T.C

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERROSEN TEMELLİ C_2-SİMETRİK KİRAL FOSFİNİT BİLEŞİKLERİ ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI ve ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Bünyamin AK

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran 2014

TEŞEKKÜR

Çalışma süresince yapmış oldukları olumlu yönlendirmelerinden ve de bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından dolayı Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof.Dr. Bahattin GÜMGÜM'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca maddi ve manevi anlamda desteğini gördüğüm fikirlerini, bilgi ve tecrübelerini cömertce paylaşan, sunduğu imkânlar ile yetişmemde ve bu tezin ortaya çıkmasında büyük pay sahibi olan danışman hocam Doç.Dr. Akın BAYSAL'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, ihtiyaç duyduğumda her zaman desteklerini gördüğüm bilgisiyle öğrenciye yaklaşım tarzıyla bize örnek olan saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Feyyaz DURAP ve Doç. Dr. Murat AYDEMİR'e sağlamış oldukları önemli katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Arş. Gör. Dr. Nermin MERİÇ'e ve NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Uzman Dr. Cezmi KAYAN'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan maddi manevi desteğini esirgemeyen can dostum çalışma arkadaşım Duygu ELMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, birlikte çalışmaktan keyif aldığım maddi manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Dr. Fatih OK, Uğur IŞIK ve Özge OK'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için gerekli olan alt yapıyı sundukları için Fen Fakültesi Dekanlığına\ ve Sayın Dekanımız Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na, Kimya Bölüm Başkanlığına ve emeği geçen herkese teşekkür ederim. Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 111T419 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden ötürü Tübitak'a teşekkür ederim. Ayrıca 12-FF-62 nolu NMR laboratuvar destek projesi ile katkı sağlayan DÜBAP'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde maddi ve manevi büyük katkıları olan annem ve babama, doktora eğitimim boyunca desteğini gördüğüm ablam Saliha ve eşi Osman YAVUZ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa
TEŞEKKÜR		I
İÇİNDEKİLER		II
ÖZET		VII
ABSTRACT		IX
ÇİZELGE LİSTESİ		XI
ŞEKİL LİSTESİ		XX
KISALTMA VE SİMGELER		XXV
1.	**GİRİŞ**	1
2.	**KAYNAK ÖZETLERİ**	5
2.1.	Ferrosen	5
2.2.	Organofosfor Ligandlar	10
2.2.1.	Fosfinit Bileşikleri Katalitik Uygulamaları	13
2.2.2.	Aminofosfin-Fosfinit Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları	15
2.2.3.	Fosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları	15
2.3.	Organometalik Kataliz	16
2.4.	Hidrojenasyon	17
2.4.1.	Moleküler Hidrojenasyon	17
2.4.2.	Transfer Hidrojenasyon	18
2.4.2.1.	Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları	20
2.4.2.2.	Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri	22
2.4.2.3.	Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar	22
2.4.2.4.	Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerine Yapılan Mekanizma Çalışmaları	23
2.5.	Asimetrik Hidrojenasyon	25

2.5.1. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon 27

2.5.2. Asimetrik Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar 28

2.6. Önceki Çalışmalar 31

3. MATERYAL VE METOT 45

3.1. Materyal 45

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 45

3.1.2. Karekterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar 46

3.2. Metot 46

3.2.1. 1,1′- Ferrosendikarboksialdehit sentezi 46

3.2.2 Ferrosen Temelli Amino Alkollerin Sentezi 47

3.2.2.1. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 47

3.2.2.2. Bis[*(1S)-N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 48

3.2.2.3. Bis[*(1S)- N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 49

3.2.2.4. Bis[*(1S)-N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 50

3.2.2.5. Bis[*(1S-2R)-N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 51

3.2.2.6. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 52

3.2.2.7. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 53

3.2.2.8. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 54

3.2.3. Ferrosen Temelli Kiral Fosfinit Ligandların Sentezi 55

3.2.3.1. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 55

3.2.3.2. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 56

3.2.3.3. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 57

3.2.3.4. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 58

3.2.3.5. Bis[(1*S*-*2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin 59

3.2.3.6. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 60

3.2.3.7. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 61

3.2.3.8. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 62

3.2.4. Ferrosen Temelli Kiral Bis(fosfinit)- Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi 63

3.2.4.1. Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 63

3.2.4.2. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amin hekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 64

3.2.4.3. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 65

3.2.4.4. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 66

3.2.4.5. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilenaminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 67

3.2.4.6. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′ferrosenilmetilen) aminhekza hapto-*p*-simenrutenyum(II)] 68

3.2.4.7. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amin hekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 69

3.2.4.8. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 70

3.2.5. Ferrosen Temelli Kiral Bis(Fosfinit)-Rodyum(I) Komplekslerinin sentezi 71

3.2.5.1. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] 71

3.2.5.1. Bis[kloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahaptohapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 72

3.2.5.3. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 73

3.2.5.4. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 74

3.2.5.5. Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 75

3.2.5.6. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 76

3.2.5.7. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 77

3.2.5.8. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] 78

3.2.6. Ferrosen Temelli Kiral Bis(Fosfinit)-İridyum(III) Komplekslerinin sentezi 79

3.2.6.1. Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 79

3.2.6.2. Bis[dikloro-*(*1*S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 80

3.2.6.3. Bis[dikloro-*(*1*S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 81

3.2.6.4. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 82

3.2.6.5. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilenaminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 83

3.2.6.6. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(penta metilsiklopentadienil)iridyum(III)] 84

3.2.6.7. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(penta metilsiklopentadienil)iridyum(III)] 85

3.2.6.8. Bis[kloro(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(penta metilsiklopentadienil)iridyum(III)] 86

3.2.7. Ferrosen Temelli Kiral Bis(Fosfinit) Rutenyum(II), Rodyum(l) ve İridyum(lll) Komplekslerinin Asetofenon, Propiyofenon ve 2-Bütanon Türevlerinin Asimetrik Transfer Hidrojenasyon (ATH) Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi 87

3.2.7.1. Genel Yöntem 87

3.2.8. Çizelgeler 88

4. BULGULAR ve TARTIŞMA 233

4.1. SONUÇ ve ÖNERİLER 238

5. KAYNAKLAR 241

EKLER 248

ÖZGEÇMİŞ 292

ÖZET

FERROSEN TEMELLİ C_2-SİMETRİK KİRAL FOSFİNİT BİLEŞİKLERİ ve GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI ve ASİMETRİK TRANSFER HİDROJENASYON REAKSİYONLARINDAKİ KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Bünyamin AK

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

2014

Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan talebi karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanıdır. Geçiş metallerine koordine olmak üzere yeni kiralligandlarındizaynı ve sentezi asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonlarının gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Asimetrik katalizde substratakiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör yüksek saflıkta olması istenen bir enantiyomeri iyi bir optik ve katalitik verimle hızlı bir şekilde üretir. Özellikle, kiral alkoller vermek üzere prokiral ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu son on yılda oldukça dikkat çekmektedir.Kiralmetalosenligandları içeren bileşikler, özellikle kiralferrosenilligandları çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış bir asimetrik katalizör sınıfıdır. Ferrosenil grup polimerden biyoorganometalik kimyaya kadar birçok farklı alanda yaygın bir şekilde incelenmiştir. Uygulama alanları arasında kiralligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekmektedir.Ferrosen temelli kiralfosfinler ve aminofosfinler aralarında hidrojenasyon, hidrosililasyon, çapraz eşleşme reaksiyonları ve aldolkondensasyonununda olduğu birçok enantiyoseçici reaksiyonda aktif katalizör olarak görev alan geçiş metal kompleksleri oluştururlar. Bazı ferrosenilaminoalkol, fosfin, aminofosfin ve

iminodifosfinler ketonların rutenyum(II) katalizli transfer hidrojenasyonlarındaligand olarak başarıyla kullanıldıkları halde, ferrosenilfosfinitlerin bu reaksiyonlardaki katalitik aktiviteleriyle ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.Bu çalışmada, değişik alkilveyaarilgrupları içeren kiral bileşiklerden kiralC_2-simetrik ferrosenilaminoalkoller hazırlanmıştır. Ferrosenilaminoalkollerinmonoklorodifenilfosfin ile reaksiyonlarından yeni C_2 simetrik ferrosen temelli bisfosfinit bileşikler sentezlenmiştir. Bu FosfinitlerinRu(II), Rh(I) ve Ir(III) metal kompleksleri sentezlenip tanımlanmaları yapılmıştır. Son olarak bu geçiş metal komplekslerinin elektron çekici-verici veya sterik engelli gruplar içeren aril/alkil ve alkil/alkil ketonların transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ferrosen, Fosfinit, C_2-Simetrik, Kataliz, Asimetrik Transfer Hidrojenasyon

ABSTRACT

SYNTHESİS AND CHARACTERIZATION OF FERROCENYL-BASED C_2 SYMMETRIC PHOSPHINITE LIGANDS AND THEIR TRANSITION METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITIES IN ASYMMETRIC TRANSFER HYDROGENATION REACTIONS

Ph.D. THESIS

Bünyamin AK

UNIVERSITY OF DICLE

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2014

Asymmetric catalysis has become a growing field of study as the demand for more enantiomerically pure compounds arises. The design and synthesis of new chiral ligands for transition metals have played a significant role in the development of the asymmetric transfer hydrogenation reactions. Asymmetric catalysis requires that a chiral catalyst be used in order to transfer its chirality to the substrat. An effective asymmetric catalyst will quickly produce a chiral product in good yield with high enantiomeric purity of the desired enantiomer. In particular, asymmetric transfer hydrogenation of prochiralketones to provide chiral alcohols has received a great deal of attention in the last decade or so.Compounds containing chiral metallocene ligands, in particular chiral ferrocenyl ligands, are one class of asymmetric catalysts that has received significant attention in recent years due to the versatility of these catalysts in a variety of applications. The ferrocenyl group has been widely explored in different areas, from polymers to bioorganometallic chemistry. Among several applications, the use of ferrocene-based chiral ligands in asymmetric synthesis is the most prominent.Ferrocene-based chiral phosphines and aminophosphines form transition metal complexes which have already been

identified as active catalysts in a variety of enantioselective reactions including hydrogenation, hydrosilylation, cross-coupling reactions and aldol condensation. Although some ferrocenylaminoalcohols, phosphines, aminophosphines and iminodiphosphines have been employed successfully as ligands in ruthenium(II)-promoted transfer hydrogenation of ketones, a screening of catalytic activity of ferrocenylphosphinites in this reaction is limited.In the present work, the ciralC_2-symmetric ferrocenylaminoalcoholswere prepared from the chiral compounds having different aril and alkyl groups, The new C_2-symmetric bisphosphinite compounds were synthesized by the reaction of C_2-symmetric ferrocenylaminoalcohols with Ph_2PCl. Ru(II), Rh(I) and Ir(III) metal complexes of preparedphosphiniteligandswere synthesized and characterized. Finally, use of these transition metal complexes as catalysts in asymmetric transfer hydrogenation reactions of aryl/alkyl and alkyl/alkyl ketones were investigated.

KeyWords: Ferrocene, Phosphinite, C_2Symmetric, Catalysis, Asymmetric Transfer Hydrogenation.

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge3.1.	Katalizör **18** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	89
Çizelge3.2.	Katalizör **18** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	90
Çizelge3.3.	Katalizör **18** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	91
Çizelge3.4.	Katalizör **18** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	92
Çizelge3.5.	Katalizör **18** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	93
Çizelge3.6.	Katalizör **18** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	94
Çizelge3.7.	Katalizör **19** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	95
Çizelge3.8.	Katalizör **19** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	96
Çizelge3.9.	Katalizör **19** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	97
Çizelge 3.10.	Katalizör **19** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	98
Çizelge 3.11.	Katalizör **19** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	99
Çizelge 3.12.	Katalizör **19** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	100
Çizelge 3.13.	Katalizör **20** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	101
Çizelge 3.14.	Katalizör **20** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	102
Çizelge 3.15.	Katalizör **20** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	103
Çizelge 3.16.	Katalizör **20** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik	104

transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları

Çizelge 3.17. Katalizör **20** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 105

Çizelge 3.18. Katalizör **20** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 106

Çizelge 3.19. Katalizör **21** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 107

Çizelge 3.20. Katalizör **21** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 108

Çizelge 3.21. Katalizör **21** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 109

Çizelge 3.22. Katalizör **21** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 110

Çizelge 3.23. Katalizör **21** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 111

Çizelge 3.24. Katalizör **21** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 112

Çizelge 3.25. Katalizör **22** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 113

Çizelge 3.26. Katalizör **22** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 114

Çizelge 3.27. Katalizör **22** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 115

Çizelge 3.28. Katalizör **22** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 116

Çizelge 3.29. Katalizör **22** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 117

Çizelge 3.30. Katalizör **22** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 118

Çizelge 3.31. Katalizör **23** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 119

Çizelge 3.32. Katalizör **23** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 120

Çizelge 3.33.	Katalizör **23** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	121
Çizelge 3.34.	Katalizör **23** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	122
Çizelge3.35.	Katalizör **23** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	123
Çizelge 3.36.	Katalizör **23** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	124
Çizelge 3.37.	Katalizör **24** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	125
Çizelge3.38.	Katalizör **24** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	126
Çizelge 3.39.	Katalizör **24** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	127
Çizelge 3.40.	Katalizör **24** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	128
Çizelge 3.41.	Katalizör **24** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	129
Çizelge 3.42.	Katalizör **24** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	130
Çizelge 3.43.	Katalizör **25** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	131
Çizelge 3.44.	Katalizör **25** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	132
Çizelge 3.45.	Katalizör **25** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	133
Çizelge 3.46.	Katalizör **25** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	134
Çizelge 3.47.	Katalizör **25** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	135
Çizelge 3.48.	Katalizör **25** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	136
Çizelge 3.49.	Katalizör **26** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	137

Çizelge 3.50.	Katalizör **26** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	138
Çizelge 3.51.	Katalizör **26** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	139
Çizelge 3.52.	Katalizör **26** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	140
Çizelge 3.53.	Katalizör **26** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	141
Çizelge 3.54.	Katalizör **26** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	142
Çizelge 3.55.	Katalizör **27** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	143
Çizelge 3.56.	Katalizör **27** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	144
Çizelge3.57.	Katalizör **27** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	145
Çizelge 3.58.	Katalizör **27** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	146
Çizelge 3.59.	Katalizör **27** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	147
Çizelge 3.60.	Katalizör **27** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	148
Çizelge 3.61.	Katalizör **28** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	149
Çizelge 3.62.	Katalizör **28** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	150
Çizelge 3.63.	Katalizör **28** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	151
Çizelge 3.64.	Katalizör **28** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	152
Çizelge3.65.	Katalizör **28** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	153
Çizelge 3.66.	Katalizör **28** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	154

Çizelge 3.67.	Katalizör **29** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	155
Çizelge3.68.	Katalizör **29** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	156
Çizelge 3.69.	Katalizör **29** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	157
Çizelge 3.70.	Katalizör **29** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	158
Çizelge 3.71.	Katalizör **29** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	159
Çizelge 3.72.	Katalizör **29** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	160
Çizelge 3.73.	Katalizör **30** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	161
Çizelge 3.74.	Katalizör **30** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	162
Çizelge 3.75.	Katalizör **30** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	163
Çizelge 3.76.	Katalizör **30** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	164
Çizelge 3.77.	Katalizör **30** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	165
Çizelge 3.78.	Katalizör **30** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	166
Çizelge 3.79.	Katalizör **31** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	167
Çizelge 3.80.	Katalizör **31** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	168
Çizelge 3.81.	Katalizör **31** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	169
Çizelge 3.82.	Katalizör **31** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	170
Çizelge 3.83.	Katalizör **31** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	171

Çizelge 3.84.	Katalizör **31** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	172
Çizelge 3.85.	Katalizör **32** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	173
Çizelge 3.86.	Katalizör **32** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	174
Çizelge3.87.	Katalizör **32** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	175
Çizelge 3.88.	Katalizör **32** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	176
Çizelge 3.89.	Katalizör **32** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	177
Çizelge 3.90.	Katalizör **32** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	178
Çizelge 3.91.	Katalizör **33** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	179
Çizelge 3.92.	Katalizör **33** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	180
Çizelge 3.93.	Katalizör **33** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	181
Çizelge 3.94.	Katalizör **33** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	182
Çizelge3.95.	Katalizör **33** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	183
Çizelge 3.96.	Katalizör **33** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	184
Çizelge 3.97.	Katalizör **34** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	185
Çizelge3.98.	Katalizör **34** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	186
Çizelge 3.99.	Katalizör **34** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları	187
Çizelge3.100.	Katalizör **34** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik	188

transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları

Çizelge 3.101. Katalizör **34** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 189

Çizelge 3.102. Katalizör **34** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 190

Çizelge 3.103. Katalizör **35** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 191

Çizelge 3.104. Katalizör **35** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 192

Çizelge 3.105. Katalizör **35** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 193

Çizelge 3.106. Katalizör **35** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 194

Çizelge 3.107. Katalizör **35** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 195

Çizelge 3.108. Katalizör **35** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 196

Çizelge 3.109. Katalizör **36** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 197

Çizelge 3.110. Katalizör **36** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 198

Çizelge 3.111. Katalizör **36** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 199

Çizelge 3.112. Katalizör **36** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 200

Çizelge 3.113. Katalizör **36** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 201

Çizelge 3.114. Katalizör **36** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 202

Çizelge 3.115. Katalizör **37** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 203

Çizelge 3.116. Katalizör **37** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 204

Çizelge3.117. Katalizör **37** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 205

Çizelge 3.118. Katalizör **37** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 206

Çizelge 3.119. Katalizör **37** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 207

Çizelge 3.120. Katalizör **37** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 208

Çizelge 3.121. Katalizör **38** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 209

Çizelge3.122. Katalizör **38** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 210

Çizelge 3.123. Katalizör **38** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 211

Çizelge 3.124. Katalizör **38** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 212

Çizelge 3.125. Katalizör **38** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 213

Çizelge 3.126. Katalizör **38** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 214

Çizelge 3.127. Katalizör **39** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 215

Çizelge 3.128. Katalizör **39** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 216

Çizelge 3.129. Katalizör **39** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 217

Çizelge 3.130. Katalizör **39** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 218

Çizelge 3.131. Katalizör **39** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 219

Çizelge 3.132. Katalizör **39** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 220

Çizelge 3.133. Katalizör **40** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 221

Çizelge 3.134. Katalizör **40** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 222

Çizelge 3.135. Katalizör **40** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 223

Çizelge 3.136. Katalizör **40** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 224

Çizelge 3.137. Katalizör **40** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 225

Çizelge 3.138. Katalizör **40** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 226

Çizelge 3.139. Katalizör **41** varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 227

Çizelge 3.140. Katalizör **41** varlığında sübsitüeasetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 228

Çizelge3.141. Katalizör **41** varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 229

Çizelge 3.142. Katalizör **41** varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transferhidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 230

Çizelge 3.143. Katalizör **41** varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 231

Çizelge 3.144. Katalizör **41** varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları 232

