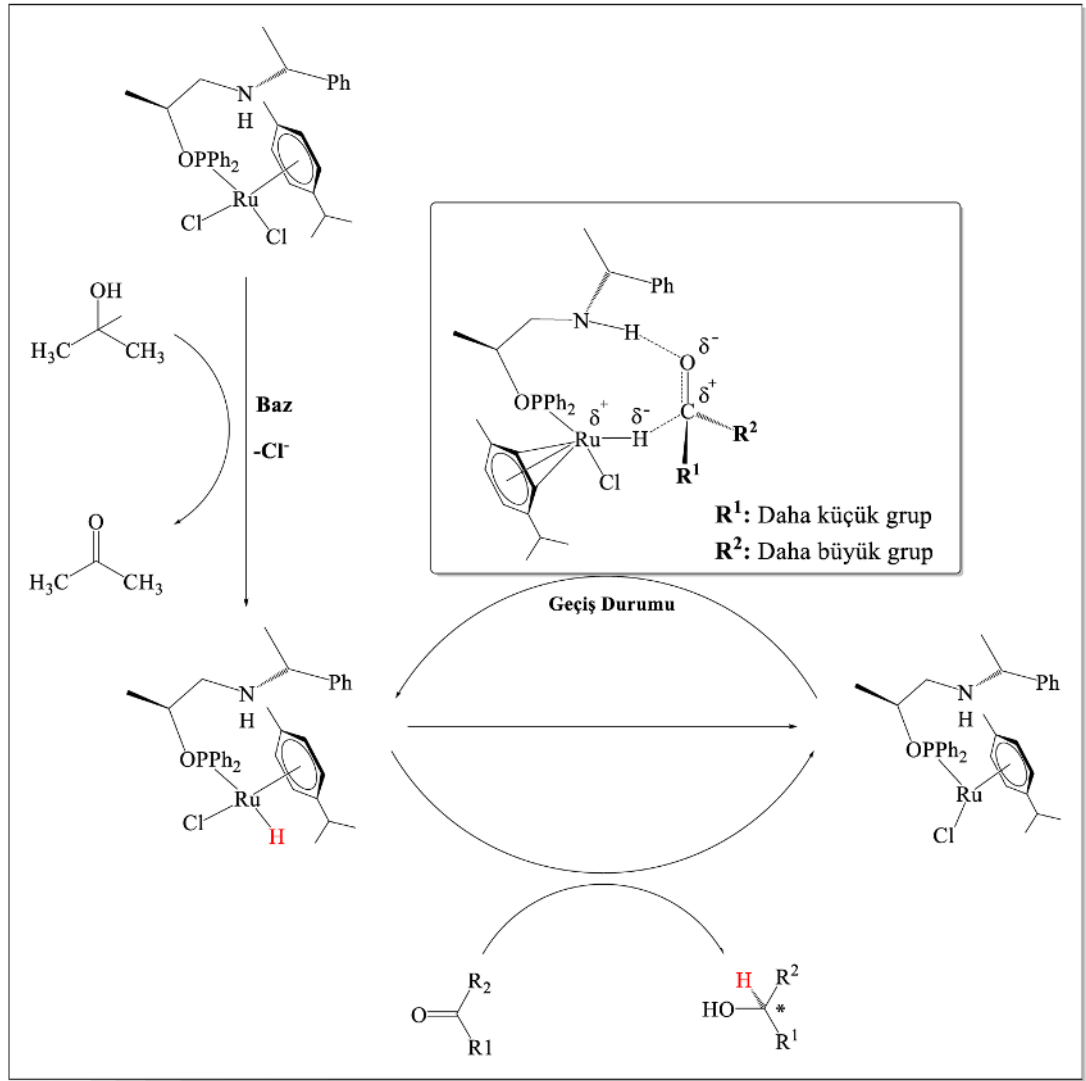


Şekil 1.20 İzopropanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

1.5.2 Transfer hidrojenasyon reaksiyonları üzerine önerilen bir mekanizma

Geçiş metal katalizli hidrojen transferlerinin temel ara ürünler olarak metal hidrürleri içerdiği varsayılmaktadır. Rutenyum kompleksleri, büyük olasılıkla bir metal alkoksit ara ürünü ve β –eliminasyon yoluyla iyi kurulmuş mekanizmayı takip etmektedir (Zassinovich vd., 1992). Klorürlerin, alkoksit yer değiştirme/ β –hidrür eliminasyon dizisine sahip bir hidrür ile kolayca değiştirilebileceği iyi bilinmektedir. (Chaudret vd., 1977; Vaska ve DiLuzio, 1962). Literatüre göre, Ru (II)-arenler katalitik transfer hidrojenasyon prosesleri için iyi öncülerdir (Blaser vd., 2003). Yakın zamanda geliştirilmiş verimli geçiş metali katalizörleri arasında, ligandtaki bir NH parçasının keton substratına hidrojen bağı yoluyla döngüsel bir geçiş durumunu destekleyebileceğini öne süren Noyori (Haack vd., 1997) tarafından geliştirilen Ru(II)-TsDPEN sistemi yer almaktadır (Noyori ve Hashiguchi, 1997). Bu nedenle, bir metal-ligand bifonksiyonel katalizörün oluşumunun, katalizörün aktif bölgesine olan substrat afinitesini büyük ölçüde artırabileceği ve yüksek enantioseçiciliğe neden olabileceği görülmektedir. Yeni komplekslerinin Noyori, Backvall, Morris, vd. tarafından önerilen mekanizmaya benzer bir döngüsel geçiş durumu oluşturmalarını ve basit ketonların yüksek oranda enantiyoseçici transfer hidrojenasyonun gerçekleştirilebileceğini ileri sürmüşlerdir (Meric vd., 2017).

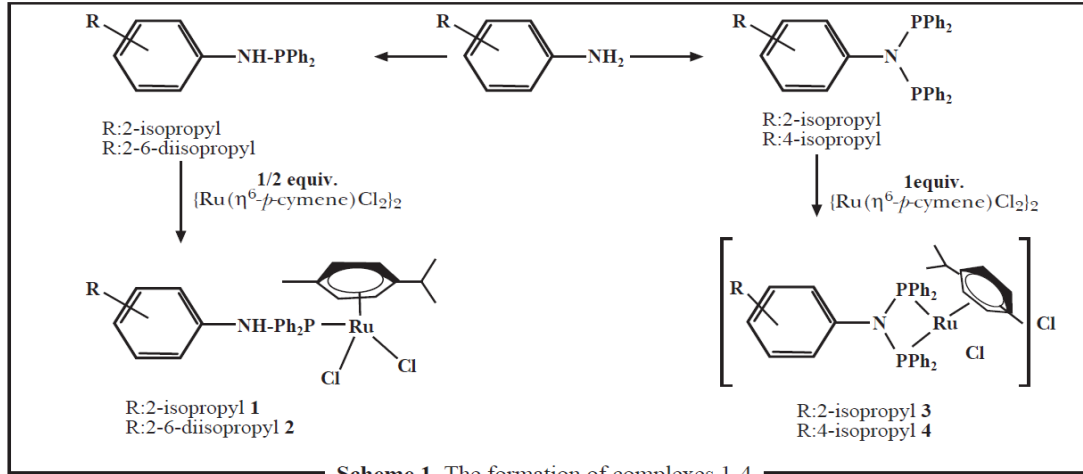
Önerilen mekanizma incelendiğinde (Şekil 1.21); kompleks polar çözücülerde klorür iyonunu verir. Sonrasında baz, izopropanolün bir protonunu kopararak izopropoksit iyonunu meydana getirir. Ortaya çıkan izopropoksit iyonu metale bağlanarak katalizde aktif tür olan *izopropoksit* kompleksi meydana gelir. Daha sonra kompleks β –eliminasyona uğrayarak aseton ve bir metal hidrür indirgeyici türü oluşmaktadır. Kiral organik yardımcı maddenin metalle etkileşime girmesiyle asimetrik indirgenme meydana gelmektedir.



Şekil 1.21 Transfer hidrojenasyon üzerine önerilen bir mekanizma (Meriç vd., 2017)

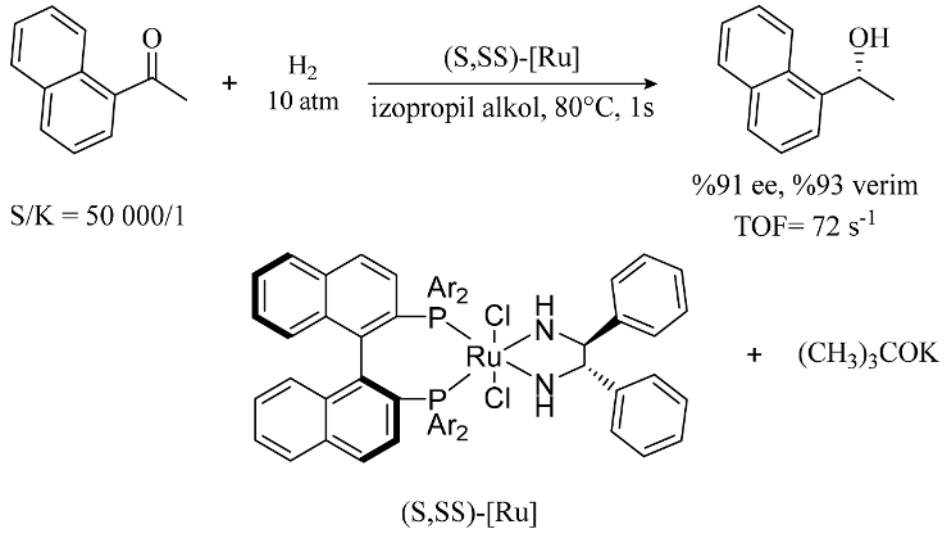
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kayan ve arkadaşları; anilin temelli aminofosfinler ve katyonik bis(fosfino)amin Ru(II) metali kompleksleri ile ketonlardan alkollere transfer hidrojenasyonunun katalitik aktiviteleri incelemişlerdir. TH indirgenme tepkimeleri işlem kolaylığı ile sentez alanında çalışan kimyacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Böylece, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-simen})(\text{m-Cl})\text{Cl}]_2$ kompleksinden yola çıkarak NPP ve NHP ligandlarının bir dizi Ru(II) metali kompleksi sentezlenip kompleksler analitik, spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. 1- 4 kompleksleri hidrojen sağlayıcı olarak 2-propil alkol varlığında birçok alkil ve aril alkil ketonları ikincil alkollere transfer hidrojenasyonunu katalizlenmiştir. Özellikle çok iyi katalizör davranışı gösteren 3 numaralı kompleks ilgili alkollere %99 a ulaşan dönüşüm sağlamıştır.



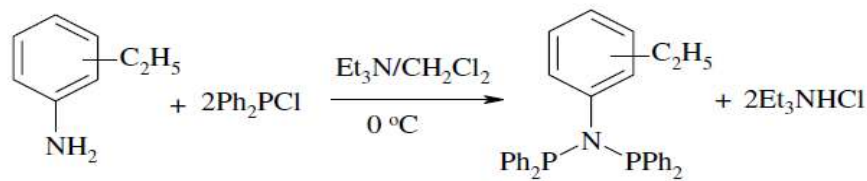
Şekil 2.1 Rutenyum kompleksi sentezi

Noyori'nin 1995 yılında yaptığı bir çalışmada hem hidrojenasyon hem de transfer hidrojenasyon reaksiyonları için difosfinil bileşiklerinin rutenyum kompleksleri kullanılmıştır. İki dişli fosfor ve iki dişli azot bileşiği kullanılarak bir rutenyum katalizörü hazırlanmıştır (Şekil 2.2). Bu katalizör varlığında, ketonların ikincil alkollere dönüştürülmesinde hem enantioselektif hidrojenasyon reaksiyonlarında hem de enantioseçici transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında çok yüksek katalitik performanslar gözlenmiştir (Noyori ve Okhuma, 2001).

