

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ AMİNOFOSFİNLERİN SENTEZİ ve Ru(II), Pd(II) ve
Pt(II) KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM SARI

DENİZLİ, MART - 2019

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YENİ AMİNOFOSFİNLERİN SENTEZİ ve Ru(II), Pd(II) ve
Pt(II) KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZLEM SARI

DENİZLİ, MART - 2019

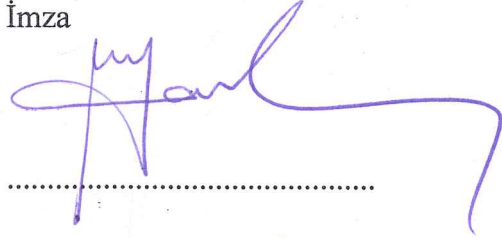
KABUL VE ONAY SAYFASI

ÖZLEM SARI tarafından hazırlanan “Yeni Aminofosfinlerin Sentezi ve Ru(II), Pt(II) ve Pd(II) Komplekslerinin İncelenmesi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.03.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı olarak kabul edilmiştir.

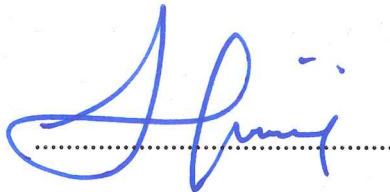
Jüri Üyeleri

Danışman
Prof. Dr. MEHMET KARAKUŞ
Pamukkale Üniversitesi
Üye
Prof. Dr. EMİN KARAPINAR
Pamukkale Üniversitesi
Üye
Dr. Öğr. Üyesi AHMET AYDIN
Süleyman Demirel Üniversitesi

İmza



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/03/2013 tarih ve .../4./10... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ BAP tarafından 2015
FBE 050 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ÖZLEM SARI



ÖZET

YENİ AMİNOFOSFİNLERİN SENTEZİ ve Ru(II), Pd(II) ve Pt(II)
KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖZLEM SARI
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET KARAKUŞ)

DENİZLİ, MART - 2018

Bu çalışmada, difosfin klorürün amin bileşikleri ile inert bir ortamda etkileştirilmesi sonucu aminofosfinler sentezlendi. Sentezlenen aminofosfinlerin CH₂Cl₂'deki [Ru(p-cymene)Cl₂]₂ ile reaksiyonu sonucu Ru(II) kompleksleri hazırlandı. Fosfin ligandlarının PdCl₂(COD) ve PtCl₂(COD) (COD=1,5-Cyclooctadiene) ile muamelesi sonucu Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapısı element analizi, IR, NMR (¹H-, ³¹P-) spektroskopisi ve X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile (L_{1a} kompleksi ve L₁ ligandının oksitlenmiş türevi) ile karakterize edildi. L_{1a} yapısının kristal verileri incelendi ve kompleksin mutlak yapısı aydınlatıldı. Ayrıca L_{1a} kompleksinin katalitik aktivitesi incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Aminofosfin, Ru(II) Kompleksleri, Pd(II) Kompleksleri, Pt(II) Kompleksleri

ABSTRACT

**SYNTHESIS OF NEW AMINOPHOSPHINE and THE INVESTIGATION OF
THEIR Ru(II), Pt(II) and Pd(II) COMPLEXES**

MSC THESIS

ÖZLEM SARI

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:PROF. DR. MEHMET KARAKUŞ)

DENİZLİ, MARCH 2019

Aminophosphines have been synthesized by the reaction of diphenylphosphinechloride and amines by Schlenk method. To prepare the Ru(II) complexes with phosphines were reacted with $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ in CH_2Cl_2 . Phosphines were also reacted with $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ and $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ ($\text{COD}=1,5$ -Cyclooctadiene) to give Pd(II) and Pt(II) complexes. All compounds were characterized by elemental analyses, IR, NMR (^1H - , ^{31}P -) spectroscopy and X-Ray diffraction technique (only L_{1a} and oxydizing L_1 ligand). The single crystal structures of L_{1a} and oxydizing L_1 ligand were determined by X-Ray Diffraction (XRD). In addition , catalytic activity of L_{1a} was investigated.

KEYWORDS:Aminophosphine, Ru(II) Complexes, Pd(II) Complexes, Pt(II) Complexes

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. GENEL BİLGİ	2
2. FOSFİNLER	4
2.1 FOSFİNLERİN ADLANDIRILMASI.....	4
2.2 AMİNOFOSFİNLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	8
2.2.1 Farklı Çıkış Maddelerinden Bazılarının Kullanılması.....	8
2.3 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	12
2.3.1 Aminofosfinlerin Sentezi ve Kompleksleri	12
3.MATERYAL VE METOT	20
3.1 KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER	20
3.2 KULLANILAN REAKTİFLER.....	20
3.3 KULLANILAN CİHAZLAR	21
3.4 METOT	22
3.4.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi.....	23
3.4.2 Ligandların Genel Sentez Yöntemi	24
3.4.3. Komplekslerin Genel Sentez Yöntemi	26
4.BULGULAR.....	31
4.1 LİGANDLARIN KARAKTERİZASYONU	31
4.1.1. (Ph ₂ P)NHCHCH ₃ C ₆ H ₄ F Ligandının Karakterizasyonu(L ₁)	31
4.1.2. Ph ₂ PNHC ₅ H ₈ OCH ₂ C ₆ H ₅ Ligandının Karakterizasyonu(L ₂)	31
4.1.3. (Ph ₂ P) ₂ NCH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ SC ₆ H ₄ Ligandının Karakterizasyonu(L ₃)	32
4.2 KOMPLEKSLERİN KARAKTERİZASYONU.....	32
4.2.1 [{(Ph ₂ P)NHCHCH ₃ C ₆ H ₄ F(Cl) ₂ (C ₁₀ H ₁₃)}]Ru Kompleksinin Karakterizasyonu (L _{1a}).....	32
4.2.2 [{(Ph ₂ P) ₂ (NHCHCH ₃ C ₆ H ₄ F) ₂ (Cl) ₂ }]Pd Kompleksinin Karakterizasyonu (L _{1b}).....	44
4.2.3 [{(Ph ₂ P) ₂ NCHCH ₃ C ₆ H ₄ F(Cl) ₂ }]Pt Kompleksinin Karakterizasyonu (L _{1c})	45
4.2.4 [{(Ph ₂ P) ₂ NC ₅ H ₈ OCH ₂ C ₆ H ₅ (Cl) ₂ (C ₁₀ H ₁₃) ₂ }]Ru Kompleksinin Karakterizasyonu (L _{2a}).....	45
4.2.5 [{(Ph ₂ P) ₂ (NHCH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ SC ₆ H ₄) ₂ (Cl) ₂ }]Pd Kompleksinin Karakterizasyonu (L _{3b}).....	46
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	49
5. KAYNAKLAR	53
EKLER.....	59
6. EKLER.....	60

6.1. EK-1	60
6.1.1. Bazı Çıkış Maddelerinin IR Spektrumları	60
6.2. EK-2	61
6.2.1. Bazı Ligandların IR, ³¹ P-NMR Spektrumları	61
6.3. EK-3	63
6.3.1. Komplekslerin IR, ³¹ P-NMR, ¹ H-NMR, Kütle Spektrumları ve ORTEP DİYAGRAMLARI	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1:1 Fosforun Geometrik Yapıları.....	3
Şekil 2:1 Aminofosfinlerin Genel Sınıflandırılması.....	4
Şekil 2:2 2- naftil fosfin	4
Şekil 2:3 R-(2)-fosfino- 2' – metoksi -1,1 binaftil.....	5
Şekil 2:4 2,4,6-tri-t-bütilfenilfosfin	5
Şekil 2:5 Bis[3,5-bis(Triflorometil)fenil] fosfin.....	5
Şekil 2:6 Bis [1-(2-metoksifenil)prop-2-yl]fosfin	6
Şekil 2:7 Tri-orto-tolyfosfin	6
Şekil 2:8 (2,4,6-triizopropilfenil)disiklopentilfosfin).....	6
Şekil 2:9 Tris(fenilamino)fosfin).....	7
Şekil 2:10 Bis(difenilfosfino)anilin.....	7
Şekil 2:11 N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin	7
Şekil 2:12 N,N-bis(difenilfosfino)-2-aminofloren.....	8
Şekil 2:13 (R)-2,2'-Binaftoil-(S,S)-di-(1-fenilletil)amioyilfosfin.....	8
Şekil 2:14 Grignard Bileşiği Eldesi.....	9
Şekil 2:15 Fosfin Eldesi.....	9
Şekil 2:16 Aminofosfinin Sentezlenme Reaksiyonu	10
Şekil 2:17 Metal Fosfit'ten Fosfin Eldesi	10
Şekil 2:18 Tetrafosfin Eldesi	11
Şekil 2:19 Aminometildifosfin Ligandı Ve Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	13
Şekil 2:20 Aminometilfosfinin Sentezlenme Tepkimeleri	14
Şekil 2:21 Paladyum Ve Platin Kompleksleri Sentezi.....	14
Şekil 2:22 Heck Reaksiyonu Örneği.....	15
Şekil 2:23 C=N Grubu İçeren Aminofosfinlerin Sentezi.....	15
Şekil 2:24 Bis(difenilfosfin) Aminlerin Eldesi	16
Şekil 2:25 Kenetleme Reaksiyonlarında Kullanılan Aminofosfin Ligandları...	16
Şekil 2:26 Aminofosfinlerin Sentezi.....	17
Şekil 2:27 Aminofosfin Ligandlı Palladyum Kompleksi Sentezi.....	17
Şekil 2:28 Aminofosfin Ligandına İntromoleküler Eklenme.....	18
Şekil 2:29 İyonik Fosfin Aminoasit Bileşiklerinin Sentezi.....	18
Şekil 2:30 Fosfin Aminoasit Eldesi.....	19
Şekil 3:1 Aminofosfinin Sentezlenme Reaksiyonu	22
Şekil 3:2 1 Nolu Kompleksin Sentezi.....	23
Şekil 3:3 2 Nolu Kompleksin Sentezi.....	24
Şekil 3:4 Ph ₂ PNHCHCH ₃ C ₆ H ₄ F Sentezi.....	25
Şekil 3:5 Ph ₂ PNHC ₅ H ₈ OCH ₂ C ₆ H ₅ Sentezi.....	25
Şekil 3:6 Ph ₂ PNHCH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂ SC ₆ H ₄ Sentezi Sentezi.....	26

Şekil 3:7 (L _{1a}) Kompleksinin Sentezi.....	27
Şekil 3:8 (L _{1b}) Kompleksinin Sentezi.....	28
Şekil 3:9 (L _{1c}) Kompleksinin Sentezi.....	28
Şekil 3:10 (L _{2a}) Kompleksinin Sentezi.....	29
Şekil 3:11 (L _{3b}) Kompleksinin Sentezi.....	30
Şekil 4:1 Ligand(L ₁)'in Yapısı.....	31
Şekil 4:2 Ligand(L ₂)'in Yapısı.....	31
Şekil 4:3 Ligand(L ₃)'in Yapısı.....	32
Şekil 4:4 L _{1b} kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 4:5 (L _{1a}) Kompleksin Ortep Diyagramı.....	34
Şekil 4:6 L ₁ Y Bileşiğinin Yapısı.....	40
Şekil 4:7 L ₁ Y Kompleksinin Ortep Diyagramı.....	40
Şekil 4:8 L _{1b} Kompleksinin Yapısı.....	44
Şekil 4:9 L _{1c} kompleksinin yapısı.....	45
Şekil 4:10 L _{2a} kompleksinin yapısı.....	46
Şekil 4:11 L _{3b} kompleksinin yapısı.....	46
Şekil 4:12 Asetofenonun transfer hidrojenasyonu tepkimesi.....	47
Şekil 5:1 L _{1c} kompleksinin Pt-P değeri.....	52
Şekil 6.1.1: Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II) [Pt(COD)Cl ₂] FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 6.1.2 [Ru(p-cymene)Cl ₂] ₂ FT-IR spektrumu	60
Şekil 6.2.1. L ₁ Nolu Ligandın ³¹ P-NMR Spektrumu.....	61
Şekil 6.2.2. L ₂ Nolu Ligandın FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 6.2.3. L ₃ Nolu Ligandın FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 6.2.4. L ₃ Nolu Ligandın ³¹ P-NMR Spektrumu.....	63
Şekil 6.3.1. (L _{1a}) Kompleksin FT-IR spektrumu.....	63
Şekil 6.3.2. (L _{1a}) Kompleksin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 6.3.3. (L _{1a}) Kompleksin ¹ H-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 6.3.4. (L _{1a}) Kompleksin Kütle Spektrumu.....	65
Şekil 6.3.5. (L _{1b}) Kompleksin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 6.3.6. (L _{1b}) Kompleksin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 6.3.7. (L _{1b}) Kompleksin ¹ H-NMR Spektrumu.....	66
Şekil 6.3.8. (L _{1b}) Kompleksin Kütle Spektrumu.....	67
Şekil 6.3.9. (L _{1c}) Kompleksin FT-IR Spektrumu.....	67
Şekil 6.3.10. (L _{1c}) Kompleksin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	68
Şekil 6.3.11. (L _{1c}) Kompleksin ¹ H-NMR Spektrumu.....	68
Şekil 6.3.12. (L _{1c}) Kompleksin Kütle Spektrumu.....	69
Şekil 6.3.13. (L _{2a}) Kompleksin FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 6.3.14. (L _{2a}) Kompleksin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	70
Şekil 6.3.15. (L _{3b}) Kompleksin FT-IR spektrumu.....	70

Şekil 6.3.16. (L ₃ b) Kompleksin 31P-NMR Spektrumu.....	71
Şekil 6.3.17. (L ₃ b) Kompleksin ¹ H-NMR Spektrumu.....	71
Şekil 6.3.18. (L ₃ b) Kompleksin Kütle Spektrumu.....	72

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4:1 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Bileşiğinin Kırınım Verilerinin Toplanması, Yapının Çözülmesi Ve Arıtılmasına Ait Parametreler.....	35
Tablo 4:2 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Uzunluğu (Å).....	36
Tablo 4:3 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açıları (°).....	37
Tablo 4:4 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açıları (°) (Devam Ediyor).....	38
Tablo 4:5 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açıları (°) (Devam Ediyor).....	39
Tablo 4:6 C ₂₀ H ₁₉ FNOP Bileşiğinin Kırınım Verilerinin Toplanması, Yapının Çözülmesi Ve Arıtılmasına Ait Parametreler.....	41
Tablo 4:7 C ₂₀ H ₁₉ FNOP Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Uzunluğu (Å).	42
Tablo 4:8 C ₂₀ H ₁₉ FNOP Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açıları (°).....	43
Tablo 4:9 L _{1a} kompleksinin asetofenonun transfer hidrojensasyonundaki katalitik verimleri	48
Tablo 5:1 C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu Kompleksine Ait Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açıları (°)	50
Tablo 5:2 C ₂₀ H ₁₉ FNOP Kompleksine Ait Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açıları (°).....	51

SEMBOL LİSTESİ

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

$^1\text{H-NMR}$: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

$^{31}\text{P-NMR}$: P-31 Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

Et : Etil

Me : Metil

n-Pr : n-Propil

i-Pr : iso-propil

n-Bu : n-Bütil

Ph : Fenil

CDCl_3 : Dötörokloroform

$\text{PdCl}_2(\text{COD})$: Dikloro (1,5-Siklooktadien) Paladyum (II)

$\text{PtCl}_2(\text{COD})$: Dikloro (1,5-Siklooktadien) Platin (II)

ÖNSÖZ

Bu çalışmada aminofosfinler sentezlendi. Sentezlenen aminofosfinlerin kompleksleri hazırlandı.

Bu çalışma sayın hocam Prof. Dr. Mehmet KARAKUŞ danışmanlığında yapılmıştır. Çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerimden yararlandığım özellikle deney yapım aşamasında vermiş oldukları destek ve yardımlarından dolayı kendilerine şükran ve saygılarımı sunarım. Ayrıca başta Prof. Dr. Rafet KILINÇARSLAN olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine de manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Özellikle tez yazım aşamasında desteğini gördüğüm Doç. Dr. Yusuf ÖZCAN ve Dr. Öğr. Üyesi Aslı ÖZTÜRK KİRAZ'a da teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Tezi bitirmemde gerekli maddi ve manevi desteğini aldığım, sabırla beni motive eden sevgili eşim Prof. Dr. Mehmet Ali SARI, canım oğlum Çağan'a ve bu günlere gelmemde sonsuz katkıları olan anneme ve babama saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Fosfin bileşiklerinin sentezi son zamanlarda üzerinde yoğun çalışmaların yapıldığı bir araştırma konusu olmuştur. Fosfinler ilaç, kozmetik endüstrisi, katalitik reaksiyonlarda, organik sentezde ve koordinasyon kimyasında yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur. Koordinasyon ve organometalik bileşiklerin sentezinde öncü maddeler olarak kullanılmaktadır. Fosfinlerin iyi bir kompleksleştirme reaktifi olmaları ve hazırlanan komplekslerin hidrojen transfer ve asimetric sentez çalışmalarında kataizör olarak kullanma potansiyeli yüksektir. Fosfinlerde P atomu N atomuna doğrudan bağlı ise amino fosfin sınıfını oluştururlar.

P ve N atomlarının birbirine doğrudan bağlı olduğu bileşikleri kimyası olan aminofosfinler konusu uzun yıllardan beri çeşitli alanlarda kullanım alanı bulduğu için, koordinasyon ve organometalik kimyada ilgi çekici bir ligand türü olmuştur.

Aminofosfin ligandları P-N bağı içerdiklerinden dolayı çok çeşitli yapılarla dönüşebilme eğilimindedir. (Gaw ve diğ.2002).

Geçiş metalleri ile yapmış oldukları komplekslerin katalitik etkileri gözlenmiştir. Bunların stokiyometrik yaklaşımları genellikle kiral katalizörler ve ligandların başarılı sentezine dayanır. (Li ve diğ.2016).

Fonksiyonel grup içeren fosfin ligandların metal komplekslerinin katalitik aktivitesi ve seçiciliği düzenli olarak artmıştır. Fosfin ligandlardaki küçük değişiklikler kompleksin koordinasyonunda ve yapısal özelliklerinde önemli değişimlere sebep olur. Aminofosfin tipi ligantları Hidrojen Transfer, Suzuki ve Heck reaksiyonlarında katalitik aktivite göstermektedir(Aydemir ve diğ.2014).

Tezin Amacı

Bu çalışmada amaç,

1. Fenilfosfinklorürün primer aminlerle (R-NH₂) etkileştirilmesi sonucu R₂PNHR tipi aminofosfinler sentezlemek,

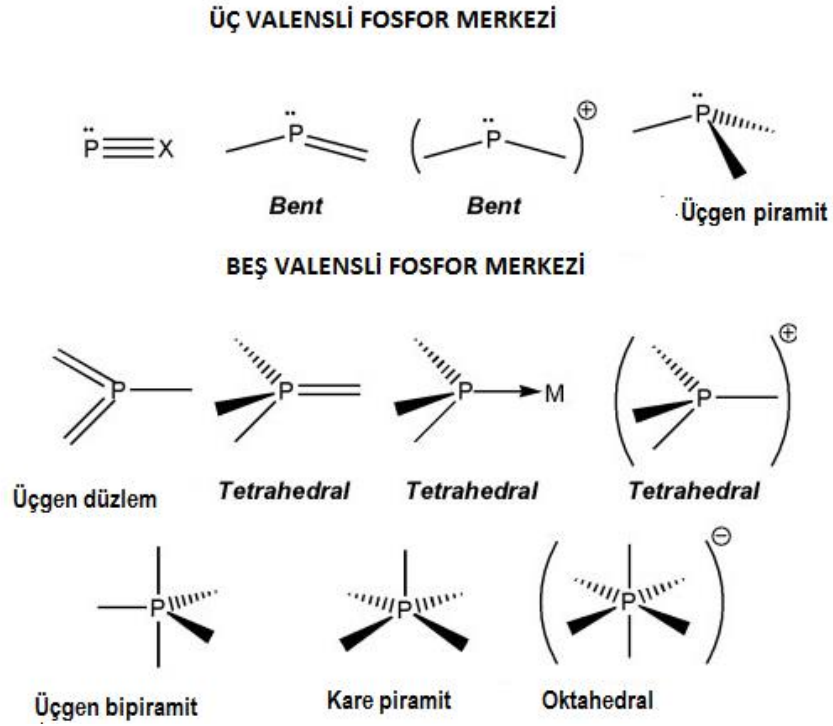
2. Aminofosfinlerin Ru(II)-komplekslerini sentezlemek,
3. AminofosfinlerinPd(II)-komplekslerini sentezlemek,
4. Aminofosfinlerin Pt(II)-komplekslerini sentezlemek
5. Sentezlenen komplekslerin yapısını IR, ^1H -, ^{31}P -NMR spektroskopisi ve X – Işınları difraksiyonu ($L_{1\alpha}$) yöntemleri ile aydınlatmak,
6. Aminofosfinlerin Ru(II)-komplekslerinin katalitik etkilerini araştırmaktır.

Tezin kapsamı

- Bölüm 1’de fosfor kimyası hakkında genel bilgi verilmiş, fosfinlerin adlandırılması ve fosfin sentez yöntemleri açıklanmıştır.
- Bölüm 2’de Fosfinlerin Amino Türevleri, Aminofosfinlerin Kullanım Alanları ve Literatürde Yapılmış Çalışmalardan bahsedilmiştir.
- Bölüm 3’te çıkış maddelerinin genel sentez yöntemi verilmiş, ligant ve komplekslerin genel sentez yöntemi araştırılmıştır.
- Bölüm4’te ligant ve komplekslerin yapıları karakterize edilmiştir.
- Bölüm 5’te Sonuç ve Tartışma kısmı ile yapılan çalışma değerlendirilmiştir.

1.1. GENEL BİLGİ

Fosfor bileşiklerinin elektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekiciliği artmaktadır. Fosforun temel hal elektronik konfigrasyonuna bakıldığında valens katmanı $3s^2,3p_x^1,3p_y^1,3p_z^1$ düzeninde olması nedeniyle fosfor çevresi farklı koordinasyona sahip olabilir.



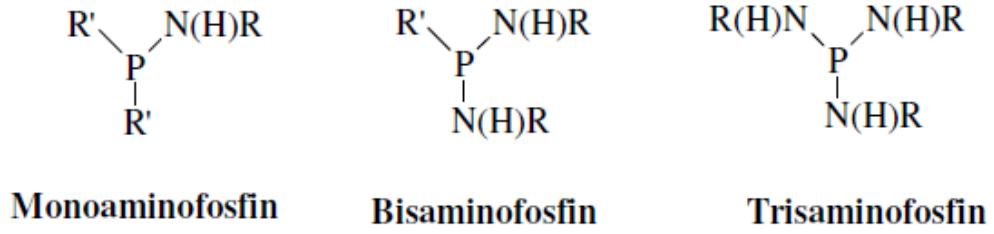
Şekil 1:1 Fosforun Geometrik Yapıları (Gopalakrishnan, 2009).

Üç değerlikli fosfor bileşikleri üçlü bağı ve beş değerlikli fosfor bileşikleri ise tetrahedral geometri ile üçgen bipiramit geometrisine sahiptir. Fosforun üçlü bağ oluştururken H,C,S, halojen gibi çeşitli atomlara bağlanıp kararlı bileşikler oluşturduğu bilinmektedir(Şekil1:1Gopalakrishnan,2009).

2. FOSFİNLER

2.1 FOSFİNLERİN ADLANDIRILMASI

R_2PCl (R:alkil,aril) bileşiğinin primer veya sekonder aminlerle reaksiyonunda, klor'ün amino türevine dönüşmesiyle birlikte aminofosfinler oluşur. Aminofosfinler fosfora bağlı olan amin gruplarının sayısına göre sınıflandırılır. Genel olarak aminofosfinin kararlılığı fosfora bağlı amin grubunun sayısı ile ters orantılıdır (Durap 2005).

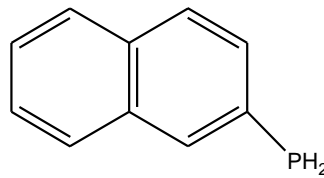


Şekil2:1 Aminofosfinlerin Genel Sınıflandırılması

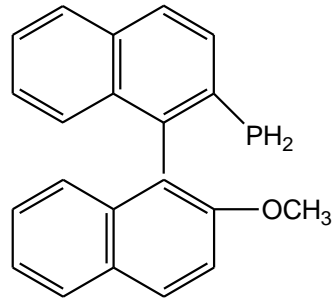
Beş koordinasyonlu PH_5 ve türevleri olan yapılar fosforan diye adlandırılırlar ve süstitüentleri alfabetik sırayla verilir.

Fosfin bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler aşağıda verilmiştir.