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	C_2 simetrisine sahip kiralligandlar	2
Şekil 2.1.	Ferrosenin yaygın tepkimeleri	6
Şekil 2.2.	1,2-disübstitüe ferrosenlerde düzlemsel kiralite	7
Şekil 2.3.	Bazı kiralferrosenilligandlar	10
Şekil 2.4.	Kiral fosforlu ligandlar	12
Şekil 2.5.	HCl'ninfosfinitteki C-O bağını kırması	14
Şekil 2.6.	Bazı fosfinit örnekleri	14
Şekil 2.7.	Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ^* bağlarının gösterimi	16
Şekil 2.8.	Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyonla indirgenmesi	18
Şekil 2.9.	H vericisi DH_2'den A substratına hidrür transferi	19
Şekil 2.10	Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi	19
Şekil 2.11.	"Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV)'' yöntemi	20
Şekil 2.12.	"Oppenauer Yöntemi"	20
Şekil 2.13.	2-Propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı	21
Şekil 2.14.	Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı	22
Şekil 2.15.	2-Propanol varlığında siklohekzanonun transfer hidrojenasyon için önerilen katalitik döngü	24
Şekil 2.16.	Asetofenon'un indirgenme tepkimesi	31
Şekil 2.17.	Sübstitüeasetofenonların indirgenme tepkimesi	32
Şekil 2.18.	Propiyofenonun indirgenme tepkimesi	33
Şekil 2.19.	(E)-1,2-difenil-1-propen'in asimetrik hidrojenasyonu	36
Şekil 2.20.	Arilenamidlerin asimetrik hidrojenasyonu	38
Şekil 2.21.	α- dehidroaminoasit türevlerinin asimetrik hidrojenasyonu	38
Şekil 3.1.	1,1′-Ferrosendikarboksialdehit sentezi	46
Şekil 3.2.	Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin	47
Şekil 3.3.	Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin	48
Şekil 3.4.	Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin	49

Şekil 3.5. Bis[*(1S)-N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin 50

Şekil 3.6. Bis[*(1S-2R)-N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin 51

Şekil 3.7. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 52

Şekil 3.8. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 53

Şekil 3.9. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin 54

Şekil 3.10. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin 55

Şekil 3.11. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin 56

Şekil 3.12. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin 57

Şekil 3.13. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin 58

Şekil 3.14. Bis[(1*S-2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)diamin 59

Şekil 3.15. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin 60

Şekil 3.16. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin 61

Şekil 3.17. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin 62

Şekil 3.18. Bis[dikloro-*(1S)-N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′ferro senilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 63

Şekil 3.19. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 64

Şekil 3.20. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum (II)] 65

Şekil 3.21. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 66

Şekil 3.22. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 67

Şekil 3.23. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 68

Şekil 3.24. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] 69

Şekil 3.25.	Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	70
Şekil 3.26.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	71
Şekil 3.27.	Bis[kloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	72
Şekil 3.28.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	73
Şekil 3.29.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]	74
Şekil 3.30.	Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	75
Şekil 3.31.	Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]	76
Şekil 3.32.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	77
Şekil 3.33.	Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	78
Şekil 3.34.	Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil) iridyum(III)]	79
Şekil 3.35.	Bis[dikloro-*(*1*S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	80
Şekil 3.36.	Bis[dikloro-*(*1*S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	81
Şekil 3.37.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	82
Şekil 3.38.	Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum (III)]	83
Şekil 3.39.	Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil) iridyum(III)]	84
Şekil 3.40.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	85
Şekil 3.41.	Bis[kloro(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	86
Şekil 3.42.	Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	89

Şekil 3.43.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	95
Şekil 3.44.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum (II)]	101
Şekil 3.45.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	107
Şekil 3.46.	Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	113
Şekil 3.47.	Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	119
Şekil 3.48.	Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	125
Şekil 3.49.	Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)]	131
Şekil 3.50.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	137
Şekil 3.51.	Bis[kloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	143
Şekil 3.52.	.Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	149
Şekil 3.53.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	155
Şekil 3.54.	Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien) rodyum (I)]	161
Şekil 3.55.	Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	167
Şekil 3.56.	Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	173
Şekil 3.57.	Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)]	179
Şekil 3.58.	Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	185
Şekil 3.59.	Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	191
Şekil 3.60.	Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]	197

Şekil 3.61. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] 203

Şekil 3.62. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum (III)] 209

Şekil 3.63. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil) iridyum(III)] 215

Şekil 3.64. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil) iridyum(III)] 221

Şekil 3.65. Bis[kloro(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil) iridyum(III)] 227

KISALTMA VE SİMGELER

AMP	: Aminofosfin
AMPP	: Aminofosfin-fosfinit
Ar	: Aril
ATH	: Asimetrik Transfer Hidrojenasyon
$CDCl_3$	: Döterokloroform
CH_2Cl_2	: Diklorometan
cod	: 1,5-siklooktadien
Dak.	: Dakika
DEPT	: Distortionless Enhancement byPolarization Transfer
DMF	: N,N'-Dimetilformamit
Dön.	: Dönüşüm
ee	: Enantiyomerik fazlalık
Et_3N	: Trietilamin
GC	: Gaz Kromatografisi
HETCOR	: Heteronükleerkorrelasyon (^{13}C-^{1}H)
IR	: Infrared
J	: Eşleşme sabiti
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Ph_2PCl	: Monoklorodifenilfosfin
ppm	: Part Per Million (milyonda bir)
R	: Alkil
TH	: Transfer Hidrojenasyon
THF	: Tetrahidrofuran
TMEDA	: Tetrametiletilendiamin
s	: Saat
υ	: Frekans (cm^{-1})
Fe-PHOX	: Ferrosenilfosfookzalin
MPV	:Meerwein-Poondorf-Verley

L-DOPA	: (L-3-(3,4-dihidroksifenil)anilin)
PTC	: Faz transfer katalizörü
TBAB	: Tetrabütilamonyumbromür
CATB	: Asetiltrimetilamonyum bromür
PPNCl	: Bis(trimetilfosforanilidin)amonyumklorür

1.GİRİŞ

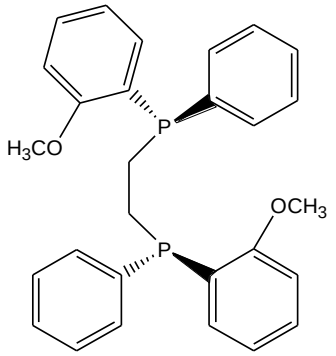
Seçiciliği yüksek ve sentezlerde faydalı reaksiyonlar oluşturmak için etkili katalizörlerin hazırlanması sentetik kimya açısından oldukça önemlidir. Asimetrik kataliz enantiyomerik saflıktaki bileşiklere olan gereksinimi karşılamak için hızla gelişen bir çalışma alanı haline gelmiştir. Asimetrik katalizde substrata kiralite kazandırmak için kiral bir katalizör gerekmektedir. Etkili bir asimetrik katalizör istenen bir enantiyomeri yüksek saflıkta, iyi bir verimle ve hızlı bir şekilde üretir (Ghent ve ark. 2007).

Doymamış bileşiklerin asimetrik hidrojenlenmesi kimyasal ve farmasötik ara ürünlerin hazırlanmasında kullanılan önemli bir reaksiyondur (Evans ve ark. 1965),(Ohkuma ve ark 2000). Hidrojenasyon özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller için önemli bir indirgenme reaksiyonudur ve doymamış bileşiklere hidrojen eklenmesiyle sonuçlanır. Genellikle basınç altında katalizörler yardımıyla doğrudan hidrojen eklenmesi ile gerçekleşir.

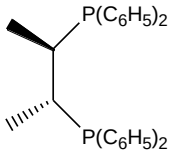
Prokiral ketonların asimetrik indirgenmesi kimyasal ve farmasotik ara ürünlerin hazırlanmasında etkin olan önemli bir reaksiyon sınıfıdır. Noyori 1980'li yıllarda yaptığı çalışmalarla bu araştırma alanına öncülük etmiş olup, 1990'ların ortalarında kiral bisfosfin / kiral diamin / rutenyum katalizör sistemi ile ketonların asimetrik hidrojenasyonu için devrim niteliğinde çalışmalar yapmıştır (Hems ve ark. 2007), (Noyori ve ark. 2001). W. S. Knowles, R. Noyori ve K. B. Sharpless bu konuda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2001 yılında Nobel Kimya ödülüne layık görülmüşlerdir. Takip eden yıllarda reaksiyon ortamındaki kiral Ir ve Rh geçiş metal komplekslerinin de indirgenmeyi katalizlediği ve hidrojen transfer reaksiyonlarında geniş bir aralıktaki substrat yelpazesi için etkili oldukları görülmüştür (Rashid ve ark. 2001). Son yıllarda asimetrik transfer hidrojenasyon, prokiral ketonlardan optikçe aktif ikincil alkollerin sentezlenmesinde kullanılan, moleküler hidrojenasyona alternatif bir yöntemdir. Yöntemin basitliği, çevreye zarar vermemesi ve reaksiyon koşullarının ılımlı ve kolay uygulanabilir olmasından ötürü oldukça önemlidir (Özdemir ve ark. 2005).

Asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan en yaygın ve etkin ligandların önemli bir kısmını C_2 simetri düzlemine sahip rijid yapıdaki şelat ligandlar oluşturmaktadır (Katha ve ark 1994). Bu ligandların çoğu genellikle fosfor atomu

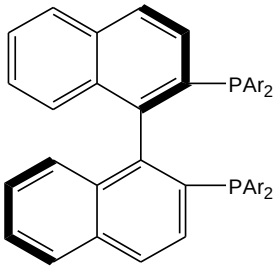
üzerinde iki aril substitüenti içerirler (Whitesell ve ark. 1989). Bu tür ligandlar genellikle yüksek etkinlik gösterecek kadar esnek ve yeterli derecede enantioseçicilik sağlayacak kadar rijid yapısal özelliklere sahiptir. Bugüne kadar C_2 simetri düzlemine sahip (diop v.b.) ligandların kullanıldığı, hidrojenasyon reaksiyonlarında yüksek enantioseçiciliğin sağlandığı çok sayıda çalışma yapılmıştır (Blaser ve ark. 2003). *C_2* simetrik difosfin rutenyum veya rodyum kompleksleri sentetik organik kimyada özellikle enantiyoseçici C=C, C=O ve C=N gibi grupların hidrojenasyon reaksiyonlarında etkili bir şekilde kullanılmıştır (Naili ve ark. 1998).



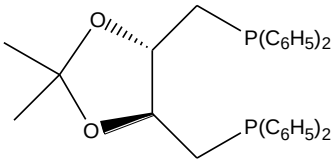
(R,R)-DIPAMP



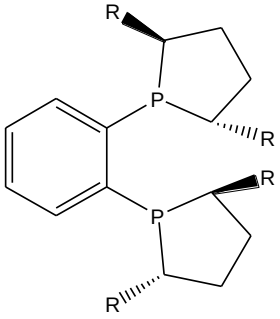
(R,R)-CHIRAPHOS



(R)-BINAP
Ar=C_6H_5



(S,S)-DIOP



(S,S)-DuPHOS
R= CH_3, C_2H_5

Şekil.1.1. *C_2*-simetri düzlemine sahip kiral şelat ligandlar.

Kiral metalosen ligandları içeren bileşikler, özellikle kiral ferrosenil ligandları çok yönlü uygulamalarından dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış kiral bir katalizör sınıfıdır (Ghent ve ark. 2007). Farklı sentez yöntemleri kullanılarak çok sayıda kiral ferrosen türevleri hazırlanabilir ve bunlar bilinen uygun fonksiyonel gruplar

tarafından kolaylıkla modifiye edilebilir. Bazı durumlarda merkezi ve düzlemsel kiralitenin ortaklaşa etkisiyle daha etkin katalizörler hazırlanabilmektedir (Patti ve ark. 2000). Kiral ferrosenil ligandlar, hidrojenasyon, hidrosilasyon, allilik alkilasyon, Grignard eşleşme, siklopropanasyon, çapraz eşleşme ve aldol reaksiyonları gibi tepkimelerde oldukça etkindirler (Dai ve ark. 2004).

Ferosenil grup polimerden biyoorganometalik kimyaya kadar birçok farklı alanda geniş bir şekilde incelenmiştir (Ursini ve ark. 2006). Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekicidir. Ferrosen temelli aminofosfin ligandlar ketonların rutenyum(II) katalizli asimetrik transfer reaksiyonlarında etkili olduğu gözlenmiştir (Fukuzawa ve ark. 2007). Enantiyoseçicilik başta C-merkezli kiral ligandlar tarafından belirlenir, ancak düzlemsel kiralite de önemlidir (Ghent ve ark. 2007). Ferrosenil iminofosfin ligandların yapısında bulunan NH gruplarının ketonların transfer hidrojenasyonunda enentiyoseçiciliğin ve aktivitenin artmasında önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Son zamanlarda gittikçe artan uygulama alanlarından (biyolojik olarak aktif bileşikler, materyal bilimi ve asimetrik katalizide içine alan birçok kimya alanı vb.) dolayı ferrosen ve türevlerine olan ilgi yeniden artmıştır (Long ve ark. 2010). Ferrosenil fosfin ligandları metal katalizli asimetrik reaksiyonlarda etkin bir şekilde kullanılmış ise de daha etkin katalizörler geliştirme amacı ile yeni ligandların dizaynı ve sentezi oldukça ilgi çekmektedir.

Fosfin ve fosfinitler karşılaştırıldığında fosfinitlerin farklı kimyasal, elektronik ve yapısal özelliklere sahip oldukları görülmektedir. Fosfinitlerin metal fosfor bağı fosfinlerle karşılaştırıldığında elektron çekici P-OR grubunun bulunması nedeniyle daha güçlüdür (Gakla 2003). Oksijen atomu elektronegatifliğinden dolayı fosfor atomu üzerindeki elektronları kendisine doğru çeker. Böylece fosfor atomunun π alıcı özelliği artar ve metaldeki elektronları kendine doğru çeker. Metal ile fosfor arasındaki bağ daha kuvvetli olur. Fosfinit ligandların bir diğer avantajı fosfinlere göre hazırlanmalarının daha kolay olmasıdır (Yang 1995),(Venkatachalam2005)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1.Ferrosen

Bir çok kimyasal bileşik gibi ferrosen de tesadüfen keşfedilmiştir. 1951 yılında Duquesne Üniversitesinde Pauson ve Kealy Fulvalen bileşiğini sentezlemek için siklopentadienil magnezyum bromür ile ferrik klorür reaksiyonunda fulvalen'i değil de onun yerine sağlam, parlak turuncu renkli bir toz elde etmişlerdir. Ancak ferrosenin penta hapto(η^5) sandviç yapısını açıklayamamışlardır. Ferrosenin kendine özgü sandviç yapısı hidrokarbonlarla d-bloğu metal bileşiklerin ortaya çıkmasına öncülük etmiştir. Bu çalışmalardan sonra organometalik kimyadaki çalışmalar hızlanmış ve 1973'de Geoffrey Wilkinson, Ernst Otto Fischer organometalik kimya alanındaki bu çalışmalarından dolayı Nobel ödülü almışlardır. Ferrosendeki demir atomu (+2) yükseltgenme basamağındadır. Her siklopentadienil halkası da (-1) yüklüdür. Bu, her halkada 6π elektronu olduğunu gösterir ve yapıya aromatiklik kazandırır. Her halkadaki 6π elektronu kovalent bağlarla metalle paylaşılır ve Fe^{+2} deki 6 d elektronuyla birleşerek 18 elektron kuralına uyan kararlı bir yapı meydana gelir. Ferrosendeki C-C bağ uzunluğu 1.40 Å ve C-Fe uzunluğu 2.04 Å dur (Eısch ve ark. 1967).

Ferrosen havaya duyarlı bir katıdır. Vakum altında sıcaklığı yükseltildiğinde kolaylıkla süblimleşir. Suda çözünmez ancak benzen gibi organik çözücülerde kolylıkla çözünür. Ferrosen sentezi için çeşitli metotlar bulunmaktadır. Bunlardan ilki susuz dietil eter varlığında siklopentedienilmagnezyumbromür ile ferrik klorür'ün tepkimeye girmesiyle elde edilir.(Kealy ve Pauson 1951)

$$2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + MgCl_2 + MgBr_2$$

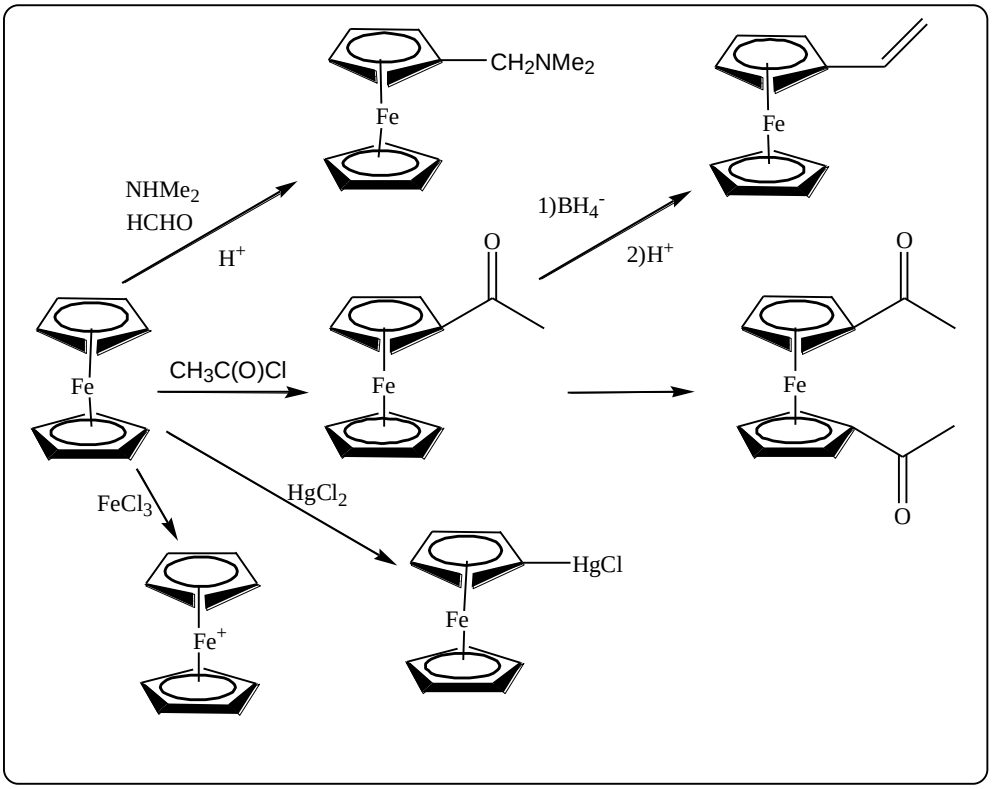
Bir diğer elde etme yöntemi de gaz fazında siklopentadienin metalik demir atomu yada demirpentakarbonil ile tepkimesinden elde edilir (Wilkinson ve ark. 1959)

$$Fe + 2C_5H_6(g) \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + H_2(g)$$

$$Fe(CO)_5 + 2C_5H_6(g) \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 5CO(g) + H_2(g)$$

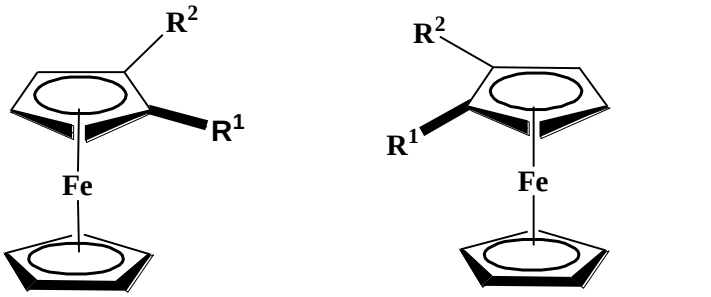
Ferrosenin n-BuLi ile tepkimesinden çok yönlü bir nükleofil olan 1,1′ dilityumferrosen kolaylıkla sentezlenebilir. Bundan yola çıkılarak siklopentadienil halkaları üzerinden polimerizasyon gerçekleşebilir. Ferrosenin birçok fosfor türevleri ticari olarak mevcuttur. En basit ve en iyi bilinen 1-1′-bis(difenilfosfino)ferrosen(dppf) 1,1′

dilityumferrosenden kolaylıkla hazırlanabilir. Ayrıca alüminyum klorür varlığında Me_2NPCl_2 ile ferrosenin reaksiyonu sonucu ferrosenil diklorofosfin elde edilir (Mark ve ark. 1996).