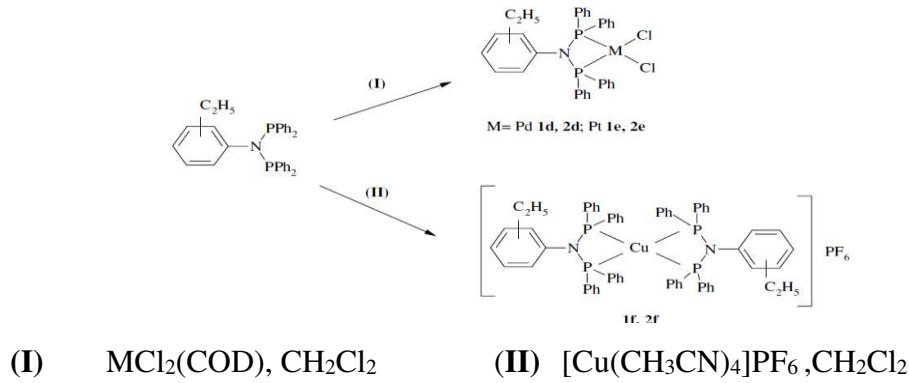


Şekil 2.2 Rutenyum komplekslerinin hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılması(Noyori ve Okhuma, 2001)

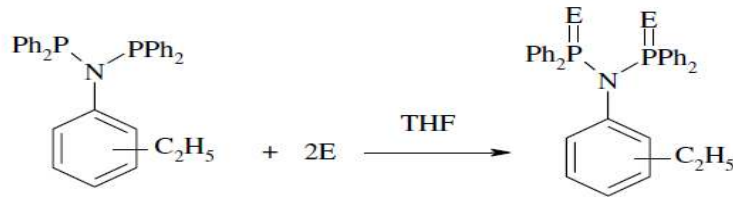
Durap vd., (2007) N,N-bis(difenilfosfino)etilanilin türevlerinin paladyum(II) ve platin(II) komplekslerinin sentez ve karakterizasyonunu incelemiştir. N,N-bis(difenilfosfino)etilanilin bileşikleri, $[\text{Ph}_2\text{P}]_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$, orto ve para-pozisyonlarında etil grupları ile sentezlenmiştir. Aminofosfinlerin hidrojen peroksit, elementel sülfür ve selenyum ile oksidasyonu karşılık gelen oksitleri vermiştir, sülfürler ve selenitler $[\text{Ph}_2\text{P(E)}]_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ ($\text{E}=\text{O},\text{S},\text{Se}$). Kompleksler $[\text{MCl}_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)\}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ve $[\text{Cu}\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5\}_2]\text{PF}_6$, N,N-bis(difenilfosfino)etilanilinin $[\text{MCl}_2(\text{COD})]$ ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ve $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$. Yeni bileşikler NMR, IR spektroskopisi ve mikroanaliz ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.3 $\text{H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ 'in Ph_2PCl ile aminoliz reaksiyonu



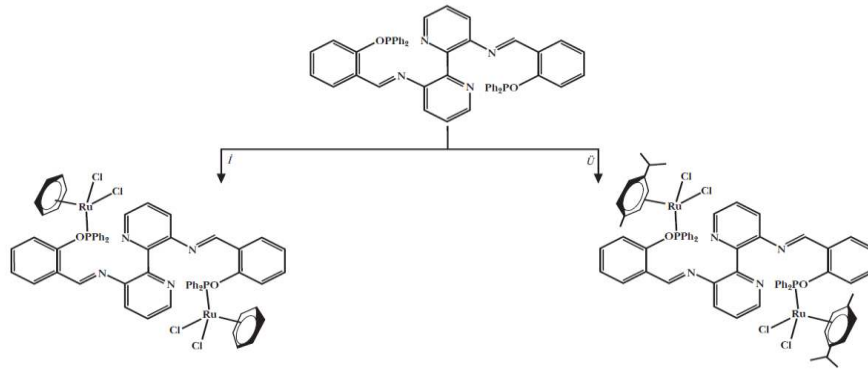
Şekil 2.4 Aminofosfin 1 ve 2' nin CH_2Cl_2 içinde $[M(COD)Cl_2]$ ($M = Pd, Pt$) ve $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ ile reaksiyonları



Şekil 2.5 $(Ph_2P)_2N-C_6H_4-C_2H_5$ 'in sulu H_2O_2 ile oksidasyonu (1a, 2a), elementel sülfür (1b, 2b) ve toz selenyum (1c, 2c)

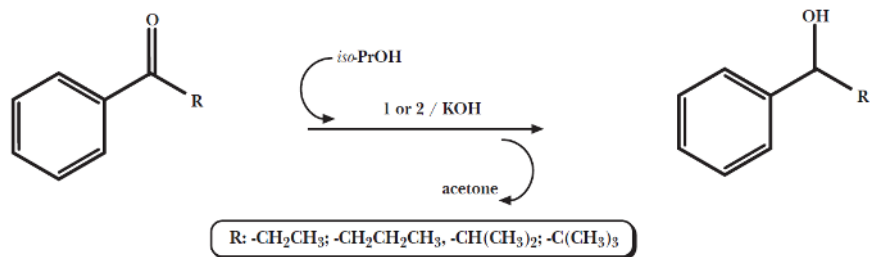
1a ve 2a'nın ^{31}P NMR spektrumu bir singlet gösterir sırasıyla 23.6 ppm ve 24.3 ppm'de olduğunu göstermiştir. İki fosfor atomu kimyasal olarak her ikisinde de eşdeğer olduğu görülmüştür. Benzer şekilde 1b ve 2b'nin ^{31}P NMR spektrumlarında (68.3 ppm ve 68,8 ppm) ve 1c, 2c (67,5 ppm ve 69,6 ppm) , singlet rezonanslar da bulunmuştur. 1d ve 2d komplekslerinin ^{31}P NMR kimyasal kaymaları (37,2 ppm ve 34,8 ppm) beklenen aralık içindedir. Yapısal olarak benzer kompleksler için elektron çeken bir grubu anilin halkasına bağlanır. Bu ^{31}P NMR spektrumlarında 1e, 2e, 1f ve 2f kimyasal kaymaları aynı zamanda beklenen aralıkta olduğunu gösterir.

Sonuç olarak, hazırlanan bir dizi aminofosfin ve oksitleri olmak üzere türevleri, sülfidler, selenitler ve geçiş metali kompleksleri olan Pd, Pt ve Cu metal merkezleri içerdiği görülmüştür. Pozisyonlara rağmen anilin sübstitüentindeki etil grupları farklıdır ve farklı oksidanlara karşı benzer reaktiviteler sergiledikleri görülmüştür. Hacimli difenil gruplarının varlığı nedeniyle fosfor atomu benzer koordinasyon göstermiştir. Tüm bu yeni bileşikler NMR ve IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. (Meriç vd., (2013) iki çekirdekli olan Ru(II) komplekslerini ketonların transfer hidrojenasyonuna uyarlamışlardır.



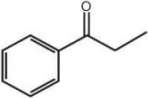
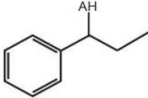
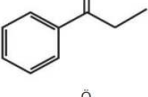
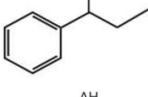
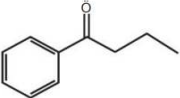
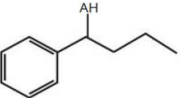
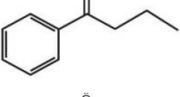
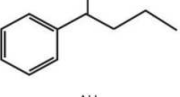
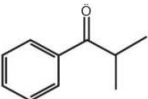
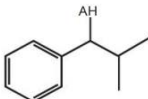
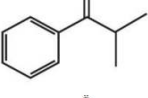
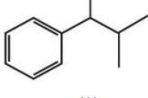
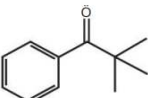
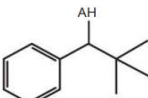
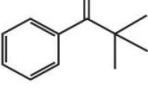
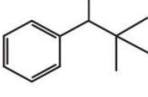
Şekil 2.6 $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$, **1** ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$ **2**
 $[(Ph_2PO)_2-C_{24}H_{16}N_4]$ (i) 1 equiv. $[Ru(\eta^6\text{-benzen})(\mu-Cl)Cl]_2$,
(ii) 1 equiv. $[Ru(\eta^6\text{-p-simen})(\mu-Cl)Cl]$ hepsi toluen içinde

Reaksiyon sonunda iki çekirdekli $[Ru(\eta^6\text{-benzen})(\mu-Cl)Cl]_2$ ve $[Ru(\eta^6\text{-p-simen})(\mu-Cl)Cl]_2$ bileşiklerinden $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ **1** ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$ **2** köprülü metal kompleksleri sentezlenmiştir. Ayrıca Ru(II) komplekslerinin alkil ve aril alkil ketonun transfer hidrojenasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış ve yüksek düzeyde verim elde edildiği görülmüştür.



Şekil 2.7 İzo-PrOH'dan çeşitli aril alkil ketonlara hidrojen transferi

Tablo 2.1 Sübstitüe alkil fenil ketonların izo-PrOH ile transfer hidrojenasyonu $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ **1** ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$ **2**

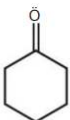
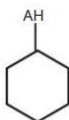
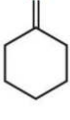
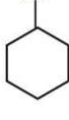
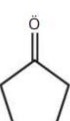
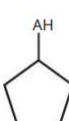
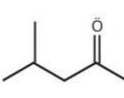
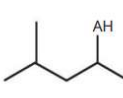
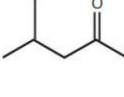
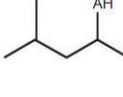
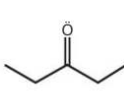
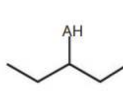
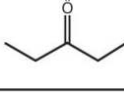
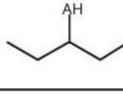
Giriş	Katalizör	Zaman	Yüzey	Ürün	Dönüşüm (%) [b]	TOF(h-1) [c]
1	1	20 dakika			98	294
2	2	20 dakika			98	294
3	1	30 dakika			98	196
4	2	30 dakika			99	198
5	1	60 dakika			97	97
6	2	60 dakika			98	98
7	1	1,5 saat			98	65
8	2	1,5 saat			97	65

[a] Katalizör (0,01 mmol), substrat (1 mmol), izo-PrOH (10 mL), KOH (%0,05 mmol), 82 0C, konsantrasyonu alkil fenil ketonlar 0,1 M'dir,

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilir; verimler aşağıdakilere dayanır: alkil aril keton,

[c] TOF = (mol çarpımı/mol Kat.) x h-1

Tablo 2.2 Çeşitli basit ketonların izo-PrOH ile transfer hidrojenasyonu $C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-benzen})Cl_2\}_2$ ve $[C_{24}H_{16}N_4\{OPPh_2-Ru(\eta^6\text{-p-simen})Cl_2\}_2]$ **2**

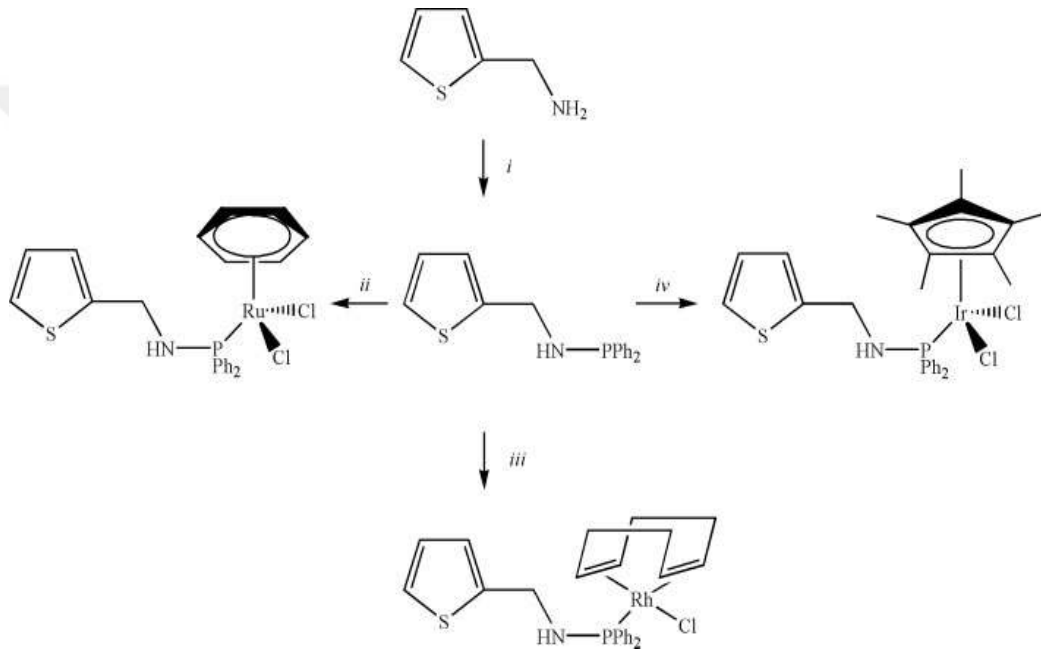
Giriş	Katalizör	Zaman	Yüzey	Ürün	Dönüşüm (%) [b]	TOF(h-1) [c]
1	1	30 dakika			97	294
2	2	30 dakika			98	294
3	1	30 dakika			97	194
4	2	30 dakika			96	192
5	1	1,5 saat			99	66
6	2	1,5 saat			98	65
7	1	3 saat			97	32
8	2	3 saat			97	32

[a] Katalizör (0,01 mmol), substrat (1 mmol), izo-PrOH (10 mL), KOH (%0,05 mmol), 82 0C, konsantrasyonu basit ketonlar 0,1 M'dir,

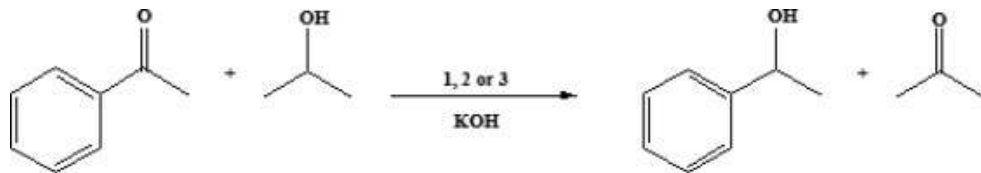
[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilir; verimler aşağıdakilere dayanır: alkil keton,

[c] TOF = (mol çarpımı/mol Kat.) x h-1

Aydemir vd., (2010) aminofosfin ligandı içeren yapıların geçiş metali komplekslerinin ketonların ikincil alkollere indirgenmesi sonucunda transfer hidrojenasyon çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. $[\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}]$ ligandı geçiş metallerinin $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ ve $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ile reaksiyonu sonucunda sırasıyla monodentat kompleksler olan $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]$ **1**, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{cod})\text{Cl}]$, **2** ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$ **3** elde etmişlerdir. Tüm yeni kompleksler analitik ve spektroskopik olarak karakterize edilmiştir.