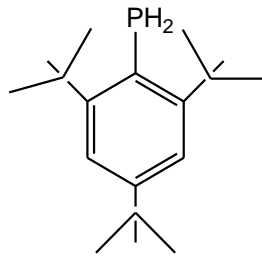
- **Primer Fosfinler**



Şekil 2:2 2- naftil fosfin (Fairlamb ve diğ. 2011)

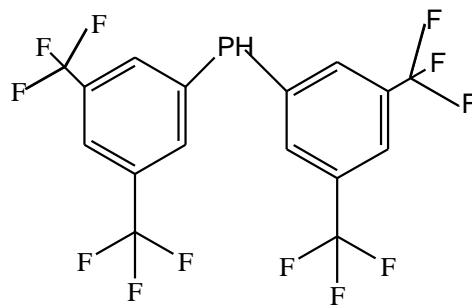


Şekil 2:3 R-(2)-fosfino- 2' – metoksi -1,1 binaftil (Fairlamb ve diğ. 2011)

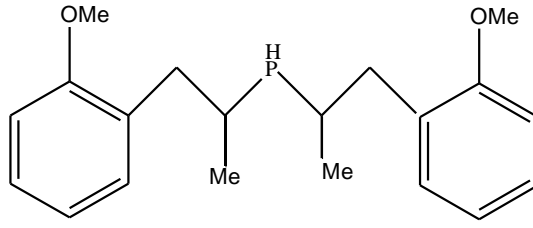


Şekil 2:4 2,4,6-tri-t-bütülfenilfosfin (Brynda 2005)

Sekonder Fosfinler

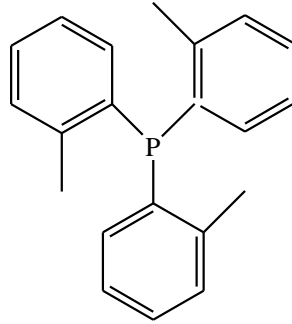


Şekil 2:5 Bis[3,5-bis(Triflormetil)fenil] fosfin (Busacca ve diğ. 2007)

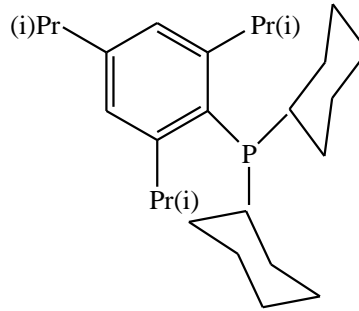


Şekil 2:6 Bis [1-(2-metoksifenil)prop-2-yl]fosfin (Kuimov ve diğ.2014)

- **Tersiyer Fosfinler**

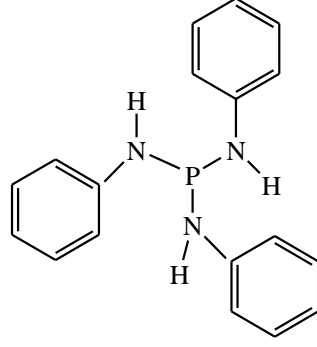


Şekil 2:7 Tri-orto-tolylfosfin (www.alpha.chem.umb.edu)

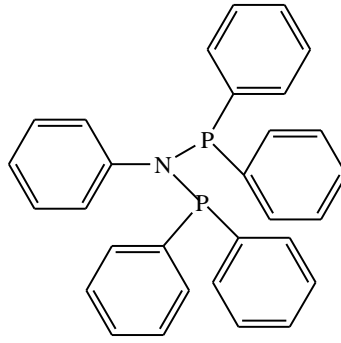


Şekil 2:8 (2,4,6triizopropilfenil)disiklopentilfosfin(www.alpha.chem.umb.edu)

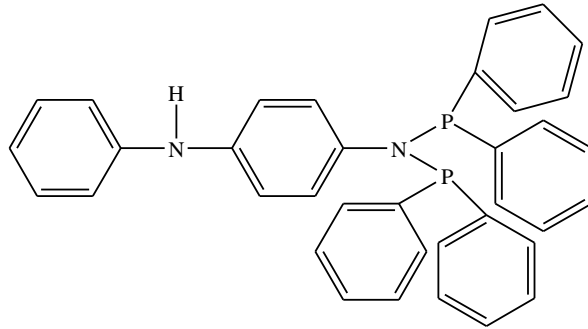
- Aminofosfinler



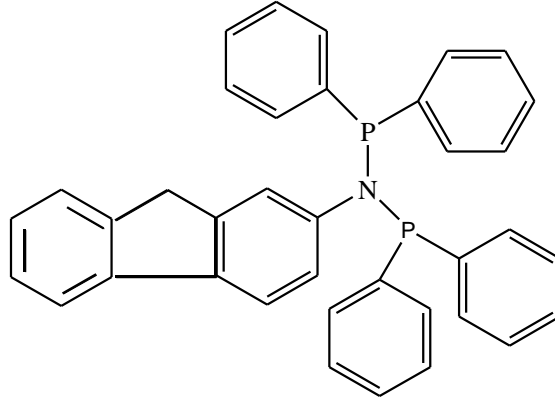
Şekil 2:9 Tris(fenilamino)fosfin(Fei ve diğ. 2005)



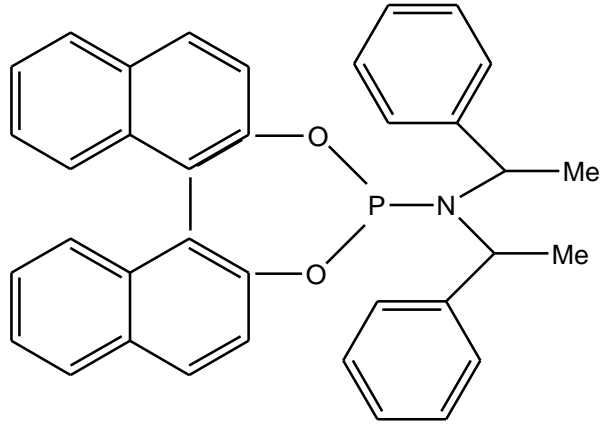
Şekil 2:10 Bis(difenilfosfino)anilin (Fei ve diğ. 2005)



Şekil 2:11 N,N-bis(difenilfosfino)-4-aminodifenilamin (Kayan ve diğ. 2011)



Şekil 2:12 N,N-bis(difenillfosfino)-2-aminofloren (Kayan ve diğ. 2011)



Şekil 2:13 (R)-2,2'-Binaftoil-(S,S)-di-(1-fenilsetil)amioyilfosfin(Smith ve diğ. 2008)

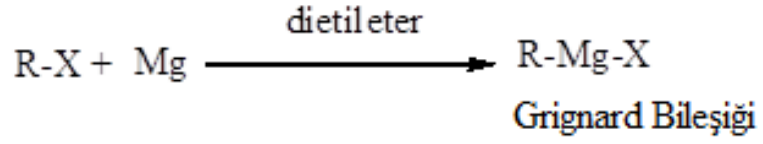
2.2 AMİNOFOSFİNLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.2.1 Farklı Çıkış Maddelerinden Bazılarının Kullanılması

Literatürde farklı başlangıç maddeleri kullanılarak çok sayıda aminofosfin ligantlarının sentez yöntemi rapor edilmiştir. Aminofosfinlerin bazı sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir.

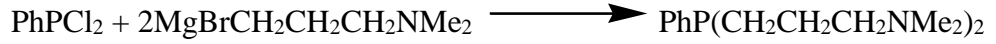
R_3P ve RR'_2P yapısındaki tersiyer fosfinlerin sentezinde başlangıç materyali olarak fosfonöz dihalojenürler kullanılır(Durap,2005).

Organik sentezlerde en çok kullanılan bileşik sınıflarından birisi organomagnezyum halojenürlerdir. İnert ortamda magnezyum metali ile alkil halojenür veya aril halojenür bileşiklerinin tepkimesinden Grignard bileşiği oluşur (Fessenden ve diğ. 1990).



Şekil 2:14 Grignard Bileşiği Eldesi

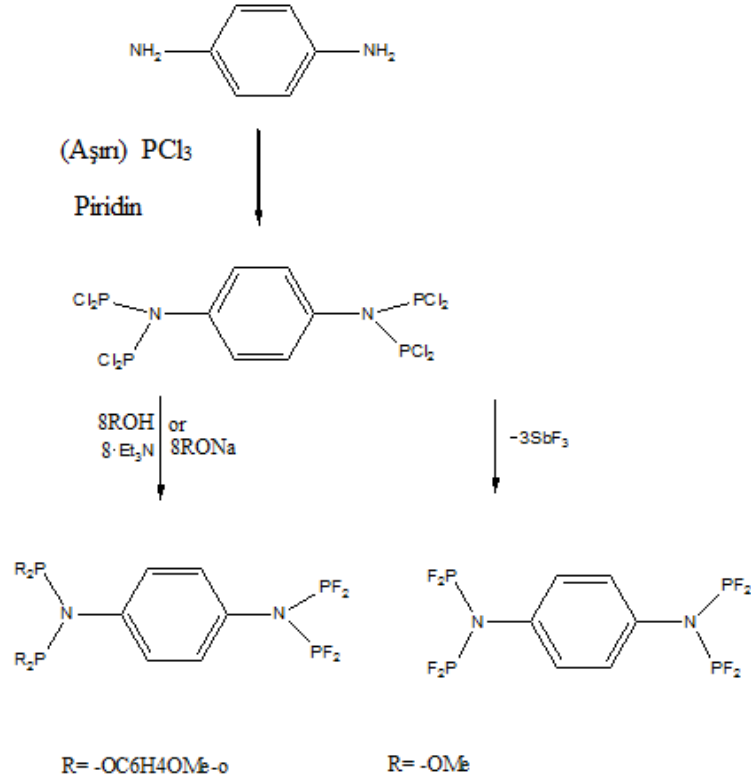
Alkil/aril fosfor dihalojenürler 2:1 oranında bir organometalik bileşikle etkinleşerek aminofosfin bileşiklerini verirler. Bu reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilirler (Durap 2005).



Şekil 2:15 Fosfin Eldesi

Biz bu çalışmada, difenilfosfinklorürü çeşitli primer aminlerle aşağıdaki metota göre etkileştirerek aminofosfinler sentezledik.

Aminobis(dihalofosfin)[Cl₂P-N(R)-PCl₂(R=alkil ya da aril)] bileşiğinin sentezi, genel formülü R₂P-N(R)-PR₂'(R=alkoksit ya da amin) olan çok sayıda aminofosfinlerin sentezlenmesine imkan sağladı. p-C₆H₄[N(PCl₂)₂]₂ formülüne sahip tetra(dihalofosfin) bileşiği 1973 yılında Haszeldine tarafından çok düşük verimde (%13) sentezlendi (Ganesamoorthy ve diğ.2008).



Şekil 2:18 Tetrafosfin Eldesi

Yukarıdaki reaksiyona göre fosfortriklorürün p-fenilendiamin ile reaksiyonu sonucu %75 verimle tetra(dihalofosfin) bileşiği meydana gelmiştir (Ganesamoorthy ve diğ.2008).

Fosfinler ile alkil halojenürlerin reaksiyonu organik ve organometalik kimyada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(Meriç 2012).

Hacimli aminofosfin boranların stereospesifik hidrolizi ilk kez Orgue ve arkadaşları tarafından çalışılarak rapor edilmiştir (Orgue ve diğ.2015).

2.3 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.3.1 Aminofosfinlerin Sentezi ve Kompleksleri

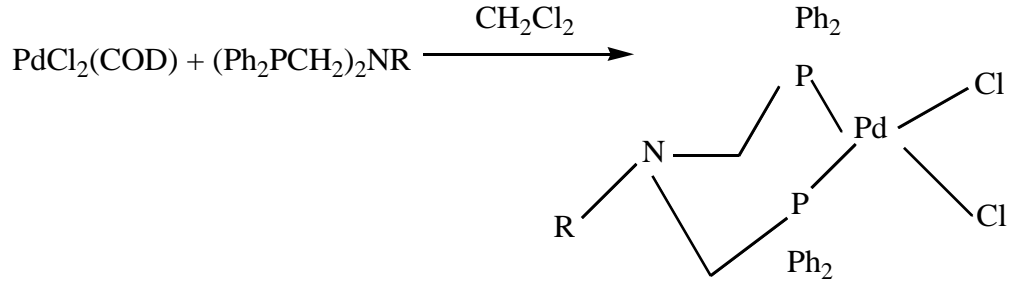
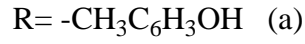
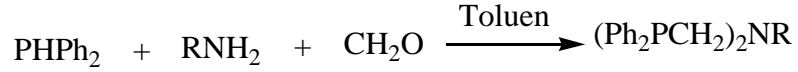
İlk basit fosfin türevi bileşiklerin sentez şartlarının zorluğu nedeniyle son yıllara kadar diğer fosfor bileşiklerine göre daha az sayıda sentezlenmiştir. Bu bileşikler atmosferdeki oksijene karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirlidirler (özellikle küçük alkil grupları içeren türevleri). Fosfin kimyası 1970'den sonra Kosolapoff-Maier tarafından daha detaylı olarak incelenmiş ve geliştirilmiştir. Majer'in sentez yöntemlerini belirlemesinden sonra çok sayıda yeni aminofosfin ligandları sentezlenmiştir. Daha sonra çeşitli metal komplekslerinin katalitik aktivitelerinin araştırılmasına paralel olarak, tersiyer fosfinlerin de katalitik etkilerinin farkına varılmıştır. Bunun sonucunda günümüze kadar fosfin ligandlarının katalitik etkilerinin incelendiği çok sayıda ticari uygulaması yapılmıştır (Aydemir,2008).

Fosfinler hem sterik hem de elektronik özelliklerinden dolayı düşük oksidasyon basamağına sahip metallerle kararlı kompleksler verirler (Philips ve diğ. 2004).

Farklı fosfin ligandlarının sıralaması, farklı sterik ve elektronik özelliklerine göre yapılmaktadır. Bunlar, metal merkezindeki elektron yoğunluğu fazla ve fiziksel çevresi farklı fosfinlere katılabilirler. Bu da komplekslerin farklı reaktivitelerine olanak sağlar. Bundan dolayı fosfin ligandları, endüstriyel alanda farklı katalitik sistemlerde yardımcı ligand olarak sıkça kullanılmaktadır (Nelson,2015).

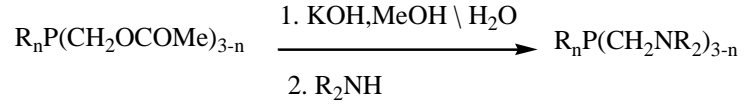
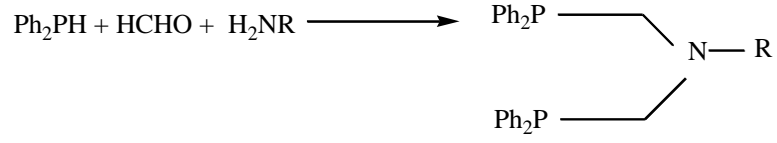
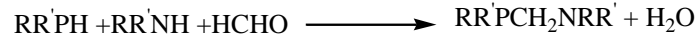
Fosfinler geçiş metalleri ile iyonik veya nötral kompleksler oluşturabilirler. İyonik grup ya da çözünürlük artıran grup bulunduran fosfinlerin bir kısmı suda çözünmektedir. Bu nedenle hem katalitik hem de biyolojik aktivite gösterdikleri için ilgi çekici bileşikler sınıfına girerler. Suyun maliyetinin düşük olması nedeniyle günümüze kadar kimyasal reaksiyonlarda kullanılmıştır. Su, suda çözünebilir komplekslerin katalitik reaksiyonlarında çözücü amacıyla kullanılmıştır (Schafer ve diğ.2010).

M. Keleş ve arkadaşları yeni aminometildifosfin $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}$ ligandını PPh_2 , RNH_2 ve CH_2O 'in toluen ortamında etkileştirilmesiyle elde etmişlerdir. Sentezlemiş oldukları ligandın paladyum(II) kompleksini hazırlamışlardır. Bu komplekslerin yapısı elemental analiz, ^{13}C NMR, ^1H NMR ve $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektroskopisi tarafından aydınlatılmıştır. Sentezlenen Pd kompleksleri olefinli aril halojenlerin Heck reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen Pd(II) kompleksinin reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Keleş ve diğ.2012).



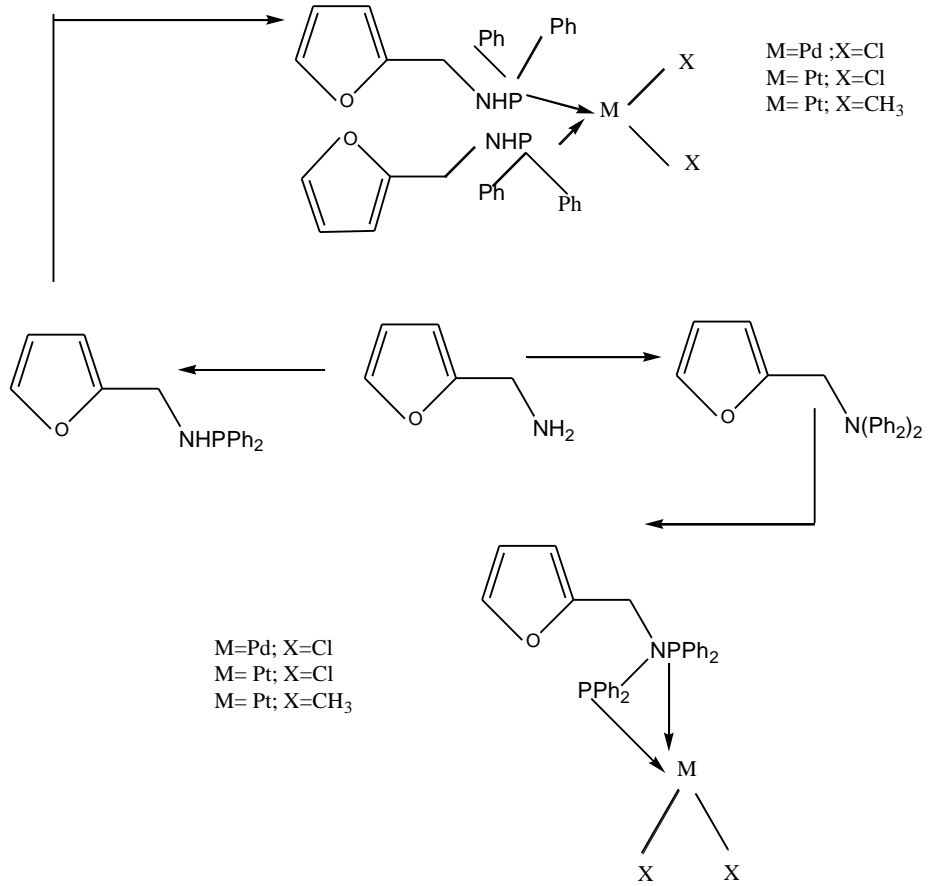
Şekil 2:19 Aminometildifosfin Ligandı ve Pd(II) Kompleksinin Sentezi

P-C-N bağı (aminometilfosfin bağı) içeren fosfinler hakkında günümüzde oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Aminometilfosfin, aşağıda ilk iki reaksiyonda görüldüğü gibi formaldehitin sekonder fosfinle reaksiyonundan elde edilir. Ancak aminofosfin elde etmede yaygın olarak kullanılan metot, toluen, tetrahidrofuran veya diklormetan kullanarak Ph_2PH , amin ve formaldehitin aşırısı ile tepkimeye sokulan metottur. (Karakuş 2008)



Şekil 2:20 Aminometilfosfinin Sentezi

Aydemir ve arkadaşları da yeni aminofosfinleri sentezlemek için furfurilamin ile difenilfosfinklorür'ü etkileştirerek furfurilaminofosfin bileşiklerini sentezlediler.

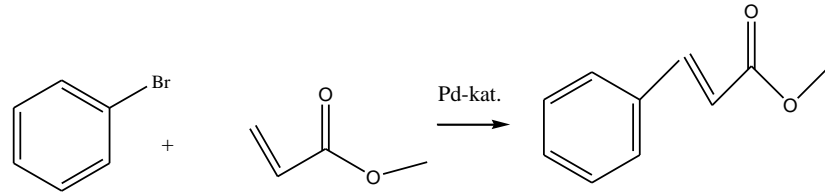


Şekil 2:21 Paladyum ve Platin Kompleksleri Sentezi (Aydemir ve diğ.2011).

Saflaştırma ve yapı aydınlatma işlemlerinden sonra aşağıdaki reaksiyona göre aminofosfinlerin Pd(II) ve Pt(II) komplekslerini hazırladılar. Aminofosfinlerin Pd(II) ve Pt(II) komplekslerinin katalitik etkileri Suzuki Çapraz-Kenetleme reaksiyonlarında

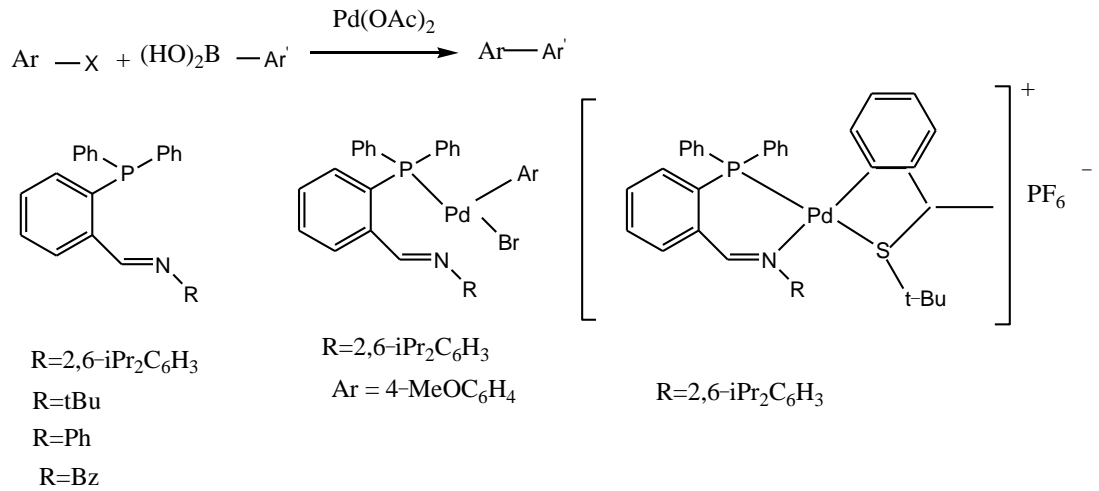
uygulanmış ve etkin katalitik etkiye sahip oldukları gözlemlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen aminofosfin ligandları ve Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri aşağıdaki reaksiyonda özetlenmiştir (Aydemir ve diğ.2011). Heck reaksiyonu, yeni alkenlerin paladyum katalizörler eşliğinde oluşturulmasında çok güçlü ve etkili bir metottur. Bu reaksiyon için çözücü, baz ve reaksiyon sıcaklığı seçiminin oldukça önemli olduğu rapor edilmiştir (Biricik ve diğ. 2015).

Heck reaksiyonları, baz eşliğinde paladyum katalizörlüğünde aktive edilmiş alkenler ile vinil ya da aril halojenler arasındaki C-C kenetlenme reaksiyonları olarak bilinir, bu aşağıda bir örnek üzerinde gösterilmiştir (Şekil 2:22).



Şekil 2:22 Heck Reaksiyonu

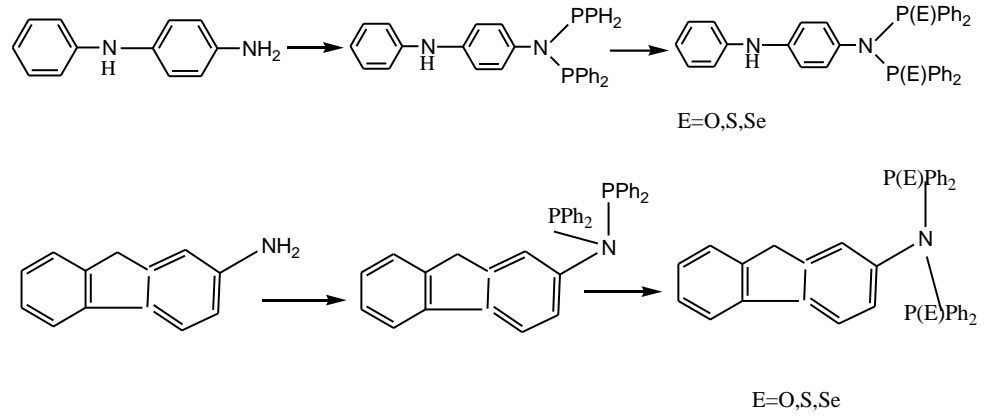
Pd(OAc)₂ ve iminofosfin ligandları içeren kompleksler uygun şartlar altında Suzuki-Miyaura çapraz kenetleme reaksiyonlarında aktif katalizör olarak davranmaktadır. N-imino parçasına bağlanan en zorlu grupları bulunduran iminofosfinler en etkili ligandlardır. İminofosfinlerin Pd (II) kompleksleri sentezlendi ve aktiviteleri katalitik sistemlerle karşılaştırıldı. Aşağıda 50 °C’de iminofosfin ligandı içeren homojen mononükleer paladyum türünün reaksiyonu verilmiştir (Nobre ve diğ. 2009).



Şekil 2:23 C=N Grubu İçeren Aminofosfinlerin Sentezi

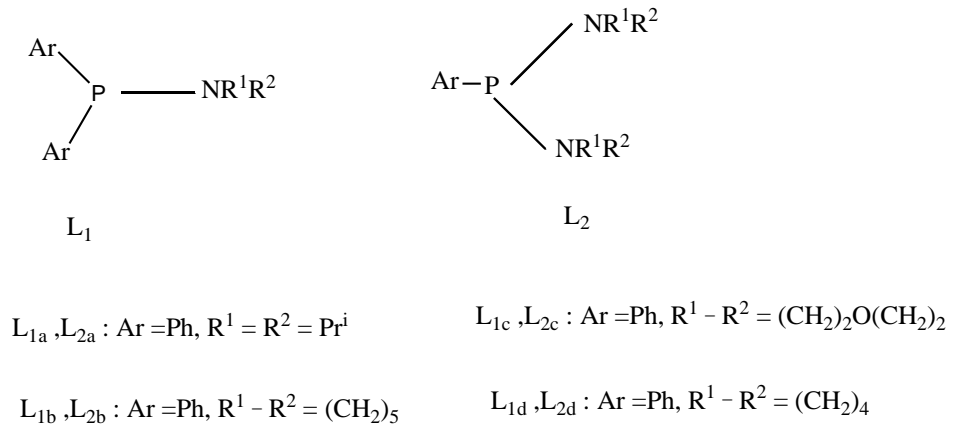
Ayrıca $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ ve sikloheksandiaminden elde edilmiş kiral P,N,N ligandlarının kombinasyonu, ketonların aril süstitient ve bazı sekonder alkil gruplarını veren hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak yüksek seçicilik ve aktivite sağlar. (Fuentes ve diğ.2013)

Bir başka çalışmada Kayan ve arkadaşları, aşağıdaki reaksiyona göre Et₃N varlığındaki bir tepkimede, iki eşdeğer oranda difenil klorür'ün 2-aminofloren ya da 4-aminodifenil ile reaksiyonu sonucu yeni bis(difenilfosfin) aminler elde etmiştir (Kayan ve diğ.2011).



Şekil 2:24 Bis(difenilfosfin) Aminlerin Eldesi

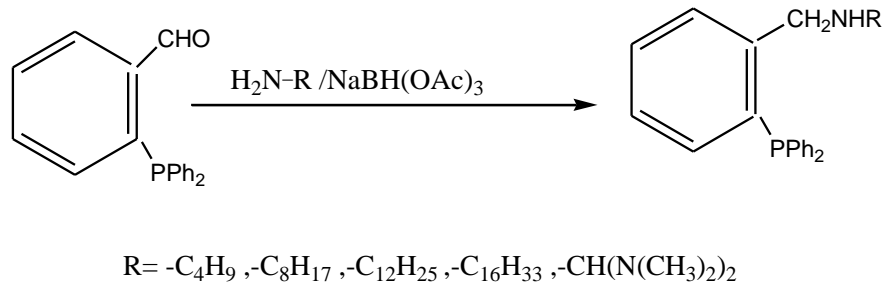
Bir başka çalışmada, Peng ve arkadaşları tarafından etil bromoasetat ve borik asit arasında Pd katalizli aminofosfin ligandlı ile sentezlenen bir çapraz kenetleme reaksiyonunda borik asitin kendi bağ oluşumunun su ile engellendiği görülmüştür (Peng ve diğ.2010).