Şekil 2.1. Ferrosenin yaygın tepkimeleri

Ferrosenlerin bir yada her iki halkasına sübstitüentler bağlanabilir. En yaygın örnekleri mono ve di sübstitüe olanlardır. Disübstitüe olanlar 1-1 yada 1-2 izomeri olarak ortaya çıkabilir. 1-2 heterodisübstitüentler kiral özellik taşır. Ferrosen kimyasında ilgi çeken yapısal özellik düzlemsel kiraliteye sahip olmasıdır. Bu anlamda siklopentadienil halkalarına farklı pozisyonlarda farklı grupların bağlanması bileşiğin simetri düzleminin kaybolmasına neden olur ve bileşiğin kiral özellik kazanmasına yol açar (Cheemala 2007).



R^1>R^2 **R^1>R^2**

(S_{Fc})- konfigürasyonu **(R_{Fc})- konfigürasyonu**

Şekil 2.2. 1,2-disübstitüe ferrosenlerde düzlemsel kiralite

1,2-disübstitüe ferrosenil ligandlar dizlemsel ve merkezi kiraliteye sahiptir. Bu nedenle transformasyonda kiralitenin reaksiyon sonuçları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Kumada düzlemsel kiralitenin nikel katalizli Grignard çapraz eşleşme tepkimelerinde enantiyomerik fazlalık ve kesin konfigürasyonu üzerinde etkin bir faktör olduğunu gözlemlemiştir. Samaika kiral ferrosenilfosfino okzalin liganlarla enonların bakır katalizörü varlığında asimetrik konjuge katılma tepkimelerinde de benzer sonuçlar elde etmiştir. Ancak bazı tepkimelerde düzlemsel kiralitenin etkin olmadığı aksine belirleyici olanın karbon merkezli kiralite olduğu ileri sürülmüştür. Dai, fosfin okzalin ferrosenil liganların kullanıldığı hidrojen transfer tepkimelerinde belirleyici rolün karbon merkezli kiralite olduğunu bulmuştur. Kükürt-azot ve selenyum-azot bidentat ligandların paladyum katalizli alillik alkilasyon tepkimelerinde düzlemsel kiralitenin rolü olduğunu açıklamıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak enantiyomerik fazlalık ve konfigürasyon üzerinde karbon merkezli kiralitenin etkili olduğu fakat düzlemsel kiraliteninde önemli olduğu vurgulanmıştır (Chen ve ark. 2006).

Ferrosen ve türevlerinin birçok uygulama alanları vardır. Petrol yakıtlarında çarpmayı önleyici maddeler olarak kullanılırlar. Bazı ferrosenyun tuzları antikanser aktivite gösterirler. Kolaylıkla süblimleşebildiği için çeşitli fulleren ve karbon nanotüplerin saklanmasında kullanılabilir. Birçok organik reaksiyonlarda modifiye ferrosenler kullanılır. Vinil ferrosenler hazırlanabilir ve bunlar polimerlere dönüştürülebilir. Ayrıca ferrosenler kurşun geçirmez camlarda ve yeleklerde de kullanılır. Bunlardan bazılarının zirai kimyasallar ve ilaçların sentezi gibi endüstriyel uygulamaları vardır(Rausch ve ark. 1957).

Ayrıca ferrosen türevleri kataliz, materyal bilimi, kristal mühendisliği ve biyoorganometal kimyasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Dahası heterosiklik yapılardaki ferrosen türevlerinin yeni ilaç türlerinin dizaynı ve biyolojik aktiviteleri ile ilgili çalışmalarla günümüzde büyük önem kazanmıştır. Çeşitli ilaçların yapılarında ferrosen türevleri kullanılmaktadır. Örneğin chloroquine, quinine, mefloquine gibi sıtma ilaçlarında, ferrocifen gibi antikanser ilaçların yapısında etkili olduğu gözlenmiştir. Ferrosenin toksikolojisi incelenmiş ve herhangi bir toksik etkisi gözlenmemiştir. Ferrosen benzene göre canlı metabolizmasında cytochrome P450 enzimiyle benzer özellik göstermektedir. Ferrosen temelli bileşikler günümüzde terapi yöntemlerinde kullanılmaktadır (Huang ve ark. 2014). Kiral ferrosen türevleri sıtma virüslerine karşı yeni ilaçların geliştirilmesinde ve biyoelektrokimya alanlarında da etkin ligandlardır. Bu ligandlarda merkez kiralite, düzlemsel kiralite ve C_2- simetrisi ile kombine olmuştur. Kiral ferrosen türevlerinin temel stratejisi biyokatalitik kinetik çözümlemelerdir. Bu anlamda lipaz ve siyanohidrin gibi yapıların ferrosen bileşikleri varlığında lipaz katalizli çözümlemeleri çalışılmıştır (Frönlich ve ark. 2003).

Geçiş metal kompleksleriyle yapılan homojen asimetrik kataliz geniş bir araştırma konusudur ve etkili ligandların geliştirilmesi ve dizayn edilmesi büyük ilgi çekmektedir. Ferrosenil ligandlar kendine özgü kimyasal özelliklerinden dolayı dikkat çekmiştir. Siklopentadienil halkası üzerinde diastreoseçici metalleme ve benzillik pozisyonu üzerinde nükleofilik yer değiştirme özelliği sübstitüe ve türevlerinin geniş bir aralıkta hazırlanmasına olanak sağlar. Hem düzlemsel hem de merkez kiralite içeren simetrik birçok ferrosenil ligandların kataliz süresince çok etkili olduğu kanıtlanmıştır. Son yıllarda C_2-simetrisine sahip ferrosenler sentezlenmiş ve bazı ferrosenil difosfinler hidrosilasyon, hidrojenasyon, rodyum ve paladyum katalizli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. 1-1′-ferrosenil diketonların steroseçici indirgenmesi sadece merkezi kiralliğe sahip C_2- simetrik ferrosenlerin elde edilmesini sağlar ve ilgili 1-1′-ferrosen diaminler Ru katalizli transfer hidrojenasyon tepkimelerinde ligand olarak başarıyla kullanılmıştır (Pati ve Nicolosi 2000).

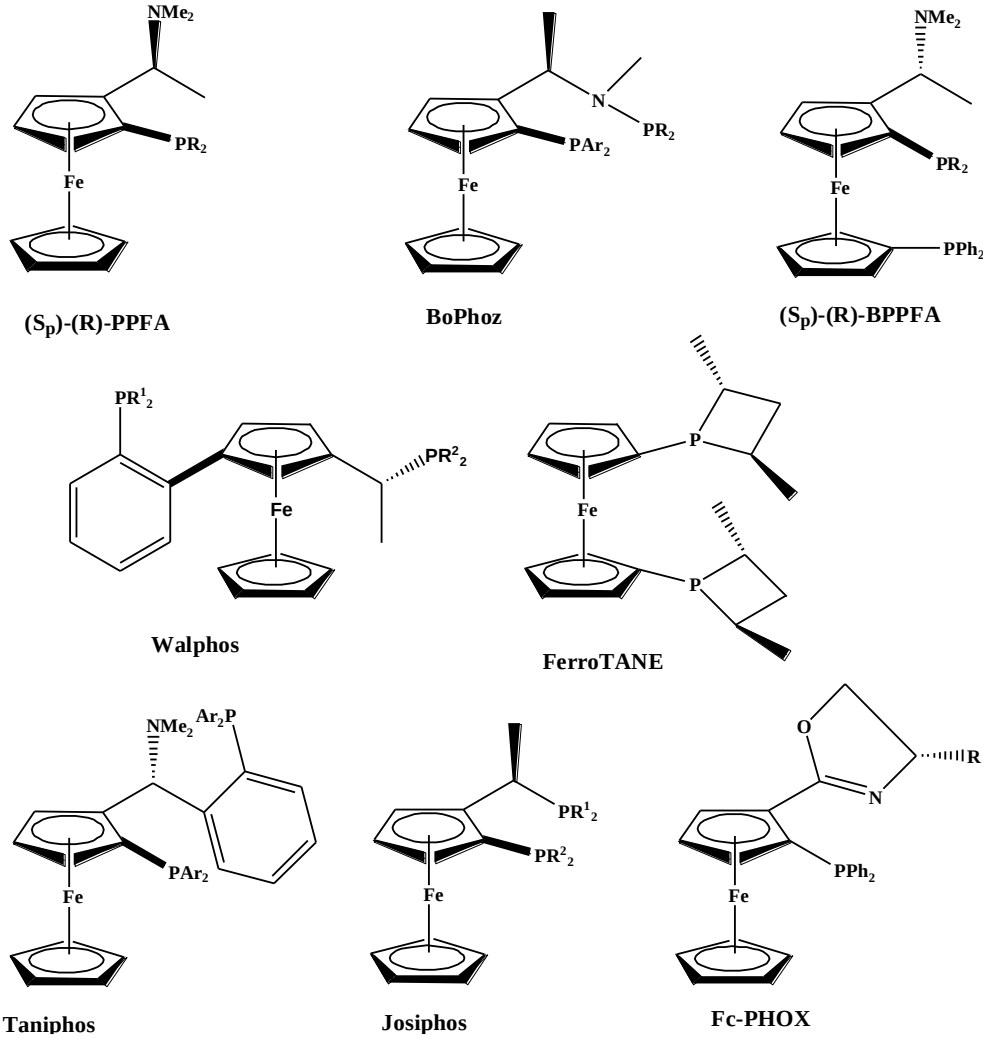
Son yıllarda kiral ferrosenilfosfin ligandları oldukça dikkat çekmektedir. Bu ligandlar hidrojenasyon, hidrosilasyon, alillik alkilasyon, grignard çapraz eşleşme tepkimeleri ve siklopropinasyon tepkimelerinde oldukça etkilidir (Dai ve ark. 2004).

Ferosenil grup polimerden biyoorganometalik kimyaya kadar birçok farklı alanda geniş bir şekilde incelenmiştir (Sudhir ve ark. 2010). Uygulama alanları arasında kiral ligandlar kullanılarak gerçekleştirilen asimetrik sentez çalışmaları dikkat çekicidir. Ferrosen temelli aminofosfin ligandların ketonların rutenyum(II) katalizli asimetrik transfer reaksiyonlarında etkili olduğu gözlenmiştir (Fukuzawa ve ark. 2007). Ferrosenil iminofosfin ligandların yapısında bulunan NH gruplarının ketonların transfer hidrojenasyonunda enentiyoseçiciliğin ve aktivitenin artmasında önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Long ve ark. 2010). Ferrosenil fosfin ligandları metal katalizli asimetrik reaksiyonlarda etkin bir şekilde kullanılmış ise de daha etkin katalizörler geliştirme amacı ile yeni ligandların dizaynı ve sentezi oldukça ilgi çekmektedir.

Ferrosenil türevleri en çok dikkat çeken kiral ligandlar sınıfından biri olarak gösterilir. Bu bileşiklerin yapısı moleküldeki farklı elementlerin sahip olduğu kiralite özelliğine olanak sağlar. İlk olarak homokiral bidentat(P/N) ligandı Hayashi ve Kumada tarafından sentezlenmiştir (Hayashi ve ark. 1976). Bu ligandın geçiş metal katalizli asimetrik reaksiyonlarda bir çok uygulamaları mevcuttur. Ferrosenil fosfinler Rh katalizli asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır. Ferrosenil difosfin ve aminofosfinler α,β doymamış karbonil bileşiklere Cu katalizli organometalik ayıraçların konjuge katılması için uygun ligandlar olarak bulunmuştur. Toqni tarafından ortaya atılan Josiphos tipi difosfinler farklı ligand yapılarının seçimini içermekte ve verimliliği kadar çok yönlülüğünden dolayı ferrosen ligandlarının en önemlileri konumundadır. Josiphos (Yoon ve ark. 2003) tipi ligandlar, herbisit ilaçların yapısında kullanılan Metolachleri, aromalı bileşiklerde kullanılan dihydrojasmonate ve B-vitaminlerin yapısında bulunan biotin (Blaser ve ark. 2002) gibi endüstriyel ürünlerin elde edilmesinde kullanılmıştır. Weisensteiner; modifiye bileşikler için farklı bir yaklaşım öne sürmüştür. Weisensteiner'e göre üç üyeli homo ve heterosiklik köprülü yapılar ligand yapısının konformasyonel rijitliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu ligandlar iminler, ketonlar ve olefinlerin Rh ve Ir katalizli hidrojenasyonunda iyi bir enantiyoseçicilik göstermişlerdir. Ancak heterosiklik köprülü bileşik türevleri josipos ligandı gibi iyi sonuçlar göstermemiştir (Almassy ve ark. 2007).

Düzlemsel kiral ferrosenil okzalofosfinler {Fe-PHOX} çok yönlü ligandlardır. Bu ligandlar ketonların hidrojenasyonunda, transfer hidrojenasyonunda, ketonların α alkilasyonunda, rasemik alkollerin oksidatif kinetik çözümlerinde alillik

sübstitüentlerde, Heck ve 1-3 dipolar siklo katılmaları gibi asimetrik sentezlerde geniş bir uygulama alanına sahiptir. {Fe-PHOX} ligandlar sadece okzalin halkasındaki sterojenik merkez değil aynı zamanda ferrosen varlığında düzlemsel kiraliteden dolayı önemlidirler (Li ve ark. 2007).



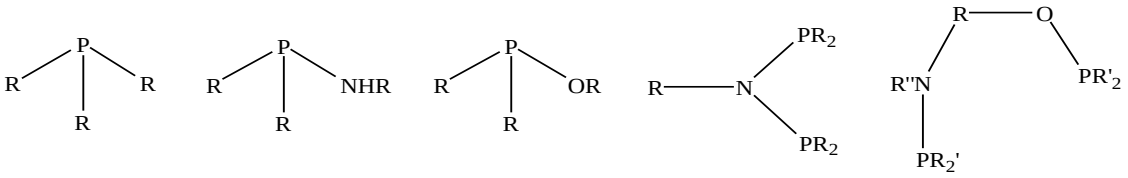
Şekil 2.3. Bazı kiral ferrosenil ligandlar

2.2. Organofosfor Ligandlar

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

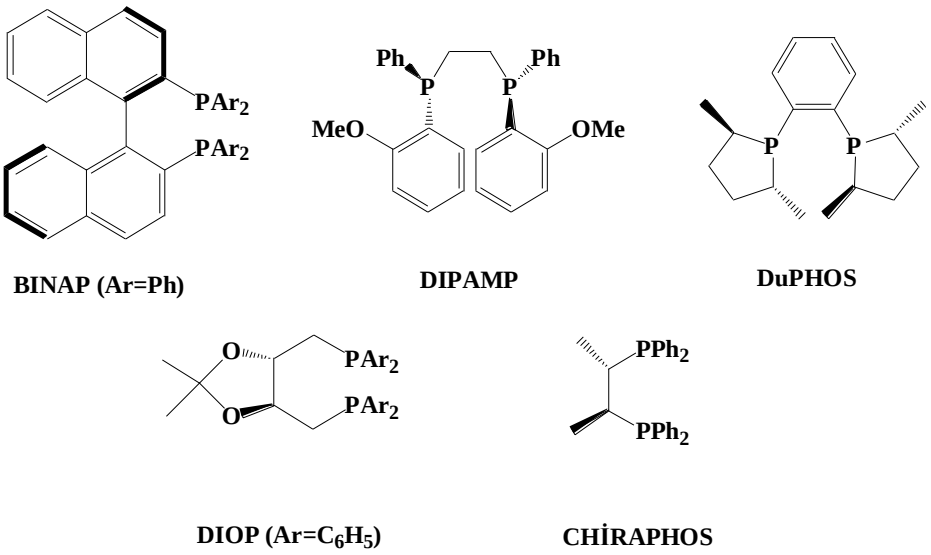
Fosfor atomuna üç R grubunun bağlanması fosfin, iki R grubu bir NHR grubunun bağlanması aminofosfin, iki R grubu bir OR grubunun bağlanması fosfinit, iki

fosfor atomunun bir azot atomu üzerinden bağlanması bis(fosfino)amin, iki fosfor atomundan birine azot ve diğerine oksijen atomunun bağlanması ise aminofosfin-fosfinit olarak bilinir (R: Aril veya Alkil).



Fosfin Aminofosfin Fosfinit Bis(fosfino)amin Aminofosfin-fosfinit

Kiral fosfor ligandların 1970-80 dönemlerinde asimetrik hidrojenasyon tepkimelerinde kullanımı rodyum katalizli dehidroaminoasitlerin asimetrik hidrojenasyondaki kullanımıyla sınırlıdır. Ancak 1980-90 dönemlerinde birçok kiral fosfor ligandları sentezlenmiştir. Bunlardan en önemlisi atropiizomer özellik gösteren C_2 simetrik bisfosfin BINAP ligandıdır. Bu ligand ilk olarak rodyum katalizli α(açilamino)akrilik asitlerin asimetrik hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılmış ve çeşitli substratlarda yüksek bir seçicilik göstermiştir. Ancak BINAP ligandının önemi rutenyum kimyasının gelişmesiyle büyük önem kazanmış ve Ru-BINAP birçok tepkimlerde başarıyla kullanılmıştır. Doksanlardan gönümüze kadar etkili kiral fosfor bileşiklerin sentezi büyük gelişme göstermiş yeni ligandlar dizayn edilmiştir. Etkili kiralfosfor bileşiklerinin gelişimi asimetrik hidrojenasyonun gelişmesinde büyük rol oynamaktadır (Tang ve Zhang 2003). Asimetrik fosfin ligandlar geçiş metal katalizli asimetrik reaksiyonların gelişmesinde kritik rol oynamaktadır ve yeni kiral fosfinlerin keşfi önemli bir çalışma konusu olmuştur. Yaklaşık bine yakın kiral difosfin ligandlar asimetrik katalizde kullanılmıştır ancak ticari uygulamalar için gereken seçicilik ve etkinlik sağlayan bu ligandların sayısı oldukça azdır. Kiral bidentat fosfin grubu içeren DIPAMP, DIOP, CHİRAPHOS, BINAP ve DUPHOS etkili ligandlardır. Bu ligandlar birçok tepkimelerde başarılı bir şekilde kullanılmıştır ve yüksek bir seçicilik göstermiştir (Longmire ve ark. 1997).



BINAP (Ar=Ph) **DIPAMP** **DuPHOS**

DIOP (Ar=C_6H_5) **CHİRAPHOS**

Şekil 2.4. Kiral fosforlu ligandlar

Aminoasit temelli kiral fosfor ligandlar katalitik sistemler için birkaç basamakta kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Fosfor temelli ligandlar büyük dikkat çekmektedir ve organometalik kimyada sterik ve elektronik özelliklerinden dolayı oldukça önem arzetmektedir. Özellikle asimetrik transformasyonda kiral fosfin ligandlar geniş bir alanda uygulama alanı bulmuştur. Bu ligandların sentezi birkaç adımda gerçekleşmektedir. Kiral bimoleküller başka bir deyişle aminoasitler, peptitler ve karbonhidratlar kiral fosfor ligandların sentezi için uygun başlangıç maddeleridir ve enantiyosaf formları kolaylıkla elde edilebilir. Ayrıca bu materyaller kolay elde edilebilir, yenilenebilir ve düşük maliyetlidirler. Karbonhidratlar, fonksiyonel grupların çeşitliliği ve sterokimyasal düzenlenmesi gibi kullanımlarından ötürü fosfinitlerin sentezi için kiral başlangıç maddeleri olarak ortaya çıkmıştır (Jayasinghe ve Kraatz 2004).

Kiral fosfor bileşikler biyolojik aktiflik gösteren farmasötik ve zirai kimyasalların eldesinde, geçiş metal komleksleri için ligand olarak kullanılmaları gibi bir çok alanda önemli rol oynar. Enantiyomerik saflıkta organofosfor bileşiklerinin sentezi için asimetrik kataliz, enzimatik, kromotografik, kimyasal kinetik çözümlemeler gibi bir çok metot kullanılabilir. Asimetrik sentez ve asimetrik kataliz kimya alanında araştırmacıların dikkatini çeken ilk alanlardan biri olmuştur. Fosfor temelli kiral fosfor bileşikleri içeren enantiyomerlerin önemini artıran birkaç neden vardır. Çoğu fosfor temelli kiral orgonofosfor bileşikler spesifik olarak tek bir enantiyomerin elde

edilmesini sağlayan önemli biyolojik aktiviteler sergilemektedir. Fosfor temelli kiral bileşiklerin asimetrik organik sentez tepkimelerinde kulanılan katalizörlerde ligand olarak kullanılmaları oldukça önemlidir (Kolodiazhnyi 2012).