Şekil 2.8 $[\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}]$ $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]$ **1**, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{cod})\text{Cl}]$, **2** ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$ **3** kompleksleri (i) 1 equiv. Ph_2PCl , Et_3N , thf; (ii) 1/2 equiv. $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, thf; (iii) 1/2 equiv. $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$, thf; (iv) 1/2 eşdeğer $[\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, thf



Şekil 2.9 İzo-PrOH'dan asetofenona hidrojen transferi

Tablo 2.3 Asetofenonun izo-PrOH tarafından $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]$, **1**, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{cod})\text{Cl}]$, **2** ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$, **3** katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu

Giriş	Katalizör	S:C:KOH	Zaman	Dönüşüm (%) ⁱ	TOF(h) ^{-1k}
1	1^a	100:1:5	1 h	<1	...
2	2^a	100:1:5	1 h	<1	...
3	3^a	100:1:5	1 h	<1	...
4	1^b	100:1	1 h	<5	...
5	2^b	100:1	1 h	<5	...
6	3^b	100:1	1 h	<5	...
7	1^c	100:1:5	8 h	98	12
8	2^c	100:1:5	36 h	98	<3
9	3^c	100:1:5	36 h	97	<3
10	1^d	100:1:5	6 h	98	16
11	2^d	100:1:5	20 h	99	<5
12	3^d	100:1:5	20 h	98	<5
13	1^e	500:1:5	2 h	98	49
14	2^e	500:1:5	8 h	98	12
15	3^e	500:1:5	8 h	97	12
16	1^f	1000:1:5	3.5 h	97	28
17	2^f	1000:1:5	15 h	98	<7
18	3^f	1000:1:5	15 h	98	<7
19	1^g	100:1:5	30 dakika	99	198
20	2^g	100:1:5	2 h	99	50
21	3^g	100:1:5	2 h	98	49

Reaksiyon koşulları: ^a Oda sıcaklığında; asetofenon- Ru- KOH, 100 : 1 : 5. ^b *Izo-PrOH* içinde reflüksleme; asetofenon- Ru, 100 : 1, baz yokluğunda. ^c 0,1 ml H₂ O ilavesi ile. ^d Reaksiyonun havada reflüks edilmesi. ^e *Izo-PrOH* içinde reflüks; asetofenon-Ru- KOH, 500 : 1 : 5. ^f *Izo-PrOH* içinde reflüks; asetofenon- none- Ru- KOH, 1000 : 1 : 5. ^g *Izo-PrOH* içinde reflüks; asetofenon- none- Ru- KOH, 100 : 1 : 5. ⁱ GC ile belirlenmiştir (üç bağımsız katalitik deneyler). ^k Sütunda belirtilen reaksiyon süresine atıfta bulunulmuştur; TOF = [mol ürün/mol Ru(II)Kat.] × h⁻¹.

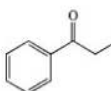
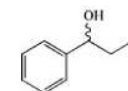
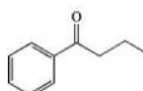
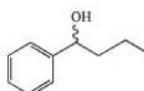
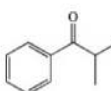
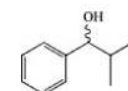
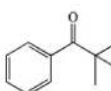
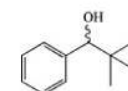
Tablo 2.3 de görüldüğü gibi, substrat-katalizör oranının artırılması çoğu durumda ürünün dönüşümlerini düşürmez. N-H bağları içeren sp³-hibrit nitrojenler ile kompleks daha yüksek reaksiyon hızı gösterir. Öte yandan ligandlardaki N-H grubu varlığı altı üyeli bir ligandın stabilize edilmesini mümkün kılar. Bu bağlamda, kompleksler **1-3** katalizör olarak, izo -PrOH-KOH indirgeyici olarak seçilmiştir sonuçlar tablo 2.3' de listelenmiştir.

Tablo 2.4 Sübstitüe asetofenonlar için $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]$, **1**, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{cod})\text{Cl}]$, **2** ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$, **3** katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu sonuçları

Giriş	R	Zaman	Dönüşüm (%) ^b	TOF (h) ^{-1c}
<i>Kat: Ru(II) kompleksi, 1</i>				
1	4-F	30 dakika	99	198
2	4-Cl	30 dakika	98	196
3	4-Br	30 dakika	98	196
4	2-MeO	30 dakika	97	194
5	4-MeO	30 dakika	95	190
<i>Kedi: Rh(I) kompleksi, 2</i>				
6	4-F	2 h	99	50
7	4-Cl	2 h	98	49
8	4-Br	2 h	96	48
9	2-MeO	2 h	95	48
10	4-MeO	2 h	93	47
<i>Kat: Ir(III) kompleksi, 3</i>				
11	4-F	2 h	98	49
12	4-Cl	2 h	97	49
13	4-Br	2 h	96	48
14	2-MeO	2 h	94	47
15	4-MeO	2 h	92	46

^a Katalizör (0,005 mmol), substrat (0,5 mmol), *izo-PrOH* (5 ml), KOH (% 0,025 mmol), 82° **C**, **1** için 30 dakika ve **2** ve **3** için sırasıyla 2 saat; asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0,1 M'dir. ^b Saflığı bileşikler NMR ve GC ile kontrol edilmiştir (üç bağımsız katalitik deney); verimler metil aril ketona dayanmaktadır. ^c TOF = (mol ürün/mol katalizör) × h⁻¹.

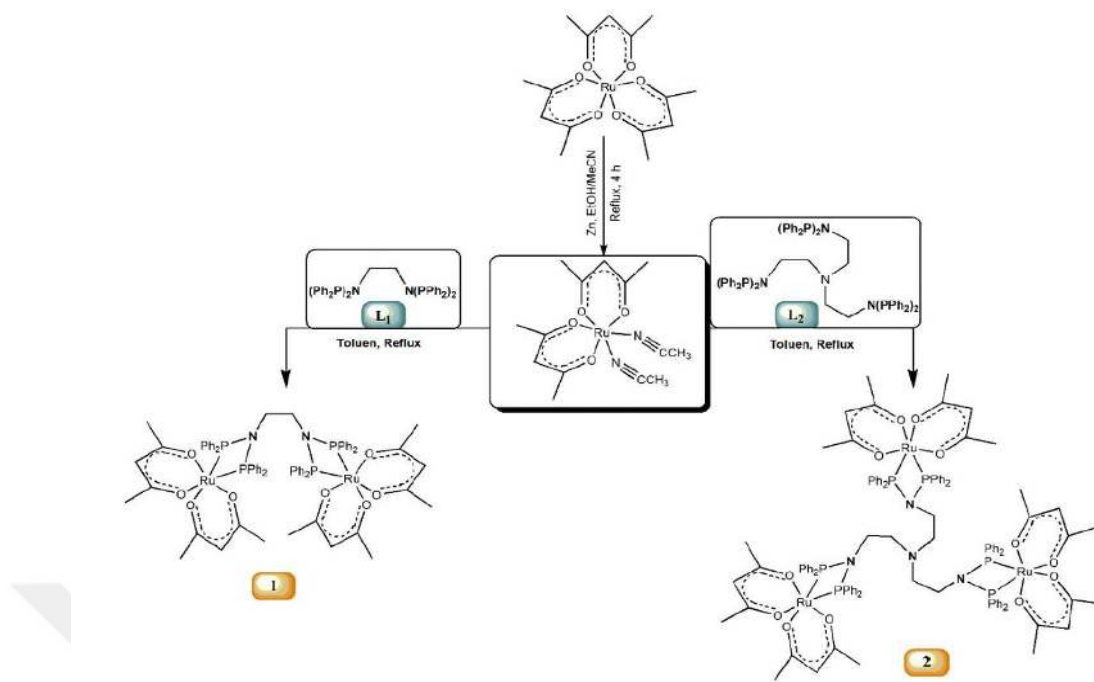
Tablo 2.5 Sübstitüe alkil fenil için $[\text{Ru}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]$, **1**, $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S})(\text{cod})\text{Cl}]$, **2** ve $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PNHCH}_2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]$, **3** katalizörlüğünde transfer hidrojenasyonu sonuçları

Giriş	Katalizör	Zaman (h)	Substrat	Ürün	Dönüşüm (%) ^b	TOF (h) ^{-1c}
1	1	1.5			97	65
2	2	5			98	20
3	3	5			97	19
4	1	2.5			95	38
5	2	8			94	12
6	3	8			96	12
7	1	4			96	24
8	2	11			95	<10
9	3	11			94	<10
10	1	6			91	15
11	2	16			90	<6
12	3	16			92	<6

^a Katalizör (0.005 mmol), substrat (0.5 mmol), izo-PrOH (5 ml), KOH (%0.025 mmol), 82° C, sırasıyla; alkil fenil ketonların konsantrasyonu 0,1 M.^b Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir; verimler metil aril ketona dayanmaktadır. ^c TOF =

Yapılan çalışma sonucunda tiyofen 2-(N-difenilfosfino)metilamin monodendat ligandına dayalı bir dizi seçilmiş geçiş metali Ru(II), Rh(I), Ir(III) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin kolayca uygulanabilen, mükemmel verimle ikincil alkollere yol açan verimli homojen katalitik sistemler olduğunu bulmuşlardır. Ru(II) komplekslerinin katalitik aktivite olarak Rh(I), Ir(III) komplekslerine oranla daha güçlü olduğunu göstermiştir.

Elma Karakaş vd., (2022) yeni bis(fosfinoamin)Ru(II)(acac)₂ komplekslerinin sentezi ve transfer hidrojenasyon katalitik aktivitesinin tayini çalışmasını gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada (PPh₂)₂NCH₂CH₂N(PPh₂)₂ (**L1**) ve {(PPh₂)₂NCH₂CH₂}₃N (**L2**) 'nin [Ru(II)(acac)₂(CH₃CN)₂] ile reaksiyonları yeni iki kompleks üretilmiştir. Bu kompleksler [Ru(acac)₂]₂ (L1) (1) iki çekirdekli kompleks ve [Ru(acac)₂]₃ (L2) (2) üç çekirdekli komplekslerdir. Kompleksler 1 ve 2, asetofenon ve türevlerinin transfer hidrojenasyonunda (TH) katalizör öncüllerinin rolü için mükemmel adaylardır. Komplekslerinin yapıları karakterize edildi.



Şekil 2.10 Kompleks (1) ve (2)'nin sentezi

Tablo 2.6 1 ve 2 ile katalize edilen izopropanollü asetofenonun TH'si.

Entry	Catalyst	S/C/KOH	Time	Conversion(%) ^[e]	TOF(h ⁻¹) ^[f]
1	1 [a]	100:1:5	1 h	97	97
2	1 [b]	100:1	24 h		
3	1 [c]	500:1:5	6 h	92	15
4	1 [d]	1000:1:5	15 h	98	7
5	2 [a]	100:1:5	1/3 h	98	294
6	2 [b]	100:1	24 h		
7	2 [c]	500:1:5	2 h	97	49
8	2 [d]	1000:1:5	5 h	95	19
9	[Ru(acac) ₃](CH ₃ CN) ₂	100:2:5	7 h	98	14

Reaction conditions:

[a] Refluxing in 2-propanol; acetophenone/Ru/KOH, (100:1:5); [b] Refluxing in 2-propanol; acetophenone/Ru, in the absence of base; [c] Refluxing in 2-propanol; acetophenone/Ru/KOH, (500:1:5); [d] Refluxing in 2-propanol; acetophenone/Ru/KOH, (1000:1:5); [e] Determined by GC (three independent catalytic experiments); [f] Referred at the reaction time indicated in column; TOF = (mol product/mol Ru(II)Cat.) x h⁻¹.

Tablo 2.7 Katalizör sistemleri 1 ve 2 ile ikame edilmiş asetofenonlara ilişkin TH bulguları.

Entry	R	Time	Conversion(%) ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
<u>Cat. 1</u>				
1	2-F	1/2 h	99	198
2	4-F	1/3 h	98	294
3	4-Cl	1/3 h	94	282
4	2-Br	3/4 h	96	77
5	4-Br	1/3 h	97	194
6	4-NO ₂	1/2 h	95	190
7	2-MeO	4 h	98	25
8	4-MeO	3 h	99	33
<u>Cat. 2</u>				
9	2-F	1/4 h	98	392
10	4-F	1/6 h	99	594
11	4-Cl	1/4 h	95	380
12	2-Br	1/3 h	98	294
13	4-Br	1/4 h	94	376
14	4-NO ₂	1/4 h	96	384
15	2-MeO	3 h	95	32
16	4-MeO	2 h	98	49

^[a] Catalyst (0.0025 mmol), substrate (0.5 mmol), 2-propanol(5 mL), KOH (0.025 mmol %), 82 °C, the concentration of acetophenone derivatives is 0.1 M; ^[b]Purity of compounds is checked by ¹H NMR and GC (three independent catalytic experiments), yields are based on methyl aryl ketone; ^[c] TOF = (mol product/mol Cat.)xh⁻¹.