Şekil 2:25 Kenetleme Reaksiyonlarında Kullanılan Aminofosfin Ligandları

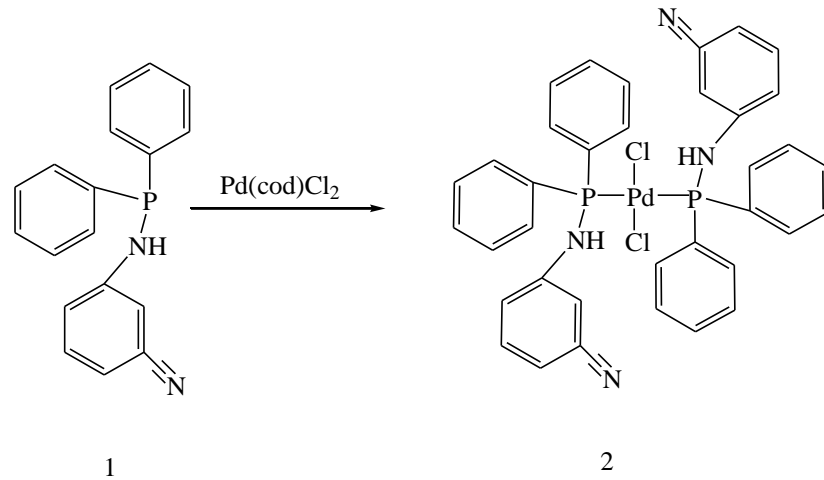
Suzuki-Miyaura ve Sanogashira kenetleme reaksiyonlarında aminofosfin ligantları kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, çözücü miktarının %10'a çıkarılmasıyla, çapraz kenetleme reaksiyonunun verimine etki ettiği görülmüştür (Peng ve diğ.2010).

Diğer bir başka çalışmada, Q. Peng ve arkadaşları, farklı alkil ya da amino grupları içeren (o –alkilaminofenil) difenilfosfin ligandları sentezlemiş ve yapılarını spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Aminofosfin ligandlarının geçiş metal komplekslerinin katalitik çalışmaları yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Küçük alkil grupları içeren P-N ligandları kullanılarak elde edilen rodyum komplekslerinden daha yüksek verim elde edildiği görülmüştür (Peng Q. ve diğ. 2010).



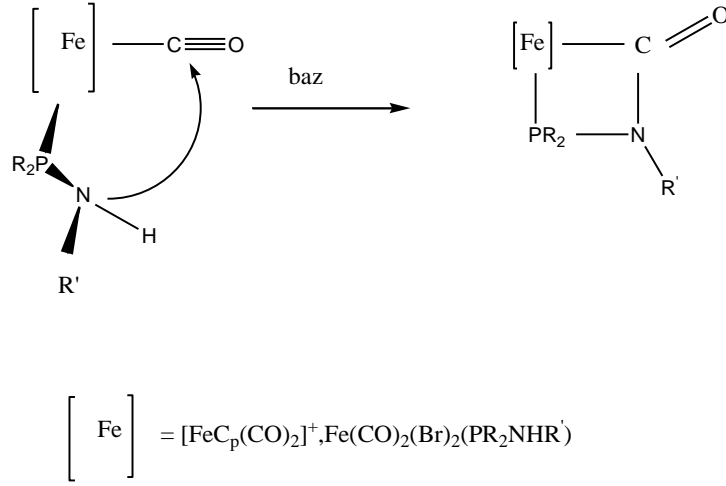
Şekil 2:26 Aminofosfinlerin Sentezi

Bir diğer çalışmadaysa Zhao ve arkadaşları aminofosfin ligandlı palladyum kompleksini Suzuki kenetleme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmış ve araştırmışlardır. Fonksiyonlandırılmış aminofosfinler molekülün özelliğini önemli derecede değiştirirler (Zhao ve diğ. 2008).



Şekil 2:27 Aminofosfin Palladyum(II) Kompleksinin Sentezi

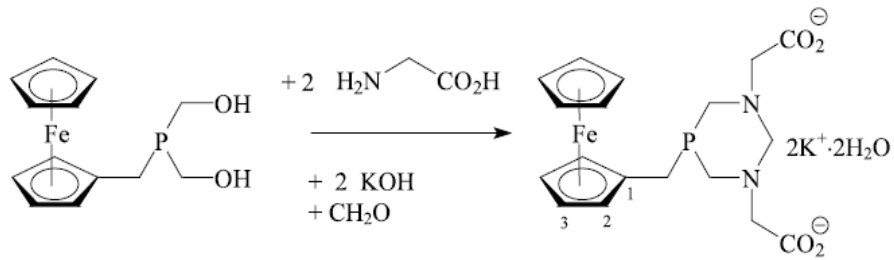
Başka bir araştırma makalesinde PR_2NHR_1 ($R=Ph$, iPr , $R_1 = iPr$, tBu , Cy) tipi aminofosfin ligandları içeren Fe (II) komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir (Öztopcu ve diğ.2013).



Şekil 2:28 Dört üyeli Aminofosfin Sentezi

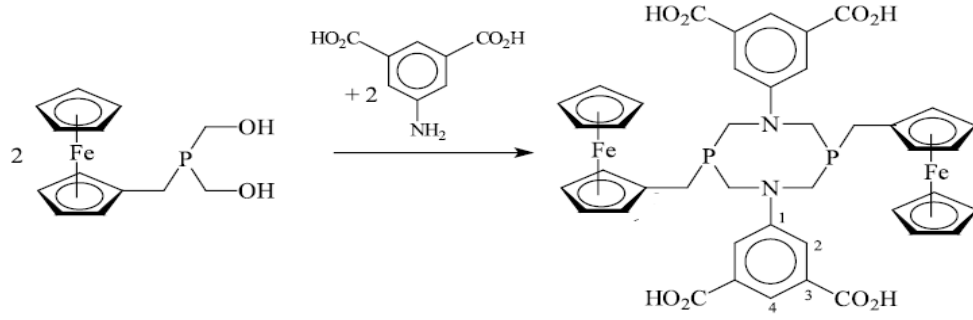
Yukarıdaki şekle göre, aminofosfin ligandları güçlü bazlarla etkileştirildiğinde siklik dört üyeli ferrosen türevi kompleksler oluşur (Öztopcu ve diğ.2013).

Metal içeren fosfin aminoasit bileşiklerinin sentezi Karasik ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir (Karasik ve diğ.2002).



Şekil 2:29 İyonik Fosfin Bileşiklerinin Sentezi

Yukarıdaki reaksiyonda bis(hidroksimetil)(ferrosenilmetil) fosfin'in 2 eşdeğer glisin, paraformaldehit ve KOH ile reaksiyonundan 1,3 –diaz-5-fosfosikloheksan bileşiği elde edilmiştir (Karasik ve diğ.2002).



Şekil 2:30 Fosfin Aminoasit Eldesi

Benzer şekilde yukarıdaki çalışmada 5-aminoizoftalikasit ile bis(hidroksimetil) ferrosenilmetilfosfin'in etanol ortamında ısıtılması sonucu sarı renkli kristal yapıdaki 1,5-bis(metadikarboksifenil)-3,7-bis(ferrocenylmethyl)-1,5-diaza-3,7 difosfosiklooktan elde edilmiştir (Karasik ve diğ.2002) .

Aminofosfinlerin ve komplekslerinin ilaç, kozmetik, gıda ve polimer sanayisinde, biyolojik aktivite ve katalitik reaksiyonlardaki kullanımı gibi özelliklerinden dolayı bazı endüstri kollarında önem arz eden bileşikler arasındaki yeri gittikçe artmaktadır (Aydemir ve diğ. 2011).

Aminometil fosfinlerin hidrojenasyon, hidroformülasyon gibi reaksiyonlara katalitik etkisi keşfedilmiş ve bu yöndeki çalışmalar artmıştır. Bu nedenle, geçiş metal komplekslerinin sentezine daha çok önem verilmiştir. Hidroformülasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarında Pt(II) ve Rh(I) komplekslerinin katalizör etkilerine bakılmıştır (Karakuş, 2008).

Aminofosfin olarak, düşük yükseltgenme basamağına sahip geçiş metal kompleksleri için önemli bir göreve sahiptir. Çünkü P-NH ve P-N-P iskeletine sahip aminofosfin ve bis(phosphino)aminler, değişken sübstientleriyle P-N-P açısının değişimine ve P çevresinde konformasyona sahip olur. Rutenyum kompleksleri katalizör olarak transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Nitelikli kimyasal maddeler ve eczacılıkta kullanılan sekonder alkollerin, prokiral ketonlardan asimetric transfer hidrojenasyon yoluyla eldesinde tercih edilen en önemli metodu oluşturur (Aydemir, 2011).

3.MATERYAL VE METOT

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı hassas oldukları için maddeler, cam malzemeler ve çözücüler kurutulularak reaksiyonlar yüksek saflıktaki azot veya argon atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1 KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

Etanol (C_2H_5OH), Merck firmasından satın alınmıştır.

n-Hekzan (C_6H_{14}), Merck firmasından satın alınmıştır.

Diklormetan (CH_2Cl_2), Merck firmasından satın alınmıştır.

Tetrahidrofur (THF), Merck firmasından satın alınmıştır.

Petrol Eteri, Merck firmasından satın alınmıştır.

Trietilamin (C_2H_5)₃N, Merck firmasından satın alınmıştır.

Dietileter (C_2H_5)₂O, Merck firmasından satın alınmıştır.

3.2 KULLANILAN REAKTİFLER

2-benziloksisiklopentilamin, Sigma-aldrich firmasından satın alınan madde, ligand sentezinde kullanılmıştır.

Difenilfosfinklorür, Sigma-aldrich firmasında satın alınan madde, ligand sentezinde kullanılmıştır.

4-florfeniletilamin, Sigma-aldrich firmasından satın alınan madde, ligand sentezinde kullanılmıştır.

PtCl₂(COD), kompleksi literatüre göre sentezlendi (McDermott ve ark. ,1976)

Dikloro(p-cymene)ruthenium(II), Sigma-aldrich firmasından satın alınan madde, metal komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.

Dikloro(1,5-siklooktadien)paladyum(II),Sigma-aldrich firmasından satın alınan madde, metal komplekslerinin sentezinde kullanılmıştır.

3.3 KULLANILAN CİHAZLAR

Isıtıcı Magnetik Karıştırıcılar (Are marka cihaz), deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Ceketli ve Düz Isıtıcılar, deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Elektronik Teraziler (And hR-120 (10-3 hassasiyetli)) hassas tartımlarda kullanılmıştır.

FT-IR PerkinElmer Spectrometer (UATR) Spectrum Two, yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Elementel Analiz Cihazı (CHNS-932 (LECO) Cihazı), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

¹H-NMR ve ³¹P-{¹H}NMR Cihazı (Bruker-Avance DPX 400 Marka), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

Erime Noktası Cihazı Melting Point Instrument Digital 9000 Series 230V Electrothermal Thermo Scientific IA9100, yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

X- Işınları Difraktometresi Xcalibur-S difraktaneter (Varian), yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

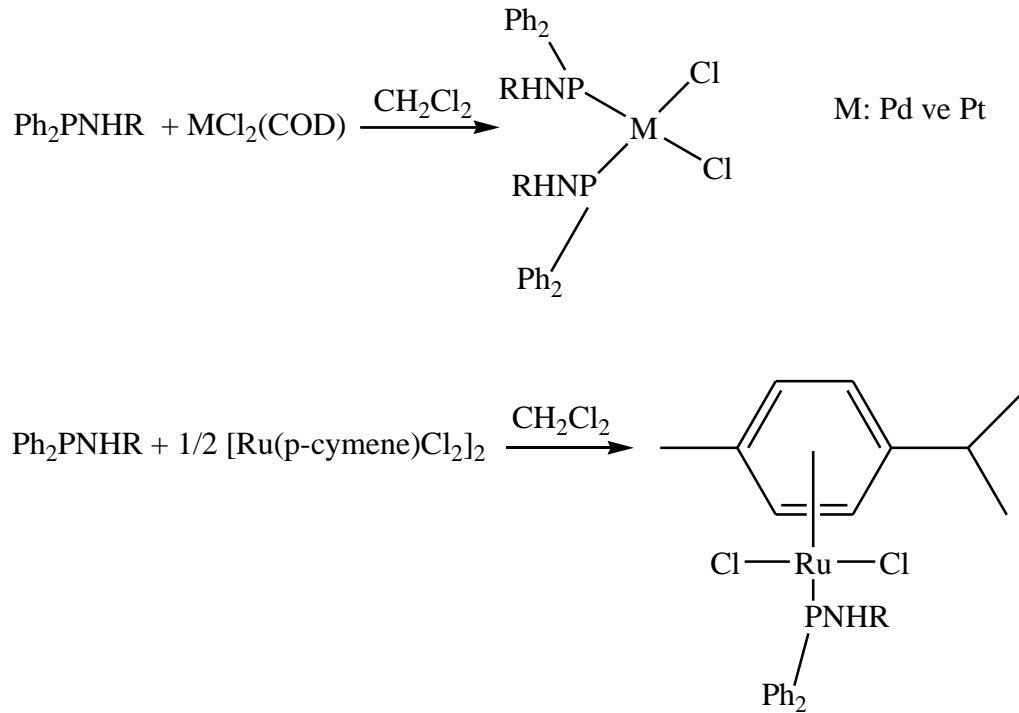
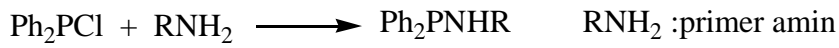
Kütle Spektrometresi Bruker Daltonics Maldi TOF MS cihazı ile Proteinpepmix II metodu kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Gaz Kromatografisi Agilent –7890B, yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılmıştır.

3.4 METOT

İnert bir atmosferde çeşitli primer aminler difenilfosfinklorür ile etkileştirilerek çeşitli aminofosfinler sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen ligantlar CH_2Cl_2 içinde çözülmüş ve Pt, Pd ve Ru kompleksler ile inert atmosferde tepkimeye sokularak yeni kompleksler elde edilmiştir.

Biz bu çalışmada, difenilfosfinklorürü çeşitli primer aminlerle aşağıdaki metota göre etkileştirerek aminofosfinler sentezledik. (Şekil 3:1) (Kayan ve diğ.2011)



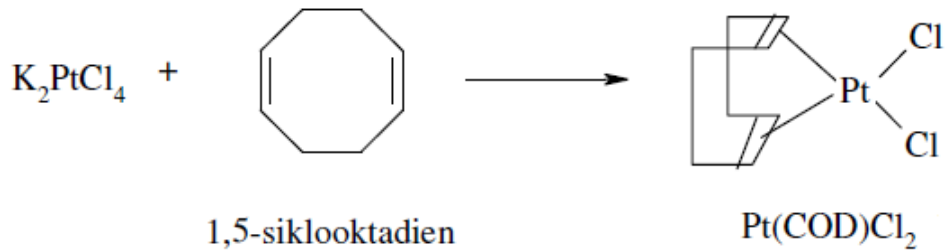
Şekil 3:1 Aminofosfinin Sentezlenme Reaksiyonu (Kayan ve diğ.2011)

3.4.1 Çıkış Maddelerinin Sentezi

3.4.1.1 Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II) Pt(COD)Cl₂ Kompleksinin Hazırlanması (1)

[Pt(COD)Cl₂] kompleksi literatüre göre sentezlendi (McDermott ve ark., 1976)

Potasyum tetrakloroplatinat (K₂PtCl₄, 2.5 g, 6.0 mmol) 40 mL suda çözülüp süzüldü. Kırmızı renkli süzüntü 60 mL glasiyel asetik asit ve 2.5 mL (20 mmol) 1,5-siklooktadien karışımına eklendi. Reaksiyon karışımı hızlıca karıştırılarak 90 °C’de 45 dakika su banyosunda ısıtıldı. Bu sırada açık sarı renkte kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra, karışım süzüldü, izole edilen açık sarı renkteki kirli madde su, alkol ve eterde yıkanarak kurutuldu. Verim %46.

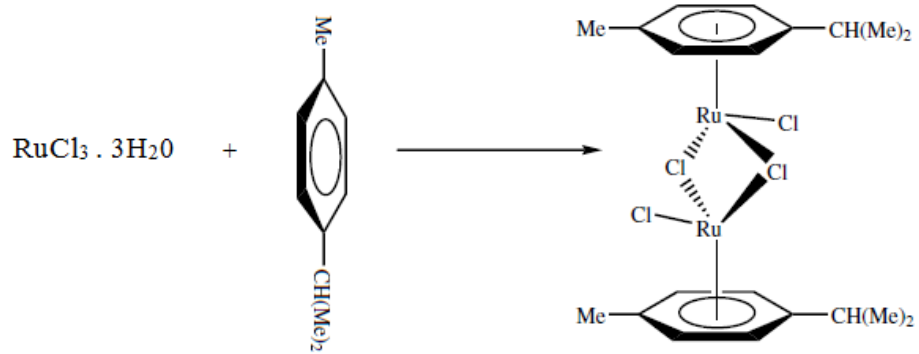


Şekil 3:2 1 Nolu Kompleksin Sentezi

3.4.1.2 [Ru(p-cymene)Cl₂]₂ Sentezi (2)

[Ru(p-cymene)Cl₂]₂ kompleksi literatüre göre sentezlendi (Bennett ve ark. , 1974)

Rutenyum(III) klorür trihidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.74 g, 2.83 mmol) 40 mL etil alkolde çözüldü. Üzerine 2 mL (16,4 mmol) α -phellandrene ilave edilip 5 saat boyunca ısıtıldı. Oluşan turuncu çökelti süzüldükten sonra, etanolle yıkanıp kurutuldu. Verim %63,5 e.n. $247^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$.



Şekil 3:3 2 Nolu Kompleksin Sentezi

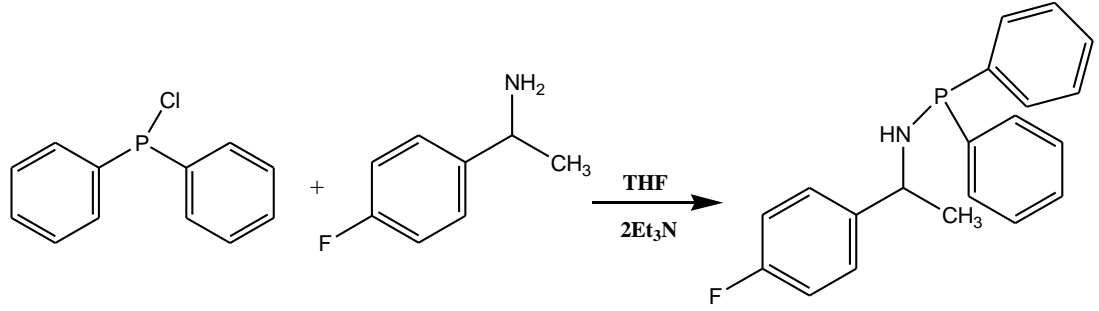
3.4.2 Ligandların Genel Sentez Yöntemi

Bir Schlenk balonuna gazı giderilmiş THF konulduktan sonra amin bileşiği ve Et_3N ilave edildi. Daha sonra karışım inert atmosferde 0°C 'ye soğutuldu ve karışıma damla damla difenilfosfin klorür eklendi. Kısa bir süre sonra, reaksiyon karışımında katı madde oluşmaya başladı. Karışım 24 saat karıştırıldı. Oluşan katı madde süzülerek ayrıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve yağimsı bir ürün oluştu.

3.4.2.1. $\text{Ph}_2\text{PNHCHCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ Bileşiğinin Sentezi (L_1)

Bir Schlenk balonuna gazı giderilmiş THF (25 mL) konulduktan sonra 4-florofeniletamin (0.3731 mL, 2.706 mmol) ve Et_3N (0.3777 mL, 2.706 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım inert atmosferde 0°C 'ye soğutuldu ve karışıma damla damla difenilfosfin klorür (0.5 mL, 2.706 mmol) eklendi. Kısa bir süre sonra, reaksiyon karışımında katı madde oluşmaya başladı. Karışım 24 saat boyunca

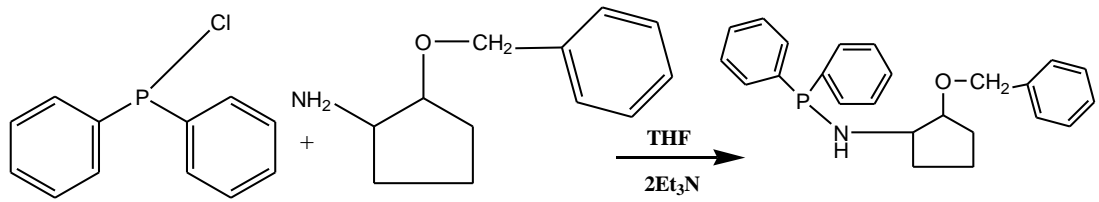
karıştırıldı. Oluşan katı madde süzülerek ayrıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve yağimsı bir ürün oluştu.



Şekil 3:4 Ph₂PNHCHCH₃C₆H₄F Sentezi

3.4.2.2. (Ph₂P)₂NC₅H₈OCH₂C₆H₅ Bileşiğinin Sentezi (L₂)

Bir Schlenk balonuna gazı giderilmiş THF (30mL) konulduktan sonra 2-benziloksisiklopentilamin (0.063 mL, 0.504 mmol) ve Et₃N (0.1386 mL, 0.994 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım inert atmosferde 0°C ye soğutuldu ve karışıma damla damla difenilfosfin klorür (0.15 mL, 0.8 mmol) eklendi. Kısa bir süre sonra, reaksiyon karışımında katı madde oluşmaya başladı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan katı madde süzülerek ayrıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve yağimsı bir ürün oluştu.

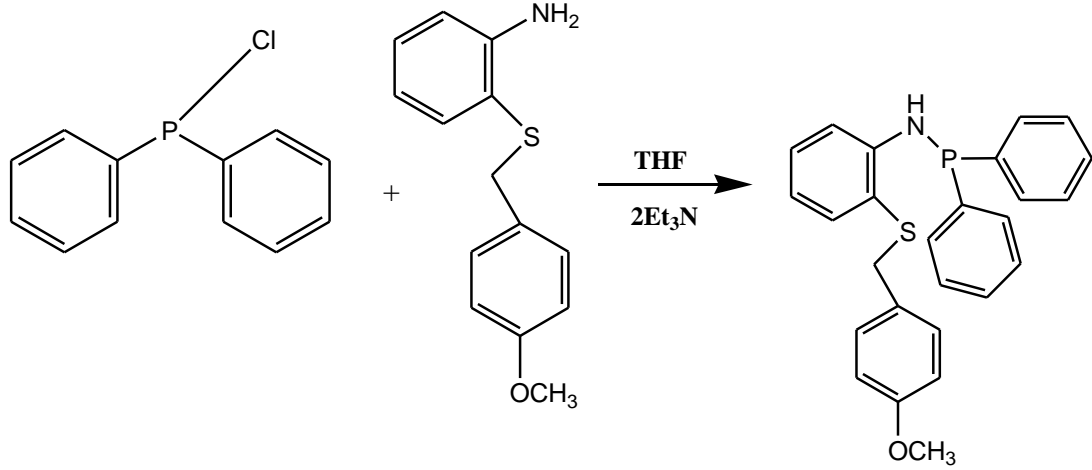


Şekil 3:5 Ph₂PNHC₅H₈OCH₂C₆H₅ Sentezi

3.4.2.3. (Ph₂P)₂NCH₃OC₆H₄CH₂SC₆H₄ Bileşiğinin Sentezi (L₃)

Bir Schlenk balonuna gazı giderilmiş THF (50 mL) konulduktan sonra 2- {[4-(4-metoksifenil)metil]tiyo}benzen amin (0.339 g, 1.3823 mmol) ve Et₃N (0.3857 mL, 2.7646 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım inert atmosferde 0 °C ye soğutuldu ve

karışıma damla damla difenilfosfin klorür (0.5 mL, 2.7646 mmol) eklendi. Kısa bir süre sonra, reaksiyon karışımında katı madde oluşmaya başladı. Karışım 24 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan katı madde süzülerek ayrıldı. Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve yağimsı bir ürün oluştu.



Şekil 3:6 Ph₂PNHCH₃OC₆H₄CH₂SC₆H₄ Sentezi

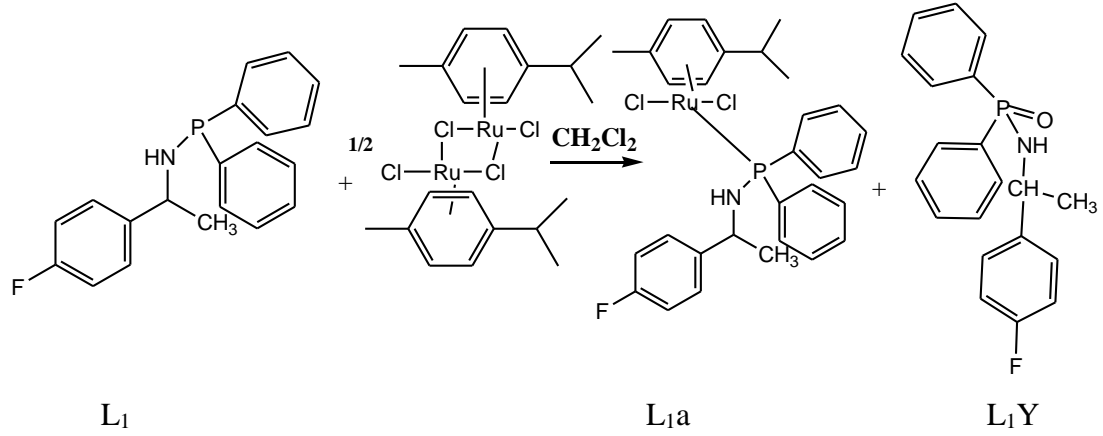
3.4.3. Komplekslerin Genel Sentez Yöntemi

L₁ ligandı (0.87 gr, 2.706 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye dikloro(p-simen)rutenyum(II), (0.8286 g, 1.353 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et₂O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu kırmızı renkli katı madde süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (1,7033 gr) %60 e.n. :92°C-93°C.