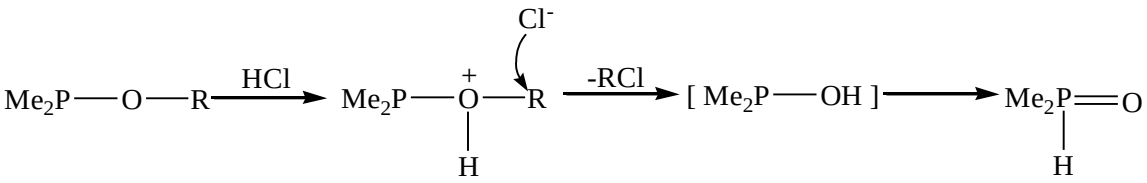
Hemilabil ligandları içeren geçiş metal komplekslerinin kimyası son dönemlerde bir çok çalışmaya konu olmuştur. Hemilabil ligandlar hem güçlü bir donör hemde başka bir ligandla kolaylıkla yer değiştirebilen daha zayıf bir donör grupları içermektedir. Aynı metal atomuna kordine olmuş sert ve yumuşak donör atomlarına sahip ligandlar katalitik amaçlar için uygundur. Çünkü ara ürünlerin kararalılığı tercih edilmektedir. Son yıllardaki çabalar hemilabil ligandlar kullanılarak bazı komplekslerin katalitik aktivitelerinin geliştirilmesine yöneliktir. Yumuşak donör atomu olan fosfor homojen katalizde oldukça yaygındır. Bu nedenle fosfor oksijen ve azot gibi sert labil donör gruplarla kombine olmuş bir çok ligand vardır. Her ne kadar P-O donör ligandlar geniş bir şekilde çalışılmışsada P-N donör ligandlarda son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir (Tribo ve ark. 2005).

2.2.1. Fosfinit Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Fosfinitler, fosfinlerle kıyaslandığında farklı kimyasal, elektronik ve yapısal özellikler gösterirler. Fosfinitler çok yönlü ligandlardır ve katalitik asimetrik transformasyon tepkimelerinde oldukça etkilidirler. Fosfinitlerin sentezi bir baz varlığında uygun alkollerin dialkil yada diarilfosfinklorür'ün tepkimesiyle kolaylıkla sentezlenebilir (Jayasinghe ve Kraatz 2004).

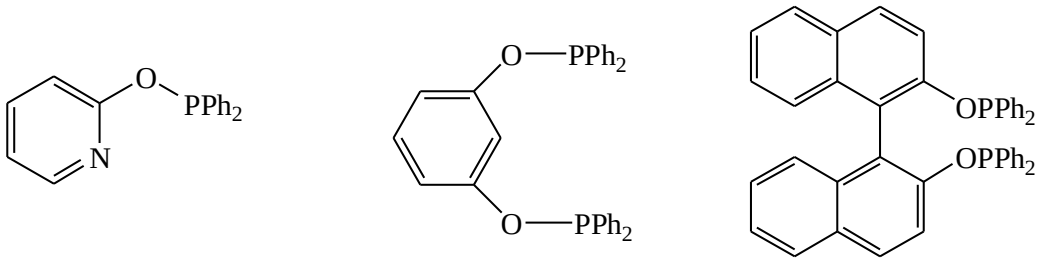
$$R_2PCl + R'OH \xrightarrow{\text{baz}} RP(OR')_2$$

Halofosfinler büyük bir sterik hacme sahip olmadıkça, sübstitüsyon reaksiyonları oldukça hızlı ve ekzotermik olarak gerçekleşir. Bu nedenle bu reaksiyonlar kontrol altında yapılmalıdır. Trietilamin ve piridin gibi bazlar reaksiyon esnasında açığa çıkan HCl' i tutmak için kullanılır. Bir alkoksi türevinin sentezi, halofosfinin bir alkol ile reaksiyonundan açığa çıkan HCl'i tutması için ortama bir eşdeğer baz (genellikle trietilamin) ilavesiyle gerçekleştirilir. Asitin uzaklaştırılması son derece önemlidir. Çünkü HCl, R-O-R formundaki C-O bağını kırarak alkil halojenür ayrılmasına neden olur. Sonraki basamakta da "–OH" grubunu taşıyan yapının tautomerleşmesi fosforil formunun oluşumuna yol açar.



Şekil 2.5. HCl'in fosfinitteki C-O bağını kırması

Fosfinitlerdeki metal fosfor bağı, fosfinlerdeki metal fosfor bağından daha güçlüdür. Bunun nedeni fosfinitlerde elektron çekici P-OR grubunun olmasından kaynaklanır. Fosfinitlerdeki ($P(OR)R_2$) boş σ* orbitali sayesinde, fosfinit daha iyi bir σ* ve π* alıcı hale gelerek kararlı olmaktadırlar (Galka ve Kraatz 2003). Ancak, fosfinitlerin fosfinlere göre en önemli avantajı kolay sentezlenmeleridir (Venkatachalam ve Ramesh 2005). Bu nedenle asimetrik kataliz için oldukça etkili kiral fosfinit ligandlarının geliştirilmesine olan ilgiyi açıklayabilir.



Şekil 2.6. Bazı fosfinit örnekleri

P-O-C iskeleti taşıyan fosfinit ligandlar asimetrik allilik alkilasyon, hidroformilasyon ve eşleşme reaksiyonlarındaki katalizörlerin sentezinde kullanılmaktadır (Carbo ve ark. 2006). Bazı durumlarda fosfinit türevi ligandların, fosfinlere göre yüksek enantiyoseçicilik gösterdikleri gözlenmiştir. Fosfinit ligantlarının, fosfinlere göre güçlü trans etki göstermeleri nedeniyle fosfinit temelli komplekslerin katalitik reaksiyonlarda daha aktif olacağı düşünülebilir (Keim ve Maas 1996). Ayrıca, P-O-C bağının katalitik reaksiyonlardaki esnekliği ile ara ürünleri kararlı hale getirmesi de benzer ligandlara göre diğer bir avantaj olarak literatüre geçmiştir (Galka ve Kraatz 2003). Bu avantajlarına rağmen, benzer organofosfor ligandlar ketonların hidrojenasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlar ancak P-O-C temelli fosfinitler ancak sınırlı sayıda kalmıştır (Meriç 2012).

P-O-C yapısındaki fosfinitler çoğunlukla rodyum katalizli hidrojenasyon reaksiyonlarına uygulanmaktadırlar. Geçiş metalleri ile P-O-C içeren ligandlardan hazırlanan katalizörlerinin aktivitesini ve seçiciliğini belirleyen iki önemli etken vardır. Bunlar; sterik ve elektronik etkilerdir. Son yıllarda hidrojenasyon, hidrosiyanasyon, dietil çinko katılması, epoksidasyon ve hidroformilasyon reaksiyonlarında enantitiyoseçici katalizörlerin aktiviteleri incelenmiş ve oldukça etkili oldukları bulunmuştur. Özellikle, rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyondaki elektronik ve sterik etkiler incelenmiştir (Ok 2013).

2.2.2. Aminofosfin-Fosfinit (AMPP) Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Aminofosfin-fosfinit (AMPP) ligandları N-P ve O-P iskeletlerinin her ikisinide yapısında bulundururlar. Bu nedenle dissimetrik işlev gördükleri kabul edilir. Bu ligandlar kiral yapısından ve fosfor atomlarına bağlı grupların doğasına bağlı olarak çeşitlilik gösterebilirler (Agbossou ve ark 1998). Aminoalkoller, AMPP ligandlarının sentezinde ana bileşendir. Bu aminoalkollerin büyük bir kısmı, ucuz ve proteinlerin yapı taşı olan aminoasitlerin indirgenme reaksiyonuyla kolaylıkla elde edilebilir (Durap 2005). Özellikle, ketonların rodyum ve rutenyum metal katalizli asimetrik hidrojenasyonunda bu ligandların etkinliği incelenmiştir (Roucoux ve ark. 1993). Kiral AMPP ligandlarının rodyum metal katalizli ketonların asimetrik hidrojenasyonunda etkili olduğu gözlenmiştir (Agbossou ve ark 1995).

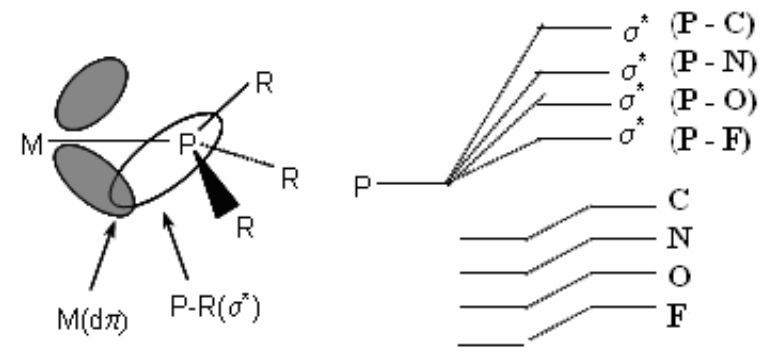
2.2.3. Fosfin Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları

Fosfinlerin genel formülleri PR_3 olup (R = alkil, aril veya hidrojen) fosfor üzerindeki bir çift ortaklanmamış elektron (dönor elektronlar) ile metale koordine olmaktadır. İlk basit fosfin türevleri bu çalışmaların öncüleri olan A. W. von Hofmann ve K. A. A. Michaleis tarafından 1870'li yıllarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Günümüzde kullanılan sentez yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. 1970 yılından sonra Maier tarafından binlerce bileşik ve sentezlerde kullandıkları çok sayıda metotla birlikte Kosolapoff-Maier serilerinde tamamen özetlenmiştir. Bu bileşiklerin atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirli olmaları çalışmaları zorlaştırmaktadır (Quın L. D., Quın G. S. 2000).

Fonksiyonel fosfin ligandlarının sentezi, homojen katalizdeki önemli uygulamaları (özellikle yüksek derecede seçici katalitik reaksiyonların keşfinden sonra)

dikkate alındığında moleküler kimyada önemi giderek artan bir çalışma konusudur. Örneğin, geçiş metali komplekslerinin fosfin ligandları ile oluşturduğu kompleksler özellikle enantiyosaf maddelerin sentezinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir (Aydemir 2008).

Fosfin ligandlardan tersiyer fosfinler (PR_3) önemli bir yer teşkil eder. Fosfinler de NH_3 gibi, merkez atomu üzerinde metale koordine olabileceği bir çift elektron bulundurur. Fakat fosfinlerin NH_3'ten farklı olarak alkil fosfinler, π bağı bulunduran zayıf asitlerdir. Tersiyer fosfinlerin artan asitlik derecesi; $PF_3 \approx CO > PCl_3 > P(NR_2)_3 > P(OAr)_3 > P(OMe)_3 > PAr_3 > PMe_3$ şeklinde sıralanabilir. Şekilde görüldüğü gibi, P-R bağının σ* orbitalleri fosfin ligandının metal kompleksi için e^- alıcıdır. Bu nedenle daha elektronegatif olan atom, fosfora bağlanınca ve P-X bağının boş σ* orbitalide daha düşük enerjili ve daha erişilebilir olur. Buna göre PF_3, florların elektronegatifliği yüksek olması nedeniyle , zayıf verici ve kuvvetli alıcıdır. Buna karşın PMe_3 kuvvetli verici, en zayıf alıcıdır(Crabtree ve ark. 1990)



Şekil 2.7. Fosfor bileşiğinin metalle ve diğer gruplarla yaptığı σ* bağlarının gösterimi

Fosfin ligandlarını özel yapan önemli özelliklerinden biri de sterik etkilerinin kolayca kontrolu sayesinde metalin katalitik aktivitesinin kontrol edilebilmesidir. Örneğin bir reaksiyonun hızının artırılması için, (fosfin ligandının ayrılması ilk basamakta ise) daha büyük bir fosfin moleküllü ligand kullanılabilir. Ayrılma bir sorun ise, bu durumda daha küçük moleküllü bir fosfin ligandı kullanılabilir (Altınel 2008).

2.3. Organometalik Kataliz

Bir katalizör termodinamik olarak olası bir tepkimenin hızını, aktivasyon enerjisi daha düşük ve farklı bir yoldan yürümesini sağlayarak arttırır. Eğer farklı yollar

mevcutsa bir katalizör yarışan reaksiyonlardan yalnızca birinin hızını artırarak ürün seçimliliğini artırabilir. Katalizde geçiş metal komplekslerinin etkisi şöyle özetlenebilir. Geçiş metaline koordine olan reaktiflerin birbirleri ile yakın pozisyonda olmaları sağlandığından reaksiyona girmelerini kolaylaştırır. Reaktifler geçiş metaline koordine olarak sonraki reaksiyonlar için aktif hale gelirler. Bir organik substratın bir geçiş metaline koordinasyonu nükleofilik reaksiyonu gerçekleştirebilir. Bundan dolayı katalitik aktif sistemler ya boş koordinasyon merkezine sahip olmalı yada ilk ayrışma basamağında bu özelliğe sahip türleri oluşturabilmelidirler. Bir organometalik katalizin tepkime mekanizmasının anlaşılması için 16/18 elektron kuralından faydalanılabilinir. Geçiş metallerinin diamagnetik organometalik kompleksleri normal sıcaklıkta yalnızca merkez metal atomu 18 veya 16 değerlik elektronuna sahip ise kararlıdır. Organometalik reaksiyonlar 18 veya 16 değerlik elektronlu ara ürünleri içeren temel adımlar üzerinden yürür. Bu iki durum oluşabilecek komplekslerin sayısını sınırlamaktadır(Elschenbroich ve Salzer 1999)

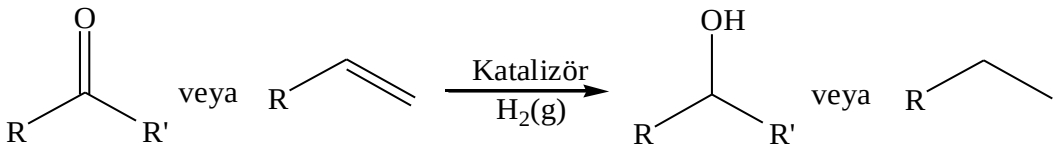
Organometalik kimya ve kataliz uygulamaları alanında birçok çalışma yapılmıştır. Buna bağlı olarak bir endüstriyel süreç geliştirilmiş ve 1963 yılında Ziegler/Natta, 1973 yılında Wilkinson/Fischer, 2001 yılında Knowles/Noyori/Sharpless, 2005 yılında Chauvin/Grubbs/Schrock, 2010 yılında ise Heck/Suzuki/Negishi Nobel ödülleri almışlardır.

2.4. Hidrojenasyon

2.4.1. Moleküler Hidrojenasyon

Hidrojenasyon bir reaksiyon sınıfıdır ve uygulandığı maddeye hidrojen katılmasıyla olur. Hidrojenasyon özellikle alkenler, alkinler, ketonlar ve nitriller gibi doymamış organik bileşikler için önemli bir reaksiyondur (Elma 2010). Moleküler hidrojenasyon, genellikle bir geçiş metali olan katalizör yardımıyla organik bir moleküle dihidrojen (H_2) katılmasıdır (Bena 2003). Organik bileşiklerin hidrojenasyonu endütüride önem taşıyan tepkimelerdendir. Hidrojenasyonun endüstüriyel anlamda önemi 1897 yılında Fransız kimyacı Paul Sabatier'in nikelin katalizör olarak hidrojenasyonu kolaylaştırıcı etkilerini tespit etmesiyle başlamıştır. Hidrojenasyon tepkimelerinde katalizör olarak genellikle metalik nikel, paladyum, platin ve oksitleri

kullanılır. Ancak yüksek basınçta gerçekleştirilen tepkimelerde katalizör olarak bakır kromat ve raney nikeli kullanılır (Altın 2005). Moleküler hidrojenasyonun ilaç ve petrokimya endüstrisinde çok farklı uygulamaları bulunmaktadır.



Şekil 2.8. Doymamış organik bileşiklerin moleküler hidrojenasyon yöntemiyle indirgenmesi

Moleküler hidrojenasyon yöntemi genellikle yüksek basınç ve özel geliştirilmiş malzemeler gerektirdiğinden maliyetli ve son derece riskli özel sistemlerdir (Yiğit ve ark. 2006). Hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik çevrimde gerçekleşen temel basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

ii. Metal merkezinin indirgenmesi ↔ Yükseltgenmesi

iii. Yükseltgen katılma ↔ İndirgen ayrılma

iv. Araya girme (İnsertion) ↔ Ayrılma (Eliminasyon)

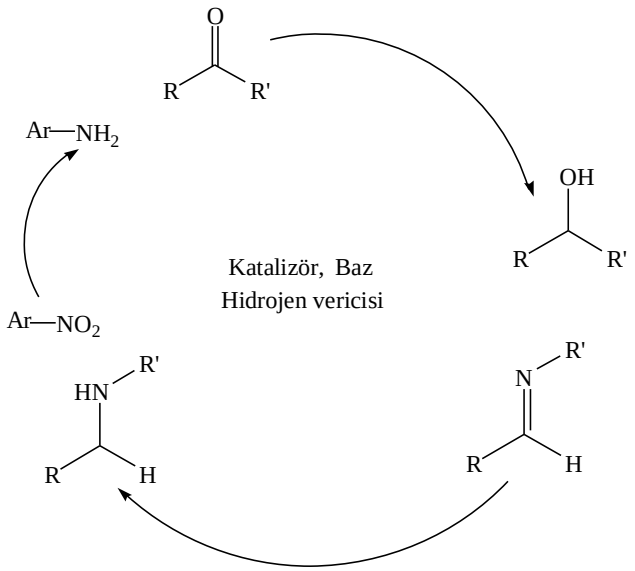
v. Koordine liganda saldırı (Avşar 2008).

2.4.2. Transfer Hidrojenasyon

Katalizör eşliğinde bir hidrojen sağlayıcısı yardımıyla çoklu bağların indirgenmesi hidrojen transfer reaksiyonu veya transfer hidrojenasyon olarak isimlendirilir. Bu hidrojenasyon katalizör varlığında bir hidrojen sunucusundan hidrojenin ayrılarak substratın doymamış fonksiyonel grubuna bağlanması şeklinde yürür. (Gladiali ve Alberico 2006), (Özdemir ve ark. 2005). Transfer hidrojenasyon fotokimyasal, termal veya katalitik yollarla gerçekleşir. Bu katalitik işlemler genellikle yüksek seçicilikle sonuçlanır (Gürbüz ve ark. 2009).

$$DH_2 + A \rightleftharpoons D + AH_2$$

Şekil 2.9. Hidrojen vericisi DH_2'den A substratına hidrür transferi, DH_2:Hidrojen vericisi; A: Hidrojen alıcısı



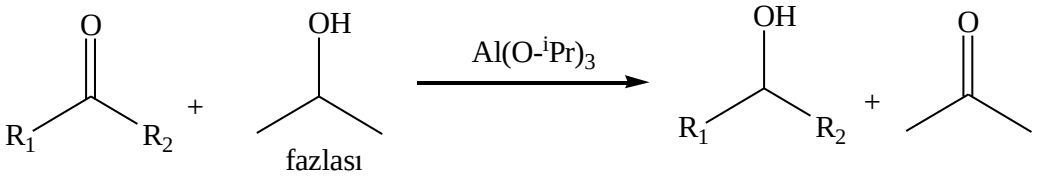
Şekil 2.10. Çoklu bağların transfer hidrojenasyonla indirgenmesi

Katalizör: metal kompleksi; Baz: K_2CO_3, NaOH, KOH, ^{t}BuOK, Hidrojen vericisi: 2-Propanol, HCO_2H/NEt_3 (Çetinkaya ve ark. 2010)

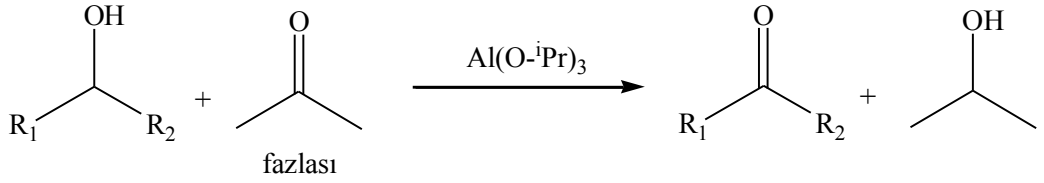
Transfer hidrojenasyon, kararlı hidrojen sağlayıcıların olması sebebiyle katalitik hidrojenasyonda kullanılan moleküler hidrojenasyona alternatif daha kullanışlı bir metottur. (Aydemir ve Baysal 2010) Ayrıca transer hidrojenasyonda kolay bulunabilecek alkollerin çok sayıda olması ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve çevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına bağlı olması bu tepkimelere olan ilgiyi artırmaktadır (Backvall, 2002). Transer hidrojenasyonun bir diğer avantajı da moleküler hidrojenasyonda kullanılan hidrojen gazı ve yüksek basınçlara dayanıklı materyallerin kullanılmamasıdır (Blaser ve ark. 2003). Günümüzde farmasötik ve saf kimyasal maddelerin elde edilmesinde önemli bir ara ürün olan optikçe aktif sekonder alkollerin sentezi kiral bir katalizör varlığında prokiral ketonların asimetrik tranfer hidrojenasyon reaksiyonlarıyla kolaylıkla elde edilmektedirler.