Elde edilen sonuçlar, kompleks 1 ve 2' nin aromatik ketonların TH reaksiyonu için etkili katalizörler olduğunu ve istenen alkollerin yüksek verimle üretilebileceğini göstermektedir. Üç çekirdekli katalizör 2, çift çekirdekli katalizör 1'e göre TH için daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Bu katalizörler, modüler tasarımları ve transfer hidrojenasyonu açısından çok yönlülükleri nedeniyle çekicidir ve gelecekteki raporlar, TH' de sentezlediğimiz komplekslerin kullanımına odaklanacaktır.

3. MATERYAL VE METOD

Bütün tepkimelerde kullanılan kimyasal maddeler nem ve havaya karşı hassas olduğundan çözücüler, kimyasal maddeler ve tepkimelerde kullanılan cam materyaller kurutularak tepkimeler, Schlenk tekniği kullanılarak argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan kimyasallar Fluka, Merck ya da Aldrich'ten alınmış olup, saflaştırılmaksızın kullanılmışlardır.

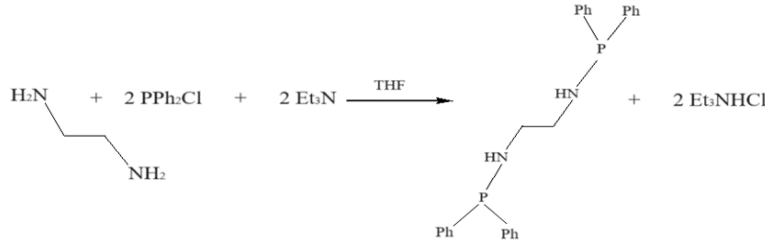
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Tüm çözücüler kullanılmadan önce standart yöntemler takip edilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Kullanılan kimyasal materyaller aşağıda sıralanmıştır.

- | | |
|---|---|
| 1. Diklorometan (CH_2Cl_2) | 10. Trietilamin (C_2H_5) ₃ N |
| 2. Dimetil sülfoksit (DMSO) | 11. Dietileter (C_2H_5) ₂ O |
| 3. Monoklorodifenilfosfin
($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$) | 12. Döterokloroform (CDCl_3) |
| 4. $[\text{Ru}(\text{benzen})\text{Cl}_2]_2$ | 13. Etilendiamin ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) |
| 5. $[\text{Ru}(p\text{-simen})\text{Cl}_2]_2$ | 14. 2-propil Alkol |
| 6. Benzofenon | 15. Asetofenon / Asetofenan
türevleri |
| 7. Metalik Sodyum | 16. Kalsiyum Hidrür (CaH_2) |
| 8. Tetrahidrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) | 17. Potasyum Hidroksit (KOH) |
| 9. Petrol Eteri | 18. Sodyum Hidroksit (NaOH) |

3.2 Metod

3.2.1 N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin Ligand Sentezi



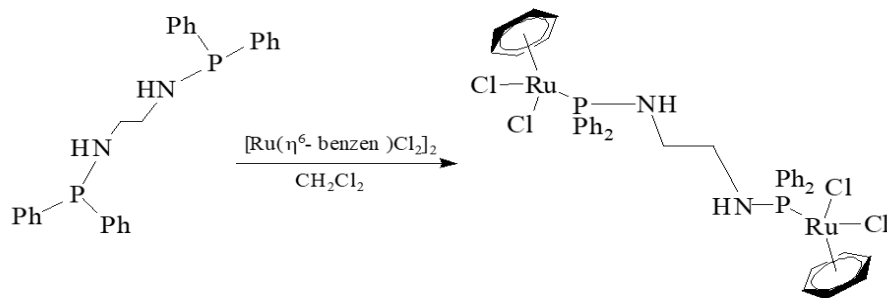
Şekil 3.1 N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin Ligand Sentezi

Schlenk balonuna 50 ml THF konulduktan sonra (0,2 g 0,33 mmol) etilendiamin ile Et₃N (0,068 gr 0,664 mmol) eklendi. Karışım, inert atmosfer de 0 °C ‘ya kadar soğuması sağlandı. Sonra damla damla Ph₂PCl (0,1498 g, 0,664 mmol), eklendi. Karışımın 1 saat karışması sağlandı. Tuz olan Et₃NHCl vakum yardımıyla süzildükten sonra ve rengi beyaz olan viskoz bir ürün elde edildi.

³¹P-{¹H}-NMR (δ ppm, CDCl₃): 41.39 (s, HN-P-(C₆H₅)₂)

3.3 Ru(II) Metali Kompleksleri

3.3.1 [C₂H₄{NHPPPh₂-Ru(η⁶-benzen)Cl₂}₂], Kompleks Bileşiğinin Sentezi (1a)



Şekil 3.2 [C₂H₄{NHPPPh₂-Ru(η⁶-benzen)Cl₂}₂], Kompleks Bileşiğinin Sentezi (1a)

(Ph₂PNH)₂-C₂H₄, (0,2 g, 0,33 mmol)’in sentezlenen ligand üzerine, kurutulmuş THF çözücüsünde çözünen [Ru(η⁶-benzen)Cl₂]₂ (0,1698 g, 0,33 mmol) eklenip oda sıcaklığı da 120 dakika karıştırma işlemi yapıldı. Bu süre sonunda ortamda ligandın bitip komplekse dönüştüğünü görmek için ³¹P-{¹H}-NMR ile kontrol edilip tepkimeye

son verildi. Sonra çözeltinin safsızlıklardan arınması amacıyla süzme işlemi yapıldı. İşlem sonunda elde edilen katı bölüm petrol eteri (30 mL) ile yıkanarak vakum yardımıyla kurutulma işlemi yapıldıktan sonra dietileter /CH₂Cl₂ de kristallendirildi. Kahverengi renğinde katı olan bir ürün elde edildi. Verim 0.26 g (% 92.19), E.n: 137-138 °C (bozunma gerçekleşti.)

Element Analizi C₃₈H₃₈N₂P₂Cl₄Ru₂ için hesaplanan: C 62.82; H 5.27; N 3.85;
bulunan: C 62.32; H 5.12; N 3.14.

³¹P-{¹H}- NMR (δ ppm, CDCl₃):60.87 (s, HN-P-(C₆H₅)₂)

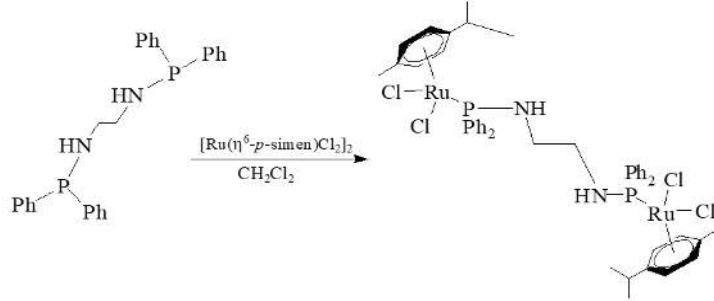
¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 3,75-3,76 (m, 6H,CH₂ ve NH), 5.43 (s, 12H benzenin aromatik protonları), 7,28-7,87(m, 20H P(C₆H₅);

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): δ 46.07 (-CH₂), 88.61 (d, *J* =4.2 Hz, benzenin aromatik karbonları), 88.94 (d, *J* =4.2 Hz, benzenin aromatik karbonları), 128.26, 128.38, 128.53, 130.81, 130.84, 132.03, 132.13, 132.64, 132.74, 133.00, 133.53 (-PPh₂'nin *i*, *o*-, *m*-, *p*-karbonları)

IR (KBr tablet, cm⁻¹):3053 (aromatik C-H), 2956 (alifatik C-H), 1431 (P-Ph), 813 (N-P) cm⁻¹;

Kütle: 949.70 m/z

3.3.2 [C₂H₄-{NHPPh₂-Ru(η ⁶-*p*-simen)Cl₂}₂]. kompleks bileşiğinin sentezi (1b)



Şekil 3.3 [C₂H₄-{NHPPh₂-Ru(η ⁶-*p*-simen)Cl₂}₂] kompleks bileşiğinin sentezi

(Ph₂PNH)₂-C₂H₄, (0,02 gr 0.33 mmol)'in sentezlenen ligand üzerine, kurutulmuş THF çözücüsünde çözünen [Ru(η ⁶-*p*-simen)Cl₂]₂ (0,2079g 0.33 mmol) ilave edilip oda sıcaklığında 120 dakika karıştırma işlemi yapıldı. Bu süre sonunda ortamda ligandın bitip komplekse dönüştüğünü görmek için ³¹P-{¹H}-NMR ile kontrol edilip tepkimeye son verildi. Sonra çözeltinin safsızlıklardan arınması amacıyla süzme işlemi yapıldı. İşlem sonunda elde edilen katı bölüm petrol eteri (30 mL) ile yıkanarak vakum yardımıyla kurutulma işlemi yapıldıktan sonra dietileter /CH₂Cl₂ de kristallendirildi. Kırmızı renginde katı halinde olan bir ürün elde edildi. Verim 0.39 g (% 91.5), E.n: 202-203 °C (bozunma gerçekleşti.)

Element Analizi C₄₆H₅₄N₂P₂Cl₄Ru₂ için hesaplanan: C 53.08; H 5.25; N 2.70; **bulunan:** C 52.95; H 5.18; N 2.65.

³¹P-{¹H}- NMR (δ ppm, CDCl₃): 60.48 (s, HN-P-(C₆H₅)₂).

¹H NMR (δ ppm, CDCl₃): 0.87 (d, J=6,8 Hz, 6H, *p*-simen'in (CH₃)₂CHPh'ı), 1.29 (d, J=6,8 Hz, 6H, *p*-simen'in (CH₃)₂CHPh'ı), 1,86 (s, 6H, *p*-simen'in CH₃-Ph'ı) 2,28 (m, 2H, *p*-simen'in -CH-ı), 3.75 (m, 6H, N-H ve CH₂), 5.06 (d, 2H, J = 5.6 Hz, *p*-simen'in aromatik protonları), 5.34 (s, 4H, *p*-simen'in aromatik protonları), 5,49 (d, 2H, J = 7.2 *p*-simen'in aromatik protonlar), 7.20 (d, 2H, J = 8.4, H-4), 7.28-7.85 (m, 20H ,fenillerin protonları P(C₆H₅)₂);

¹³C NMR (δ ppm, CDCl₃): δ 17.41, 18.90 (*p*-simen'nin CH₃Ph), 21.41, 22.12 (*p*-simenin (CH₃)₂CHPh), 30.10, 30.61 (*p*-simenin -CH-), 76.97 (-CH₂), 80.52, 81.28 (s, *p*-simenin aromatik karbonları), 85.97 (d, J =5.9 Hz, *p*-simenin aromatik karbonları), 91.51 (d, J =4.2 Hz, *p*-simenin aromatik karbonları), 93.64, 96.72 (s, *p*-

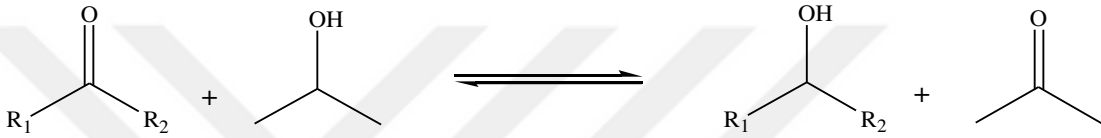
simenin aromatik karbonları), 101.21, 108.37 (*p-simenin* kuarternen karbonları), 128.05, 128.16, 130.58, 132.85, 132.95, 133.12, 133.63 (–PPh₂'nin *i*, *o*-, *m*-, *p*- karbonları)

IR (KBr tablet, cm⁻¹):ν 3030 (aromatik C-H), 2959 (alifatik C-H), 1431 (P-Ph), 875 (N-P) cm⁻¹;

Kütle: 1070 m/z

3.4 Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları

3.4.1 Genel yöntem



Şekil 3.4 Ketonların transfer hidrojenasyon tepkimeleri ile ikincil alkollere indirgenmesi

Sentezlenen aminofosfin ligandının rutenyum metali kompleksleri (**1a-1b**) (0,005 mmol) kurutulmuş izopropil alkol çözeltisine (5 mL), KOH (0.025 mmol) ve sübstitüe keton (0.5 mmol) eklendi. Tepkime sonlanana dek riflaksedildi. Belirli zaman dilimlerinde tepkime ortamından alınan numuneler aseton ile silika kolonundan geçirilmesi sağlanıp gaz kromatografisinde dönüşüm takip edildi. Dönüşüm oranı tepkimeye dahil olmayan metil aril keton üzerinden hesaplaması yapıldı. Asetofenonun transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları Tablo 3.1 de gösterildi. Sübstitüe asetofenon türevleri için transfer hidrojenasyon tepkimeleri yapılarak çıkan değerler Tablo 3.2 de gösterildi. **1a** ve **1b** kompleksleri ile katalizlenen sübstitüe ketonların transfer hidrojenasyonu Tablo 3.3 de gösterildi.