3.4.3.1. [{(Ph₂P)NHCHCH₃C₆H₄F(Cl)₂(C₁₀H₁₃)}]Ru Kompleksinin Sentezi (L_{1a})

L₁ ligandı (0.87 gr, 2.706 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye dikloro(p-simen)rutenyum(II), (0.8286 g, 1.353 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı.

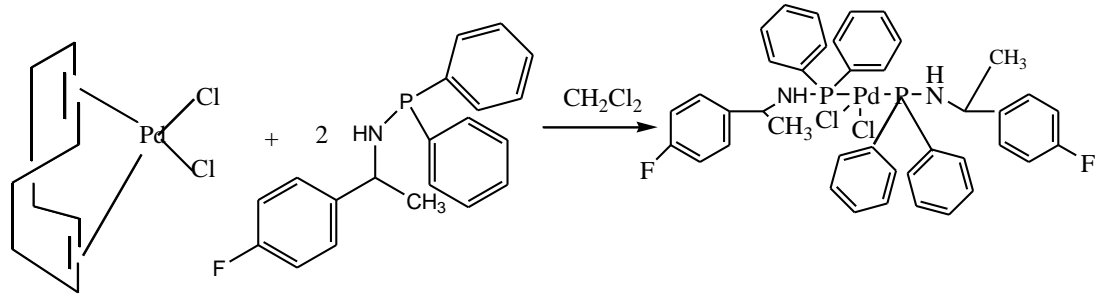
Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et₂O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu kırmızı renkli katı madde süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (1,7033 gr) %60 e.n. :92°C-93°C.



Şekil 3:7 (L_{1a}) Kompleksinin Sentezi

3.4.3.2. [{(Ph₂P)₂(NHCHCH₃C₆H₄F)₂(Cl)₂ }]Pd Kompleksinin Sentezi(L_{1b})

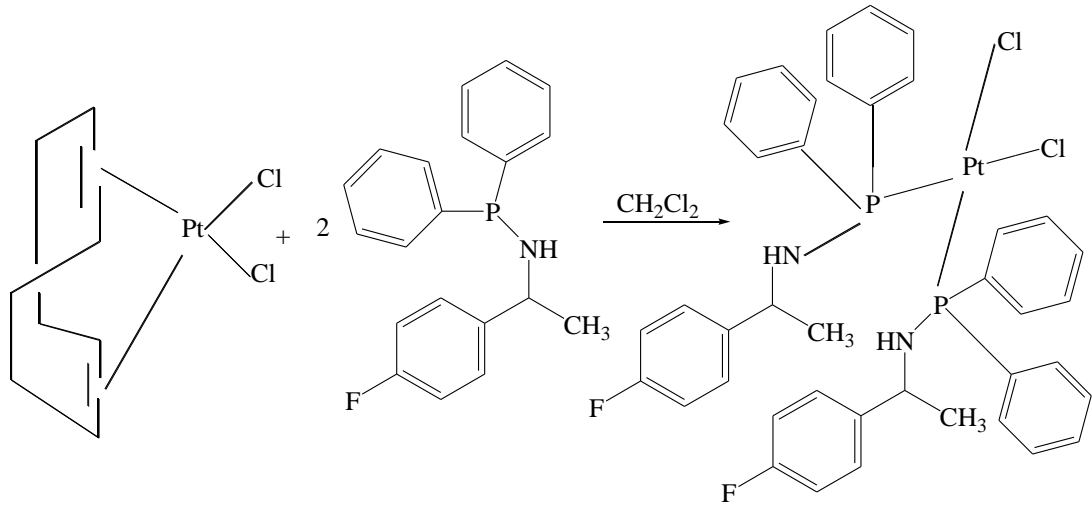
L₁ ligandı (0.566 g, 1.751 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye dikloro(p-simen)rutenyum(II), (0.25 g, 0.8757 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et₂O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu renkli katı madde süzüldü, Et₂O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (0.1755 gr) %25 e.n. :138°C-140°C.



Şekil 3:8 (L_{1b}) Kompleksinin Sentezi

3.4.3.3. [{(Ph₂P)₂NCH(CH₃)C₆H₄F(Cl)₂ }] Pt Kompleksinin Sentezi (L_{1c})

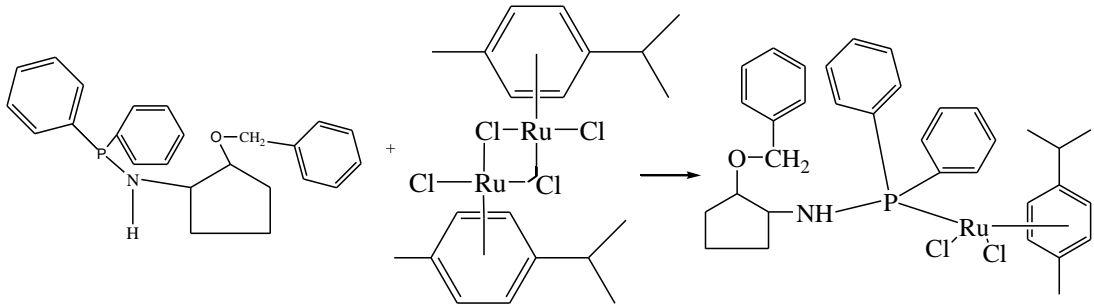
L₁ ligandı (0.25 g, 0.6765 mmol) 10 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye PtCl₂(COD) (0.25 g, 0.6765 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et₂O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu renkli katı madde süzülür, Et₂O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün CH₂Cl₂/Et₂O (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (0,25 g) %48 e.n. :223°C-224°C.



Şekil 3:9 (L_{1c}) Kompleksinin Sentezi

3.4.3.4. $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NC}_5\text{H}_8\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{13})_2]\text{Ru}$ Kompleksinin Sentezi (L_2a)

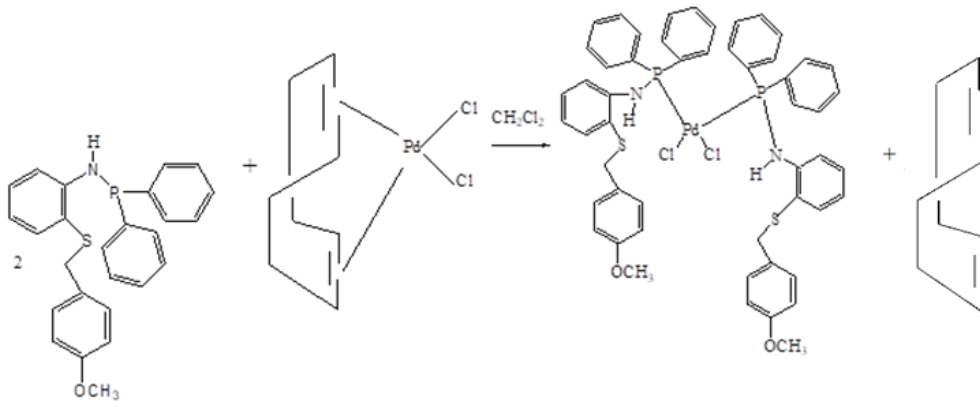
L_2 ligandı (0.14 g, 0.245 mmol) 20 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye dikloro(p-simen)rutenyum(II), (0.15 g, 0.245 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et_2O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu kırmızı renkli katı madde süzülde, Et_2O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (0,2869 g) %77 e.n. :91°C-92°C.



Şekil 3:10 (L_2a) Kompleksinin Sentezi

3.4.3.5. $[(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{NHCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4)_2(\text{Cl})_2]\text{Pd}$ Kompleksinin Sentezi (L_3b)

L_3 ligandı (0.84 g, 0.8757 mmol) 10 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Oluşan çözeltiye dikloro(p-simen)rutenyum(II), (0.25 g, 0.8757 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve inert atmosfer altında 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 1-2 mL çözelti kalıncaya kadar düşük basınç altında çözücü uzaklaştırıldı. Daha sonra 15 mL Et_2O ilave edilerek karışım 30 dk karıştırıldı. Oluşan koyu renkli katı madde süzülde, Et_2O ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Ürün $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:2) karışımında kristallendirildi. Verim: (0.22 g) %32 e.n. :188°C-190°C.

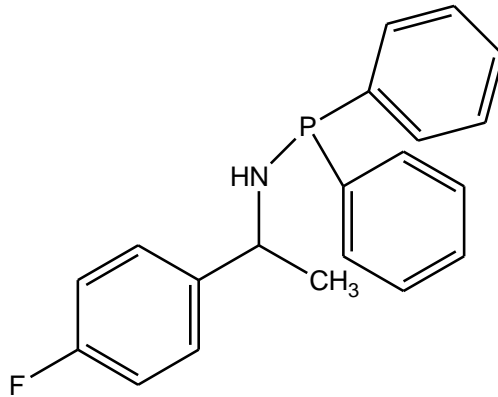


Şekil 3:11 (L₃b) Kompleksinin Sentezi

4.BULGULAR

4.1 LİGANDLARIN KARAKTERİZASYONU

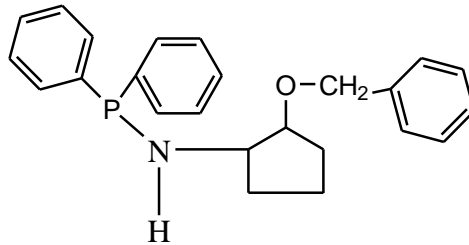
4.1.1. (Ph₂P)NHCHCH₃C₆H₄F Ligandının Karakterizasyonu(L₁)



Şekil 4:1 Ligand(L₁)'in Yapısı

L₁ bileşiği ³¹P NMR spektroskopisi verilerine göre karakterize edilmiştir. ³¹P NMR'da 40 ppm ile 15 ppm bölgesi arasında rezonansa gelen sinyaller fosfin ligandlarındaki P çekirdeği için karakteristiktir (Şekil 6.2.1.).

4.1.2. Ph₂PNHC₅H₈OCH₂C₆H₅ Ligandının Karakterizasyonu(L₂)

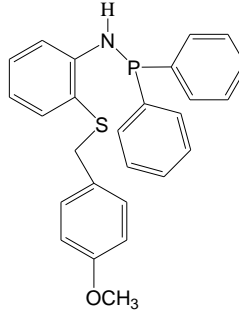


Şekil 4:2 Ligand(L₂)'in Yapısı

L₂ bileşiği IR spektroskopisi verilerine göre karakterize edilmiştir. ATR-FTIR (cm⁻¹): 3054 (Ar-H), 2963 (alifatik-H), 1478 (Ar C=C), 1463 (Ar C=C), 1258 (C-O), 791 (P-N). (Şekil 6.2.2.) Ligandlar havaya karşı hassas

olduklarından dolayı karakterize edilme imkânı bulunamadı. NMR ve IR spektrumları çok hızlı bir şekilde alınmaya çalışıldı. Alınan spektrumlarda ligandların oksitlendiği gözlenmiştir. Bu nedenle, ligandlar inert ortamda sentezlendikten sonra çözücü uzaklaştırıldı ve komplekslerin sentez basamağına geçildi.

4.1.3. $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4$ Ligandının Karakterizasyonu(L_3)



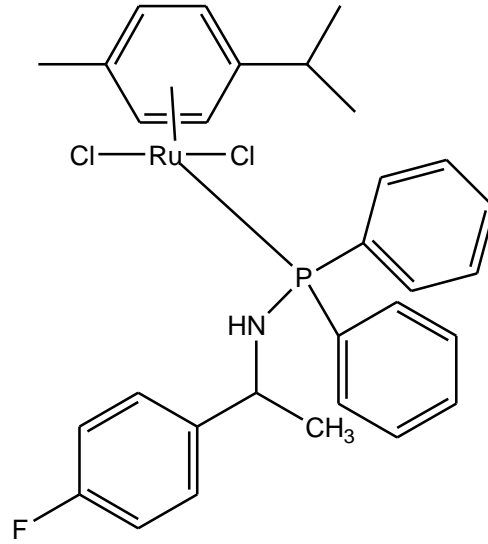
Şekil 4:3 Ligand(L_3)'in Yapısı

L_3 bileşiği IR ve ^{31}P NMR spektroskopisi verilerine göre karakterize edilmiştir. FT-IR (cm^{-1}): 3054(Ar-H), 2960(alifatik H), 1479(Ar C=C),1453(Ar C=C),1433(P-Ar), 798 (P-N) (Şekil 6.2.3). ^{31}P NMR 40 ile 15 ppm bölgesinde rezonansa gelen sinyaller fosfin ligandlarındaki P çekirdeği için karakteristiktir. (Şekil 6.2.4.) Fakat ölçüm yapılırken hava atmosferine maruz kalması ve ilave edilen çözücü oksijen içerdiği için oksitlenmiş ürüne ait fosfor sinyalleri de gözlenmiştir (Maier ve diğ.1996) (Kayan ve diğ.2014) (Al-Masri 2012) (Aydemir ve diğ.2015).

4.2 KOMPLEKSLERİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1[$\{(\text{Ph}_2\text{P})\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}(\text{Cl})_2(\text{C}_{10}\text{H}_{13})\}\text{Ru}$ Kompleksinin Karakterizasyonu (L_{1a})

Bileşiğin yapısı element analizi, IR spektroskopisi, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, kütle spektroskopisi ve X-ışınları kristalografisi tekniği ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4:4 L_{1a} kompleksinin yapısı

Elementel Analiz:

C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu:629.51 g mol⁻¹

Hesaplanan (%) : C, 57.31; H, 5.13; N, 2.23

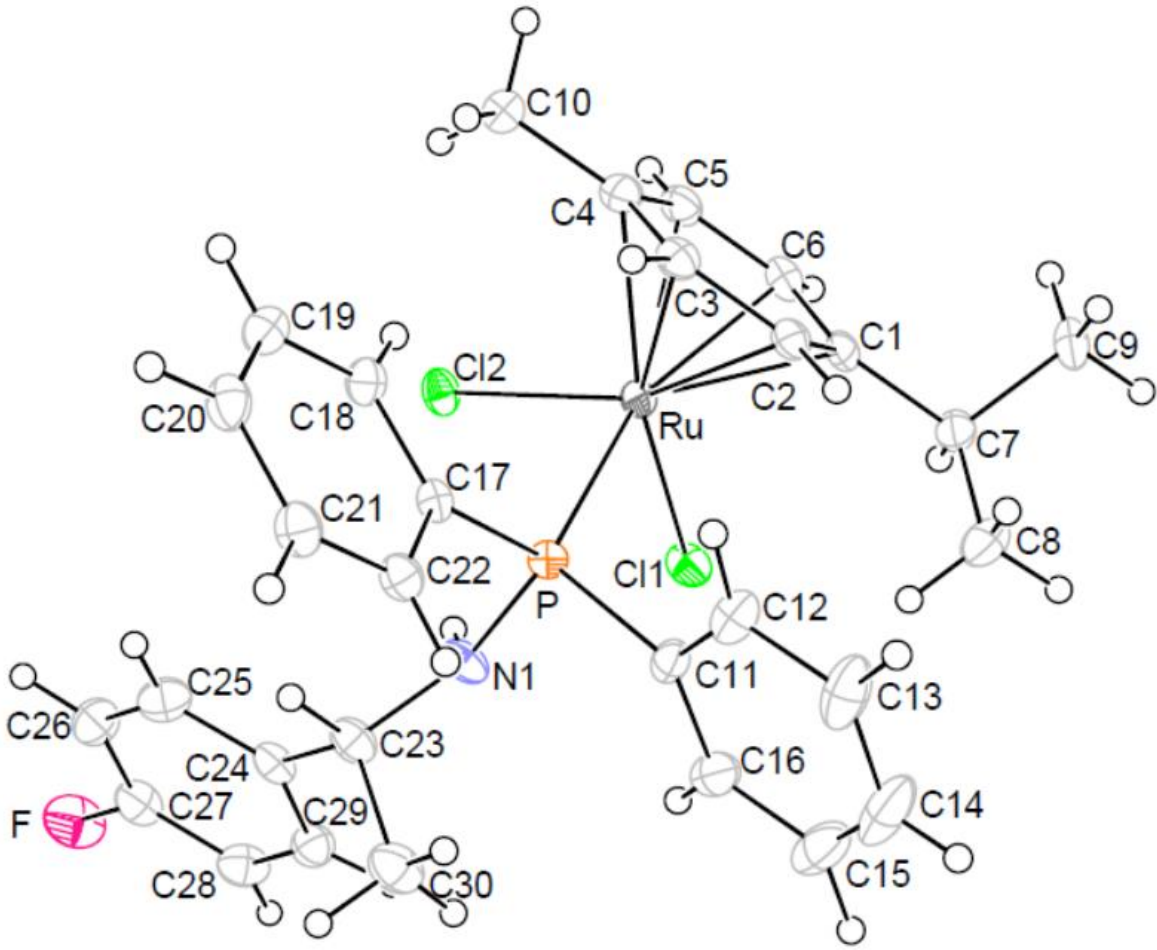
Bulunan (%) : C, 58.996; H, 5.985; N, 2.678

IR: 3053 (Ar-H); 2961,2926 (alifatik H); 1603, 1508, 1435 (C=C), 834 (P-N)
(Şekil 6.3.5.)

¹H-NMR(CDCl₃), δ (ppm): 7.96 (s,2H orto F),7.75-7.71(t ,2H meta F, J_{H,H}=8.00 Hz) 7,54- 6.62 (m,10 H benzen), 5.37-5.36 (d,1H (C₄H₄) p-cym , J_{H,H}=4.00 Hz) 5.23- 5.21(d,1H (C₄H₄)p-cym) , J_{H,H}=8.00 Hz) 4.96-4.94 (d,1H (C₄H₄) p-cym) , J_{H,H}=8.00 Hz) 3.79-3.78 (d,1H (C₄H₄) p-cym) , J_{H,H}=4.00 Hz)3.57- 3.52 (Q- 1H,P-NH) 2.60- 2.57(t- 1H (CH) p-cym) 1.94(s-3H- CH₃ p-cym) 1.62(s- 1H- CH -CH₃) ,1.16- 1.15(d- 3H - CH₃ p-cym) ,0.89- 0.87 (d-3H - CH₃ p-cym), 0.74-0.73(d-CH₃ CH-CH₃) (Şekil 6.3.3.)

³¹P NMR(CDCl₃), δ (ppm): 58,80(s) (Şekil 6.3.2.)

Kütle: m/z : 629 $[M]^+$, 557 $[M^{-1}-2Cl]^+$ 322 $[FC_6H_4CH(CH_3)NPPH_2]^+$ (Şekil 6.3.4.)



Şekil 4:5 (L_{1a}) Kompleksin Ortep Diyagramı

(L_{1a}) kompleksine ait kristal verileri Tablo 4:1’de verilmiştir.

Tablo 4:1 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Kristaline Ait Bilgiler

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₃ Cl ₂ FNPRu	
Formula weight	629.51	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P 21 21 21	
Unit cell dimensions	a = 981.17(2) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b= 1336.73(2) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 2116.93(5) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2.77648(10) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.506 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.842 mm ⁻¹	
F(000)	1288	
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.802 to 30.467°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -29 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	26200	
Independent reflections	7629 [R(int) = 0.0610]	
Completeness to theta = 28.285°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.79306	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7629 / 0 / 413	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0415, wR ₂ = 0.0731	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0551, wR ₂ = 0.0777	
Absolute structure parameter	-0.07(2)	
Largest diff. peak and hole	0.692 and -0.565 e.Å ⁻³	

(L_{1a}) kompleksinin atomlar arası bağ uzunluğu Tablo 4:2’de verilmiştir.

Tablo 4:2 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Uzunluğu (Å)

Ru1-C(2)	2.184(0.004)	C(11)-C(16)	1.387(0.007)
Ru1-C(3)	2.194(0.004)	C(11)-C(12)	1.400(0.007)
Ru1-C(1)	2.205(0.004)	C(12)-C(13)	1.388(0.007)
Ru1-C(4)	2.215(0.005)	C(12)-H(12)	0.94(0.005)
Ru1-C(6)	2.231(0.004)	C(13)-C(14)	1.384(0.010)
Ru1-C(5)	2.233(0.005)	C(13)-H(13)	0.950(0.006)
Ru1-P(1)	2.335(0.012)	C(14)-C(15)	1.372(0.010)
Ru1-Cl1	2.397(0.012)	C(14)-H(14)	0.860(0.007)
Ru1-Cl2	2.409(0.010)	C(15)-C(16)	1.384(0.007)
P(1)-N(1)	1.667(0.004)	C(15)-H(15)	1.010(0.007)
P(1)-C(11)	1.811(0.005)	C(16)-H(16)	0.980(0.005)
P(1)-C(17)	1.819(0.005)	C(17)-C(18)	1.389(0.006)
F(1)-C(27)	1.373(0.005)	C(17)-C(22)	1.402(0.006)
N(1)-C(23)	1.478(0.006)	C(18)-C(19)	1.384(0.007)
N(1)-H(1N1)	0.840(0.005)	C(18)-H(18)	0.960(0.005)
C(1)-C(2)	1.397(0.006)	C(19)-C(20)	1.384(0.007)
C(1)-C(6)	1.451(0.006)	C(19)-H(19)	0.930(0.005)
C(1)-C(7)	1.502(0.007)	C(20)-C(21)	1.388(0.007)
C(2)-C(3)	1.429(0.006)	C(20)-H(20)	1.000(0.005)
C(2)-H(2)	0.990(0.004)	C(21)-C(22)	1.380(0.007)
C(3)-C(4)	1.406(0.006)	C(21)-H(21)	0.950(0.005)
C(3)-H(3)	0.950(0.004)	C(22)-H(22)	0.930(0.005)
C(4)-C(5)	1.428(0.007)	C(23)-C(30)	1.516(0.007)
C(4)-C(10)	1.491(0.006)	C(23)-C(24)	1.521(0.006)
C(5)-C(6)	1.376(0.007)	C(23)-H(23)	1.030(0.005)
C(5)-H(5)	0.880(0.006)	C(24)-C(25)	1.374(0.007)
C(6)-H(6)	0.840(0.004)	C(24)-C(29)	1.391(0.007)
C(7)-C(8)	1.505(0.007)	C(25)-C(26)	1.397(0.007)
C(7)-C(9)	1.531(0.006)	C(25)-H(25)	0.880(0.005)
C(7)-H(7)	0.820(0.005)	C(26)-C(27)	1.345(0.007)
C(8)-H(8A)	0.980	C(26)-H(26)	0.960(0.005)
C(8)-H(8B)	0.980	C(27)-C(28)	1.374(0.008)
C(8)-H(8C)	0.980	C(28)-C(29)	1.380(0.007)
C(9)-H(9A)	0.980	C(28)-H(28)	0.910(0.005)
C(9)-H(9B)	0.980	C(29)-H(29)	0.970(0.006)
C(9)-H(9C)	0.980	C(30)-H(30A)	0.980
C(10)-H(10A)	0.980	C(30)-H(30B)	0.980
C(10)-H(10B)	0.980	C(30)-H(30C)	0.980
C(10)-H(10C)	0.980		

(L_{1a}) kompleksinin atomlar arası bağ açıları Tablo 4:3’de verilmiştir.