Bir mol hidrojenin alkolden ketona transferi olarak bilinen hidrojen transfer tepkimeleri 1925'den beri bilinmektedir. İlk olarak izopropanolden bir ketona

hidrojenin transferinde aliminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verley (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (Meerwein ve Schmidt 1925). Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (Oppenauer 1937) .



Şekil 2.11. Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) yöntemi



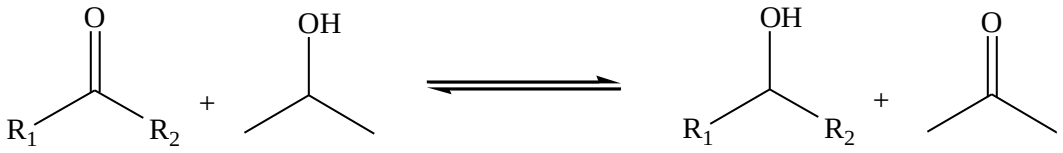
Şekil 2.12. Oppenauer Yöntemi

Transfer hidrojenasyon tepkimeleri tersinirdir. Kullanılan alkol veya ketonun fazlası tepkime yönünün değişmesine yol açar. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, örneğin transfer hidrojenasyonda izopropanolün fazlası kullanılır. Oppenauer yükseltgenmesinde keton olarak asetonun fazlası kullanılır (Samec ve ark. 2006). Metal komlekslerin katalizör olarak kullanıldığı alken, aldehit, keton ve iminlerin indirgenmesinde transfer hidrojenasyon metodu yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak sulu fazda transfer hidrojenasyon tepkimeleri birkaç yıl öncesine kadar çalışılmamıştır. Sulu ortamda transfer hidrojenasyon ile yapılan ilk çalışmalar Joo ve arkadaşları tarafından uygulanmıştır. Bu çalışmada suda çözünebilen ligandların Ru(II), Rh(I) ve Ir(I) katalizörleri kullanılarak sodyum format(HCOONa) varlığında aldehitin alkolle indirgenmesi gerçekleştirilmiştir (Zhu 2014)

2.4.2.1. Transfer Hidrojenasyonda Hidrojen Kaynakları

Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde indirgenme işlemlerinde hidrojen kaynağı olarak moleküler hidrojen kullanılmaktaydı. Ancak yöntemdeki maliyet ve risk

nedeniyle araştırmacılar uygun alternatifler üzerinde yoğunlaşmışlardır. Transfer hidrojenasyonda primer ve sekonder alkoller, formik asit ve tuzları gibi organik moleküller hidrojen kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır (Blaser ve ark. 2002). Son dönemlerde sulu ortamda gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon tepkimelerinde sodyum format hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır (Zhu 2014).

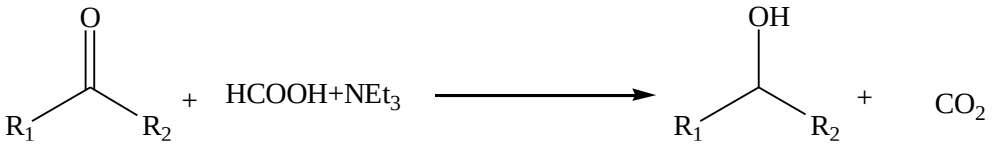


Şekil 2.13. 2-propanolün hidrojen kaynağı olarak kullanımı

İzopropanol transfer hidrojenasyon tepkimelerinde hem çözücü hemde hidrojen kaynağı olarak kullanılmasından dolayı önemli rol oynar. İzopopanolün ucuz olması, çevreye zarar vermemesi, organik çözücülerde çözünmesi, toksik özelliğe sahip olmaması ve çözücülerin pH' sını değiştirmemesi gibi birçok avantajları vardır. 2-propanolün reflax sıcaklığı yüksek olduğundan geçiş metal katalizörleri reaksiyon sıcaklığında bozunmazlar ve reaksiyonların çoğu yüksek dönüşümle sonuçlanır (Noyori ve ark. 1997). Transfer hidrojenasyon reaksiyonları tersinirdirler. Bunun nedeni hidrojen kaynağı olarak 2-propanolün kullanılması ve elde edilen ürünün ikincil alkol olmasıdır. (Gao ve ark. 1996). 2-propanolün birçok avantajları olmasına rağmen reaksiyonun tersinir olması hidrojen transferinde önemli bir dezavantajdır. Ayrıca oluşan asetonun sürekli destillenmesi veya seyreltik çözeltide çalışılması ile bu dezavantajlar aşılabilir (Noyori ve ark. 1997). Alkoller transfer hidrojenasyon tepkimelerinde yüksek bir enantiyoseçiciliğe neden olmakta ve hidrojenasyon aktifliği için uygun çözücüler arasında yer almaktadır (Malacea ve ark. 2010).

Transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılan bir diğer hidrojen kaynağı formik asittir. Formik asit ucuz bir indirgen maddedir. Son yıllarda sulu ortamda gerçekleştirilen transfer hidrojenasyon tepkimelerinde hidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır (Xing ve ark. 2006). Formik asit genellikle formik asit-trietilamin azetropik karışımı olarak transfer hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılmaktadır. Bu azeotropik karışım genellikle açık sistemlerde kullanılmaktadır. Formik asit-trietilamin

karışımı izopropanol ile kıyaslandığında daha uygun bir hidrojen kaynağıdır. Çünkü formik asit-trietilaminin açık sistemdeki dehidrojenasyonu sonucu CO_2 açığa çıkar. Bu yüzden tepkime tersinir değildir. 5:2 oranındaki formikasit - trietilamin azeotropik karışımı indirgen madde olarak sıklıkla kullanılır ve bu da oda sıcaklığında tek faz verir. 20-60°C deki birçok çözücü ile karışabilir ve yüksek substrat derişimine izin verir. Tersinmez ve rasemik olmayan yüksek dönüşümlere neden olur. Formikasit-trietilamin karışımının kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır. Bazı kompleksler formik asitin varlığında hızlı bir şekilde bozulmaya uğramakta ve katalitik aktivitelerini tamamen kaybetmektedirler. Çünkü asit, baz tarafından desteklenen aktivasyon süresinin adımlarından birini inhibe eder (Galadiali ve Alberico 2006).



Şekil 2.14. Formik asitin hidrojen kaynağı olarak kullanımı

2.4.2.2. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Katalizör Aktive Edicileri

Transfer hidrojenasyon tepkimelerinde K_2CO_3, KOH, NaOH, ^{t}BuOK veya sodyum alkoksit gibi güçlü bazlar katalizör aktive edicisi olarak kullanılırlar (Brunner ve Kunz 1986). Baz alkolden proton koparark alkoksit oluşturmakta ve bu alkoksit de *β*-eliminasyonu sonucu aktif tür olan metal hidrür türlerini oluşturmaktadır. Bu mekanizma metal hidrür ara ürün tarafından gerçekleştirilen rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon üzerine çalışma yapan araştırmacılar tarafından önerilen bir mekanizmadır (Codierno ve ark. 2002).

2.4.2.3. Transfer Hidrojenasyonda Kullanılan Substratlar

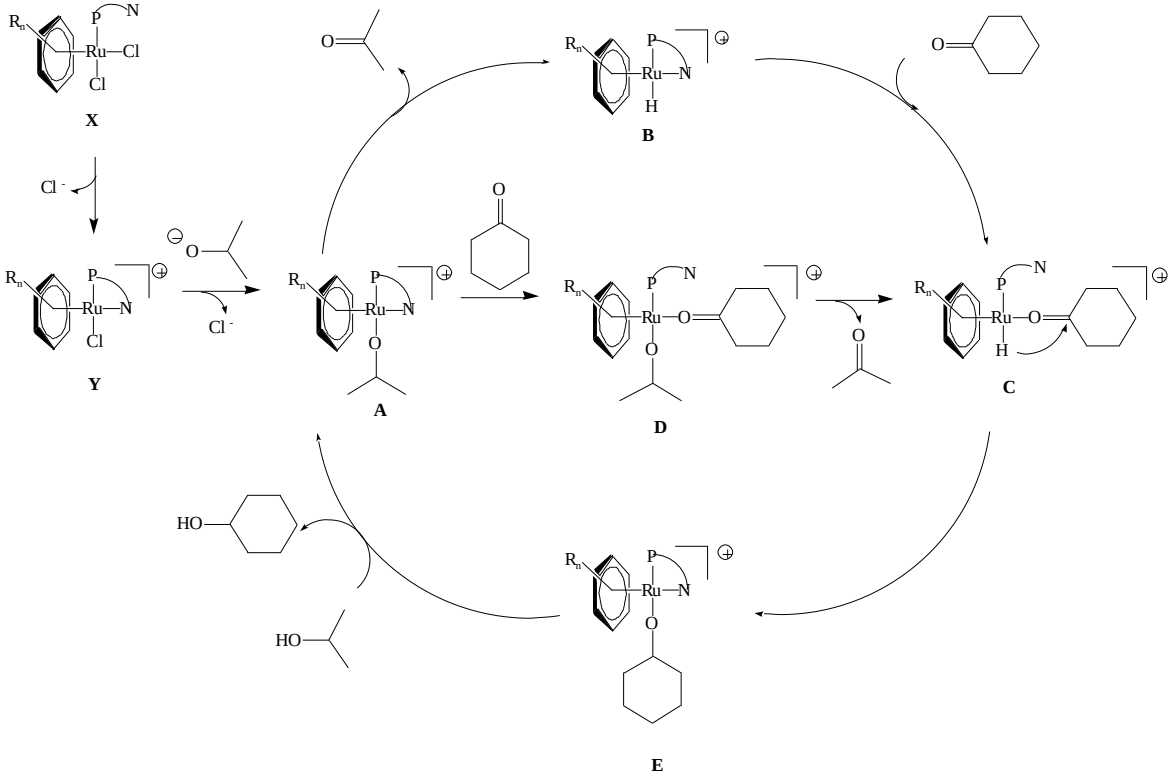
Enantiyoseçici hidrojen transfer reaksiyonlarında kullanılan substratlar genellikle aril, alkil ketonlar olmak üzere ketonların indirgenmesi ve α, β-doymamış asit türevleri olmak üzere aktif C=C çift bağlarının indirgenmesi üzerinedir. Hem C=O hemde C=C çift bağındaki indirgenmenin rasemik olmayan ürünlerin oluşmasını sağlayan α, β-doymamış karbonil türevlerinin kemoseçiciliğine özel bir ilgi gösterilmektedir. Bu alanda C_2- simetrik bidentat fosfin ligandlarının rutenyum rodyum

ve iridyum kompleksleri dehidroaminoasit, akrilik türevleri, ketonlar, iminler, enamidler, enkarbamatlar ve itakonik asit gibi substratların enantiyoseçici hidrojenasyon tepkimelerinde kullanılmaktadırlar (Jerphagnon ve ark. 2004).

C=C çift bağlarının alkoller ve formik asit ile indirgenmesi termodinamik olarak uygun bir tepkimedir ve birçok farklı koşul altında tamamlanır. Bunun aksine karbonil gruplarının alkoller tarafından indirgenmesi termodinamik olarak uygun değildir ve özellikle primer alkoller kullanıldığında ketonların alkoller tarafından hidrojen transfer indirgenmesinde reaksiyon sol tarafa kayar. Bu durumda yüksek dönüşümler elde etmek için çok iyi hidrojen sağlayıcıları ve uygun reaksiyon koşulları gerekmektedir (Zassinovich ve Mestroni 1992). Asetofenon transfer hidrojenasyon tepkimelerinde substrat olarak değerlendirilebilir. Bu substratlardaki fenil halkasında sübstüentlerin bulunması hidrojen transfer tepkimelerinde önemli bir etkendir. Bu sübstüentlerin sterik ve elektronik etkisi reaksiyonun hızı ve seçiciliğini etkilemektedir. Örneğin, fenil halkasında elektron çekici bir grubun ($-CF_3$) bulunması transfer hidrojen reaksiyon hızını artırırken, elektron verici sübstitüentler ($-CH_3$) bu reaksiyonun hızını azaltır (Gladiali ve Alberico 2006).

2.4.2.4. Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonları Üzerine Yapılan Mekanizma Çalışmaları

Transfer hidrojenasyon reaksiyonları için önerilen mekanizma aşağıda verilmiştir (Standfest-Hauser ve ark. 2001).



Şekil 2.15. 2-propanol varlığında siklohegzanonun transfer hidrojenasyonu için önerilen katalitik döngü

Kompleks **X** polar çözücülerde klorür iyonunu vererek **Y** kompleksini oluşturur. Bir baz varlığında **2** kompleksinden katalizde aktif bir tür olan *izopropoksit* kompleksi **A** elde edilir. **A,** *β*-eliminasyonuna uğrayarak **B** hidrür kompleksini meydana getirir (Cadierno ve ark. 2002 (a)).* **B**'ye siklohekzanon koordine olduğunda Ru-N bağı kırılarak **C** ara ürünü elde edilir (Cadierno ve ark. 2002 (b)).† Son olarak, rutenyumdan karbonil grubuna hidrür transferi ile **E** oluşur. **E** de alkoksit değiştirmesiyle **A**'yı tekrar meydana getirir.

Serbest arenin (aren/Ru:250/1) veya serbest iminofosfaran-fosfin ligandı ($Ph_2PCH_2P(=N\text{-}p\text{-}C_5F_4N)Ph_2$) (ligand/Ru:3/1) varlığında katalitik aktivitenin değişiklik göstermemesi bu mekanizmayı desteklemektedir. Böylece aktif türlerin katalizör prokürsörlerindeki ligandların ayrışmasıyla oluşmadığı açıkça görülmektedir. Açıktır ki

* 2-propanolde NaOH'ın bir ekivalentiyle kompleks 2'nin reaksiyonundan hidrür türevi B'yi sentezlemek için yapılan çalışmalar karışık ürün elde edildiğinden dolayı başarısızdır.

† Alternatif olarak, A'nın C'ye dönüşümü şelat halkasının açılması sonucu A'ya siklohegzanın koordinasyonuyla oluşan D araürününü içermektedir. Gerçekten de, 15 dakika sonra katalitik reaksiyon karışımının $^{31}P\text{-}\{^{1}H\}$-NMR spektrumunda ligand iminofosfaran-fosfin $Ph_2PCH_2P(=N\text{-}p\text{-}C_5F_4N)Ph_2$'nin monodentat koordinasyonuna karşılık gelen 21 ve 1 ppm ($^{2}J_{PP}$=27 Hz) ve 28 ve 4 ppm'de ($^{2}J_{PP}$=24 Hz) iki AB sistemlerinin tipik pikleri gözlendi.

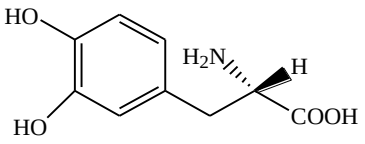
bu türlerin katalitik aktivitesi sadece metal kısmın elektronik ve sterik özelliklerine bağlı değilir (Cadierno ve ark. 2002).

2.5. Asimetrik Hidrojenasyon

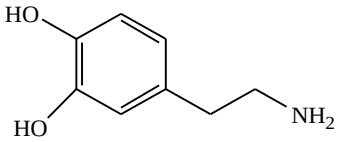
Kiralite, endüstüriyel ürünlerin sentezinde önemli bir konu olarak ortaya çıkmıştır. Saf enantiyomerlerin hazırlanması sentetik kimya için önemli bir konu olmuştur. Enantiyoseçici kataliz küçük miktarlarda seçilen kiral metal katalizörler yardımıyla enantiyomerik saf veya zengin bileşiklerin hazırlanması için seçilmiş gereçlerdir. Homojen metal katalizli asimetrik transformasyonun dikkat çeken ilk başarısı kiral fosfor ligandı içeren katalizör varlığında C=C ikili bağın hidrojenasyonunda gürülmüştür (Jerphagnon ve ark. 2004). Enantiyomerce zengin bileşikler vitaminler, farmasötik, zirai ilaçlar, tatlandırıcılar ve parfümeri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu bileşikler ayrıca kiral polimerler, non lineer optik özellik gösteren materyaller, ferroelektrik sıvı kristal materyaller gibi alanlarda da nadiren kullanılmaktadır. Enantiyoseçici katalizörlerin uygulamalarında kritik faktörler vardır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda spesifik katalitik basamağın seçimi iki sorunun cevabını belirlemelidir. Birincisi alternatif yollarla yarışmalı üretim proseslerin maliyeti, katalitik çalışmaların gelişmesinde harcanan zamandır. Bu yüzden enantiyoseçici katalizin özellikleri kritik faktörlerle belirlenen enantiyoseçici prosesleri takiben belirlenebilir. Enantiyoseçicilik enantiyomerik fazlalık(%ee) olarak belirlenir. Yani istenen enantiyomer ile istenmeyen enantiyomerin farkına eşittir. Farmasötik çalışmalarda ee> %90 olduğunda kabul edilebilir bir sonuç iken zirai ilaçlarda bu değer %80 dir. Katalizörün üretkenliği katalizörün maliyetini belirler. Bu anlamda bir katalizörün kullanılabilirliği artıkça üretkenliği de artar. Katalizörün aktifliği ürünün kapasitesini belirler (Blaser ve ark. 2005).

Rasemik ilaçların iki enantiyomeri hem *in vivo* hemde *in vitro* olarak absorbe edilebilir, aktive edilebilir veya parçalanabilir. Enantiyomerler eşit farmokolojik aktiviteye sahip olabileceği gibi biri aktif diğeri inaktif veya toksik olabilir yada ikisinin aktiflik derecesi farklı olabilir. Buna örnek olarak Parkinson hastalığının tedavisinde kullanılan L-DOPA (L-3-(3,4-dihidroksifenil)anilin) ilacının etkisi gösterilebilir. Aktif ilaç etkisi gösteren bileşik akiral dopamindir ve L-DOPA'nın *in vivo* olarak dekarboksilasyonundan meydana gelir. Aktif ilaç dopaminin kan-beyin bariyerini aşarak

aktif merkeze ulaşması çok zor olduğu için ilaç olarak L-DOPA alınır. Dopamin dekarboksilaz enzimi spesifiktir ve sadece DOPA'nın L (-) enantiyomerini dekarboksile eder. Bu yüzden DOPA'yı L (-) formu olarak almak gerekir. DOPA'nın D (+) formu ise insan vücudundaki enzimler tarafından metabolize edilemez ve vücutta tehlikeli bir biçimde birikir.