3.4.2 Aminofosfin temelli dinükleer Ru(II) komplekslerinin transfer hidrojenasyon reaksiyon sonuçları

Tablo 3.1 1a ve 1b kompleksleri ile katalizlenen asetofenonun optimizasyon çalışmaları ve transfer hidrojenasyonu.

Giriş	Katalizör	Subs./Kat./Baz	Baz	Süre (sa)	Dön. (%) ^[h]	TOF(sa ⁻¹) ^[i]
1	1a ^[a]	100:1:5	K ₂ CO ₃	1 (24)	<4 (62)	4 (3)
2	1a ^[a]	100:1:5	NaOH	1/4	90	360
3	1a ^[a]	100:1:5	KOH	1/4	99	396
4	1a	100:1:3 ^[b]	KOH	1/4	95	380
5	1a	100:1:5 ^[b]	KOH	1/4	99	396
6	1a	100:1:7 ^[b]	KOH	1/4	92	368
7	1a	100:1:9 ^[b]	KOH	1/4	89	356
8	1a ^[c]	100:1:5	KOH	1	<12	12
9	1a ^[d]	100:1:5	KOH	1/6 (1/4)	79 (99)	474 (396)
10	1a ^[e]	100:1		1		
11	1a ^[f]	500:1:5	KOH	1	95	475
12	1a ^[g]	1000:1:5	KOH	3/2	98	650
13	1b ^[c]	100:1:5	KOH	1	<8	
14	1b ^[d]	100:1:5	KOH	1/4 (1/2)	72 (98)	288 (196)
15	1b ^[e]	100:1		1		
16	1b ^[f]	500:1:5	KOH	2	96	240
17	1b ^[g]	1000:1:5	KOH	3	99	330

Reaksiyon Koşulları:

^[a] Baz değişim çalışması, 82 °C; Asetofenon/Kat. /Baz, 100:1:5;

^[b] Baz oranı çalışması, 82 °C; Asetofenon/Kat. /KOH, 100:1;

^[c] 25°C, Asetofenon / Kat. /KOH, 100:1:5;

^[d] 82 °C; Asetofenon / Kat. /KOH, 100:1:5;

^[e] 82 °C; Asetofenon / Kat., 100:1, Baz kullanmaksızın;

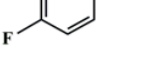
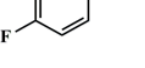
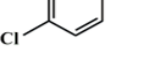
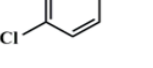
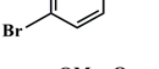
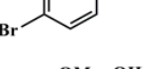
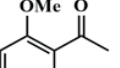
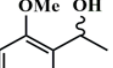
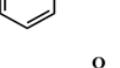
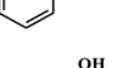
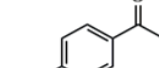
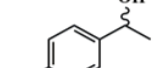
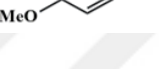
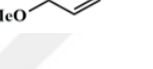
^[f] 82 °C; Asetofenon / Kat. /KOH, 500:1:5;

^[g] 82 °C; Asetofenon / Kat. /KOH, 1000:1:5;

^[h] GC-FID ile belirlendi (Üç bağımsız katalitik deney);

^[i] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x sa⁻¹.

Tablo 3.2 1a ve 1b kompleksleri ile katalizlenen süstitüe asetofenonların transfer hidrojenasyonu

Giriş	Kat.	Substrat	Ürün	Zaman	Dön. (%) ^[b]	TOF (h ⁻¹) ^[c]
1	1a			1/12	99	1188
2	1b			1/4	99	396
3	1a			1/6	98	588
4	1b			1/3	99	297
5	1a			1/4	97	388
6	1b			1/2	98	196
7	1a			3/2	95	63
8	1b			3	94	31
9	1a			1	96	96
10	1b			2	96	48

Reaksiyon Koşulları:

a] Katalizör (0,005 mmol), substrat (0,5 mmol), izoPrOH (5 mL), KOH (0,025 mmol %), 82 °C, asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0,1 M; [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir, verimler metil aril ketona dayanmaktadır; [c] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹

Tablo 3.3 1a ve 1b kompleksleri ile katalizlenen süstitüe ketonların transfer hidrojenasyonu.

Entry	Kat.	Substrat	Ürün	Zaman(s)	Dön. (%) ^[b]	TOF(h ⁻¹) ^[c]
1	1a			25 dk	98	235
2	1b			1 s	99	99
3	1a			30 dk	97	194
4	1b			2 s	98	49
5	1a			1 s	98	98
6	1b			3 s	98	33
7	1a			2 s	98	49
8	1b			6 s	99	17

Reaksiyon koşulları:

[a] Katalizör (0,005 mmol), substrat (0,5 mmol), *iso*PrOH (5 mL), KOH (0,025 mmol %), 82 °C, türevlerinin konsantrasyonu 0,1 M; [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (üç bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir, verimler alkil fenil ketona dayanmaktadır; [c] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h⁻¹.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Ru(II) Komplekslerinin Karakterizasyonu

4.1.1 $[C_2H_4-\{NHPh_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ kompleksinin karakterizasyonu

Bu çalışmada, $[C_2H_4-\{NHPh_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ kompleksi (**1**), argon atmosferinde $[Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2]_2$ ve $(Ph_2PNH)_2-C_2H_4$ 'nin (**1**) reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Kompleksin kimyasal yapısı, element analizi, $^{31}P-\{^1H\}$ - NMR, 1H NMR, FT-IR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Kompleks, 0,207 g $[Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2]_2$ ve 0,02 g $(Ph_2PNH)_2-C_2H_4$ 'nin inert atmosferde CH_2Cl_2 çözücüsünde sentezlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözelti süzülerek çözücü vakumda buharlaştırılmıştır. Elde edilen katı, dietil eterle yıkanarak saflaştırılmış ve petroleteri/ CH_2Cl_2 karışımından kristallendirilmiştir. Kırmızı renkli kristaller halinde 0,39 g (verim %91,5) kompleks elde edilmiştir. Element analizi sonuçları, kompleks için hesaplanan değerlere yakındır. Bu da kompleks formülünün N,N' -(difenilfosfino)etilendiamin- $(Cl_2Ru(II)-p-simen)_2$ olduğunu doğrulamaktadır.

$^{31}P-\{^1H\}$ - NMR spektrumunda, P-N bağlanmasına ait tek bir sinyal 60.48 ppm'de gözlemlenmiştir. Bu da ligandın Ru(II) metal merkezine bidentat olarak bağlandığını gösterir. 1H NMR spektrumunda, *p-simen* ve ligandın protonlarına ait sinyaller gözlemlenmiştir. *p-simen* protonlarının sinyalleri 0.87, 1.29, 1.86, 2.28, 5.06, 5.34 ve 5.49 ppm'de görülürken, ligandın protonlarının sinyalleri ise 7.20, 7.28-7.85 ve 3.75 ppm'de gözlemlenmiştir. IR spektrumunda, 3030 (aromatik C-H), 2959 (alifatik C-H), 1431 (P-Ph), 875 (N-P) cm^{-1} ; bağlarına ait absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. Bu bantlar, kompleks yapısının doğrulanmasına yardımcı olmuştur. Termal gözlem sonuçları, kompleks için 202-203 °C bozunma sıcaklığı göstermiştir (Bernsmann, 2005; Duursma, 2004).

Araştırma bulgularına göre, $[C_2H_4-\{NHPh_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ kompleksinin başarıyla sentezlendiğini ve karakterize edildiğini göstermektedir. Kompleksin

kimyasal yapısı, element analizi, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ - NMR ve ^1H NMR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. IR, Kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları da kompleks yapısına dair bilgiler sağlamıştır. Kompleksin sentezinde kullanılan yöntem basit ve verimlidir. Elde edilen kristaller saf ve iyi tanımlanmıştır. Kompleksin kimyasal ve termal özellikleri, çeşitli katalitik uygulamalarda kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Bernsmann, 2005; Duursma, 2004).

4.1.2 $[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\text{-Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2\}_2]$ kompleksinin karakterizasyonu

Bu çalışmada, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ metali ile $(\text{Ph}_2\text{PNH})_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ligandının THF çözücüsü içerisinde reaksiyonundan $[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\text{-Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2\}_2]$ kompleksinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Sentez işlemi, oda sıcaklığında 2 saat boyunca reaksiyon karışımının karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiş, ardından çözücü buharlaştırılarak elde edilen katı filtrasyon ve yıkama işlemlerine tabi tutulmuştur. Son aşamada, sentezlenen kompleks dietileter/ CH_2Cl_2 çözeltisi ile kristalleştirilmiş ve kahverenginde bir katı elde edilmiştir. Verim %92.19 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen ürünün yapısal karakterizasyonu, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ - NMR, ^1H NMR, FT-IR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi gibi analiz teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Element analizi, sentezlenen kompleksin $\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Ru}_2$ formülüne uygun olduğunu göstermiştir. Deneysel olarak belirlenen C, H ve N içerikleri, teorik hesaplamalara oldukça yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar, sentezlenen kompleksin beklenen bileşimde olduğunu doğrulamaktadır.

$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ ile $(\text{Ph}_2\text{PNH})_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ligandının reaksiyonundan sonra oluşan fosfor grubunun sinyallerini 60.87 ppm'de göstermektedir. ^1H -NMR spektrumu, benzenin aromatik protonlarını 5.06 (d, 2H, $J = 5.6$ Hz, p-simen'in aromatik protonları), 5.34 (s, 4H, p-simen'in aromatik protonları), 5,49 (d, 2H, $J = 7.2$ p-simen'in aromatik protonlar), $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)$ gruplarının protonlarını net bir şekilde tanımlar. ^{13}C NMR spektrumu 88.61 (d, $J = 4.2$ Hz, benzenin aromatik karbonları), 88.94 (d, $J = 4.2$ Hz, benzenin aromatik karbonları) yapının doğruluğunu göstermektedir.

IR spektroskopisi, sentezlenen kompleksin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamıştır. Spektrumda, 3053 (aromatik C-H), 2956 (alifatik C-H), 1431 (P-Ph), 813 (N-P) cm^{-1} ; bağlarına ait karakteristik absorpsiyon bandları gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, sentezlenen kompleksin moleküler yapısını desteklemekte ve kimyasal bağların doğruluğunu doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2]_2$ metali ve $(\text{Ph}_2\text{PNH})_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ligandının etkileşiminden kaynaklanan $[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\text{-Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2\}_2]$ kompleksinin sentezini başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları, sentezlenen kompleksin beklenen özelliklere sahip olduğunu doğrulamıştır (Kayan vd., 2014; Al-Masri 2012; Aydemir vd., 2015).

4.2 Rutenyumun Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, rutenyum bazlı katalizörlerin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Deneylerde farklı substrat/katalizör/baz oranları ve baz türleri kullanılarak yapılan reaksiyonların sonuçları Tablo 3.1’ de sunulmuştur.

Optimizasyon çalışmaları, farklı bazlar ve baz oranları altında gerçekleştirilmiştir. Örneğin, **1a** katalizörü için yapılan deneylerde, K_2CO_3 , NaOH ve KOH gibi farklı bazların etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde, KOH' un reaksiyon verimliliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Özellikle, 1/4 saatte KOH kullanıldığında %99 dönüşüm elde edilmiş olup en yüksek TOF değeri hesaplanmıştır. Baz oranı çalışmaları da önemli bir yer tutmaktadır (Al-Masri 2012). **1a** katalizörü için yapılan deneylerde, substrat/katalizör/baz oranının artmasıyla reaksiyon verimliliğinde bir artış gözlemlenmiştir. Örneğin, 100:1:3 oranında yapılan bir deneyde %95 dönüşüm elde edilirken, 100:1:5 oranında %99 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, **1b** katalizörü için KOH bazı kullanılarak yapılan sıcaklık değişim deneylerinde, oda sıcaklığında dönüşüm gözlenmezken reflaxta yüksek dönüşümler tespit edildi. KOH bazı kullanılmadığında dönüşüm gözlenmeyip, substrat oranı artırıldığında (S/C/KOH 1000/1/5) yüksek dönüşüm oranları gözlemlendi.

Tablo 3.2’ de yer alan **1a** ve **1b** katalizörlerinde farklı substitüe asetofenonlar kullanılarak gözlenen GC spektrumları özetlenmiştir. Asetofenona bağlı olan halojen grupları elektron çekici gruplar olduğundan dönüşüm yüzdesini artırmaktadır. Halkaya bağlı 4-F bağlı olan asetofenon substituenti **1a** katalizöründe 1/12 gibi kısa bir zaman diliminde %99 oranında dönüşüm sağlayarak 1188 sa⁻¹ bir TOF değerinde ölçüm sağlanmıştır. Substürata bağlı 2-OCH₃ ve 4-OCH₃ gibi elektron sağlayıcı gruplar ise daha düşük bir dönüşüm sağlamıştır. Bununla birlikte 4-OCH₃ grubu bulunan ketonun 2-OCH₃ grubu bulunan ketona göre kısa zaman diliminde daha iyi dönüşüm verdiği görüldü. Bu durum **1a** kompleksinin **1b** kompleksine göre etkinliğinin daha iyi olduğunu gösterir.