Tablo 4:3 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açılıarı (°)

C(2)-Ru1-C(3)	0.381(0.016)	C(9)-C(7)-H(7)	1.090(0.004)
C(2)-Ru1-C(1)	0.371(0.017)	C(7)-C(8)-H(8A)	1.095
C(3)-Ru1-C(1)	0.681(0.017)	C(7)-C(8)-H(8B)	1.095
C(2)-Ru1-C(4)	0.682(0.016)	H(8A)-C(8)-H(8B)	1.095
C(3)-Ru1-C(4)	0.372(0.017)	C(7)-C(8)-H(8C)	1.095
C(1)-Ru1-C(4)	0.811(0.017)	H(8A)-C(8)-H(8C)	1.095
C(2)-Ru1-C(6)	0.669(0.018)	H(8B)-C(8)-H(8C)	1.095
C(3)-Ru1-C(6)	0.787(0.018)	C(7)-C(9)-H(9A)	1.095
C(1)-Ru1-C(6)	0.382(0.017)	C(7)-C(9)-H(9B)	1.095
C(4)-Ru1-C(6)	0.669(0.018)	H(9A)-C(9)-H(9B)	1.095
C(2)-Ru1-C(5)	0.788(0.017)	C(7)-C(9)-H(9C)	1.095
C(3)-Ru1-C(5)	0.665(0.018)	H(9A)-C(9)-H(9C)	1.095
C(1)-Ru1-C(5)	0.673(0.018)	H(9B)-C(9)-H(9C)	1.095
C(4)-Ru1-C(5)	0.375(0.018)	C(4)-C(10)-H(10A)	1.095
C(6)-Ru1-C(5)	0.359(0.018)	C(4)-C(10)-H(10B)	1.095
C(2)-Ru1-P(1)	0.956(0.013)	H(10A)-C(10)-H(10B)	1.095
C(3)-Ru1-P(1)	0.953(0.013)	C(4)-C(10)-H(10C)	1.095
C(1)-Ru1-P(1)	1.203(0.012)	H(10A)-C(10)-H(10C)	1.095
C(4)-Ru1-P(1)	1.197(0.014)	H(10B)-C(10)-H(10C)	1.095
C(6)-Ru1-P(1)	1.584(0.013)	C(16)-C(11)-C(12)	1.193(0.005)
C(5)-Ru1-P(1)	1.570(0.014)	C(16)-C(11)-P(1)	1.201(0.004)
C(2)-Ru1-CL1	1.162(0.013)	C(12)-C(11)-P(1)	1.202(0.004)
C(3)-Ru1-CL1	1.543(0.012)	C(13)-C(12)-C(11)	1.204(0.005)
C(1)-Ru1-CL1	0.895(0.012)	C(13)-C(12)-H(12)	1.150(0.003)
C(4)-Ru1-CL1	1.549(0.013)	C(11)-C(12)-H(12)	1.250(0.003)
C(6)-Ru1-CL1	0.915(0.013)	C(14)-C(13)-C(12)	1.190(0.006)
C(5)-Ru1-CL1	1.175(0.014)	C(14)-C(13)-H(13)	1.230(0.004)
P(1)-Ru1-CL1	0.851(0.004)	C(12)-C(13)-H(13)	1.180(0.004)

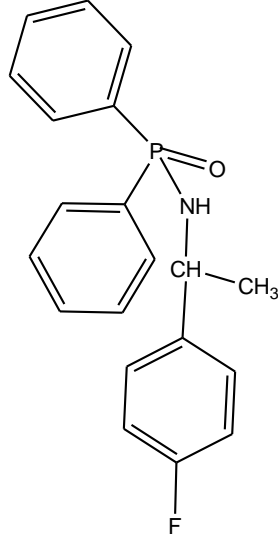
Tablo 4:4 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açılıarı (°) (Devam Ediyor)

C(2)-Ru1-CL2	1.565(0.013)	C(15)-C(14)-C(13)	1.212(0.005)
C(3)-Ru1-CL2	1.184(0.012)	C(15)-C(14)-H(14)	1.190(0.005)
C(1)-Ru1-CL2	1.530(0.012)	C(13)-C(14)-H(14)	1.190(0.005)
C(4)-Ru1-CL2	0.906(0.012)	C(14)-C(15)-C(16)	1.199(0.006)
C(6)-Ru1-CL2	1.151(0.013)	C(14)-C(15)-H(15)	1.190(0.004)
C(5)-Ru1-CL2	0.905(0.013)	C(16)-C(15)-H(15)	1.210(0.004)
P(1)-Ru1-CL2	0.861(0.004)	C(15)-C(16)-C(11)	1.202(0.005)
CL1-Ru1-CL2	0.873(0.004)	C(15)-C(16)-H(16)	1.180(0.003)
N(1)-P(1)-C(11)	1.053(0.002)	C(11)-C(16)-H(16)	1.210(0.003)
N(1)-P(1)-C(17)	1.067(0.002)	C(18)-C(17)-C(22)	1.181(0.004)
C(11)-P(1)-C(17)	1.047(0.002)	C(18)-C(17)-P(1)	1.186(0.003)
N(1)-P(1)-Ru1	1.119(0.015)	C(22)-C(17)-P(1)	1.230(0.004)
C(11)-P(1)-Ru1	1.130(0.015)	C(19)-C(18)-C(17)	1.214(0.005)
C(17)-P(1)-Ru1	1.145(0.015)	C(19)-C(18)-H(18)	1.230(0.003)
C(23)-N(1)-P(1)	1.250(0.003)	C(17)-C(18)-H(18)	1.160(0.003)
C(23)-N(1)-H(1N1)	1.120(0.004)	C(20)-C(19)-C(18)	1.199(0.005)
P(1)-N(1)-H(1N1)	1.110(0.004)	C(20)-C(19)-H(19)	1.180(0.003)
C(2)-C(1)-C(6)	1.174(0.004)	C(18)-C(19)-H(19)	1.220(0.003)
C(2)-C(1)-C(7)	1.238(0.004)	C(19)-C(20)-C(21)	1.194(0.005)
C(6)-C(1)-C(7)	1.188(0.004)	C(19)-C(20)-H(20)	1.210(0.003)
C(2)-C(1)-Ru1	0.706(0.003)	C(21)-C(20)-H(20)	1.190(0.003)
C(6)-C(1)-Ru1	0.719(0.002)	C(22)-C(21)-C(20)	1.208(0.005)
C(7)-C(1)-Ru1	1.301(0.003)	C(22)-C(21)-H(21)	1.190(0.003)
C(1)-C(2)-C(3)	1.212(0.004)	C(20)-C(21)-H(21)	1.200(0.003)
C(1)-C(2)-Ru1	0.723(0.002)	C(21)-C(22)-C(17)	1.204(0.005)
C(3)-C(2)-Ru1	0.713(0.002)	C(21)-C(22)-H(22)	1.190(0.003)
C(1)-C(2)-H(2)	1.170(0.003)	C(17)-C(22)-H(22)	1.210(0.003)
C(3)-C(2)-H(2)	1.220(0.003)	N(1)-C(23)-C(30)	1.112(0.004)

Tablo 4:5 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açılıarı (°)(Devam Ediyor)

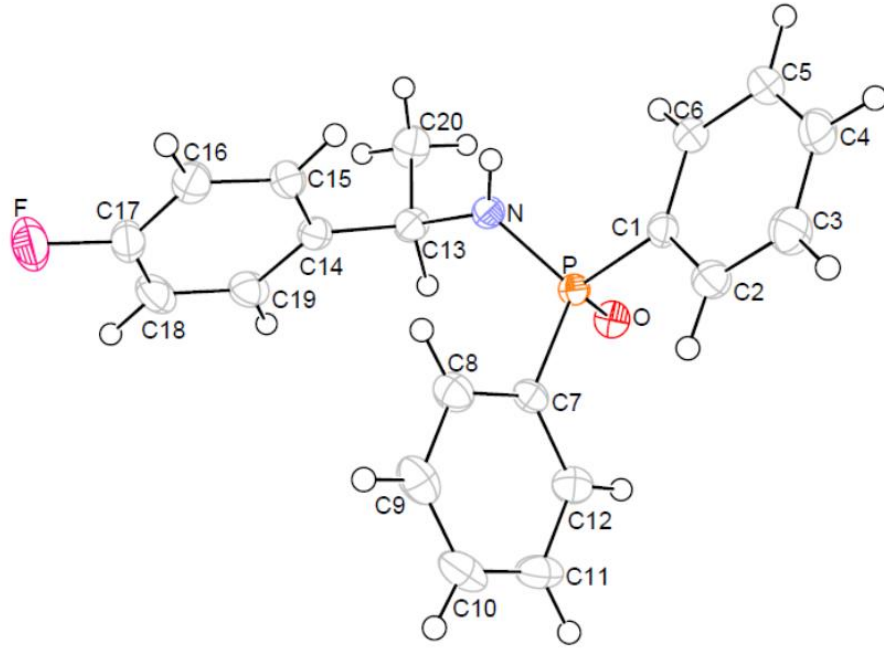
Ru1-C(2)-H(2)	1.300(0.003)	N(1)-C(23)-C(24)	1.084(0.004)
C(4)-C(3)-C(2)	1.208(0.004)	C(30)-C(23)-C(24)	1.120(0.004)
C(4)-C(3)-Ru1	0.722(0.003)	N(1)-C(23)-H(23)	1.150(0.003)
C(2)-C(3)-Ru1	0.706(0.003)	C(30)-C(23)-H(23)	1.050(0.002)
C(4)-C(3)-H(3)	1.190(0.002)	C(24)-C(23)-H(23)	1.050(0.002)
C(2)-C(3)-H(3)	1.200(0.002)	C(25)-C(24)-C(29)	1.187(0.005)
Ru1-C(3)-H(3)	1.220(0.002)	C(25)-C(24)-C(23)	1.201(0.005)
C(3)-C(4)-C(5)	1.177(0.004)	C(29)-C(24)-C(23)	1.213(0.005)
C(3)-C(4)-C(10)	1.215(0.004)	C(24)-C(25)-C(26)	1.210(0.005)
C(5)-C(4)-C(10)	1.208(0.004)	C(24)-C(25)-H(25)	1.210(0.004)
C(3)-C(4)-Ru1	0.706(0.003)	C(26)-C(25)-H(25)	1.180(0.004)
C(5)-C(4)-Ru1	0.719(0.003)	C(27)-C(26)-C(25)	1.179(0.005)
C(10)-C(4)-Ru1	1.300(0.003)	C(27)-C(26)-H(26)	1.220(0.003)
C(6)-C(5)-C(4)	1.217(0.004)	C(25)-C(26)-H(26)	1.200(0.003)
C(6)-C(5)-Ru1	0.720(0.003)	C(26)-C(27)-F(1)	1.178(0.005)
C(4)-C(5)-Ru1	0.706(0.003)	C(26)-C(27)-C(28)	1.238(0.005)
C(6)-C(5)-H(5)	1.180(0.004)	F(1)-C(27)-C(28)	1.185(0.005)
C(4)-C(5)-H(5)	1.200(0.004)	C(27)-C(28)-C(29)	1.175(0.005)
Ru1-C(5)-H(5)	1.280(0.004)	C(27)-C(28)-H(28)	1.210(0.003)
C(5)-C(6)-C(1)	1.210(0.004)	C(29)-C(28)-H(28)	1.210(0.003)
C(5)-C(6)-Ru1	0.721(0.003)	C(28)-C(29)-C(24)	1.211(0.005)
C(1)-C(6)-Ru1	0.700(0.003)	C(28)-C(29)-H(29)	1.210(0.004)
C(5)-C(6)-H(6)	1.210(0.003)	C(24)-C(29)-H(29)	1.180(0.004)
C(1)-C(6)-H(6)	1.180(0.003)	C(23)-C(30)-H(30A)	1.095
Ru1-C(6)-H(6)	1.260(0.003)	C(23)-C(30)-H(30B)	1.095
C(1)-C(7)-C(8)	1.154(0.004)	H(30A)-C(30)-H(30B)	1.095
C(1)-C(7)-C(9)	1.082(0.004)	C(23)-C(30)-H(30C)	1.095
C(8)-C(7)-C(9)	1.103(0.004)	H(30A)-C(30)-H(30C)	1.095
C(1)-C(7)-H(7)	1.060(0.004)	H(30B)-C(30)-H(30C)	1.095
C(8)-C(7)-H(7)	1.080(0.004)		

Şekil 4:4'deki L_{1a} bileşiği oluşurken yan ürün olarak Şekil 4:6'daki L_{1Y}'e ait kristaller de reaksiyon ortamından izole edildi.



Şekil 4:6 L₁Y Bileşiğinin Yapısı

L₁Y bileşiğinin yapısı ³¹P – NMR ve X ışınları difraksiyonu yöntemine göre aydınlatılmıştır. Bu bileşik literatürde sentezlenmiştir ancak kristal yapısı aydınlatılmamıştır (Maier ve diğ. 1996).



Şekil 4:7 L₁Y Kompleksinin Ortep Diyagramı

L₁Y bileşimine ait kristal verileri Tablo 4:6'da verilmiştir.

Tablo 4:6 C₂₀H₁₉FNOP Kristaline Ait Bilgiler

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₉ FNOP	
Formula weight	339.33	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P 41	
Unit cell dimensions	a = 1114.210(10) pm	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 1114.210(10) pm	$\beta = 90^\circ$.
	c = 1389.62(4) pm	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1.72516(6) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.306 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.175 mm ⁻¹	
F(000)	712	
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.343 to 30.570°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	15828	
Independent reflections	4736 [R(int) = 0.0508]	
Completeness to theta = 28.285°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.96387	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4736 / 1 / 293	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ 0.0428, wR ₂ = 0.0844	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0572, wR ₂ = 0.0907	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0572, wR ₂ = 0.0907	R indices (all data)
Largest diff. peak and hole	0.334 and -0.202 e.Å ⁻³	

L₁Y bileşiminin atomlar arası bağ uzunlukları Tablo 4:7'de verilmiştir.

Tablo 4: 7 C₂₀H₁₉FNOP Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Uzunluğu (Å).

P(1)-O(1)	1.492(0.004)	C(9)-H(9)	0.930(0.004)
P(1)-N(1)	1.630(0.002)	C(10)-C(11)	1.377(0.005)
P(1)-C(1)	1.804(0.003)	C(10)-H(10)	0.900(0.003)
P(1)-C(7)	1.810(0.003)	C(11)-C(12)	1.394(0.004)
F(1)-C(17)	1.372(0.004)	C(11)-H(11)	0.950(0.004)
N(1)-C(13)	1.464(0.004)	C(12)-H(12)	0.920(0.003)
N(1)-H(1N1)	0.84(0.004)	C(13)-C(14)	1.526(0.004)
C(1)-C(6)	1.391(0.004)	C(13)-C(20)	1.529(0.004)
C(1)-C(2)	1.399(0.004)	C(13)-H(13)	1.040(0.004)
C(2)-C(3)	1.389(0.004)	C(14)-C(15)	1.389(0.004)
C(2)-H(2)	0.980(0.003)	C(14)-C(19)	1.395(0.004)
C(3)-C(4)	1.384(0.005)	C(15)-C(16)	1.384(0.004)
C(3)-H(3)	0.970(0.004)	C(15)-H(15)	0.960(0.004)
C(4)-C(5)	1.383(0.005)	C(16)-C(17)	1.370(0.004)
C(4)-H(4)	0.940(0.004)	C(16)-H(16)	0.970(0.004)
C(5)-C(6)	1.389(0.004)	C(17)-C(18)	1.377(0.005)
C(5)-H(5)	1.020(0.004)	C(18)-C(19)	1.385(0.005)
C(6)-H(6)	0.900(0.003)	C(18)-H(18)	1.010(0.003)
C(7)-C(8)	1.392(0.004)	C(19)-H(19)	0.970(0.003)
C(7)-C(12)	1.396(0.004)	C(20)-H(20A)	0.990(0.004)
C(8)-C(9)	1.387(0.004)	C(20)-H(20B)	1.000(0.004)
C(8)-H(8)	0.950(0.003)	C(20)-H(20C)	0.970(0.004)
C(9)-C(10)	1.376(0.005)		

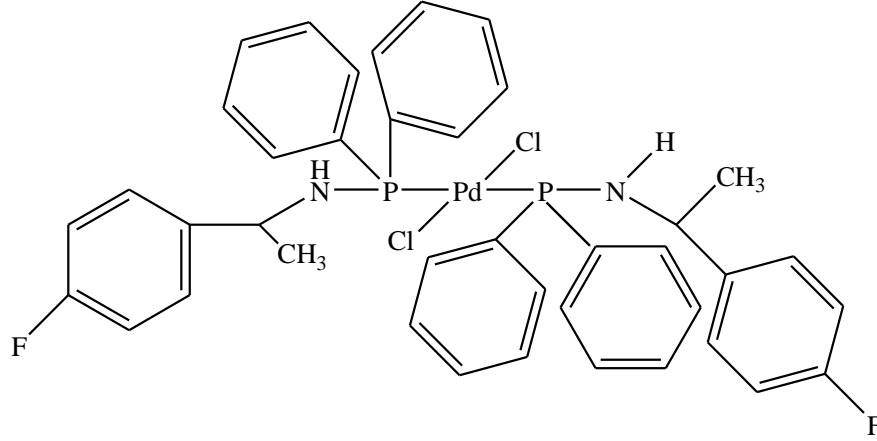
L₁Y bileşiğinin atomlar arası bağ açıları Tablo 4:8’de verilmiştir.

Tablo 4: 8 C₂₀H₁₉FNOP Bileşiğine Ait Atomlar Arası Bağ Açılı (°)

O(1)-P(1)-N(1)	1.156(0.012)	C(11)-C(10)-H(10)	1.240(0.002)
O(1)-P(1)-C(1)	1.140(0.012)	C(10)-C(11)-C(12)	1.204(0.003)
N(1)-P(1)-C(1)	1.027(0.012)	C(10)-C(11)-H(11)	1.210(0.002)
O(1)-P(1)-C(7)	1.085(0.012)	C(12)-C(11)-H(11)	1.190(0.002)
N(1)-P(1)-C(7)	1.084(0.013)	C(11)-C(12)-C(7)	1.194(0.003)
C(1)-P(1)-C(7)	1.073(0.012)	C(11)-C(12)-H(12)	1.180(0.002)
C(13)-N(1)-P(1)	1.223(0.002)	C(7)-C(12)-H(12)	1.230(0.002)
C(13)-N(1)-H(1N1)	1.160(0.002)	N(1)-C(13)-C(14)	1.128(0.002)
P(1)-N(1)-H(1N1)	1.210(0.002)	N(1)-C(13)-C(20)	1.101(0.002)
C(6)-C(1)-C(2)	1.191(0.003)	C(14)-C(13)-C(20)	1.097(0.002)
C(6)-C(1)-P(1)	1.196(0.002)	N(1)-C(13)-H(13)	1.047(0.019)
C(2)-C(1)-P(1)	1.212(0.002)	C(14)-C(13)-H(13)	1.099(0.019)
C(3)-C(2)-C(1)	1.201(0.003)	C(20)-C(13)-H(13)	1.095(0.019)
C(3)-C(2)-H(2)	1.233(0.018)	C(15)-C(14)-C(19)	1.186(0.003)
C(1)-C(2)-H(2)	1.166(0.018)	C(15)-C(14)-C(13)	1.215(0.002)
C(4)-C(3)-C(2)	1.202(0.003)	C(19)-C(14)-C(13)	1.198(0.003)
C(4)-C(3)-H(3)	1.210(0.002)	C(16)-C(15)-C(14)	1.208(0.003)
C(2)-C(3)-H(3)	1.190(0.002)	C(16)-C(15)-H(15)	1.210(0.002)
C(5)-C(4)-C(3)	1.201(0.003)	C(14)-C(15)-H(15)	1.180(0.002)
C(5)-C(4)-H(4)	1.210(0.002)	C(17)-C(16)-C(15)	1.185(0.003)
C(3)-C(4)-H(4)	1.190(0.002)	C(17)-C(16)-H(16)	1.180(0.002)
C(4)-C(5)-C(6)	1.200(0.003)	C(15)-C(16)-H(16)	1.230(0.002)
C(4)-C(5)-H(5)	1.220(0.002)	C(16)-C(17)-F(1)	1.183(0.003)
C(6)-C(5)-H(5)	1.180(0.002)	C(16)-C(17)-C(18)	1.231(0.003)
C(5)-C(6)-C(1)	1.205(0.003)	F(1)-C(17)-C(18)	1.186(0.003)
C(5)-C(6)-H(6)	1.230(0.002)	C(17)-C(18)-C(19)	1.175(0.003)
C(1)-C(6)-H(6)	1.170(0.002)	C(17)-C(18)-H(18)	1.223(0.017)
C(8)-C(7)-C(12)	1.196(0.003)	C(19)-C(18)-H(18)	1.201(0.018)
C(8)-C(7)-P(1)	1.213(0.002)	C(18)-C(19)-C(14)	1.215(0.003)
C(12)-C(7)-P(1)	1.191(0.002)	C(18)-C(19)-H(19)	1.186(0.019)
C(9)-C(8)-C(7)	1.203(0.003)	C(14)-C(19)-H(19)	1.200(0.019)
C(9)-C(8)-H(8)	1.200(0.002)	C(13)-C(20)-H(20A)	1.110(0.002)
C(7)-C(8)-H(8)	1.200(0.002)	C(13)-C(20)-H(20B)	1.080(0.002)
C(10)-C(9)-C(8)	1.199(0.003)	H(20A)-C(20)-H(20B)	1.090(0.003)
C(10)-C(9)-H(9)	1.190(0.002)	C(13)-C(20)-H(20C)	1.110(0.002)
C(8)-C(9)-H(9)	1.210(0.002)	H(20A)-C(20)-H(20C)	1.090(0.003)
C(9)-C(10)-C(11)	1.205(0.003)	H(20B)-C(20)-H(20C)	1.080(0.003)
C(9)-C(10)-H(10)	1.150(0.002)		

4.2.2 $[(\text{Ph}_2\text{P})_2(\text{NHCHCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_2(\text{Cl})_2]\text{Pd}$ Kompleksinin Karakterizasyonu (L_{1b})

Bileşğin yapısı, IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve kütle spektroskopisi ile desteklenmiştir.



Şekil 4:8 L_{1b} kompleksinin yapısı

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$: 823.57 g mol^{-1}

IR: 3174 (Ar-H); 2970(alifatik H); 1604, 1511, 1461, 1436 (C=C); 865,834 (Şekil 6.3.5.)

Kütle: 750,5 [$\text{M}^+ - 2\text{Cl} - 2\text{H}^+$] (Şekil 6.3.8.)

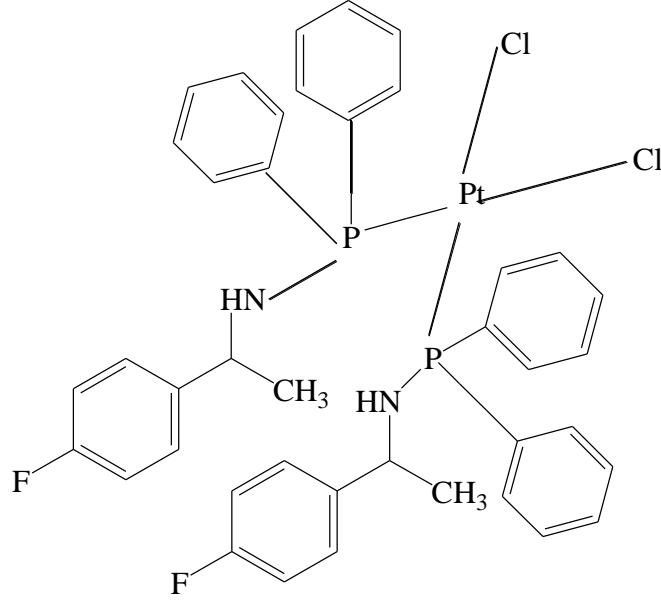
^1H -NMR(CDCl_3), δ (ppm) (cis, trans): (Şekil 6.3.7)

7,80 - 7,84 (m, 4H, orto F), 7,71 – 7,67 (m, 4H, meta F), 7,54 – 7,48 (m, 12H, arom.), 7,40 -7,38 (m, 8H, arom.), 7,09 (t), 5,90 (t), 5,75(s), 5,50(s), 4,15(abroad), 3,41(s), 2,50(s), 2,30(s), 1,42(d)

^{31}P NMR(CDCl_3), δ (ppm): 22.74 (Şekil 6.3.6)

4.2.3 [{(Ph₂P)₂NCHCH₃C₆H₄F(Cl)₂ }] Pt Kompleksinin Karakterizasyonu (L_{1c})

Bileşiğin yapısı IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi ile desteklenmiştir.



Şekil 4:9 L_{1c} kompleksinin yapısı

C₄₀H₃₈Cl₂F₂N₂P₂Pt: 912.23 gmol⁻¹

IR: 3051 (Ar-H); 2919 (alifatik H); 1603, 1510, 1481, 1434 (C=C); 822 (P-N) (Şekil 6.3.9.)

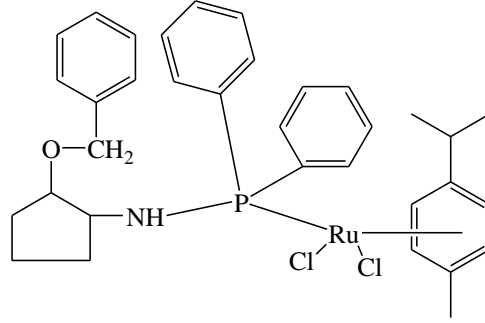
¹H-NMR(CDCl₃), δ (ppm): 7.51 – 7.25 (m, 12H, arom.), 7,18 - 7,14 (m, 2H, orto F,), 6.98 - 6,94 (m, 2H, meta F,), 6,78 - 6,72 (m, 8H, arom.) 1.41-1.37(t, 1H, CH), 1,06 (d, 3H, CH₃). (Şekil 6.3.11)

³¹P NMR(CDCl₃), δ (ppm): 33,77(s, N- P-(C₆H₅)₂) (Şekil 6.3.10.)

Kütle: [M-2F-H]⁺ = 873.2 (Şekil 6.3.12.)

4.2.4 [{(Ph₂P)₂NC₅H₈OCH₂C₆H₅(Cl)₂(C₁₀H₁₃)₂ }]Ru Kompleksinin Karakterizasyonu (L_{2a})

Bileşğin yapısı IR ve ^{31}P -NMR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



Şekil 4:10 L_{2a} kompleksinin yapısı

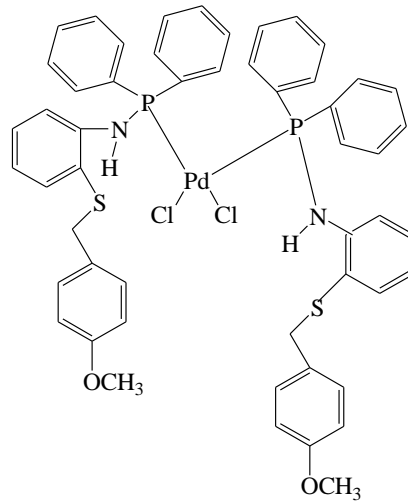
$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{NOPRu}$: 683.28 gmol⁻¹

IR: 3051 (Ar-H); 2919 (alifatik H); 1603, 1510, 1481, 1434 (C=C),822 (P-N). Şekil (6.3.13.)

^{31}P NMR(CDCl_3), δ (ppm): 55,65 (s) (Şekil 6.3.14)

4.2.5 [{(Ph₂P)₂(NHCH₃OC₆H₄CH₂SC₆H₄)₂(Cl)₂] Pd Kompleksinin Karakterizasyonu (L_{3b})

Bileşğin yapısı IR, ^{31}P -NMR, ^1H -NMR ve kütle spektroskopisi ile desteklenmiştir.



Şekil 4:11 L_{3b} kompleksinin yapısı

$C_{52}H_{48}Cl_2N_2O_2P_2PdS_2$:1035.59 $gmol^{-1}$

IR: 3455 (Ar-H); 2962 (alifatik H); 1599, 1583 1507, 1476,1466 (C=C); 831,813 (P-N). (Şekil 6.3.15.)

1H -NMR(CDCl₃), δ (ppm) (cis, trans (majör): (Şekil 6.3.17.)

7,21 – 7,28 (m, 8H, arom.)7,05 – 7,14 (m, 12H, arom.), 6,77 – 6,81 (t, 8H N-arom.), 6,70 – 6,73 (t, 4H meta to –OCH₃), 6,62 – 6,67 (m, 4H orto to –OCH₃), 5,32 (d) , 5,30 (s), 3,89 (s), 3,87(s), 3,80 (d) 3,78(s),

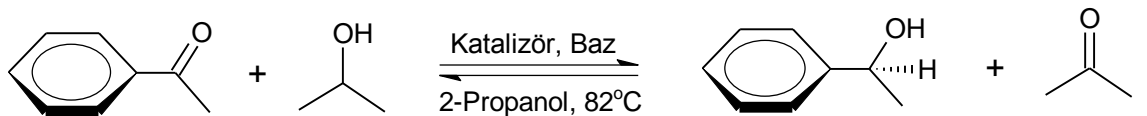
^{31}P NMR(CDCl₃), δ (ppm): 50,14 (Şekil 6.3.16.)

Kütle: 590,813[M-(CH₃OC₆H₄CH₂S C₆H₄NHP(C₆H₅)₂)-(CH₃)-(H⁺)] (Şekil 6.3.18.)