L-DOPA



DOPAMİN

Bundan dolayı, kimyasal, biyolojik ya da farmokolojik amaçlar için enantiyomerik açıdan saf bileşikleri alınması gerekir(Knowles 1986)

Asimetrik sentez bir kiral çevrede akiral başlangıç metaryalinin kiral ürüne dönüştürülmesi olup kiral molekül hazırlamak için kullanılan yaygın ve güçlü bir metotdur. Asimetrik bir reaksiyonda substrat ile reaktif tepkimeye girerek diastereomerik geçiş hallerini oluşturur. Reaksiyon merkezinde asimetriğin meydana gelmesi için iki reaktiften birinin bir kiral merkeze sahip olması gerekir. Asimetri imin, olefin, enol, karbonil gibi fonksiyonel grupların merkezinde trigonal karbonun tetragonal karbona dönüşmesiyle meydana gelir. Kiral karbon atomunun bu şekilde oluşması sentetik organik kimyanın ilgi çeken bir alanıdır.

Asimetrik sentezin amacı, sadece optik olarak aktif bileşikleri hazırlamak değil, aynı zamanda yüksek steroseçiciliğe de ulaşmaktır. Bu işlem kritik bir öneme sahiptir ve doğal ürünlerin sentezinde sık kullanılır. Başarılı bir asimetrik reaksiyon yüksek enantiyomerik fazlalık (ee) içermesi, kiral yardımcı bileşiklerin kolayca geri dönüştürülebilmesi, ürünün hem (+) hemde (-) enantiyomerlerinin elde edilebilmesi ve katalizde kullanılabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir (Chen 1999). Olefin, keton ve imin gibi doymamış prokiral bileşiklerin katalitik asimetrik hidrojenasyonu yoğun bi şekilde çalışılmış ve kiral bileşiklerin elde edilmesinde çok yünlü bir metot olmuştur. Aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin asimetrik hidrojenasyonu çok az çalışılmiştır. Bunun birkaç nedeni vardır.

1- Aromatik bileşiklerin kararlılığı yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir. Bu da enantiyoseçici indirgenmeyi olumsuz yönde etkiler.

2- Azot ve sülfür içeren heteroaromatik bileşiklerin katalizörün zehirlenmesine veya deaktivasyonuna yol açar.

3- Fonksiyonel alken ve ketonların aksine basit aromatik bileşiklerin ikincil kordinasyon grubunun olmamasından dolayı merkezi metal atomoyla etkileşimini zorlaştırdığı için enantiyoseçici reaksiyonlardaki etkinliği zorlaştırmıştır.

Bu zorluklara rağmen aromatik ve heteroaromatik bileşiklerin asimetrik hidrojenasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu alanda aromatik bileşiklerin homojen asimetrik hidrojenasyonuyla ilgili ilk çalışma 1987' de Murata ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Aromatik bileşiklerin asimetrik hidrojenasyonundaki başarısı substratın aktivasyonuna, katalizörün aktivasyonuna ve ikili aktivasyona bağlıdır (Zhou 2007).

2.5.1. Asimetrik Transfer Hidrojenasyon

Günümüzde asimetrik transfer hidrojenasyon, ketonlardan optikçe aktif sekonder alkolleri sentezlemek için kullanılan en etkileyici yöntemlerden biridir. Asimetrik transfer hidrojenasyonda kullanılan katalizörler genellikle bir metal kompleksinden ve kiral bir ligandtan hazırlanır. Yüksek etkinlik, seçicilik, kararlılık, uzun ömürlülük, kolaylıkla uygulanabilirlik ideal bir katalizörün karakteristik özellikleri arasındadır. Asimetrik transfer hidrojenasyonda (ATH), her ne kadar rodyum, rutenyum ve iridyum gibi geçiş metalleri yaygınca kullanılsada, özellikle mükemmel performansı ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle rutenyum bunlardan en sık kullanılanıdır (Shimuzu ve ark. 2005). Asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde kolay elde edilebilen hidrojen kaynakları, uygun tepkime koşulları ve basit uygulanabilir olması hem endüstüriyel hemde akademik çalışmalarda oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Dahası (ATH) su gibi çözücüler de kullanılabilir. Çevresel ve potansiyel açıdan ideal bir çözücü ticari proseslerde düşük maliyet sağlar. Birçok geçiş metal katalizli reaksiyonların aksine asimetrik transfer hidrojenasyon herhangi bir enantiyoseçicilik kaybı olmadan açık havada uygulanabilir. Asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde reaksiyon hızı ve seçicilik üzerinde farklı katalizörlerin etkisi, metal türleri, çözücü sistemleri, katılma, sıcaklık ve pH gibi faktörler etkileri araştırılmıştır (Fuglseth ve ark. 2009). Asimetrik transfer hidrojenasyon tekimelerinde çözücü seçimi aktiflik ve enantiyoseçicilik üzerinde büyük rol oynar. Çözücü C=C ve C=O gibi bileşenlerin indirgenmesinde kemoseçicilik üzerinde belirleyici rol oynar. Özellikle klorlu çözücülerin tepkime

esnasında klorun ayrılarak tersinmez olarak metal merkeze kordine olması C=O hidrojenasyonunda düşük aktiviteye neden olmaktadır. Polar çözücülerde aktivitenin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir (Malacea ve ark. 2010).

Enantiyoseçici hidrojen transfer reaksiyonlarında kiral fosfor ve azot ligandları içeren mono- ve polinükleer Ru(II), Rh(I) ve Ir(I) kompleksleri katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Zassinovich ve Mestroni 1992). Rutenyum homojen hidrojenasyon katalizörleri yaklaşık kırk yıldır bilinmekte ve asimetrik sentez reaksiyonları için en etkili katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir (Clapham ve ark. 2004). Rutenyum katalizli transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalizörü elde etmek için başlangıç maddesi olarak genellikle $[RuCl_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ gibi aren ligandları içeren metal prekursorları kullanılır. $[RuCl_2(\eta^6\text{-aren})]_2$ komplekslerinde aren ligandların; yardımcı ligandların kendiliğinden rutenyum etrafındaki oktahedral koordinasyon çevresinin bitişik üç tanesini doldururken diğer üç tanesini fac şeklinde diğer işlemler için boş bırakması, aren ligandlarının metal merkezine karşı uygun reaktivite ve seçicilik göstermesi ve halka üzerindeki sübstitüsyon şeklinin esnek olması gibi avantajları bulunmaktadır (Noyori ve ark. 2001).

2.5.2. Asimetrik Hidrojenasyonda Kullanılan Ligandlar

Asimetrik hidrojen transferinde kullanılan ligantlar azot, oksijen, fosfor, kükürt ve arsenik gibi atomlardır. Bu ligandlar bidentat, tridentat ve tetradentat olabilir. Ligandlar, -XH protonlu verici merkezine sahip olup olmamalarına bağlı olarak anyonik ya da nötral olarak sınıflandırılabilir. Hidrojen transfer mekanizmasında bu özellik önemli bir rol oynar.

Ligandların yapıları analiz edildiğinde iyi bir enantiyo kontrol sağlaması için belirli prensiplere göre dizayn edilmelidirler. Genel olarak bu prensipler göz önüne alındığında liganda gerekli esnekliğin kazandırılmasıyla yüksek dönüşüm hızı elde edilebilir ve yeterli rijitlik sağlanarak stereoseçicilik kontrol edilebilir.

Bir ligand eğer aşağıdaki özelliklere sahipse yüksek enantiyoseçicilik gösterebilir:

- Ligand bidentat ise genellikle *cis* şeklindeki bağlanma rijitliği artırır. Optimum şelat büyüklüğü kompleksin yapısına bağlıdır.

- Ligand C_2-simetrisine sahipse veya oldukça asimetrik bir yapıya sahipse olası izomerik katalizör-substrat komplekslerinin sayısı azalır.
- Ligandın fosfor atomuna bağlı iki aril yada hacimli alkil grubu varsa kiraliteyi uzak kiral yapıdan fosfora aktarır .
- Ligandın substrata olabildiğince yakın kiral elementleri varsa, örneğin stereojenik P atomu varsa yüksek enantiyoseçicilik sağlar.
- P atomu stereojenik merkezler içeren bir halkanın içindeyse yüksek enantiyoseçicilik sağlar.
- Ligand modüler ise sterik ve elektronik özelliklerin kolaylıkla değiştirilebilmesini sağlar(Blaser ve ark 2002).

Ayrıca liganda ekstra fonksiyonel grupların eklenmesi tepkenin yönlenmesi ikincil etkileşimler yoluyla kontrol edilebilir. Liganda sübstitüentler ya da köprü grupları takılarak ligandın konformasyonel esnekliği sınırlandırılabilir. İlk çalışılan kiral ligandlar CH_2-PPh_2 ya da Ar-PPh_2 grupları içeren ligandlardı. Daha sonra P-C, P-O ve P-N bağı içeren neredeyse tüm üç koordinasyonlu fosfor bileşiklerinin yüksek enantiyoseçicilik sağlayan aktif kompleksler oluşturabildiği görüldü. İlk kiral ligandların hepsi merkezi kiraliteye sahipti ve kiral havuzdaki başlangıç maddelerinden hazırlanırdı. Daha sonra aksiyal (örneğin BINAP) ve düzlemsel (örneğin ferrosenil fosfinler) kiralitenin de oldukça etkin olduğu bulundu (Blaser ve ark. 2003). Genelde asimetrik hidrojenasyonda kullanılan en başarılı kiral ligandlar C_2 simetri düzlemine sahip rijit şelat difosfin ligandlardır. (Roucoux ve ark. 1996). Çünkü C_2-simetrik ligandların metale koordine olduğunda oluşan komplekslerdeki homotopik doğasından dolayı birbiriyle yarışmalı diasteromerik mekanizmaların sayısını azalttığı için reaksiyonun enantiyoseçiciliğinde önemli derecede artışa yol açmaktadırlar (Turgut ve ark. 2010). Ayrıca asimetrik hidrojenasyonda ferrosen türevleri, diamin türevleri, fosfin, fosfit, fosfoamid, fosfonit tipi ligandlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak fosfinit liganları az çalışılmıştır (Jerphagnon ve ark. 2004).

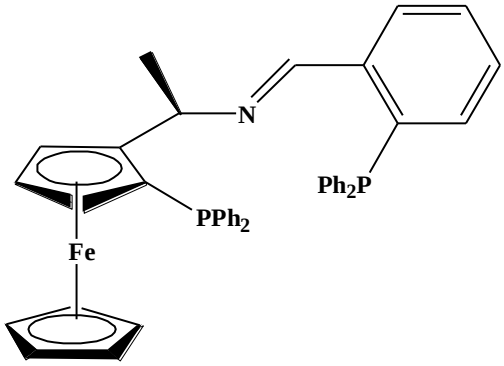
Test edilen potansiyel anyonik ligandlar arasında hem katalitik peformansı hem de substrat kapsamı yönünden en etkin olanları 1,2 amino alkoller ve monotosillenmiş diamin türevleridir. Ru-aren ve Rh veya Ir-siklopentadienil kompleksleri gibi yarım sandiviç π-kompleksleri 1,2-aminoalkol ve monotosillenmiş diamin ligandlarla bağlanabilen en yaygın gruplardır (Gladiali ve Alberico 2006).

Modifiye edilmiş çok sayıda fosfin ve aminofosfin-fosfinit türü ligandlar da asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında oldukça sık kullanılmaktadır. Ayrıca fosfinlere göre daha kolay bir şekilde hazırlanan fosfinit ligandları da bu tür reaksiyonlarda kullanılan diğer bir ligand türüdür (Elma 2010), (Ak 2010).

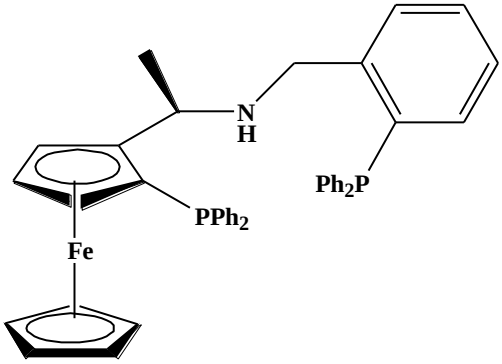
Ligandların elektronik ve sterik özellikleri asimetrik tepkimelerin enantiyoseçiciliğini ve reaktivitesini etkileyen en belirgin faktörlerdir. Yeni kiral ligandların sentezlenmesi ve dizaynı asimetrik katalizin gelecekteki gelişimi için zorunlu hale gelmiştir. Çoğu katalitik yöntemlerin karmaşıklığı ve mekanizmaların anlaşılmazlığı kiral ligandların gelişmesini yüksek oranda deneysel çalışmalara bağlı kılmıştır. Yeni kiral ligantlar oluşturulurken bazı genel kurallara dikkat etmek gerekir. İlk olarak, ligand hem kendi etrafında hem de tam ayırmada stereojenik merkez oluşumunu sağlayan metal merkezi etrafında ideal sterik çevre oluşturmalıdır. İkincisi, yeni ligandlar enantiyoseçicilik ve reaktivitedeki elektron gereksinimini karşılamalıdır. Üçüncüsü ise, yeni ligand endüstriyel anlamda kolay ulaşılabilir olmalıdır (Altınel 2008).

2.6. Önceki Çalışmalar

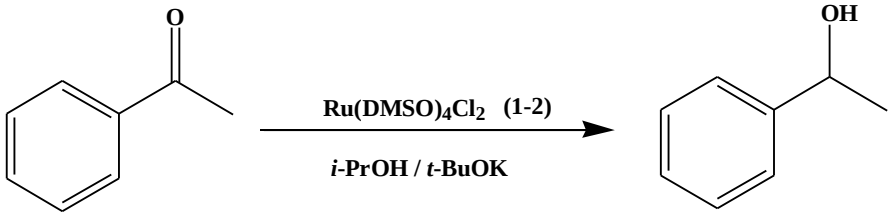
Dai ve ark.(2004) kiral ferrosenildifosfin ligandlarını hazırlamışlardır. Sentezlenen bu ligandlar $Ru(DMSO)_4Cl_2$ ile etkileştirilerek ketonların Ru(II) katalizli ATH'unu (asimetrik transfer hidrojenasyon) çalışmışlardır. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol ve baz olarak *t*-BuOK(tersiyerbütoksit) kullanmışlardır.



(R)-(S)-1



(R)-(S)-2

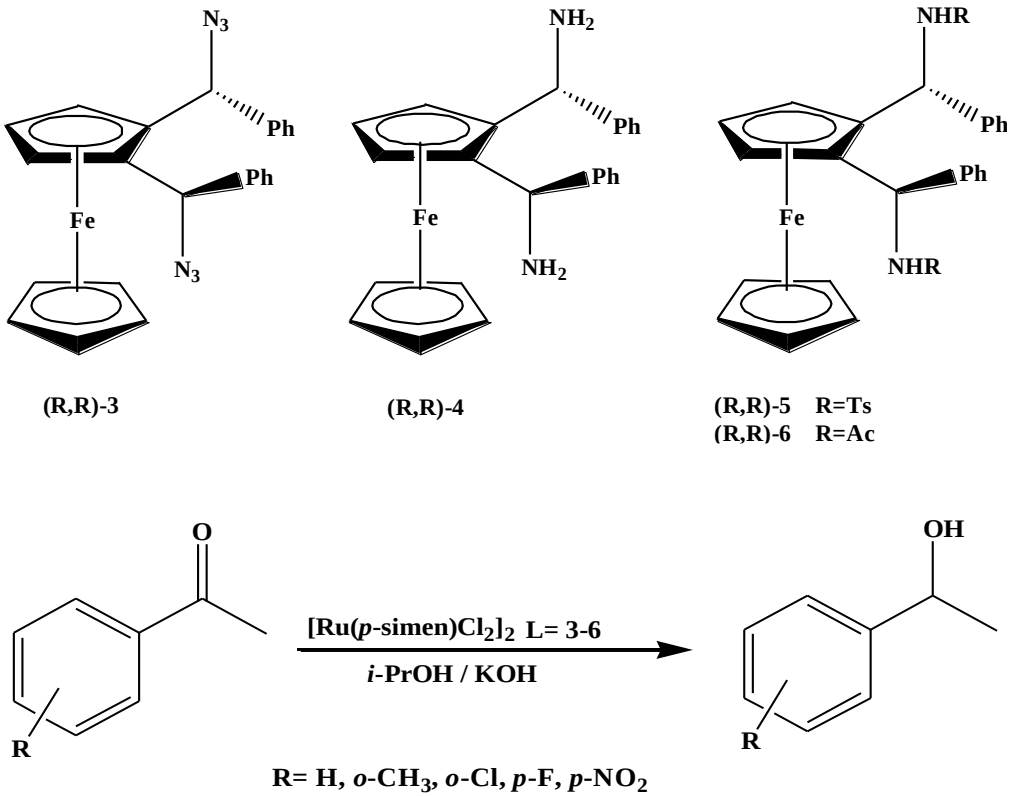


Şekil 2 16: Asetofenon'un indirgenme tepkimesi

Bu ligandlar asetofenonun ATH'unda kullanıldığında (**1**) ligandı 2 saatte % 59 dönüşüm % 39 ee ile indirgenme ürününü verirken (**2**) ligandı 30 dakikada %90 dönüşüm %80 ee vermiştir. İmin grubu içeren ligandın amin grubu içeren liganda göre daha düşük dönüşüm ve enantiyoseçicilik gösterdiği belirtilmiştir. **2** ligandı baz alınarak asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde farklı sıcaklıklarda çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın 80 ^oC den 0 ^oC ye düşürülmesi ile tepkime süresinin arttığı ve dönüşümün azaldığı gözlenirken enantiyoseçiciliğin aynı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca 2 ligandı kullanılarak çeşitli metil aril ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonundaki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. En yüksek enatiyoseçiciliğin %90 ee ile 1-asetonaftonda gözlenmiştir. Fenil halkasına para konumunda F, Cl, Br, NO_2 gibi elektron çekici grupların bağlanması iyi bir dönüşüm

ve enantiyoseçicilik gösterirken, -CH_3, -OCH_3 gibi elekton verici gruplar bağlandığında dönüşüm azalmaktadır. Enantiyoseçiciliğin metil varlığında değişmediği metoksi varlığında ise en düşük enantiyoseçicilik %52 ee gözlenmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda NH grubunun varlığı ATH tepkimelerinde ktalitik geçiş basamağını kararlı kıldığı tepkimenin aktifliği ve enantiyoseçicilik üzerinde büyük rol oynadığı düşünülmektedir. Sıcaklığın katalitik aktivite üzerinde büyük rol oynadığı görülmüştür. En düşük aktivite ve ennatiyoseçiciliğin görüldüğü *p*-metoksiasetofenonda metoksi grubunun güçlü elektron vericiliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

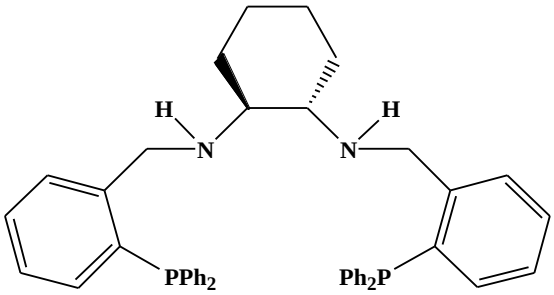
Fukuzawa ve ark. (2006) optikçe aktif 1,2-ferrosenildiazid (**3**), 1,2-ferrosenildiamin (**4**), 1,2-ferrosenilditosilamid(**5**) ve 1,2-ferrosenildiasetamid (**6**) sentezlemiş ve [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ varlığında asetofenonnun asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerini incelenmiştir. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol, baz olarakta KOH kullanılmıştır.