Tablo 3.3’de fenil halkasına bağlı alkil gruplarının hacimlerindeki değişime bakıldığında substratların transfer hidrojenasyon etkinliği incelendiğinde, daha küçük hacimli gruplarda kısa sürede yüksek dönüşüm görülürken büyük hacimli gruplarda ise bu sürenin arttığı ve dönüşümün azaldığı görülmüştür (Aydemir vd., 2015).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan çalışma, ilk kez N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin ligandının, $[C_2H_4\{NHPPH_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ ve $[C_2H_4\{NHPPH_2-Ru(\eta^6-benzen)Cl_2\}_2]$ komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonunu içermektedir. Aminofosfin ligandı sentezlenip karakterize edildikten sonra $[C_2H_4\{NHPPH_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ kompleksi başarıyla sentezlenmiş ve ^{31}P - $\{^1H\}$ - NMR, 1H NMR, FT-IR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi gibi analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

$[C_2H_4\{NHPPH_2-Ru(\eta^6-p-simen)Cl_2\}_2]$ kompleksinde elde edilen verim %91.5 olarak belirlenmiş olup kompleksin kimyasal yapısı, element analizi, NMR spektroskopisi, IR spektroskopisi ve termal gözlemler gibi tekniklerle doğrulanmıştır. Sonuçlar, kompleksin basit ve verimli bir yöntemle sentezlendiğini ve çeşitli katalitik uygulamalarda kullanılabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, $[C_2H_4\{NHPPH_2-Ru(\eta^6-benzen)Cl_2\}_2]$ kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu da başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan analizler, sentezlenen kompleksin beklenen bileşime ve özelliklere sahip olduğunu doğrulamıştır. Ayrıca, rutenyum bazlı katalizörlerin transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelendiği bir bölüm de bu çalışmanın önemli bir parçasıdır.

Yapılan optimizasyon çalışmaları, farklı bazlar ve baz oranlarının etkisinin belirlenmesine yardımcı olmuştur. KOH' un kullanımı ve baz oranlarının artmasıyla birlikte reaksiyon verimliliğinde gözlemlenen artışlar, bu katalizörlerin etkinliğini artırmada önemli bir faktör olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma rutenyum komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik uygulamaları üzerine önemli bulgular sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, metal komplekslerinin sentezi ve katalitik uygulamaları alanında daha ileri araştırmalar için temel oluşturmaktadır.

5.2. Öneriler

Bu bulgular ışığında, gelecekteki araştırmaların çeşitli yönlere odaklanabileceği önerilebilir. Öncelikle, bu kompleksin katalitik etkinliğini daha ayrıntılı bir şekilde incelemek önemlidir.

Farklı reaksiyon koşullarında ve substratlarla yapılan deneyler, kompleksin organik sentezdeki kullanılabilirliğini değerlendirebilir. Sentez sürecinin optimize edilmesi ve verimliliğin artırılması için farklı katalizörlerin ve koşulların incelenmesi gerekir.

Endüstriyel uygulamalar için kompleksin kullanılabilirliğini değerlendirmek amacıyla daha geniş kapsamlı çalışmalar yapılabilir. Bu kompleksin yapısal özelliklerinin ve katalitik etkinliğinin, belirli organik dönüşümlerdeki rolünü anlamak için mekanistik çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Anton, J.G., Axet, M.R., Jansat S., Philippot, K., Chaudret, B., Pery, T., Buntkowsky, G., Limbach, H.H. (2008). "Reactions of Olefins with Ruthenium Hydride Nanoparticles: NMR Characterization, Hydride Titration, and Room-Temperature C-C Bond Activation." *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.47, pp. 2074–2078.
- Aydemir, M., Baysal, A., & Turgut, Y. (2011). Applications of transition metal complexes containing aminophosphine ligand to transfer hydrogenation of ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(4), 270-275.
- Aygüzer, Ö. U. (2022). Piridin ve Benzotriazol Heterohalkalari İçeren Paladyum (II) Komplekslerinin Sentezi ve Mikrodalga Işıma Altında Suzuki Eşleşme Tepkimelerinde Etkinliklerinin İncelenmesi. Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Baratta, W. (2005). "2-(Aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium(II) complexes: Novel highly active transfer hydrogenation catalysts." *Organometallics*, Vol. 24, No.7, pp. 1660-1669.
- Blaser, H. U., vd., (2003). Selective hydrogenation for fine chemicals: Recent trends and new developments. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 345(1-2), 103-151.
- Chaudret, B. N., vd., (1977). The reactions of chlorohydrido-and dichloro-tris (triphenylphosphine) ruthenium (II) with alkali hydroxides and alkoxides. Hydridohydroxobis (triphenylphosphine) ruthenium (II) monosolvates, their reactions and related compounds. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (16), 1546-1557.
- de Vries, J.G., Elsevier, C.J. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2006.
- Faller, J. ve Lavoie, A. R. (2001). Catalysts for the asymmetric transfer hydrogenation of ketones derived from L-prolinamide and (p-cymeneRuCl₂)₂ or (Cp*RhCl₂)₂. *Organometallics*, 20(24), 5245-5247.
- Fei, Z. ve Dyson, P.J. (2005) "The chemistry of phosphinoamides and related compounds" Elsevier , *Coordination Chemistry Reviews* 249, 19-20, 2056-2074.
- Fujii, A., vd., (1996). Ruthenium (II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using a formic acid– triethylamine mixture. *Journal of the American Chemical Society*, 118(10), 2521-2522.
- Gao, J.-X., vd., (1996). A ruthenium (II) complex with a C₂-symmetric diphosphine/diamine tetradentate ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. *Organometallics*, 15(4), 1087-1089.

- Gladioli, S. ve Alberico, E. (2006). Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications. *Chemical Society Reviews*, 35(3), 226-236.
- Gokhale, S. D., & Jolly, W. L. (1967). Phosphine. *Inorganic Syntheses*, volume 9, p. 56–58.
- Guerrero, M., Roucoux, A., Denicourt-Nowicki, A., Bricoute, H., Monflier, E., Colliere, V., Fajferberg, K., Philpott, K. (2011). “Alkyl sulfonated diphosphines-stabilized ruthenium nanoparticles as efficient nanocatalysts in hydrogenation reactions in biphasic media.” M. Guerrero et al. / *Catalysis Today*, Vo. 183, pp. 34-41.
- Guo, M.L. ve Li, H. Z. (2007) *Green Chemistry* 9, 421- 423.
- Haack, K. J., vd., (1997). The Catalyst Precursor, Catalyst, and Intermediate in the RuII-Promoted Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Ketones. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36(3), 285-288.
- Hofmann, A. W., & Cahours, A. (1857). Researches on the phosphorus bases. *Proceedings of the Royal Society of London*, (8): p. 523–527.
- Hongchao, G., Yi, C. F., Zhanhu, S., Yang, W., & Ohyun, K. (2018). Phosphine Organocatalysis. *Chem Rev.*, 118(20):10049-10293.
- Kale, R. R. (2010). Recent developments in benzotriazole methodology for construction of pharmacologically important heterocyclic skeletons. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 141(11), 1159-1182.
- Karakaş, D. E., Işık, U., Aydemir, M., Durap, F., & Baysal, A. SYNTHESIS OF NOVEL BIS (PHOSPHINO) AMINE-RU(II) (ACAC) 2 COMPLEXES, AND INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY IN TRANSFER HYDROGENATION. *Middle East Journal of Science*, 8(2), 147-156.
- Matsheku, A., Tia, R., Maumela, M., & Makhubela, B. C. (2021). Ferrocenylimine Palladium (II) Complexes: Synthesis, Characterization and Application in Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Catalysts*, 11, 755.
- Matteoli, U., vd., (1981). Asymmetric homogeneous catalysis by ruthenium complexes. *Journal of Molecular Catalysis*, 12(3), 265-319.
- Maytum, H. C., vd., (2007). Reduction of aldehydes and ketones by transfer hydrogenation with 1,4-butanediol. *Organic letters*, 9(21), 4387-4389.
- Meriç, N., Kayan, C., Aydemir, M., Ocak, Y. S., Baysal, A., & Temel, H. (2013). İki çekirdekli rutenyum II aren komplekslerinin ketonların transfer hidrojenasyonuna uygulanması. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(1), 1-8.
- Meriç, N., vd., (2017). New functional chiral P-based ligands and application in ruthenium-catalyzed enantioselective transfer hydrogenation of ketones.

Tetrahedron: Asymmetry, 28(12), 1739-1749.

Noyori, R., Ohkuma, T. (2001). "Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones." *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 40, pp. 40-73.

Noyori, R., ve Hashiguchi, S. (1997). Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. *Accounts of Chemical Research*, 30(2), 97-102.

Özcan, E. Ö. (2009). Karben katalizörlüğünde ketonların indirgenmesi İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Özdemir, I., vd., (2005). Ruthenium (II) N-heterocyclic carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones. *Transition metal chemistry*, 30(7), 831- 835.

Palmer, M. J. ve Wills, M. (1999). Asymmetric transfer hydrogenation of CO and CN bonds. *Tetrahedron: Asymmetry*, 11(10), 2045-2061.

Rabinowitz, J., Woeller, F., Flores, J., & Krebsbach, R. (1969). Electric Discharge Reactions in Mixtures of Phosphine, Methane, Ammonia and Water. *Nature*, 224 (5221): 796–798.

Sousa-Silva, C., Seager, S., Ranjan, S., Petkowski, J. J., Zhan, Z., Hu, R., & Bains, W. (2020). Phosphine as a Biosignature Gas in Exoplanet Atmospheres. *Astrobiology*, 20 (2): s. 235-268.

Şenol, N. (2010). "Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör", Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

Tezcan, B. (2022). PNNP Tipi Diiminodifosfin Türevi Ligandlar ve Paladyum (II) Komplekslerinin Sentezi, Suzuki C-C Eşleşme Tepkimelerinde Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi.

Trofimov, B. A., Arbuzova, S. N., & Gusarova, N. K. (1999). Phosphine in the Synthesis of Organophosphorus Compounds. *Russian Chemical Reviews.*, 68 (3): 215–227.

Vaska, L. ve DiLuzio, J. W. (1962). On the origin of hydrogen in metal hydride complexes formed by reaction with alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, 84(24), 4989-4990.

Venkatachalam, G. ve Ramesh, R. (2005). Ruthenium (III) Schiff base complexes of [ONNO]-type mediated transfer hydrogenation of ketones. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(11), 1009-1013.

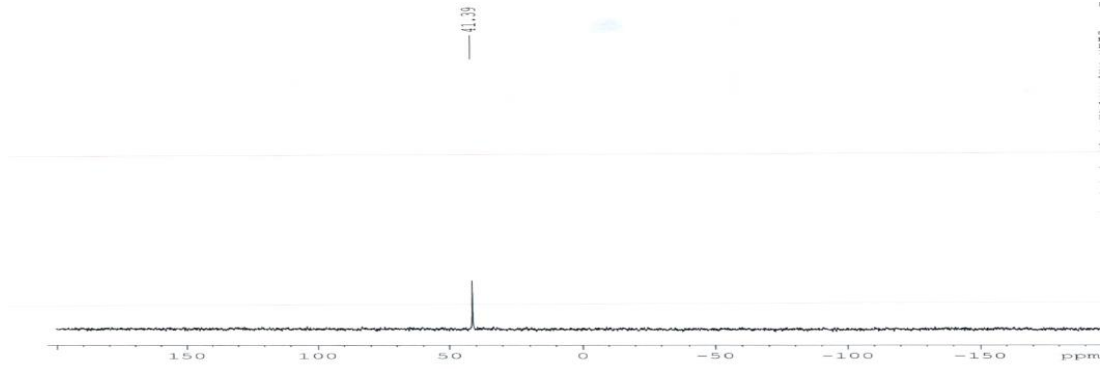
Wang D., Astruc D. (2015). "The Golden Age of Transfer Hydrogenation." *Chemical reviews*, Vol. 115, No. 13, pp. 6621-6686.