4.2.6 Katalitik Çalışmalar

Asetofenonun hidrojenasyonu reaksiyonunda katalizör olarak L_{1a} kompleksi kullanılarak sekonder alkole dönüştürülmesi gerçekleştirilmiştir. Katalizör oranı %3 mmol olacak şekilde katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Hidrojen transfer reaksiyonunda katalitik koşulların belirlenmesinde baz türü, katalizör miktarı, sıcaklık, substrat türü, inert atmosfer gibi literatürde belirlenen şartlar kullanılmıştır. (Dayan ve diğ. 2015). Hidrojenasyon reaksiyonu 4 mL 2-propanol, 0.85 mmol KOH, 0.85 mmol asetofenon, 0.0085 mmol katalizör (L_{1a}) kullanılarak 82 °C’de açık hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Belirli sürelerde tepkime ortamından alınan örnekler dietil eter ilave edildi ve çözelti santrifüjlendikten sonra, gaz kromatografisinde ölçümler yapılmıştır. Dönüşüm oranlarına göre katalitik verimler hesaplanmıştır (Tablo 4.9).



Şekil 4:12 Asetofenonun hidrojenasyonu tepkimesi

Tablo 4:9 L_{1a} kompleksinin asetofenonun transfer hidrojenasyonundaki katalitik verimleri.

Deney No	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,5	1
2	1	4
3	2	11
4	4	19
5	8	35
6	24	57

* Substrat/katalizör/baz: 0.85 mmol/0.0085 mmol/0.85 mmol

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada difenilfosfin klorürün aminlerle etkileşmesi sonucu P-N tipi aminofosfinler sentezlenmiştir ve sentezlenen aminofosfinler Ru(II), Pd(II) ve Pt(II) gibi çeşitli metal iyonları ile CH₂Cl₂ ortamında etkileştirilerek uygun geometride kompleksler hazırlanmıştır. Sentezlenen komplekslerin yapıları, ¹H-NMR, ³¹P-NMR, FT-IR ve kütle spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca L₁Ru kompleksinin ve L₁Y bileşiğinin mutlak yapısı X-Işınları difraksiyonu yöntemi kullanılarak aydınlatılmıştır.

L₁ ligandının CDCl₃ ortamında alınan ³¹P-NMR spektrumunda singlet pik gözlenmiştir. ³¹P-NMR spektrumunda ~ 22ppm'de gözlenen sinyal ligandın oksitlendiğini göstermektedir. Bu sonuç ligandın açık havada fosfin oksite dönüşmesiyle ilişkilidir.

L₂ ligandının IR spektrumunda bulunan titreşim frekansları; 3054 cm⁻¹ (arom. C-H) 2963 cm⁻¹ (alifatik C-H), 1478 - 1463 cm⁻¹ (C=C), 1258 cm⁻¹ (C-O), 791 cm⁻¹ (P-N) pikleri L₂ ligandı için karakteristiktir. Ligandlar havaya karşı hassas olduklarından dolayı NMR ve IR spektrumları çok hızlı bir şekilde alınmaya çalışıldı. Alınan spektrumlarda ligandların oksitlendiği gözlenmiştir.

L₃ ligandının CDCl₃ ortamında alınan ³¹P-NMR spektrumunda birden fazla sinyal gözlenmiştir. Ligandın atmosferdeki oksijene karşı duyarlı olması ve inert atmosferde spektrum alınmadığı için oksitlendiği gözlenmiştir. (Maier ve diğ. 1996)

Komplekslerin CDCl₃ ortamında alınan ¹H-NMR spektrumları, ³¹P-NMR'da gözlenen yapıları desteklemektedir.

Kompleks L_{1a}'nin CDCl₃ çözeltisinde kaydedilen ³¹P-NMR spektrumunda, 55,80 ppm'deki singlet sinyal beklentiler doğrultusundadır. (Şekil 6.3.2.)

L_{1a} CH₂Cl₂ – n-hekzan çözücü karışımı kullanılarak kristallendirilerek saflaştırılmaya çalışılmıştır. İstenen saflıkta elde edilemediği için kolon kromatografisi yöntemi ile EtOAc/n-hekzan (1:2) karışımında saflaştırılmıştır.

Tablo 5:1 C₃₀H₃₃Cl₂FNPRu Kompleksine Ait Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açılıarı(°)

Ru- C5	2.233(5)	P- C11	1.811(5)
Ru- P	2.3345(12)	P- C17	1.819(5)
Ru- C11	2.3969(12)	Ru- C2	2.184(4)
Ru- C12	2.4094(10)	Ru- C3	2.194(4)
P- N	1.667(4)	Ru- C4	2.215(5)
F-C27	1.373(5)	P- C11	1.811(5)
N- C23	1.478(6)	P- C17	1.819(5)
C2- Ru- C3	38.10(16)	C11 - P- Ru	113.03(15)
C2- Ru-P	95.57(13)	C17 - P- Ru	114.50(15)
C2 -Ru-C11	116.22(13)	N- C23 -C30	111.2(4)
P- Ru-C11	85.12(4)	N- C23 -C24	108.4(4)
P- Ru-C12	86.10(4)	N-C23-H23	115(3)
N-P-C11	105.3(2)	C26- C27 -F	117.8(5)
N-P-C17	106.7(2)	F-C27- C28	118.5(5)

L₁a kompleksi mutlak yapısı X-Işınları difraksiyonu yöntemi ile aydınlatılmıştır. Kompleksin kristal verilerinde birim hücrede 4 molekül içerdiği, ortorombik kristal yapısına ve P212121 boşluk yapısına sahip olduğu gözlenmiştir. Fosfin ligandı Ru atomuna monodentat olarak bağlanmıştır. Ru- P bağ uzunluğu 2.233(5) Å, P- N bağ uzunluğu 1.667(4) Å ve P- C11 bağ uzunluğu 1.811(5) Å'dır. Ru- C11 2.3969(12) Å ve Ru- C12 2.4094(10) Å bağ uzunlukları birbirine çok yakın bulunmuştur. Yine P- Ru-C11 ve P- Ru-C12 bağ açıları da sırasıyla 85.12(4)° ve 86.10(4)° bulunmuştur. (Tablo 5:1)

L₁Y bileşiği L₁a kompleksi elde edilirken yan ürün olarak izole edilmiştir. L₁ ligandının ³¹P-NMR spektrumu açık havada alındığından L₁ ligandının oksitlendiği ve literatürde belirtildiği gibi 22 ppm'de sinyal verdiği gözlenmiştir (Şekil 6.2.1) (Maier ve diğ. 1996)

Ayrıca L₁Y bileşiğinin mutlak yapısı X-Işınları difraksiyonu yöntemi ile tayin edilmiştir. Literatürde L₁Y bileşiğinin kristal yapısı bulunmamaktadır.

Tablo 5:2 C₂₀H₁₉FNOP Kompleksine Ait Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açılırları(°)

P - O	1.492(2)	O-P-N	115.56(12)
P - N	1.630(2)	N-P-C1	102.70(12)
P - C1	1.804(3)	O-P- C7	108.46(12)
P- C7	1.810(3)	N- P-C7	108.38(13)
F - C17	1.372(4)	C13- N- P	122.3(2)
N - C13	1.464(4)	N- C13- C14	112.8(2)

L₁Y bileşiminin kristal sistemi tetrahedral ve boşluk sistemi ise P41'dir. P – O bağ uzunluğu 1.492(2) Å ve P - C1 bağ uzunluğu 1.804(3) Å'dır. O-P- C7 bağ açısı 108.46(12)° ve N- P-C7 bağ açısı ise 108.38(13)°'dir. Bu açılar fosfor çevresinin ideal tetrahedral geometriye (109,5°) çok yakın olduğunu göstermektedir.(Tablo 5:2)

L_{1a} kompleksinin katalitik aktivite özellikleri araştırılmış ve keton bileşiklerinin hidrojen transfer tepkimesinde katalizör olarak kullanılarak sekonder alkol dönüşümü gözlenmiştir.

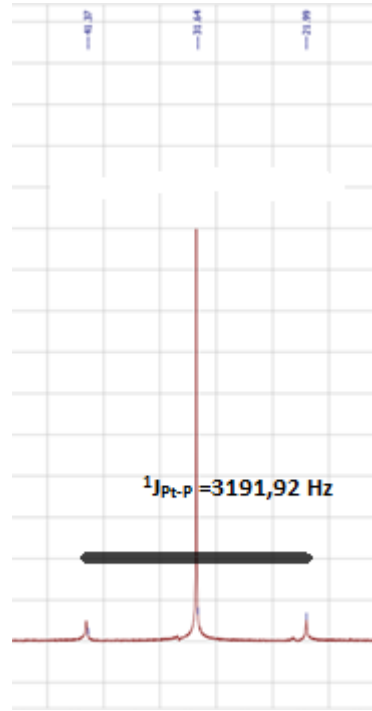
Keton bileşiklerinin alkollere dönüştürülmesi için yeni katalizörlerin geliştirilmesi yeşil kimya açısından oldukça önemlidir (GUO, 2007) Hidrojen transfer reaksiyonlarında hem çözücü hem de hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılmaktadır. Katalitik aktivite çalışmalarında, rutenyum komplekslerinin belirlenen optimum koşullar altında, katalizör miktarı ile katalitik verim arasında yüksek dönüşümün olduğu görülmüştür. Genellikle Ru(II) komplekslerinde, rutenyuma bağlı ligandların sterik ve elektronik özellikleri katalitik aktivite üzerinde son derecede etkilidir.

Kompleks L_{2a}'nin CDCl₃ ortamında alınan ³¹P-NMR spektrumunda 55,65 ppm'de rezonansa gelen tekli sinyal komplekste bulunan fosfor atomuna aittir. (şekil 6.3.14.)

L_{1c} nolu bileşimin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumunda 4-flor fenildeki flor'a göre orto ya da meta konumundaki protonların 7,18-6,94ppm'de çoklu pik olarak rezonans olduğu görülmektedir. 6,78-7,25ppm arasında rezonans olan çoklu pikler aromatik protonlara aittir (Kayan ve diğ.2011).

L_{1c} kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumunda 33,77ppm'de ($J_{Pt-P} = 3191,92$ Hz) gözlenen tekli ve iki satellite sinyalleri platine bir bağ mesafede bağlı (Pt-P) platin-fosfin komplekslerindeki Pt-P eşleşmesi için karakteristiktir. Platin doğada birden çok izotopa sahiptir. Bu izotoplardan sadece ^{195}Pt izotopu NMR aktiftir ve $I=1/2$ 'dir. Doğada ^{195}Pt izotopunun bulunma bolluğu yaklaşık olarak %33'tür. Bu nedenle Pt(II) – fosfin komplekslerinde, Pt-P eşleşmesi %33'e karşılık gelen ^{195}Pt izotopundan kaynaklanır. ^{195}Pt izotopunun spin kuantum sayısı 1/2 olduğu için ^{31}P çekirdeğinin %33'ü ikiye yarılr. Geriye kalan NMR inaktif olan %67 doğal bolluğa sahip Pt izotopları ^{31}P çekirdeği ile eşleşemez ve ^{31}P çekirdeği tekli sinyal olarak gözlenir. (MacKay ve diğ. 2002)

L_{1c} kompleksinin ^{31}P -NMR spektrumunda gözlenen triplet sinyal deseni beklentiler doğrultusunda olmuştur ve Pt-P eşleşmesi için karakteristik sonucunu doğrulamaktadır (Şekil 5:1).



Şekil 5:1 L_{1c} kompleksinin Pt-P değeri

5. KAYNAKLAR

Al-Masri, H.T. "Synthesis, Characterization, and Structures of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes Containing N,N Bis(diphenylphosphanyl)Naphthylamine" Wiley Online Library 638(6), 1012-1017 (2012)

Altan, O. ve Yılmaz, M. K. "New phosphine-amino-alcohol tridentate ligands for ruthenium catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones" *Journal of Organometallic Chemistry* 861, 254 (2018)

Aydemir, M. ve Baysal, A. " Ruthenium-catalyzed transfer hydrogenation of aromatic ketones with aminophosphine or bis (phosphino) amine ligands derived from isopropyl substituted anilines" *Polyhedron* 29 (4), 1219-1224, (2010).

Aydemir, M. , Baysal, A., Şahin, E., Gumgum, B. ve Özkar, S. " Aminophosphine–palladium(II) complexes: Synthesis, structure and applications in Suzuki and Heck cross-coupling reactions " *Inorganica Chimica Acta*, 378, 10-18, (2011).

Aydemir, M., " Heterofonksiyonlu Polidentat P(III) Ligandlarının Sentezi Karakterizasyonu Ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması " Doktora Tezi Dicle Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Diyarbakır (2008)

Beltrán, T. F., Pino-Chamorro, J. A., Fernández-Trujillo, M. J., Safont, V. S., Basallote, M. G. ve Llusar, R. "Synthesis and Structure of Trinuclear W₃S₄ Clusters Bearing Aminophosphine Ligands and their Reactivity towards Halides and Pseudohalides" *Inorganic Chemistry*, 54(2) , 607-618 (2015)

Bennett, M.A. ve Smith A. "Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride" *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 2(2) :239 (1974)

Biricik, N., Durap, F., Kayan, C., Gümgüm, B. ve Scopelliti, R. "Synthesis of new aminophosphine complexes and their catalytic activities in C–C coupling reactions" *Journal of Organometallic Chemistry* , 693, 2693-2699 (2008)

Biricik, N., Meriç, N., Kayan, C., Özgen, Z., Azizoğlu, Ş. S. ve Gümgüm, B. " Synthesis of new thiol-derivatized aminophosphines and their catalytic activities in C-C coupling reactions"39, pp 1259 (2015)

Brynda, M." Towards "user-friendly" heavier primary pnictanes: Recent developments in the chemistry of primary phosphines, arsines and stibines" *Elsevier Coordination Chemistry Reviews* 249, 2013–2034 (2005)

Busacca, C. A. , Lorenz, J. C. , Sabila, P. , Haddad, N. ve Senanyake C. H." Synthesis of Electron-Deficient Secondary Phosphine Oxides and Secondary Phosphines: Bis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)phenyl]phosphine Oxide and Bis[3,5-Bis(Trifluoromethyl)Phenyl]Phosphine" *Organic Syntheses*,84,242 (2007)

Ceder, R. M., Garcia, C., Grabulosa, A., Karipcin, F. ve Solans, X. " Synthesis and characterization of palladium(II) complexes with chiral aminophosphine ligands: Catalytic behaviour in asymmetric hydrovinylation. Crystal structure of cis-[PdCl₂(PPh((R)-NHCHCH₃Ph)₂)] " *Journal of Organometallic Chemistry* ,692(19)4005- 4019 (2007)

Dayan, O., Demirmen, S. ve Özdemir, N. " Heteroleptic ruthenium(II) complexes of 2-(2-pyridyl)benzimidazoles: A study of catalytic efficiency towards transfer hydrogenation of acetophenone" *Polyhedron* 85,926-932 (2015)

Durap, F., "Aminofosfin (AMP) Türü Ligandların Sentezi Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması" Doktora Tezi Dicle Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Diyarbakır (2005)

Fairlamb, I. Ve Lynam, J. "Organomet. Chem. Book" *The Royal Society of Chemistry* 37, 27-45 (2011)

Fang, X. ,Sun, M. , Zheng, J. ,Li, B. , Ye, L. ,Wang, X. , Cao, Z. , Zhu, H. ve Yuan, Y. "CH₂ Linkage Effects on the Reactivity of Bis(aminophosphine)–Ruthenium Complexes for Selective Hydrogenation of Esters into Alcohols" *Scientific Reports* volume 7, Article number: 3961(2017)

Fei, Z. ve Dyson, P. J. "The chemistry of phosphinoamides and related compounds" *Elsevier*, Coordination Chemistry Reviews 249, 19-20, 2056-2074 (2005)

Fessenden, R. J. ve Fessenden, J. S. Organic Chemistry QD251.2.F49, 547-dc20 (1990)

Fuentes, J. A., Carpenter, I., Kann, N. ve Clarke, M. L. "Highly enantioselective hydrogenation and transfer hydrogenation of cycloalkyl and heterocyclic ketones catalysed by an iridium complex of a tridentate phosphine-diamine ligand" *The Royal Society of Chemistry* 49, 10247 (2013)

Fuentes, J. A., Smith, S. M., Scharbert, M. T., Carpenter, I., Cordes, D. B., Slawin, A. M. Z. ve Clarke, M. L. "On the Functional Group Tolerance of Ester Hydrogenation and Polyester Depolymerisation Catalysed by Ruthenium Complexes of Tridentate Aminophosphine Ligands" *Chemistry – A European Journal* 21, 30, 10851 (2015)

Ganesamoorthy, C., Balakrishna, M. S., Mague, J. T. ve Tuononen, H. M. "New Tetrachosphane Ligands $\{(X_2P)_2NC_6H_4N(PX_2)_2\}$ (X = Cl, F, OMe, OC₆H₄OMe-*o*): Synthesis, Derivatization, Group 10 and 11 Metal Complexes and Catalytic Investigations. DFT Calculations on Intermolecular P...P Interactions in Halo-Phosphines" *Inorganic Chemistry*, 47(15), pp 7035-7047 (2008)

Gaw, K. G., Smith, M. B. ve Steed, J. W. "Facile syntheses of new multidentate(phosphino)amines: X-ray structure of 1-4 294-297 (2002)

Gopalakrishnan, J. "Aminophosphines: their chemistry and role as ligands and synthons" *Applied Organometallic Chemistry* 23 (8), 291-318 (2009)

Guo, M. L. ve Li, H. Z. *Green Chemistry* 9, 421-423 (2007)

Karakuş, S., "Karışık Ligandlı Geçiş Metal Kompleksleri Sentezi ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Adana (2008).

Karasik, A. A., Naumov, R. N., Sommer, R., Sinyashin, O. G. ve Hey-Hawkins, E. "Water-soluble aminomethyl(ferrocenylmethyl)phosphines and their trinuclear transition metal complexes" *Polyhedron* 21, 2251 – 2256 (2002)

Kayan, C., Biricik, N. ve Aydemir, M. "Aminophosphine ligands: synthesis, coordination chemistry, and activity of their palladium(II) complexes in Heck and Suzuki cross-coupling reactions " *Transition Metal Chemistry* 36(5), 513-520 (2011).

Kayan, C., Biricik, N. Aydemir, M. Ocak, Y.S., Baysal, A. ve Temel, H. "Novel cyclohexyl-based aminophosphine ligands and use of their Ru(II) complexes in transfer hydrogenation of ketones " *Applied Organometallic Chemistry* 28(2), 127-133 (2014)

Keleş, M. ve Yılmaz, M. K. "Palladium(II) Complexes with Aminomethylphosphine Ligands as Catalysts for the Heck Reaction " Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Osmaniye Korkut Ata University, 80000 Osmaniye, Turkey (2012)

Kuimov, V.A., Malysheva, S.F., Artem'ev, A.V., Kenzhetaeva, S.O., Belogorlova, N.A., Komarova, T.N., Gusarova, N.K. ve Trofimov, B.A. "Microwave Synthesis of Secondary Phosphines and Phosphine Oxides from Red Phosphorus and Allyl(methoxy)benzenes in KOH–DMSO" *Russian Journal of Organic Chemistry* 50(10), pp 1438–1442 (2014)

Ley, S. V. "Synthesis : Carbon With One Heteroatom Attached By A Single Bond" *Comprehensive Organic Functional Group Transformations Volume:2* (University of Cambridge) (1995)

Li, W. ve Zhang, J. "Recent developments in the synthesis and utilization of chiral β -aminophosphine derivatives as catalysts or ligands" *Chemical Society Reviews* 45, 1657-1677 (2016)

MacKay, K. M., MacKay, R. A. ve Henderson, W. "Introduction to Modern Inorganic Chemistry" 6th Edition, Nelson Tohemes Ltd. pp 173-174 (2002)

Maier, L. ve Diel, P. J. "Organic Phosphorus 106. A ^{31}P – NMR Study of Phosphinous-, Phosphinic- And Thiophosphinic Amides" Loughborough University United Kingdom 115, pp 287 (1996)

McDermott, J.X., White, J.F. ve Whitesides, G. M. "Thermal decomposition of bis(phosphine)platinum(II) metallocycles" *Journal of American Chemical Society* 98(21), pp 6526 (1976)

Meriç, N. , " Heterodonör Ligand Sentezi Ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması " Doktora Tezi Dicle Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Diyarbakır (2012)

Nelson, M. R. M. "Synthesis, Properties, and Coordination Chemistry of t -Bu-Xantphos Ligands"A thesis submitted to the Victoria University of Wellington in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry.Victoria University of Wellington Chapter 1 pp 1 New Zealand(2015)

Nobre, S. M. ve Monteiro, A. L. "Pd complexes of iminophosphine ligands: A homogeneous molecular catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions under mild conditions " *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 313 (1-2) 65(2009)

Orgue, S. , Flores-Gaspar, A. , Biosca, M. , Pa`mies, O. , Die`guez, M. , Riera, A. ve Verdager, X. "Stereospecific SN2@P reactions: novel access to bulky P-stereogenic ligands"*The Royal Society of Chemistry* 51 17548 (2015)

Öztopcu, Ö. , Stöger, B. , Mereiter, K. ve Kirchner, K. " Reactivity of iron complexes containing monodentate aminophosphine ligands - Formation of four-membered carboxamido-phospha-metallacycles" *Journal of Organometallic Chemistry* 735, 80-87 (2013)

Peng, Z. , Wang, J. , Cheng, J. , Xie, X. ve Zhang Z. " Water works: an efficient palladium-catalyzed cross-coupling reaction between boronic acids and bromoacetate with aminophosphine ligand"*Tetrahedron* 66, 8238-8241 (2010)

Peng, Q. , Zhang, C. , Yuan, Y. ve Hou, S. " Promoting effect of water on 1-hexene hydroformylation catalyzedby aminophosphine–rhodium complexes" *Reac Kinet Mech Cat* . 101, 355-363 (2010)

Phillips, A. D. , Gonsalvi, L. , Romerosa, A. , Vizza, F. ve Peruzzini, M." Coordination chemistry of 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) Transition metal complexes

and related catalytic, medicinal and photoluminescent applications " *Coordination Chemistry Reviews* " 248, 955 (2004)

Ricoux, Q. , Mericq, J.P. , Bouyer, D. , Bocokic, V. , Hernandez- Juarez, L. C. , Van Zupthen, S. ve Faur, C. " A selective dynamic sorption-filtration process for separation of Pd(II) ions using an aminophosphine oxide polymer " *Separation and Purification Technology* 174, 159-165 (2017)

Schäfer, S. , Frey, W. , Hashmi, A.S.K. , Cmrecki, V. , Luquin, A. ve Laguna, M." Synthesis, characterization and solubility studies of four new highly water soluble 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (PTA) salts and their gold(I) complexes" *Polyhedron* , 29(8), 1925-1932 (2010)

Schmid, B. , Frieß, S. , Herrera, A. , Linden, A. , Heinemann, F. W. , Locke, H. , Harder, S. ve Dorta, R. "Chiral amino-phosphine and amido-phosphine complexes of Ir and Mg. Catalytic applications in olefin hydroamination" *Royal Society of Chemistry* 45, 12028 (2016)

www.alpha.chem.umb.edu/chemistry/ch611/documents/Lec6PhosphineCarbeneLigands.pdf

Smith, C. R. , Mans , D.J. ve RajanBabu, T. V. "(R)-2,2'-Binaphthoyl-(S,S)-DI(1-Phenylethyl) Aminophosphine. Scalable Protocols for The Syntheses of Phosphoramidite (Feringa) Ligands" *Organic Synthesis* 85, 238 (2008)

Zacharopoulos, N. , Koukoulakis, K. , Bakeas, E. ve Philippopoulos, A. I." A 2-(2'-pyridyl)quinoline ruthenium(II) complex as an active catalyst for the transfer hydrogenation of ketones" *Open Chemistry* 14(1), 313 (2016)

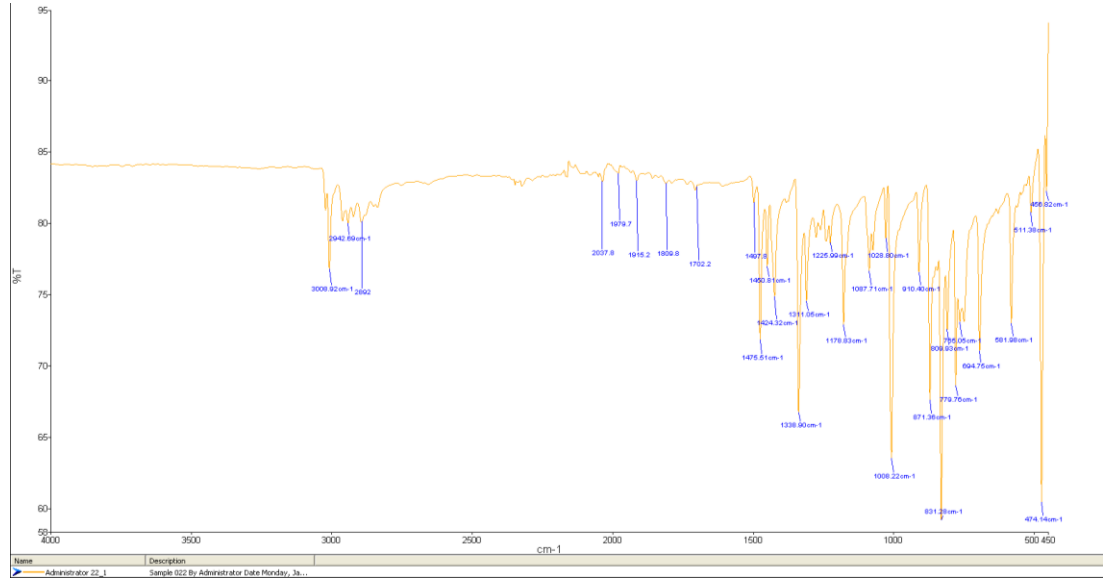
Zhao, D. , Fei, Z. , ve Ang, W. H. "Aminophosphine Complex as a Catalyst Precursor in Suzuki Coupling Reactions" *Central European Journal of Chemistry* 8(1), 93-98 (2008)