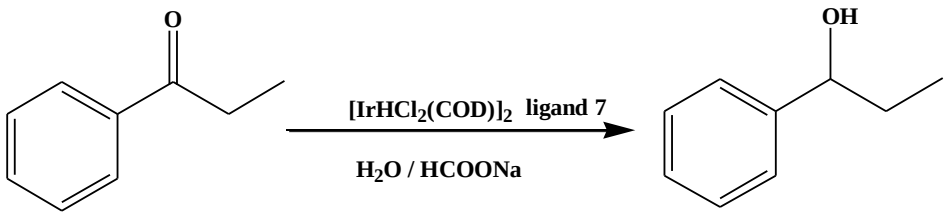
Şekil 2 17: Sübstitüe asetofenonların indirgenme tepkimesi

Sentezlenen bu ligandların [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ varlığında katalitik etkinlikleri incelendiğinde **4** ligandının oda sıcaklığında 2 saatte %98 dönüşüm, %75 ee elde etmişlerdir. Sıcaklığın 0 ^oC' ye düşürülmesi ile 3 saatte dönüşüm oranında azalma ancak enantiyoseçicilikte herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Kullanılan [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ miktarı artırıldığında dönüşümde herhangi bir değişim olmazken enantiyoseçiciliğin azaldığı görülmüştür. Sentezlenen **3**, **5** ve **6** ligandlarının ATH tepkimelerinde oda sıcaklığında 24 saatte dönüşüm ve ee gözlenmemiştir. Daha sonra **4** ligandı *orto* ve *para* sübsitüe asetofenon ve 1 ve 2 asetonafton indirgenme tepkimelerinde etkinliği araştırılmıştır. *Orto* konumunda metil bağlandığı zaman oda sıcaklığında 24 saatte %86 dönüşüm ve %75 ee elde edilirken *para* konumunda nitro grubu bağlandığında oda sıcklığında 4 saatte %96 dönüşüm ve %14 ee elde edilmiştir. *p*-F, 1 ve 2 asetonafton' larda ortalama bir enantiyoseçicilik (%60-63 ee) elde edilmiştir.

Xing ve ark.(2006) kiral PNNP(diaminodifosfin) tipi ligand(**7**) ve [$IrHCl_2$(COD)]$_2$ ile suda HCOONa kullanılarak aromatik ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri incelenmiş ve uygun kiral alkoller yüksek bir dönüşüm ve enantiyoseçicilik ile elde etmişlerdir.



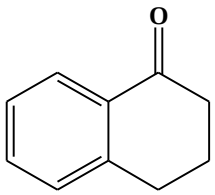
7



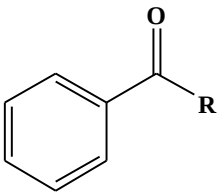
Şekil 2 18: Propiyofenon'un indirgenme tepkimesi

[$IrHCl_2$(COD)]$_2$ varlığında (**7**) ligandının ilk başta propiyofenon'un indirgenme tepkimelerinde etkinliği araştırılmış ve 60 ^oC de 9 saatte %99 dönüşüm ve %80 ee elde edilmiştir. Aynı sıcaklık ve sürede sodyum format miktarı iki katına çıkarıldığında dönüşümde herhangi bir değişiklik olmazken enantiyoseçicilikte kısmen de olsa bir

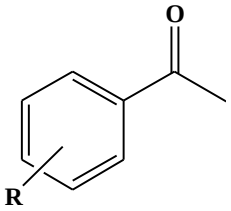
azalma görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın etkisi araştırılmış ve sıcaklığın azalmasıyla dönüşümde bir düşüş olurken enantiyoseçicilikte değişme olmamıştır. Tepkime açık havada gerçekleştirildiğinde 39 saatte %92 dönüşüm ve %89 ee elde etmişlerdir. Tepkime esnasında kullanılan suyun degaz edilmesi tepkime süresi üzerinde oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Degaz edilen su tepkimede kullanıldığında ürün oluşumu 21 saatte elde edilirken, degaz edilmediğinde ürün oluşumu 51 saatte gerçekleştirilmektedir. Degaz olayının dönüşüm ve enantiyoseçicilik üzerinde bir etkisi görülmemiştir. Bu sonuçlardan sonra $[IrHCl_2(COD)]_2$ katalizörlüğünde (**7**) ligandı çeşitli aromatik ketonların(**a-j**) sudaki asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkileri incelenmiştir.



a



R= izopropil (b)
R= propil (c)
R= bütil (d)

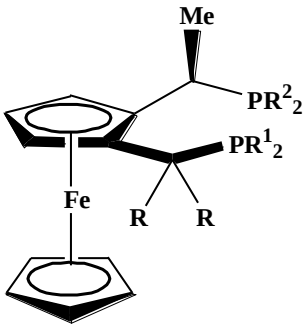


R= H (e)
R= *o*-Cl (f)
R= *m*-Cl (g)
R= *p*-Cl (h)
R= *o*-CH_3 (l)
R= *m*-CH_3 (j)

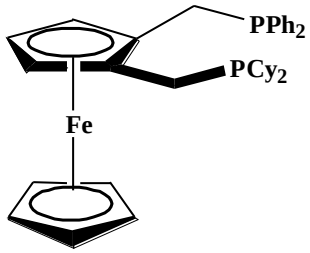
Su ortamında gerçekleştirilen tepkimelere herhangi bir faz transfer katalizörü(PTC); tetrabütil amonyumbromür(TBAB), asetiltrimetil amonyumbromür (CATB) ve bis(trifenilfosforanilidin)amonyumklorür(PPNCl) katılmadan gerçeklştirilen tepkimelerde çok az bir dönüşüm gözlemişlerdir. Daha sonra faz transfer katalizörlerinin etkisi araştırılmış ve transfer hidrojenasyonun reaktivitesi ve enantiyoseçiciliği için en uygun PTC'nin PPNCl olduğu saptanmıştır. Aril alkil ketonların indirgenmesinde reaksiyon hızı ve enantiyoseçicilik hem sterik hemde elektronik faktörlere bağlıdır. **a**, **b**, **c** ve **d** aril alkil ketonları kıyasladığımızda ketonun artan sterik etkisi enantiyoseçiciliğin artmasına neden olmaktadır. Yapılan çalışmada en iyi sonucun %99 dönüşüm ve %99 ee ile 1-tetralon'un(**a**) asimetrik indirgenmesinde gözlenmiştir. Klor gibi elektron çekici bir grubun fenil halkası üzerindeki konumu kıyaslandığında *orto* ve *meta* konumunda tepkime hızının *para* konumuna göre daha iyi iken enantiyoseçiciliğin ise daha düşük olduğu görülmüştür(**f**,**g**,**h**). Elektron verici

gruplara baktığımızda *orto* pozisyonunun *meta* ya göre daha iyi enantiyoseçicilik göstermiştir(**l**, **j**).

Cabou ve ark. (2005) optikçe saf ferrosenil difosfin ligandını sentezleyip Ru katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini araştırmışlardır.



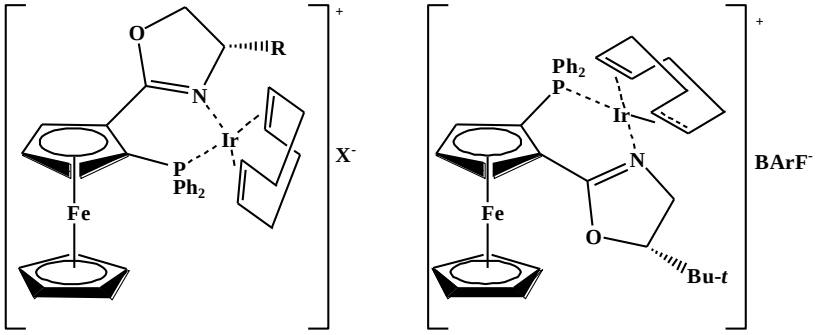
R= H, R^1= Ph, R^2= Ph (8)
R= H, R^1= Cy, R^2= Cy (9)
R= H, R^1= Ph, R^2= Cy (10)
R= Me, R^1= Ph, R^2= Ph (11)



12

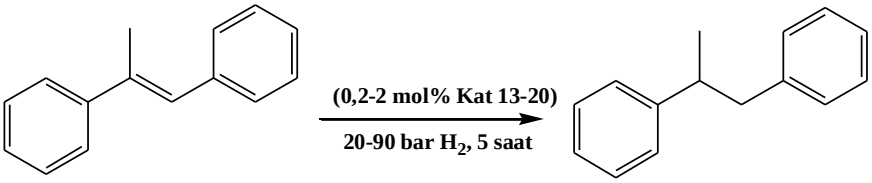
Sentezlenen optikçe saf ferrosenil difosfin ligandların (Ru) katalizörü varlığında asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinliği incelendiğinde hem düzlemsel hemde merkez kiraliteye sahip (**8**) ligandı 10 dakikada %30 dönüşüm ve %61 ee ile ortalama bir enantiyoseçicilik sergilemektedir. Ketonların sekonder alkollere indirgendiği asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinin tersinir olması sonucu 2-propanolün zamanla kiral ürünün enantiyomerik saflığını bozduğunu açıklamışlardır (10 dak %61 iken 50 dak %55). Normal koşullarda ligand/Ru oranı iki(50 dak %55) iken bu oranın bire(10 dak %64) düşürülmesi ile enantiyoseçiciliğin etkilenmediği gözlenmiştir. Ligandın yapısındaki difenil gruplarının varlığı iyi bir enantiyoseçicilik için gereklidir. Fosfor atomuna bağlı fenil gruplarının yerine siklohekzil gruplarının bağlanması (**9**) enantiyoseçiciliğin azalmasına(1 saatte %19 ee) ve konfigürasyonun tersine dönmesine yol açmıştır. Hidrojen atomlarının yerine iki metil grubunun bağlanması(**11**) ile enantiyoseçiciliğin azaldığı görülmüştür(10 dak %61 ee iken 130 dak %50 ee). Ayrıca yapılan çalışmada difosfin grubuna komşu kiral merkezin varlığının katalitik aktivite üzerinde önemli rol oynadığı görülmüştür. Sadece düzlemsel kiraliteye sahip (**12**) ligandının 270 dak %5 dönüşüm göstermesi merkez kiralitenin önemini sergilemektedir.

Li ve ark. (2007) kiral iridyum Fc-PHOX(ferrosenilokzanilfosfin) komplekslerini sentezlemişler ve (*E*)-1,2-difenil-1-propen'in asimetrik hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini araştırmışlardır.



R= Me X= BArF (13)
R= *i*-Pr X= BArF (14)
R= *t*-Bu X= BArF (15)
R= Ph X= BArF (16)
R= Bn X= BArF (17)
R= Me X= PF_6 (18)
R= *t*-Bu X= Cl (19)

20

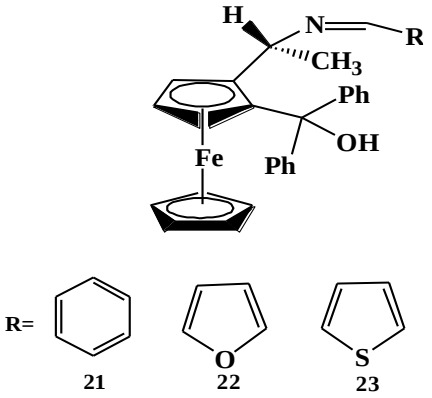


Şekil 2 19: (*E*)-1,2-difenil-1-propen'in asimetrik hidrojenasyonu

Tüm kompleksler Fc- PHOX tan çıkılarak yüksek bir verimle sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerde ferrosen halkasının düzlemsel kiralitesi ve okzalin halkasının kiralitesinin nispi konfigürasyonunun etkisi araştırıldı. Ayrıca iki diasteromerik kompleks(**20** ve **15**) sentezlemişlerdir. **13-20** komplekslerindeki anyon ve R gruplarının etkisi (*E*)-1,2-difenil-1-propen'in asimetrik hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini araştırmışlardır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkimelerde **18** kompleksinin sadece %6 gibi bir dönüşüm sağladığı gözlenirken **19** kompleksi kullanıldığında katalitik aktivitenin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. **13** komleksinin katalizör olarak kullanıldığı tepkimelerde çözücü etkisi araştırılmış ve dönüşümlerin klor içeren çözücülerde daha iyi olduğu gözlenmiştir. CH_2Cl_2 ile %100, $(CH_2Cl)_2$ ile %60.9, CH_3Cl ile %30.3 ve toluen kullanıldığında %4.9 dönüşüm gözlenirken Et_2O ve THF'de dönüşüm gözlenmemiştir. Katalizör **13**

varlığında CH_2Cl_2 çözücüsünde katalizör miktarı %0.2 mol iken %51 dönüşüm ve %86.1 ee elde edilirken, miktarı %2mol'e çıkarıldığında %100 dönüşüm ve %89.2 ee elde edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında katalizör miktarının artırılması dönüşüm üzerinde etkili olurken enantiyoseçiciliğin kayda değer bir oranda değişmediği gözlenmiştir. Katalizörün okzalin halkasındaki R gruplarının sterik etkisi hem aktivasyon hemde enantiyoseçicilik üzerinde etkisi araştırılmıştır. Okzalin halkasındaki sterik etkinin az olduğu **13** ve **17** katalizörleri kullanıldığında dönüşümün %100 gerçekleştiği, enantiyoseçiciliğin ise %87.4 ve %74.3 ee elde edilirken sterik etkinin daha fazla olduğu **14**, **15** ve **16** komplekslerde dönüşümün sırasıyla %66, %38 ve %74 olarak belirlenmiştir. **15** kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı asimetrik hidrojenasyon tepkimesinde hidrojen basıncının katalitik aktivite ve enantiyoseçicilik üzerindeki etkisine bakıldığında hidrojen basıncının artırılması ile dönüşümün hızlı bir şekilde arttığı gözlenirken enantiyoseçicilik üzerinde ciddi bir etkisi gözlenmemiştir (50 bar'da %38 dönüşüm, %77.6 ee iken 90 bar'da %98 dönüşüm , %79.7 ee). Birbirlerinin diasteromerleri olan **15** ve **20** nolu komplekslerin katalizör olarak kullanıldığı tepkimelerde elde edilen ürünün konfigürasyonunun aynı olması, katalizörün okzalin halkasındaki merkezi kiralitenin ürün konfigürasyonunda belirleyici unsur olduğunu açıklamışlardır.

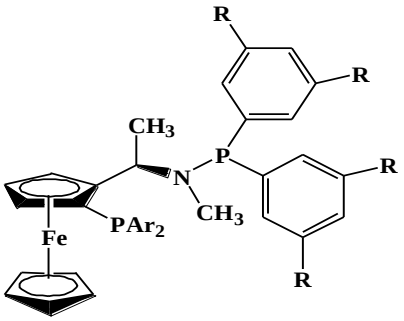
Zhang ve ark. (2007) yeni ferrosenilimin ligandlarını(**21**, **22**, **23**) sentezlemiş ve Ir katalizli asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinlikleri incelenmişlerdir. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol, baz olarak KOH kullanılmıştır.



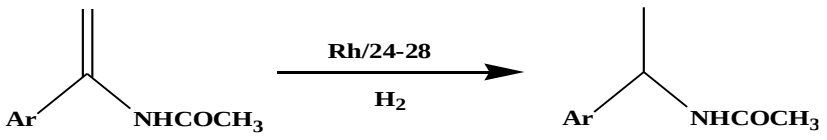
İridyum katalizörlüğünde asetofenon'un asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde (**21**) nolu ligand kullanıldığında 50 ^oC de 4 saatte %60 dönüşüm ve %50.9 ee, (**22**) nolu ligand kullanıldığında aynı koşullarda %70 dönüşüm ve %83 ee ve

(**23**) nolu ligantta ise %75 dönüşüm, %89 ee elde etmişlerdir. Ir(I) katalizli asetofenonun ATH tepkimelerindeki sonuçlarına bakıldığında ortalama aktivite ve iyi enantiyoseçicilik göstermektedir. **22** ve **23** 'ün katalitik aktivitesi **21** e göre daha yüksek olduğu görülmüş ve bunun sebebinin ferrosenilimin ligandında bulunan heterosiklik atomların koordinasyonundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

Li ve ark. (2005) havada ve suda kararlı florlu ferrosenilfosfin-aminofosfin ligandlarını(**24**, **25**, **26**, **27**, **28**) sentezlemiş ve rodyum katalizli enamid ve α-dehidroaminoasit türevlerinin asimetrik hidrojenasyonunda katalitik özellikleri araştırılmıştır. Fosfin ve aminofosfin gruplarına bağlı fenil halkalarındaki elektron çekici ve elektron verici grupların asimetrik hidrojenasyon üzerindeki etkileri incelemiştir. Gözlemlenen ilk sonuçlara göre aynı şartlar altında α-dehidroaminoasit türevlerinin enantiyoseçiciliği enamidlerinkinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Burdan yola çıkılarak asimetrik kataliz için kiral ligandlar substratın spesifik türlerine göre etki ettiğini tespit etmişlerdir.

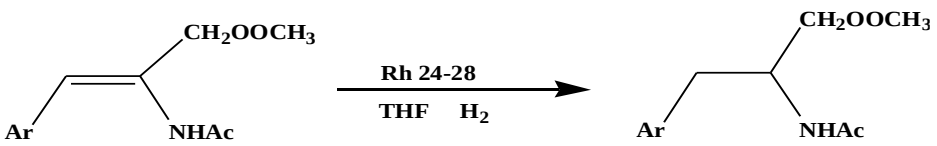


R= H,	Ar= fenil	(24)
R= CH_3	Ar= fenil	(25)
R= CF_3	Ar= fenil	(26)
R= H	Ar= 3,5 bis(trifloromethil)fenil	(27)
R= CF_3	Ar= 3,5 bis(metil)fenil	(28)



Ar= Ph, *p*-$CF_3C_6H_4$

Şekil 2 20: Arilenamidlerin asimetrik hidrojenasyonu

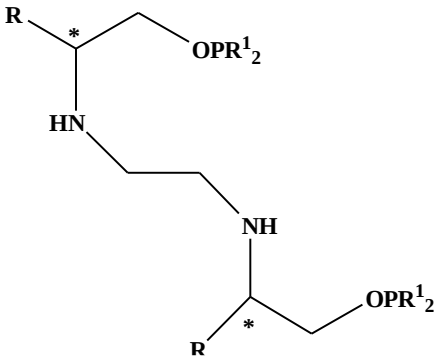


Ar= Ph, *p*-NO_2-C_6H_4

Şekil 2 21: α-Dehidroaminoasit türevlerinin asimetrik hidrojenasyonu

Sentezlenen (**24-28**) ligandların etkinliği rodyum katalizli aril enamidlerin asimetrik hidrojenasyonunda test edilmiştir. **24** ligandı 10 saatte %70 ee, **25** ligandı 8 saatte %80 ee, **26** ligandı %94.6 ee, **27** ligandı %35 ee ve **28** ligandı % 96.5 enantiyoseçicilik verdiği göstermiştir. **24** ve **25** nolu ligandların kullanıldığı katalizörlerin varlığında enamidlerin yapısıdaki aril gruplarının etkisi araştırılmış, elekton çekici (*p*-CF_3-C_6H_4) grup bağlandığında enantiyoseçicilik üzerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir (**24** için %73 ee, **25** için % 79.6 ee). **26** ve **28** varlığında diklorometan, 2-propanol, toluen ve THF gibi çözücülerin etkisi araştırılmış ancak enantiyoseçicilikte önemli bir değişiklik gözlenmemiştir(ee= %94.6, %94.4, %93.5, %96.5). **27** ligandındaki enantiyoseçiciliğin düşük çıkması ferrosen halkası üzerindeki 3,5-bis(triflorometil)fenilfosfino grubunun negatif etkisinden kaynaklandığını ileri sürülmüştür. Sonuçlara bakıldığında enantiyoseçicilik üzerinde ligandların sterik ve elektronik etkisinin önemli olduğunu gözlenmiştir. **25-28** ligandları varlığında α-dehidroaminoasit türevlerinin asimetrik hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. Substratın dönüşümü kantitatif olurken(%100), enantiyoseçicilik (**25** için %99ee, **26** için %99.2 ee, **27** için %96.1 ee ve **28** için %98.5 ee) olarak belirlenmiştir. Enamidlerde olduğu gibi α-dehidroaminoasit türevlerinde de aril grubunun değişmesinin enantiyoseçicilikte önemli bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi enantiyoseçicilik **25** ve **26** ligandları varlığında elde edilmiştir.