- Wang, W.D., Song, Q., Hu, X., Dong, Z. (2019). "Ru nanoclusters confined in porous organic cages for catalytic hydrolysis of ammonia borane and tandem hydrogenation reaction." *Nanoscale*, Vol.11, pp. 21513–21521.
- Yılmaz, M. K., İnce, S., Yılmaz, S., & Keleş, M. (2018). Palladium (II) catalyzed Suzuki C-C coupling reactions with imino- and amino-phosphine ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 482: 252–258.
- Yiğit, M., vd., (2006). Active ruthenium-(N-heterocyclic carbene) complexes for hydrogenation of ketones. *Applied Organometallic Chemistry*, 20(5), 322- 327.
- Zassinovich, G., vd., (1992). Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. *Chemical reviews*, 92(5), 1051-1069.
- Zeng, F., Yu, Z. (2009). "Construction of Highly Active Ruthenium(II) NNN Complex Catalysts Bearing a Pyridyl-supported Pyrazolyl-imidazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones." *Organometallics*, Vol. 28, No.6, pp. 1855-1862.
- Zhao, W., Zhang, Z., Feng, Z., Yang, J., Du, H., (2020). "Asymmetric Transfer Hydrogenation of N- Unprotected Indoles with Ammonia Borane." *Organic Letters*, Vol. 22, pp. 5850–585

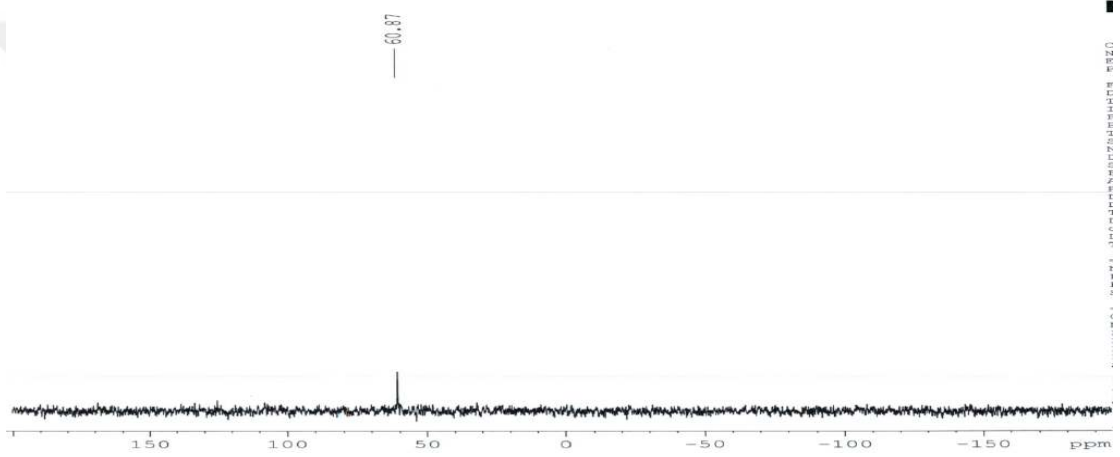


EKLER

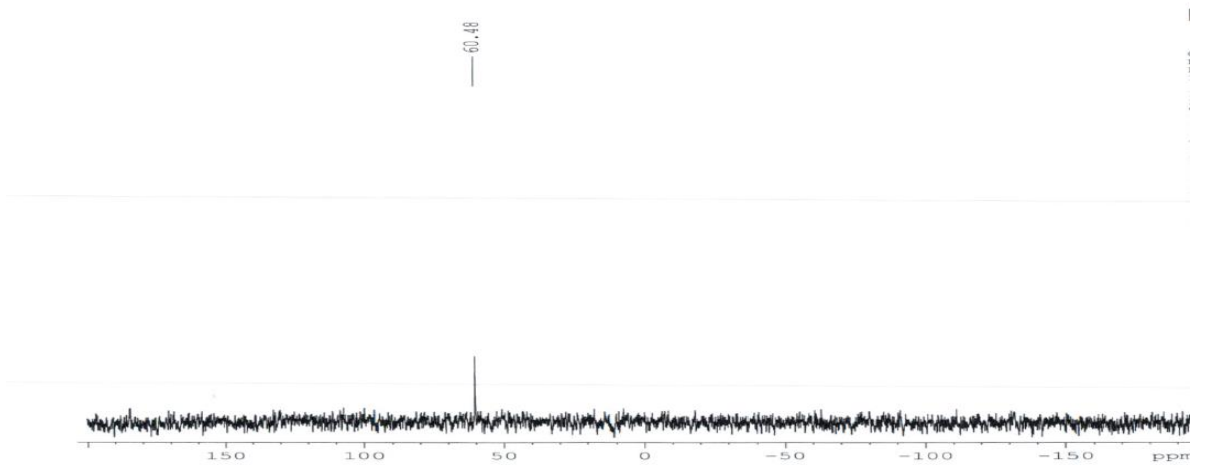
Ek 1: ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ - NMR Spektrumları



N,N'-(difenilfosfino)etilendiamin Ligand Sentezi

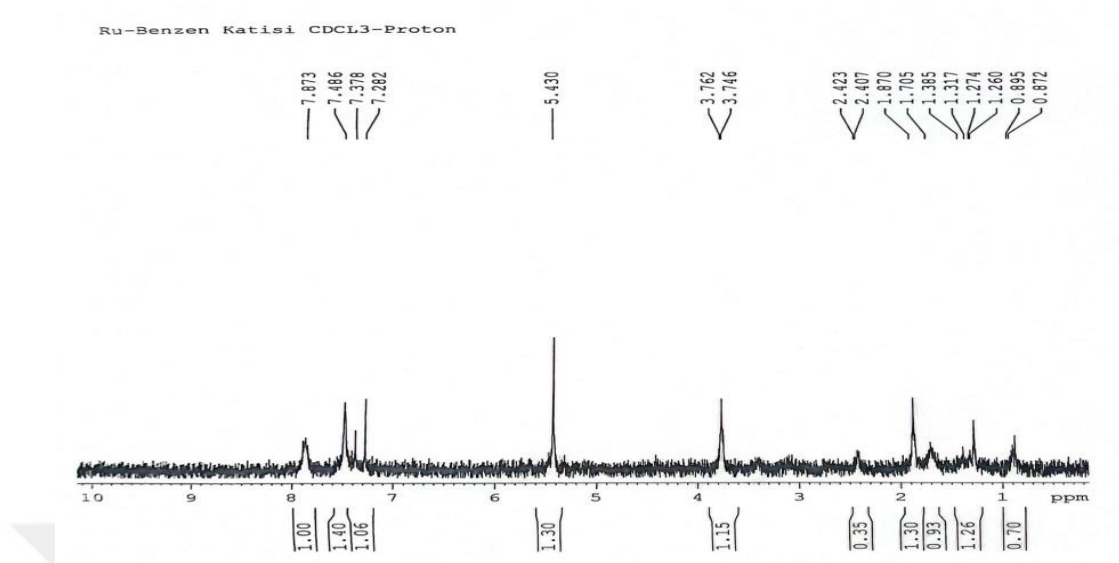


$[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\text{-Ru}(\eta^6\text{-benzen})\text{Cl}_2\}_2]$ (1a) kompleksinin ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu

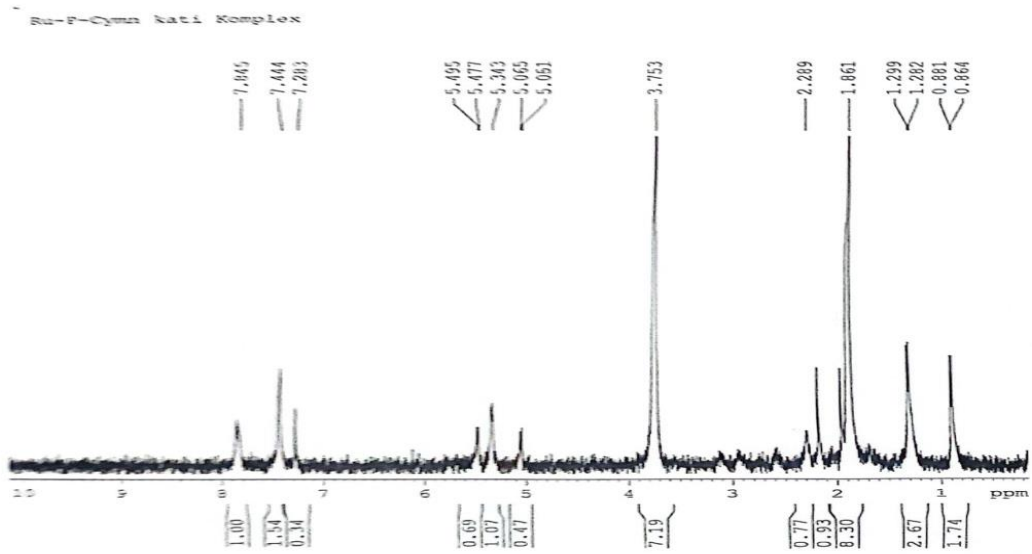


$[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{NHPPH}_2\text{-Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-simen})\text{Cl}_2\}_2]$ (1b) kompleksini ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrumu

Ek 2: ¹H NMR Spektrumları

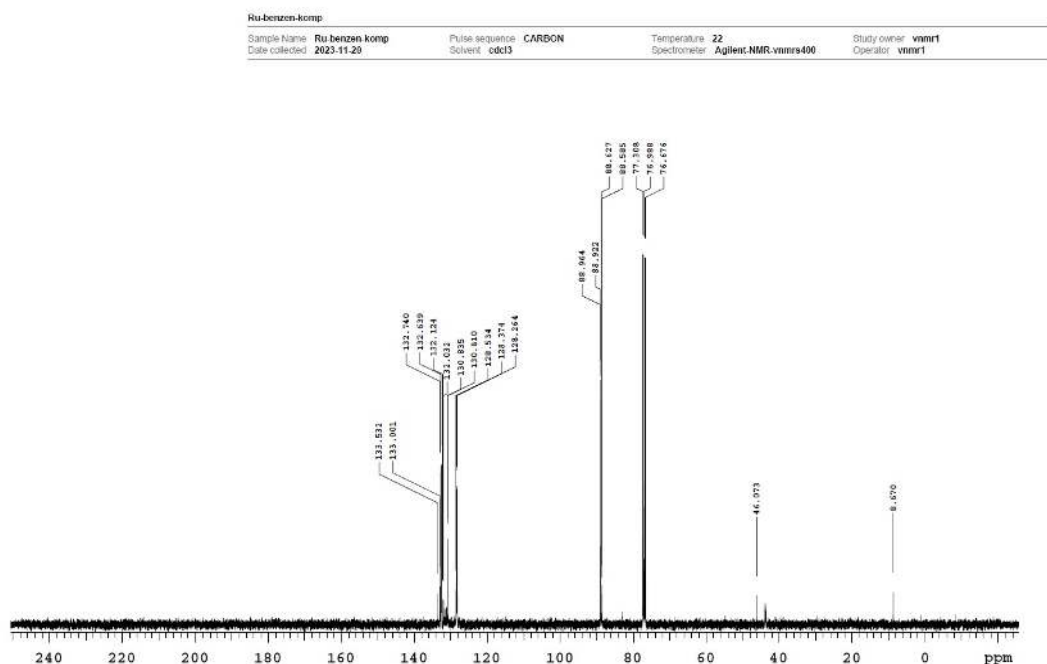


[C₂H₄{NHPPH₂-Ru(η₆-benzen)Cl₂}₂] (1a) kompleksinin ¹H NMR Spektrumu

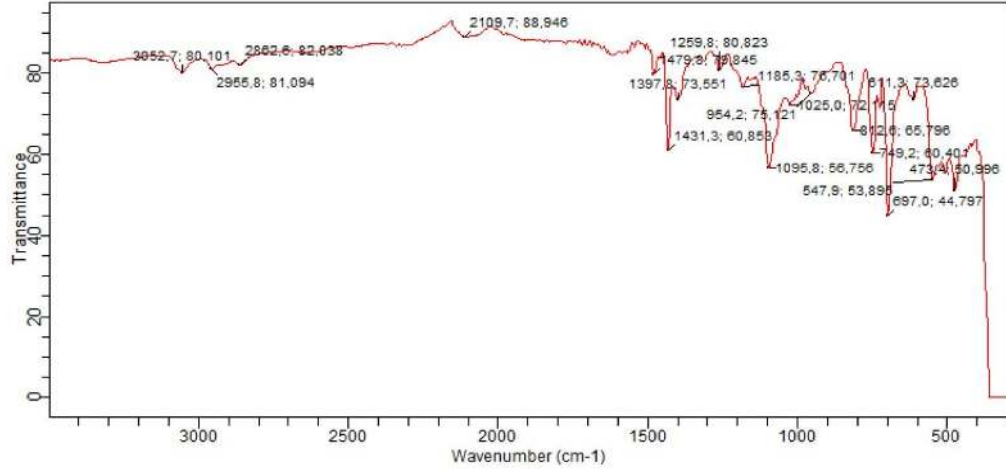


[C₂H₄-{NHPPH₂-Ru(η⁶-*p*-simen)Cl₂}₂] (1b) kompleksinin ¹H NMR Spektrumu

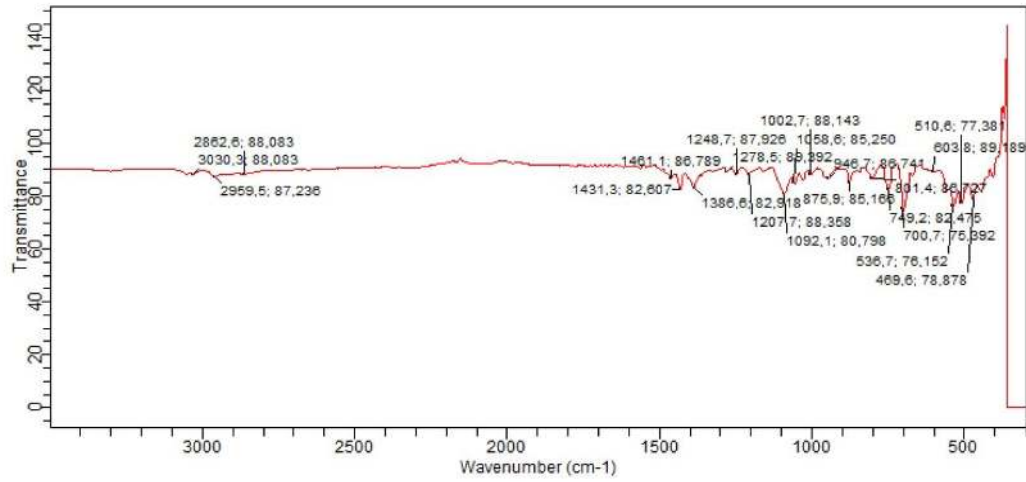
Ek 3: ^{13}C NMR Spektrumları



Ek 4: IR Spektrumları

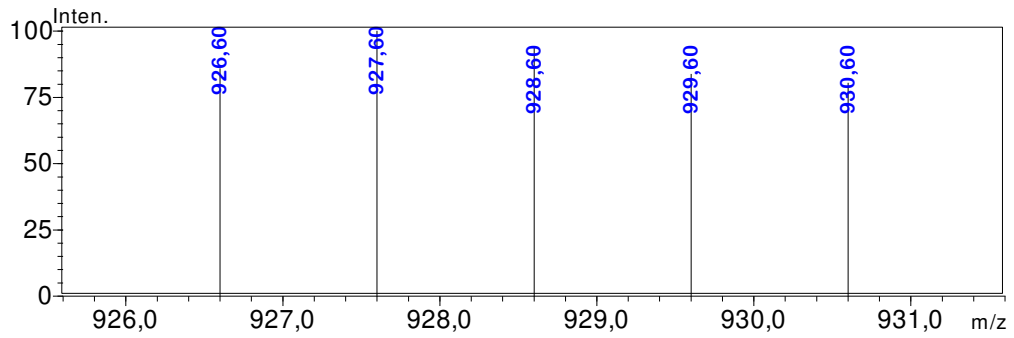
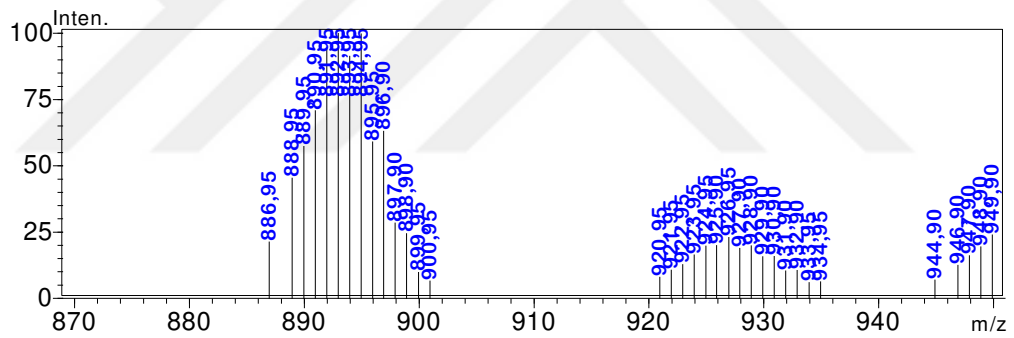
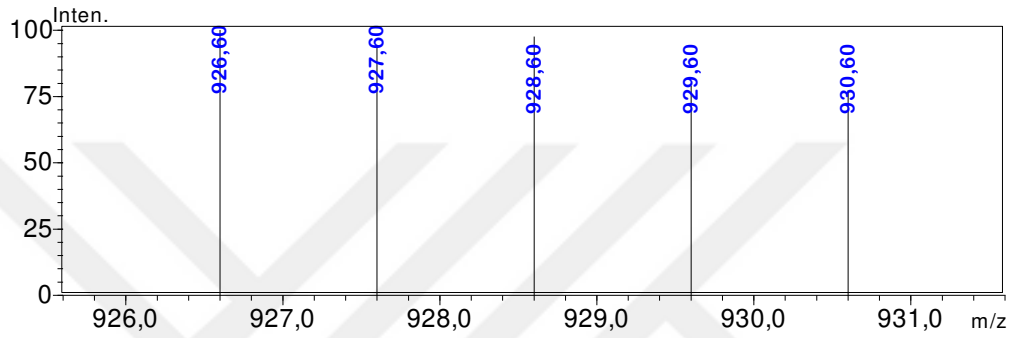
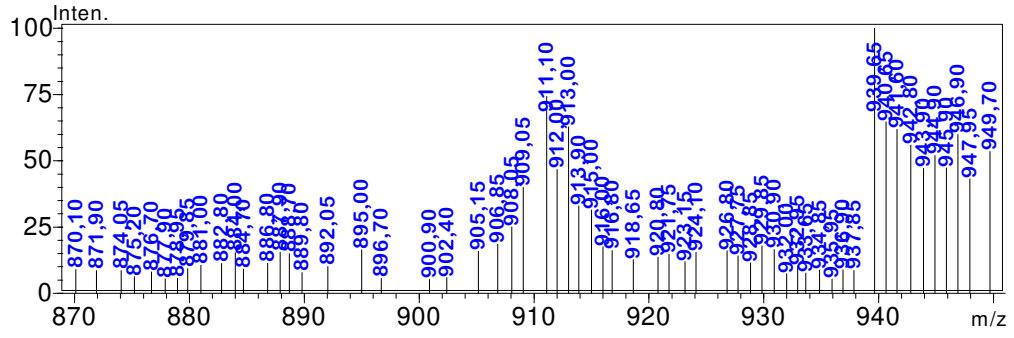


C₂H₄{NHPPPh₂-Ru(η⁶-benzen)Cl₂}₂ (1a) kompleksinin IR Spektrumu



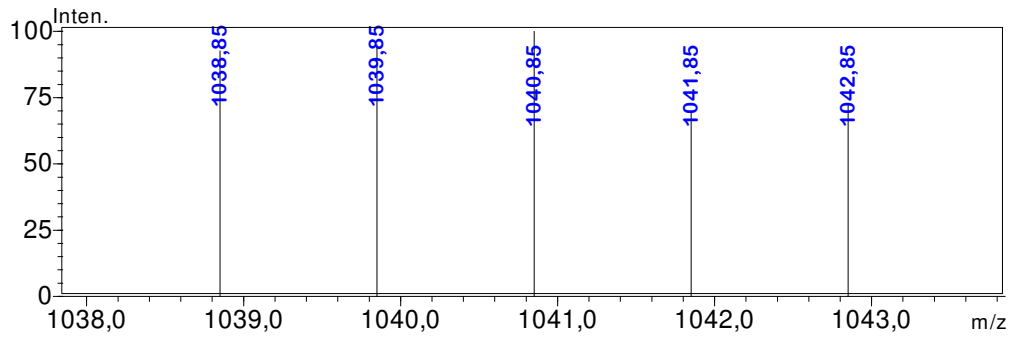
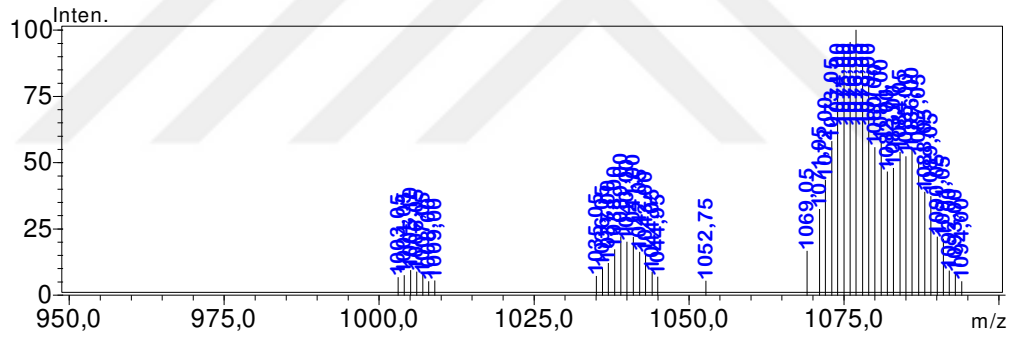
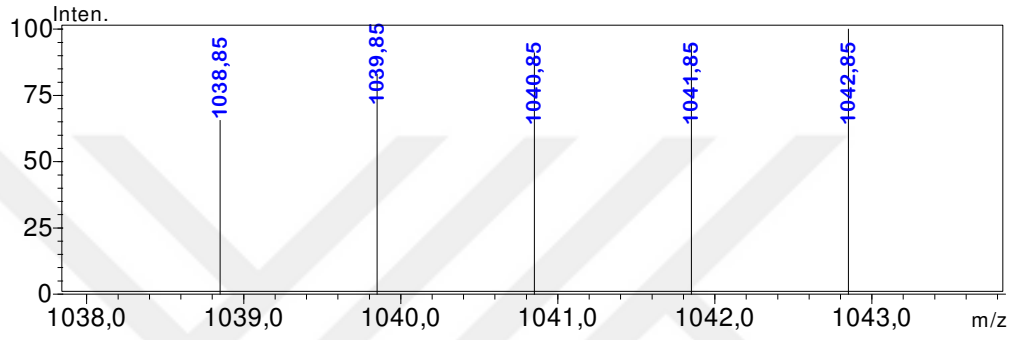
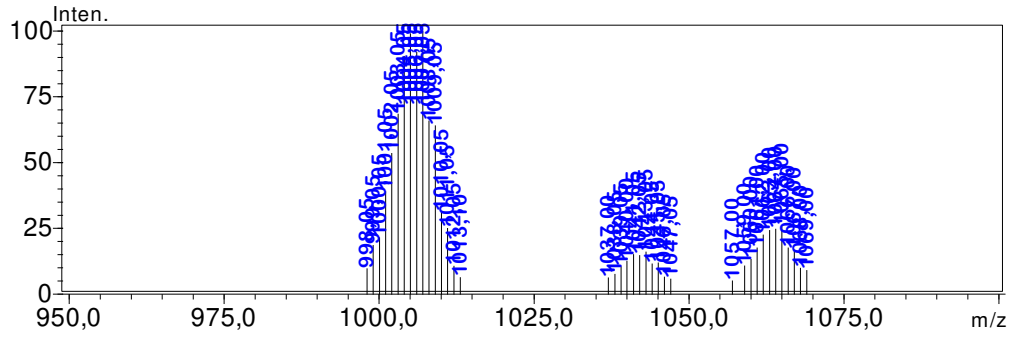
[C₂H₄-{NHPPPh₂-Ru(η⁶-p-simen)Cl₂}₂] (1b) kompleksinin IR Spektrumu

Ek 5: Kütle Spektrumları



$[C_2H_4\{NHPPPh_2-Ru(\eta^6-benzen)Cl_2\}_2]$ (1a) kompleksinin kütle spektrumu

Ek 5 (Devam)



[C₂H₄-{NHPPH₂-Ru(η⁶-*p*-simen)Cl₂}₂] (1b) kompleksinin kütle spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad	TANRIVERDİ GERGİN, Zuhâl
Web sayfası (Research Gate, Academia, vs.)	

Eğitim Bilgileri

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Anorganik Kimya (Dicle Üni.)	2024
Lisans	Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü(Dicle Üniversitesi)	2008
Lise	Süleyman Demirel Lisesi(Diyarbakır)	2002

İş Denevimi

Dönem (Yıl)	Şirket, Kurum	Görev
2012-2023	Muş/Diyarbakır Çalışma ve İş Kurumu İl Müdürlükleri	İş ve Meslek Danışmanı
2023-2024	Kulp Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2024-Devam ediyor	Şefkat Sağlık Meslek Lisesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

A1 Seviye İngilizce

Hizmetiçi Faaliyetler

- 1.Risk Değerlendirme Eğitimi Semineri
- 2.Aday Öğretmen Uyum Eğitimi Semineri
- 3.Protokol Kuralları Semineri
- 4 Türkçenin Kuralları ve Diksiyon Eğitimi

Özel İlgiiler

Kaligrafi Sanatı, Ahşap Boyama, Keman, Hat Sanatı

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Zuhal TANRIVERDİ GERGİN		
Öğrenci No	15803013		
Ana Bilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☒	Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Feyyaz DURAP		
(Varsa) II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)			
Tez Başlığı	Aminofosfin Temelli Dinükleer Ru(II) Komplekslerin Sentezi Ve Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	68		
Raporlama Tarihi	26/07/2024		
Benzerlik Oranı (%)	14		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 66 sayfalık kısmına ilişkin, 26/07/2024 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

☒ Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç

☒ Kaynaklar hariç

☐ Alıntılar hariç/dâhil

☐ Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Benzerlik oranım üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim

Öğrencinin Adı, Soyadı: Zuhal TANRIVERDİ GERGİN

Tarih: 26/07/2024

İmza:

Danışman Adı, Soyadı: Prof. Dr. Feyyaz DURAP

İmza:

Tarih: 26/07/2024

Ana Bilim Dalı Başkanı Adı, Soyadı: Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI İmza:

Tarih: 26/07/2024