EKLER

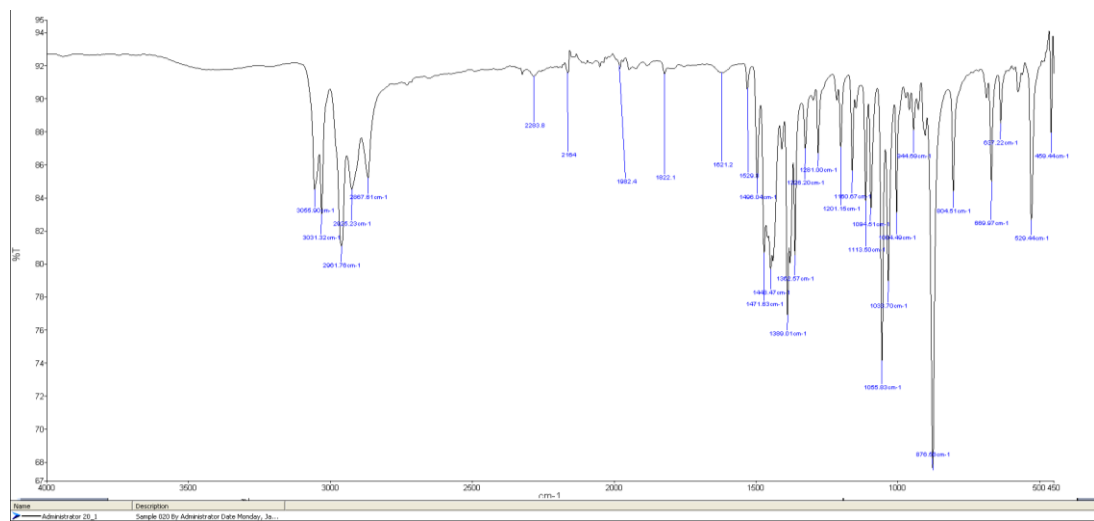
6. EKLER

6.1. EK-1

6.1.1. Bazı Çıkış Maddelerinin IR Spektrumları



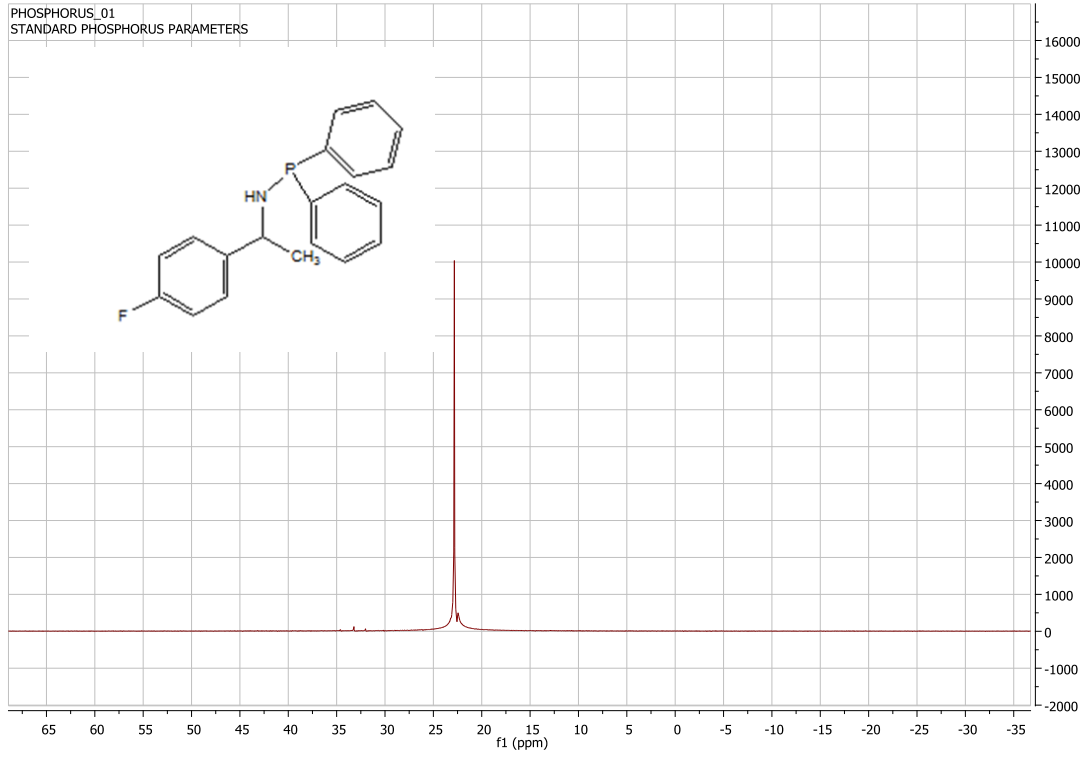
Şekil 6.1.1: Dikloro(1,5-siklooktadien)platin(II) [Pt(COD)Cl₂] FT-IR spektrumu



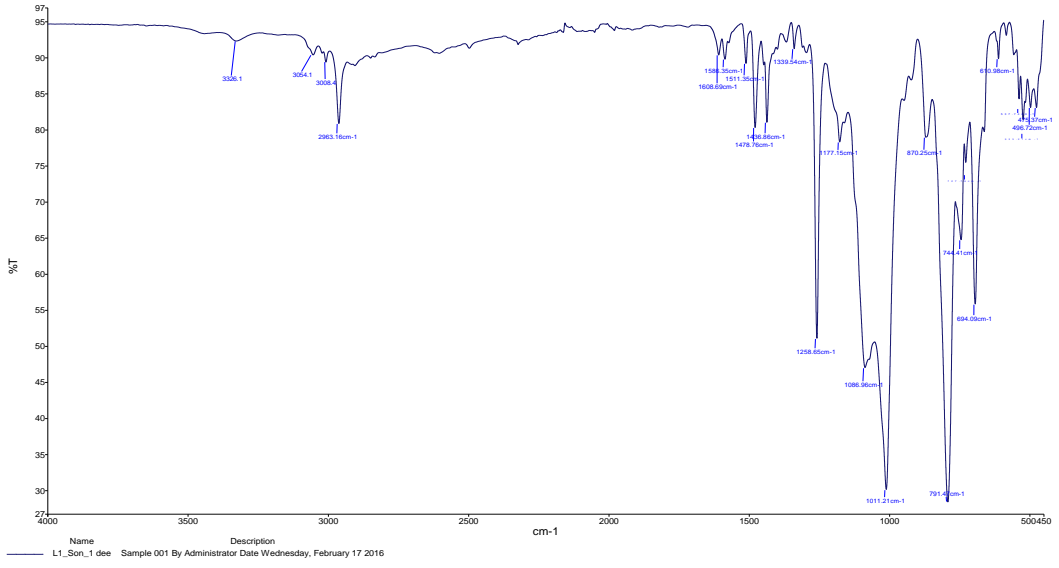
Şekil 6.1.2: [Ru(p-cymene)Cl₂]₂ FT-IR spektrumu

6.2. EK-2

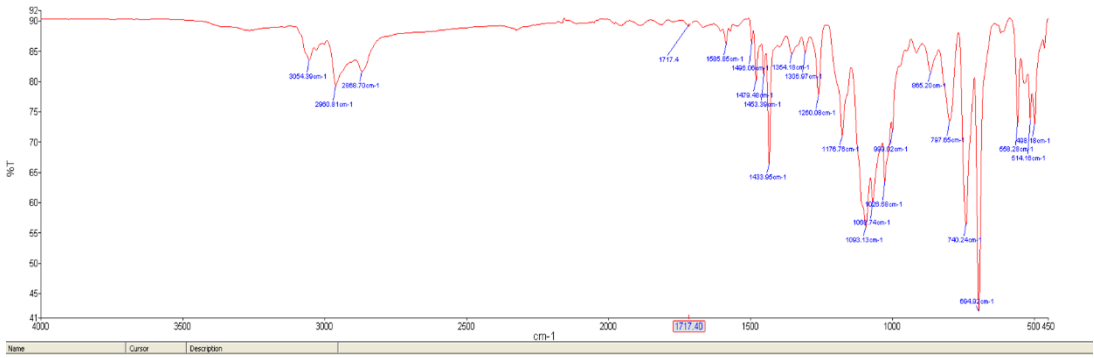
6.2.1. Bazı Ligandların IR, ^{31}P -NMR Spektrumları



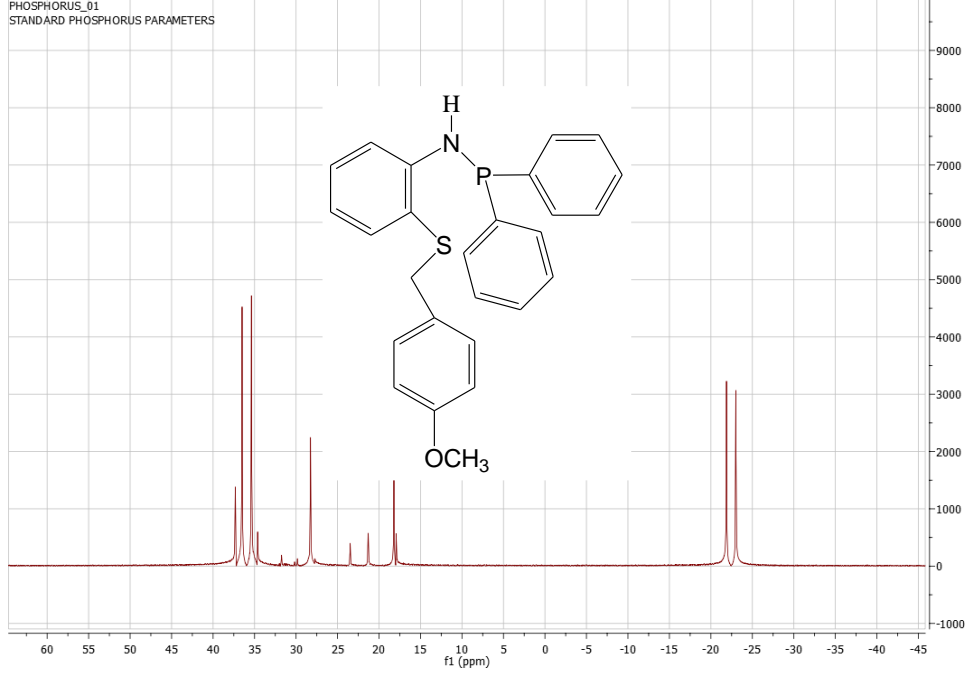
Şekil 6.2.1. L₁ Nolu Ligandın ^{31}P -NMR Spektrumu



Şekil 6.2.2. L₂ Nolu Ligandın FT-IR spektrumu



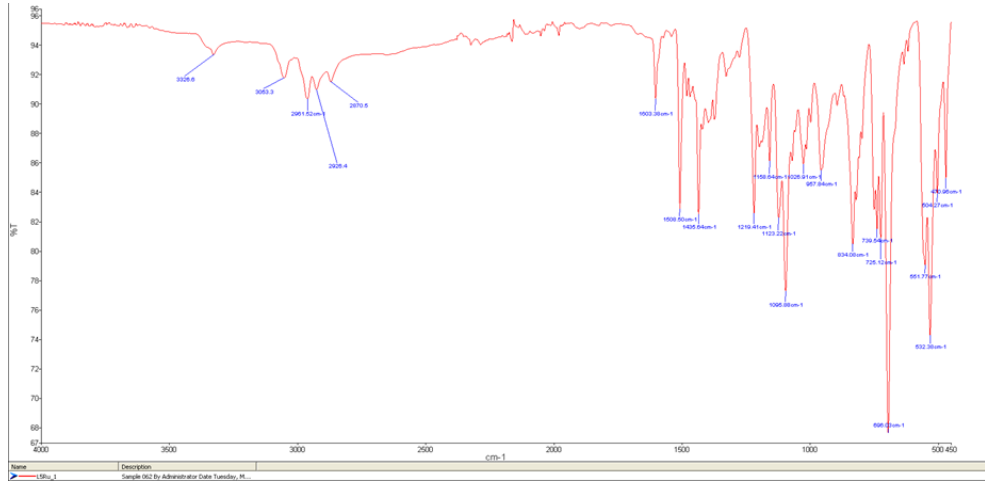
Şekil 6.2.3. L₃ Nolu Ligandın FT-IR spektrumu



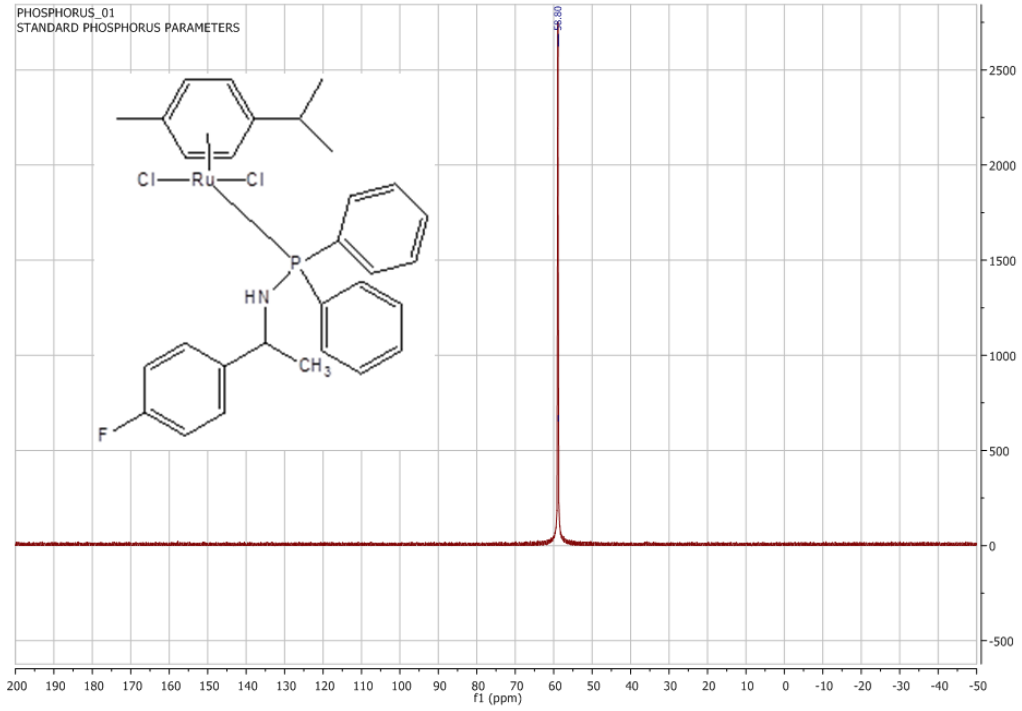
Şekil 6.2.4. L₃ Nolu Ligandın ³¹P-NMR Spektrumu

6.3. EK-3

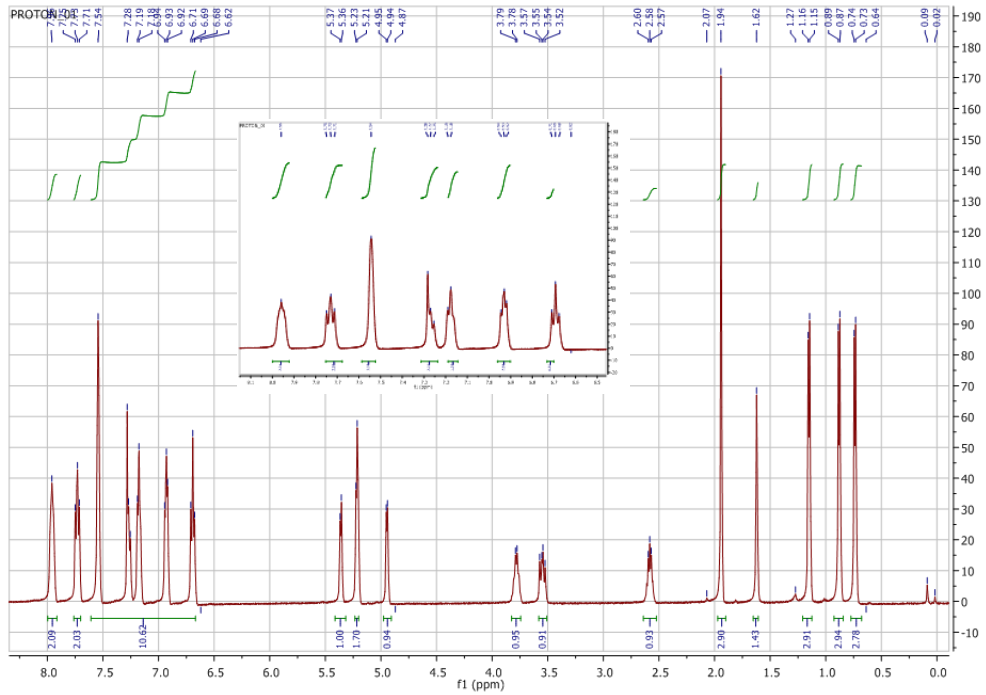
6.3.1. Komplekslerin IR, ³¹P-NMR, ¹H-NMR, Kütle Spektrumları ve ORTEP DİYAGRAMLARI



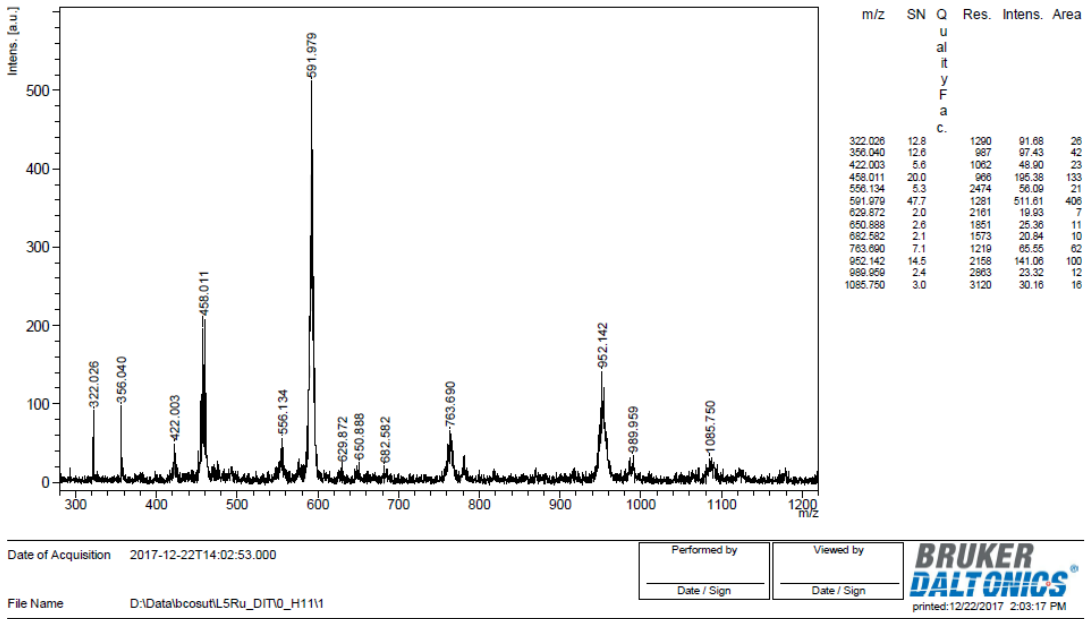
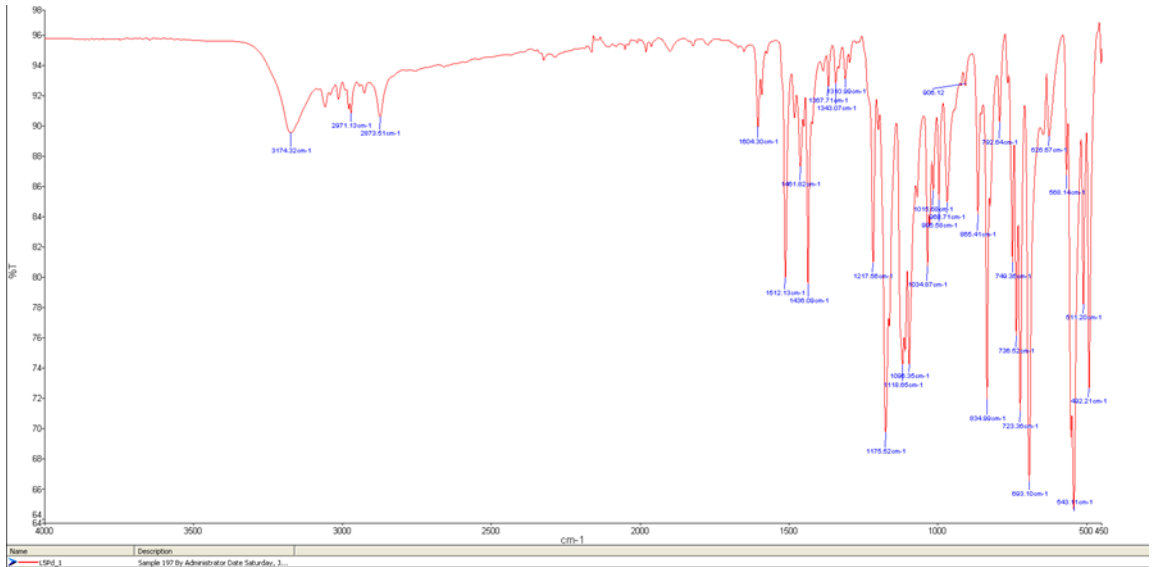
Şekil 6.3.1. (L_{1a}) Kompleksin FT-IR spektrumu

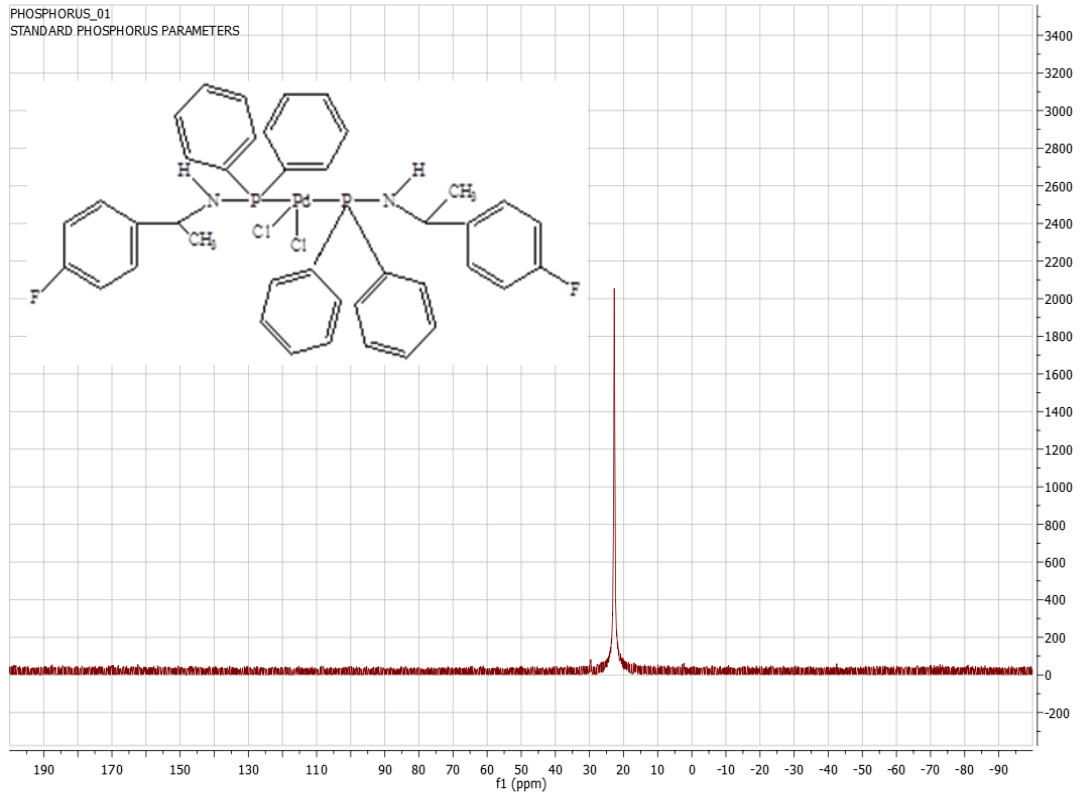


Şekil 6.3.2. (L_{1a}) Kompleksin ³¹P-NMR Spektrumu

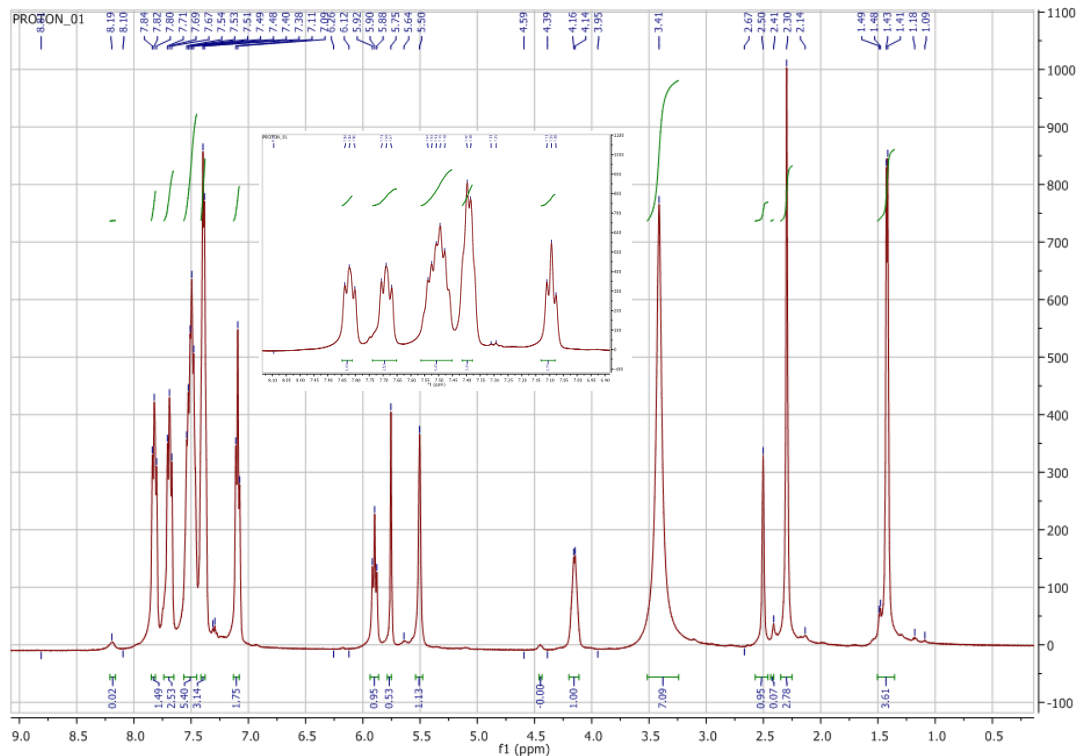


Şekil 6.3.3. (L_{1a}) Kompleksin ¹H-NMR Spektrumu

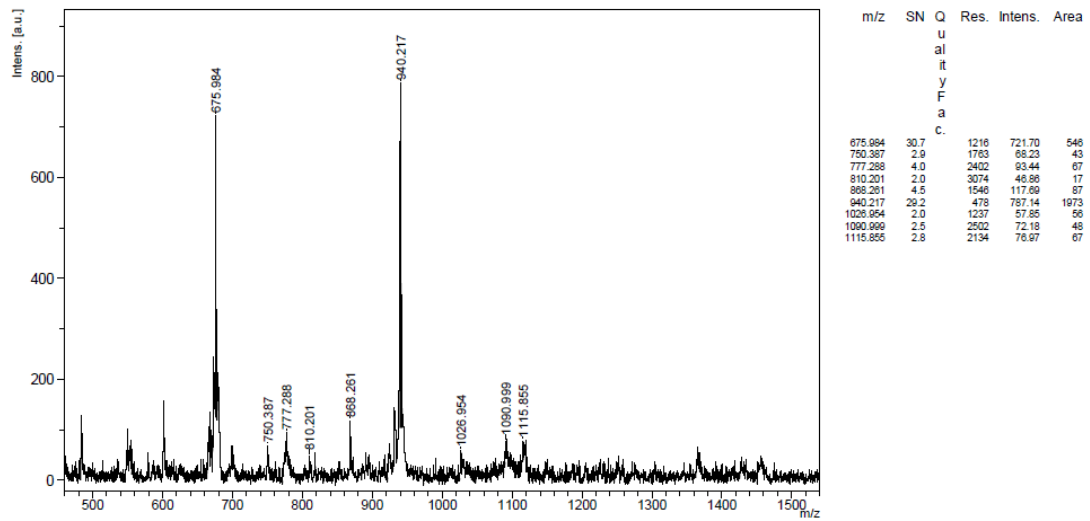
Şekil 6.3.4. (L₁a) Kompleksin Kütle SpektromuŞekil 6.3.5. (L₁b) Kompleksin FT-IR spektrumu



Şekil 6.3.6. (L₁b) Kompleksin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 6.3.7. (L₁b) Kompleksin ¹H-NMR Spektrumu



Date of Acquisition 2018-03-13T14:11:08.000

Performed by

Viewed by

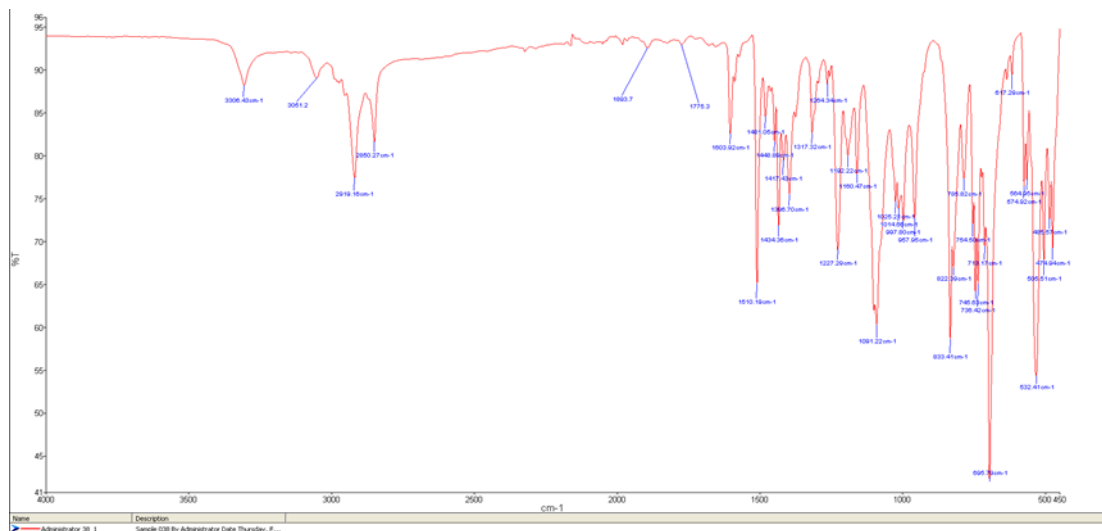


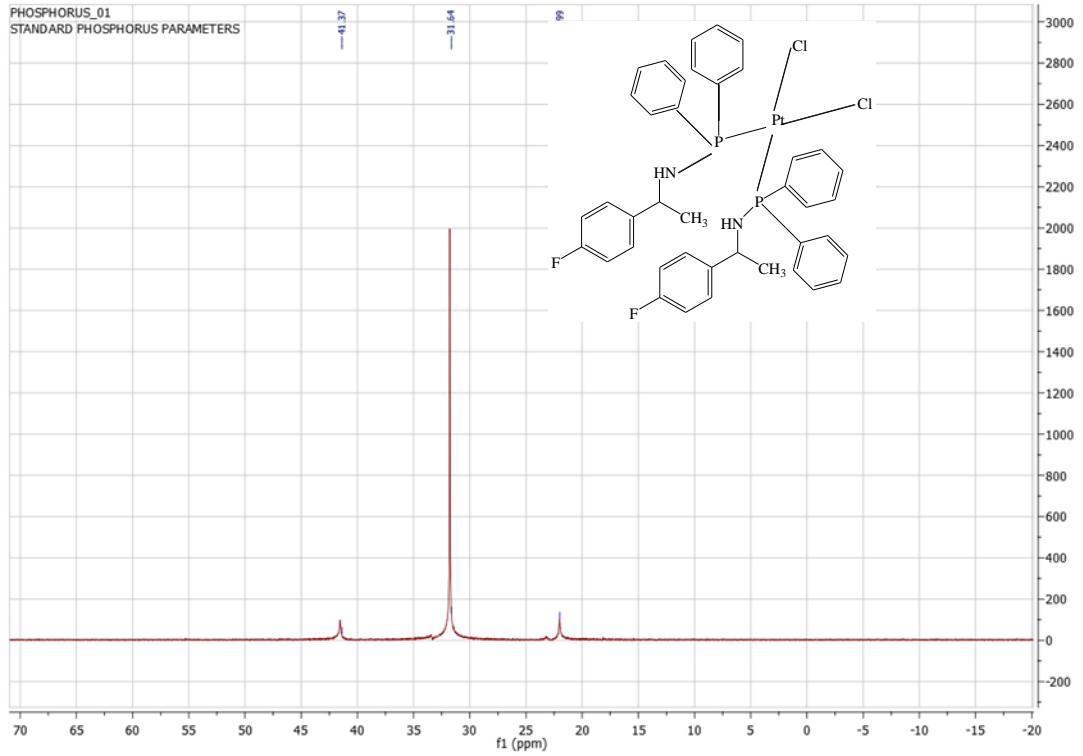
File Name D:\Data\bcosut\L5Pd_DIT\0_G211

Date / Sign

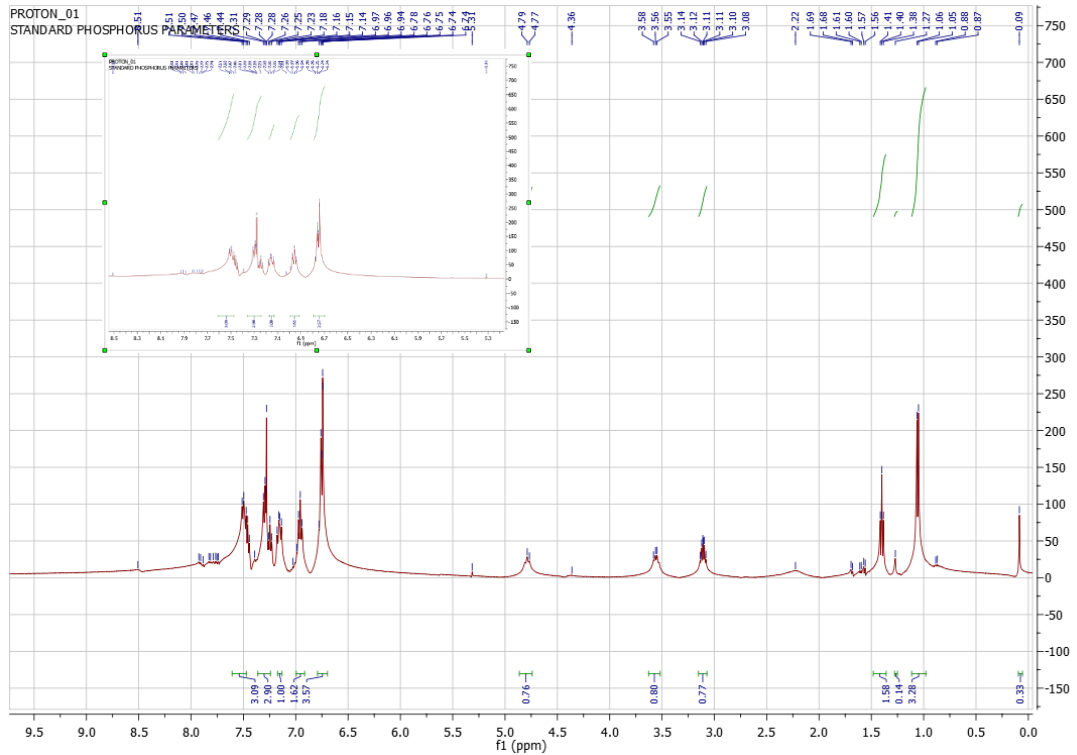
Date / Sign

printed:3/13/2018 2:11:28 PM

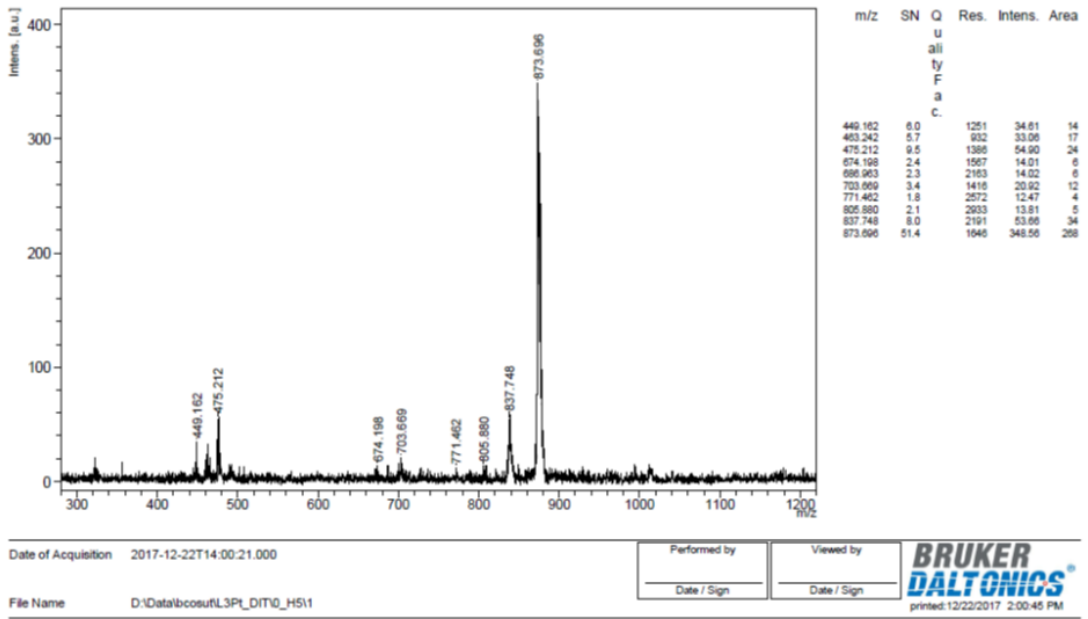
Şekil 6.3.8. (L₁b) Kompleksin Kütle SpektrumuŞekil 6.3.9. (L₁c) Kompleksin FT-IR Spektrumu



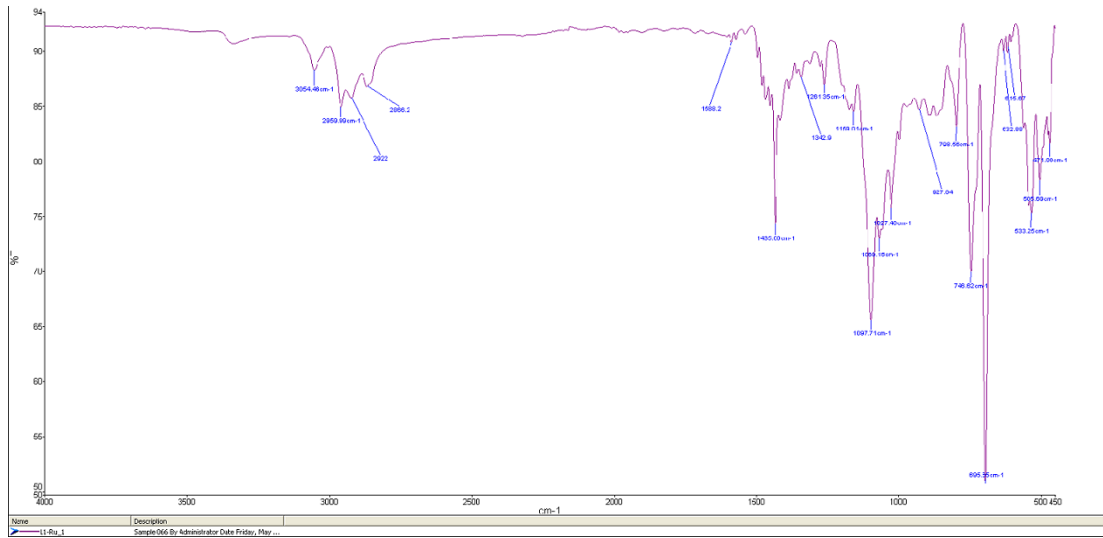
Şekil 6.3.10. (L_{1c}) Kompleksin ³¹P-NMR Spektrumu



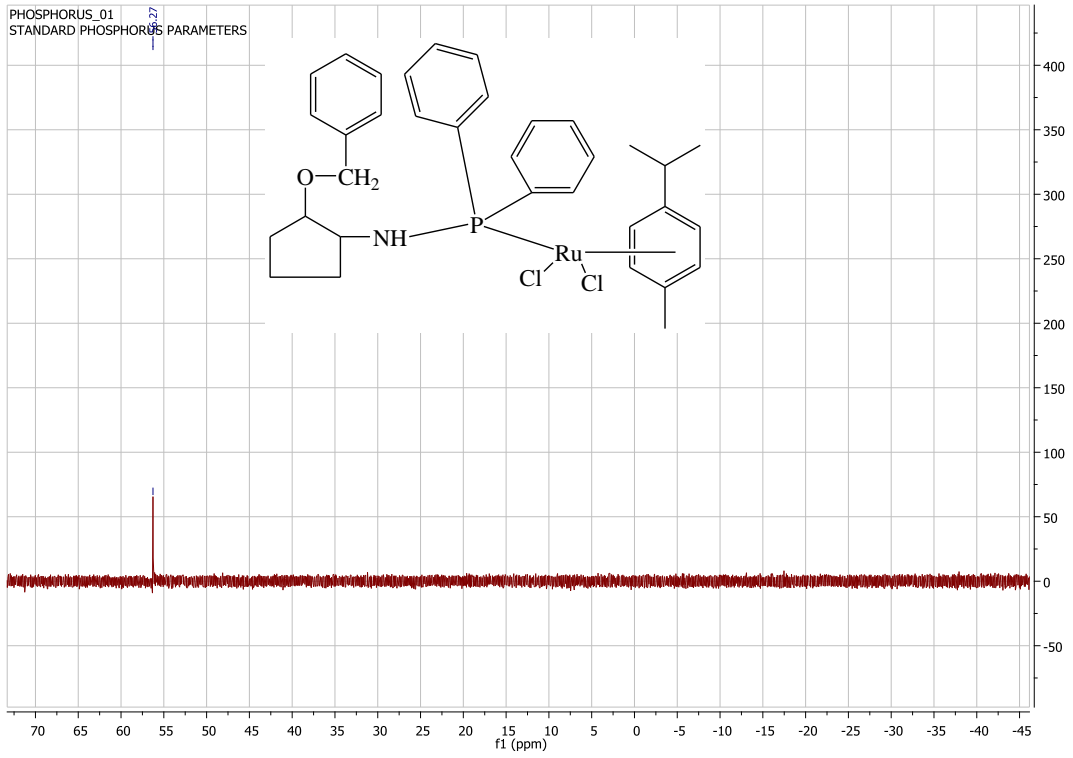
Şekil 6.3.11. (L_{1c}) Kompleksin ¹H-NMR Spektrumu



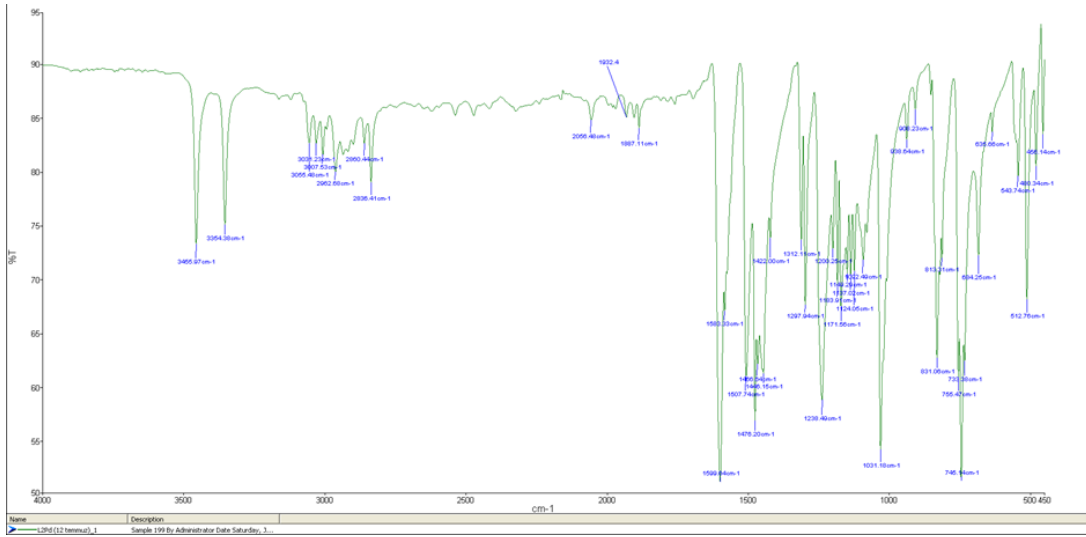
Şekil 6.3.12. (L_{1c}) Kompleksin Kütle Spektrumu



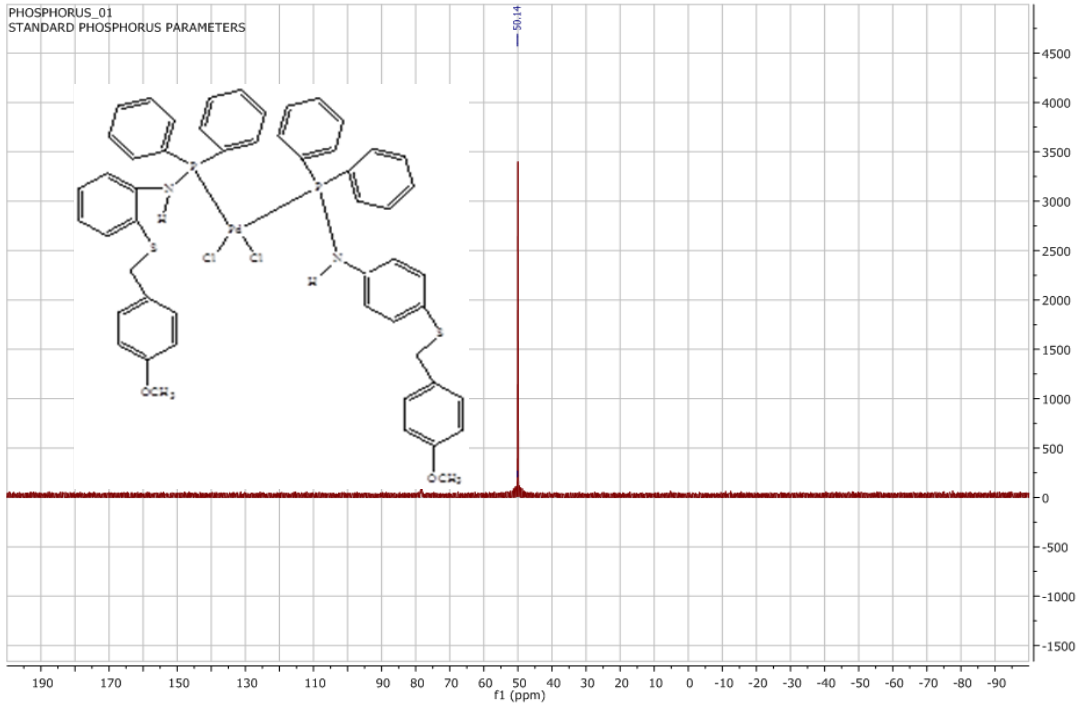
Şekil 6.3.13. (L_{2a}) Kompleksin FT-IR spektrumu



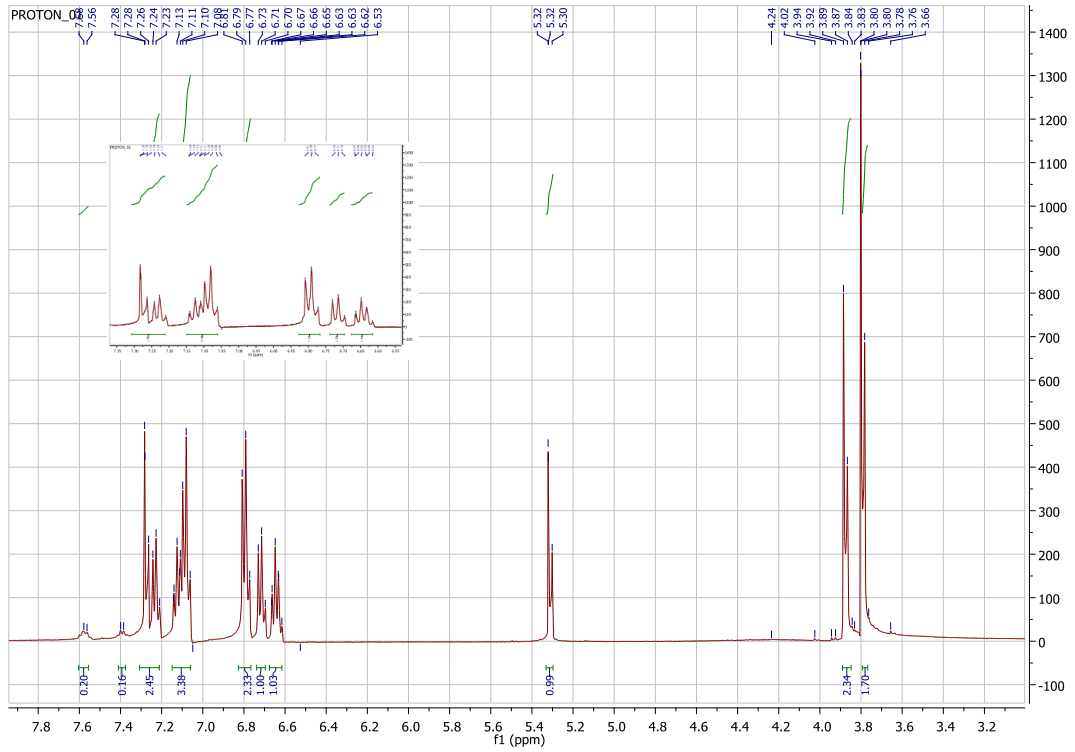
Şekil 6.3.14. (L₂a) Kompleksin ^{31}P -NMR Spektrumu



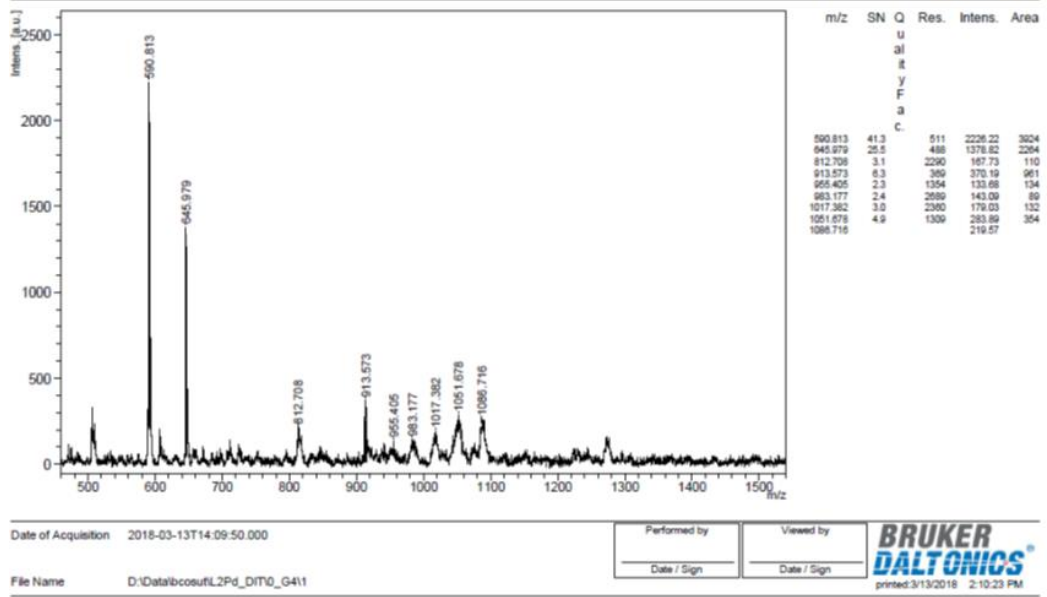
Şekil 6.3.15. (L₃b) Kompleksin FT-IR spektrumu



Şekil 6.3.16. (L_{3b}) Kompleksin ³¹P-NMR Spektrumu



Şekil 6.3.17. (L_{3b}) Kompleksin ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 6.3.18. (L₃b) Kompleksin Kütle Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Özlem SARI

Doğum Yeri ve Tarihi : İZMİR 1976

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik Posta : ozlemerenoglusari@hotmail.com

İletişim Adresi :Yunus Emre mah. 6457 sok. Sıla apt. No:2/4
Kınıklı/DENİZLİ

BİLDİRİLER

Özlem Sarı, Peter Lönnecke, Rafet Kılınçarslan, Evamarie Hey-Hawkins , Mehmet Karakuş " Aminofosfin İçeren Rutenyum Kompleksinin Sentezi Ve Transfer Hidrojenasyon Aktivitesi" 7. Ulusal Kataliz Kongresi 9-12 Eylül 2018, Denizli

Ozlem Sarı, Mehmet Karakuş "Synthesis and Properties of Ru (II) Complexes With Aminophosphine Ligands" 2nd International Conference On Organic Electronic Material Technologies (OEMT 2016) May 17-19,2016 Çanakkale, TURKEY