Elma ve ark. (2013) C_2-simetrik kiral bis(fosfinit) ligandlarını(**29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36**) sentezleyip asetofenon'un Ru(II) katalizli asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerinde katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Hidrojen sunucusu olarak 2-propanol kullanmışlardır.

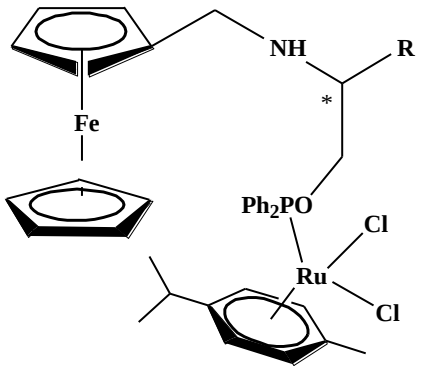


R= -$CH_2CH(CH_3)_2$ R^1= Ph (29)
R= -$CH_2CH(CH_3)_2$ R^1= ^{i}Pr (30)
R= -$CH(CH_3)(CH_2CH_3)$ R^1= Ph (31)
R= -$CH(CH_3)(CH_2CH_3)$ R^1= ^{i}Pr (32)
R= -C_6H_5 R^1= Ph (33)
R= -C_6H_5 R^1= ^{i}Ph (34)
R= -$CH_2C_6H_5$ R^1= Ph (35)
R= -$CH_2C_6H_5$ R^1= ^{i}Pr (36)

Bu çalışmada hazırlanan C_2-simetrik kiral bis(fosfinit) ligandlarının Ru(II) katalizörleri in situ ortamında hazırlamışlar ve farklı R gruplarının asetofenonun ATH

tepkimelerindeki etkilerini incelemişlerdir. 2-propanolün reflaks sıcaklığında yapılan çalışmalarda **29** ligandı 45 dak %99 dönüşüm, %78 ee, **30** ligandı 10 dak. %97 dönüşüm %42 ee, **31** ligandı 30 dak. %99 dönüşüm %84 ee, **32** ligandı 10 dak %96 dönüşüm %54 ee, **33** ligandı 1 saatte %97 dönüşüm %63 ee, **34** ligandı 3 saatte %99 dönüşüm %60 ee, **35** ligandı 1 saatte %98 dönüşüm %71 ee ve **36** ligandı 3 saatte %97 dönüşüm %67 ee vermişlerdir. Baz olmadan yapılan çalışmalarda herhangi bir dönüşümün gözlenmediğini tespit edilmiş ve baz kullanımının gerekliliğini vurgulamıştır. Bazın kataliz döngüsünde Ru-H ara ürünün oluşumunu kolaylaştırdığını ileri sürmüşlerdir. Tepkimelerde farklı bazların (KOH,NaOH gibi) kullanılmasının dönüşüm ve enantiyoseçicilik üzerinde etkisinin az olduğunu belirlemişlerdir. Fosfor atomu üzerindeki grupların katalitik aktivite üzerindeki etkisi incelendiğinde izopropil grubunun yerine fenil gruplarının bağlanması ile hem dönüşüm hemde enantiyoseçiciliğin artığı gözlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında en iyi enantiyoseçiciliği **29** ve **31** ligandları varlığında elde etmişlerdir. Ayrıca kiral karbon üzerindeki sübsitüentlerin hacimliliğin azalması enantiyoseçiciliğin artmasına neden olabileceğini öne sürmüşlerdir.

Ak ve ark. (2013) ferrosen fosfinit temelli kiral Ru(II) komplekslerini(**37**, **38**, **39**, **40**) sentezleyip asetofenonun Ru katalizli asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini araştırmışlardır. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol kullanılmıştır.



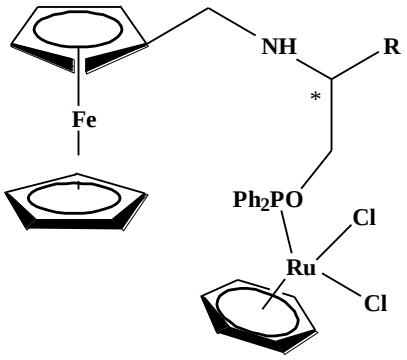
R= D-fenil (37) R= L- fenil (38)
R= D-benzil (39) R= L-benzil (40)

Ru(II) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı asetofenonun ATH tepkimelerinde oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda 24 saatte **37** katalizörü %10 dönüşüm %85 ee, **38** katalizörü %15 dönüşüm %90 ee, **39** katalizörü %11 dönüşüm %86 ee ve **40** katalizörü %9 dönüşüm %82 ee elde etmişlerdir. Ancak sıcaklığın 82

^{o}C'ye çıkarılmasıyla tepkime hızının arttığı reaksiyon sürelerinin kısaldığını ve enantiyoseçiciliğin ise kısmen azaldığını gözlemlemişlerdir (82 ^{o}C'de: **37** 20 dakikada %99 dönüşüm %79 ee, **38** 20 dakikada %98 dönüşüm %83 ee, **39** 30 dakikada %99 dönüşüm %70 ee ve **40** 30 dakikada %97 dönüşüm %77 ee). Tepkimeler baz olmadan denendiğinde herhangi bir dönüşüm gözlenmemiştir. Ayrıca katalizör **38** kullanılarak baz miktarı üzerine çalışmalar yapılmış ve en uygun sonuçların baz/ligand oranı 5/1 olarak bulunmuştur. Amino grubuyla ferrosen içeren kiral fosfinit ligandların yüksek aktivite ve enantiyoseçilik gösterdiği, ligandların yapısındaki –NH grubunun hidrojen bağıyla katalitik geçiş basamağını kararlı kıldığından Ru-ligand katalitik sistemlerde büyük öneme sahiptir. Sonuçlara bakıldığında en iyi sonuçların fenil grubu(**37**,**38**) varlığında elde edildiği ve L formunun D formuna göre daha iyi enantiyoseçicilik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler sübstitüe asetofenonların(*p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-NO_2, *p*-MeO ve *o*-MeO) ATH tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Katalizör **38** en iyi aktivite ve enantiyoseçicilik göstermiştir. Dönüşümler %98-99 iken enantiyoseçicilik: *p*-F için 15 dak %80 , *p*-Cl için 20 dak %80, *p*-Br için 20dak %79, *p*-NO_2 için 15 dak %81, *p*-MeO için 30 dak %79 ve *o*-MeO için 1 saatte %91 ee olarak belirlemişlerdir. Fenil halkası üzerindeki sübsitüentlerin bağlanma pozisyonu ve elektronik özellikleri hidrojenasyon sonuçlarını etkilemektedir. Sonuçlara bakıldığında enantiyoseçiciliğin *o*-metoksiasetofenonda en iyi olduğu en düşük ise *p*-metoksiasetofenonda görüldüğü gözlenmiştir. *p*-Metoksiasetofenonda en düşük enantiyoseçiciliğin görülmesi fenil halkası üzerindeki metoksi grubunun güçlü elektron verici etkisinden kaynaklanmaktadır. Sonuçlara bakıldığında Ru(II) katalizörlerinin aktivitesi ve enantiyoseçiciliğinin substratın yapısına bağlı olduğunu açıklamışlardır.

Işık ve ark. (2013) ferrosen fosfinit temelli kiral Ru(II) komplekslerini(**41**, **42**, **43**, **44, 45, 46, 47, 48**) sentezlemişler ve Ru(II) katalizli asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Hidrojen kaynağı olarak 2-propanol baz olarak NaOH kullanılmıştır.



R= D-fenil (41) R= L- fenil (42)
R= D-benzil (43) R= L-benzil (44)
R= D-izopropil (45) R= L-izopropil (46)
R= D-izobütil (47) R= L-*sec*-bütil (48)

Ru(II) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı asetofenonun ATH tepkimeleri oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda 24 saatte **41** katalizörü %13 dönüşüm %85 ee, **42** katalizörü %17 dönüşüm %90 ee, **43** katalizörü %11 dönüşüm %79 ee, **44** katalizörü %12 dönüşüm %76 ee, **45** katalizörü %12 dönüşüm %72 ee, **46** katalizörü %13 dönüşüm %76 ee, **47** katalizörü %11 dönüşüm %60 ee ve **48** katalizörü %10 dönüşüm %65 ee elde etmişlerdir. Oda sıcaklığında tepkime sürelerinin 72 saate çıkarıldığında enantiyoseçiciliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklığın 82 ºC'ye çıkarılmasıyla tepkime hızının arttığı, reaksiyon sürelerinin kısaldığını ve enantiyoseçiciliğin ise kısmen azaldığını gözlemlemişlerdir (82 ºC'de **41** 20 dakikada %99 dönüşüm %90 ee, **42** 20 dakikada %98 dönüşüm %95 ee, **43** 30 dakikada %99 dönüşüm %82 ee, **44** 30 dakikada %97 dönüşüm %78 ee, **45** 30 dakikada %96 dönüşüm %74 ee, **46** 30 dakikada %99 dönüşüm %72 ee, **47** 30 dakikada %97 dönüşüm %73 ee ve **48** 30 dakikada %95 dönüşüm %71 ee). Tepkimeler baz olmadan denendiğinde herhangi bir dönüşüm gözlenmemiştir. Ancak baz kullanımı gereklidir çünkü baz alkolün protonunu koparark alkoksit oluşturmakta elde edilen alkoksitin β eliminasyonuna uğrayarak Ru-H oluşmasını sağlamaktadır. Amino grubuyla ferrosen içeren kiral fosfinit ligandların yüksek aktivite ve enantiyoseçilik gösterdiği, ligandların yapısındaki –NH grubunun hidrojen bağıyla katalitik geçiş basamağını kararlı kıldığından Ru-ligand katalitik sistemlerde büyük öneme sahiptir. Sonuçlara bakıldığında en iyi sonuçların fenil grubu(**41**,**42**) varlığında elde edildiği ve L formunun D formuna göre daha iyi enantiyoseçicilik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler varlığında sübstitüe asetofenonların(*p*-F, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-NO_2, *p*-MeO ve *o*-MeO) ATH tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri araştırılmıştır. Katalizör **42** en iyi aktivite ve enantiyoseçiciliği göstermiştir. Dönüşümler %98-99 iken enantiyoseçicilik: *p*-F için 15 dak %91 , *p*-Cl için 20 dak %90, *p*-Br için 20dak %89, *p*-NO_2 için 15 dak %90, *p*-MeO için 1 saatte %85 ve *o*-MeO için 1 saatte %97 ee

olarak belirlemişlerdir. Sonuçlara bakıldığında en iyi enantiyoseçiciliğin *o*-metoksiasetofenonda gürüldüğü, endüşük enantiyoseçiciliğin ise *p*-metoksiasetofenonda görüldüğünü belirlemişlerdir. Elektron çekici grupların C=O grubunun elektron yoğunluğunu azalttığı böylece aktivitenin arttığını ve hidrojenasyonun daha kolay gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

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

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1.	Ferrosen	**15.**	Asetofenon	**29.**	Petrol eteri
2.	L-fenilalaninol	**16.**	4-Floroasetofenon	**30.**	$[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$
3.	L-fenilglisinol	**17.**	2-Floroasetofenon	**31.**	$[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$
4.	L-leusinol	**18.**	4-Bromoasetofenon	**32.**	$[Rh(cod)_2Cl]_2$
5.	L-izoleusinol	**19.**	4-Metoksiasetofenon	**33.**	Etilalkol
6.	R-2-amino-1-bütanol	**20.**	2-Metoksiasetofenon	**34.**	Döterokloroform
7.	(1S,2R)-1,2 difeniletanol	**21.**	2-Bromoasetofenon	**35.**	Kalsiyumhidrür
8.	(R)-2-amino-1-feniletanol	**22.**	4-Nitroasetofenon	**36.**	*di*-fosforpentaoksit
9.	(S)-1-amino-2-propanol	**23.**	Propiyofenon	**37.**	Benzofenon
10.	2-propanol	**24.**	İzobütürofenon	**38.**	Metalik sodyum
11.	Trietilamin	**25.**	Diklorometan	**39.**	Potasyumhidroksit
12.	*n*-Bütillityum	**26.**	Tetrahidrofuran		
13.	Monoklorodifenilfosfin	**27.**	Dietileter		
14.	Sodyumhidroksit	**28.**	Hekzan		

3.1.2. Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar

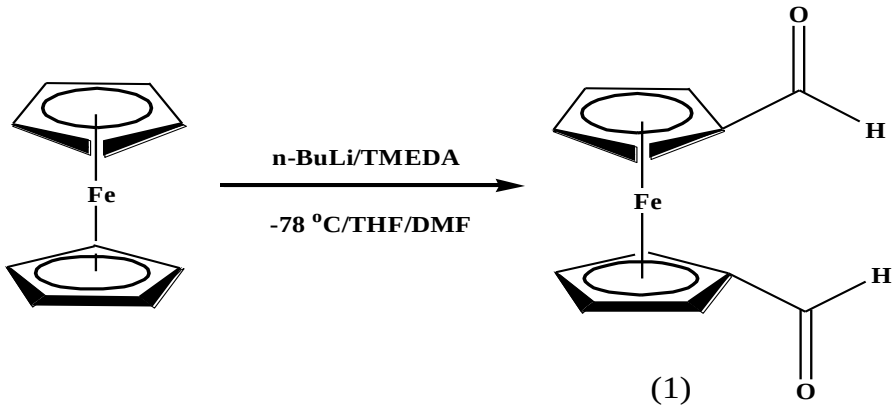
1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. Element Analiz Cihazı (Fisons EA 1108 CHNS-O)
3. NMR (Bruker AV400)
4. Gaz Kromatoğrafi Cihazı (Shimadzu GC 2010 Plus)
5. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)

3.2. Metot

Yapılan çalışmaları beş ana başlıkta toplamak mümkündür.

i. Ferrosen karboksidialdehit sentezi;
ii. Ferrosen temelli kiral aminoalkollerin sentezi,
iii. Ferrosenil aminoalkollerden bis (fosfinit) ligandların sentezi
iv. Bis (fosfinit) Ru(II), Rh(I) ve Ir(III) komplekslerin sentezi
v. Bis (fosfinit) Ru(II), Rh(I) ve Ir(III) komplekslerin asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi.

3.2.1. 1, 1′- Ferrosendikarboksialdehit sentezi(1)



(1)

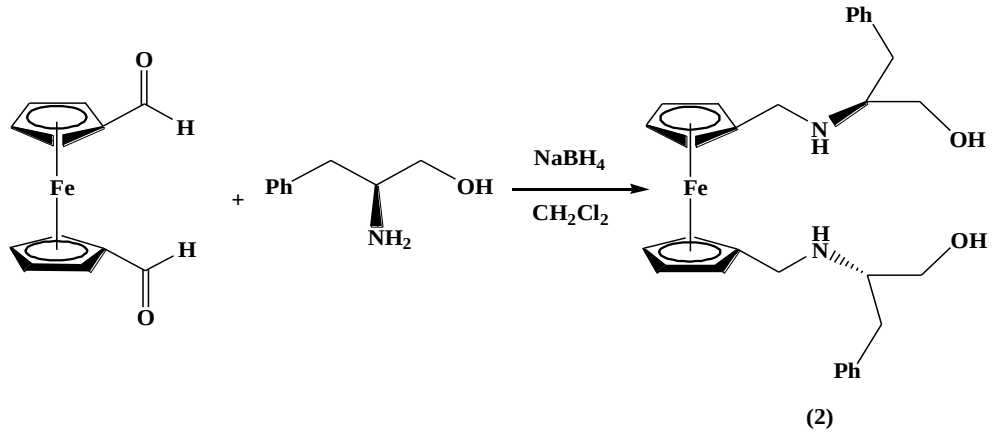
Şekil 3.1. 1, 1′- Ferrosendikarboksialdehit Sentezi

250 mL′lik üç boyunlu bir balona ferrosen (3,00 g, 16,2 mmol), TMEDA (tetrametiletilendiamin) (5,32 mL, 35,4 mmol) ve 60 mL hekzan argon atmosferinde ilave edildi. Karışım 5 dakika karıştırıldıktan sonra *n*-bütillityum (22 mL, 35,4 mmol, 1,7M hekzan içerisinde) damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında bir gece

boyunca karıştırıldı. Daha sonra -78 ºC ye soğutuldu, üzerine 30 mL THF ve 2,74 mL DMF ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. Tekrar oda sıcaklığına getirilerek 1,5 saat daha karıştırıldı ve 12 mL doymuş tuzlu su çözeltisi ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Karışıma 10 mL CH_2Cl_2 ilave edildi ve organik faz ayrılarak su fazı CH_2Cl_2 (3x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu ve çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Katı kısım kolon kromatografisi (hekzan/ dietileter/ etilasetat 4/1/0.1) ile saflaştırılarak koyu kırmızı kristaller elde edildi[1] (Verim: 2,70 g, %70, e.n: 166-168ºC). Element Analizi **$C_{12}H_{10}O_2Fe$ için** hesaplanan; C 59,54; H 4,17; bulunan; C 59,50; H 4,12; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 9.94 (s, 2H, CHO); 4.88 (s, 4H, Cp-C<u>H</u>); 4.67 (s, 4H, Cp-C<u>H</u>). **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 192.82 (CHO); 80.30 (*i*- C_5H_4); 74.18, 70.87 (<u>C</u>$_5H_4$); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(CO): 1654; υ(C=C-Cp): 1453; υ(CH): 2823, 3092, 3281.(Connell ve ark. 2009)

3.2.2. Ferrosen Temelli Amino Alkollerin Sentezi

3.2.2.1 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (2)



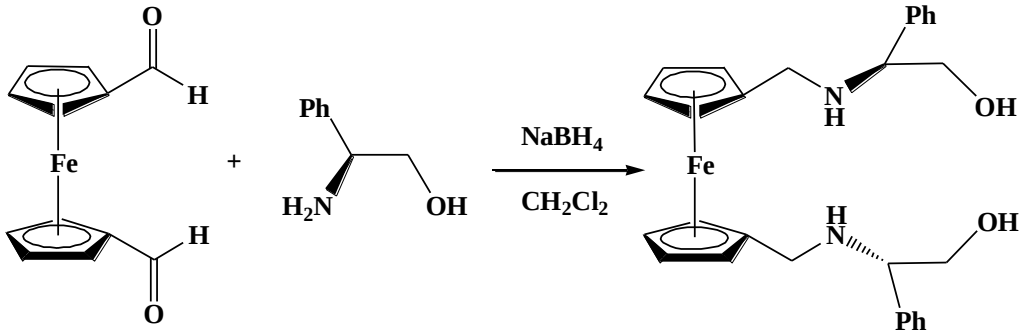
(2)

Şekil 3.2. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di-amin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (1,00 g, 4,13 mmol), L- fenil alaninol (1,88 g, 12,4 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4Å , 5,00 g) ilave edilerek 50 ºC de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evapratörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (790 mg, 20,8 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL

doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra CH_2Cl_2 uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi (CH_3OH /Et_3N 20/0,5) ile sarı renkli viskoz bir ürün elde edildi (verim: 1,65 g, %77). Element Analizi **$C_{30}H_{36}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 70,30; H 7,09; N 5,47; bulunan; C 70,17; H 6,94; N 5,32; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7,20-7.40 (m, 10H, -CH_2Ph); 3.90-4.03 (m, 8H, -C_5H_4); 3.70 (m, 2H, -CH_2OH (a)); 3.40 (m, 2H, -CH_2OH (b) ve 4H -CH_2NH); 3,02 (m, 2H, CH-N); 2.80 (m, 4H, -CH_2Ph); 2,34 (br, 4H, NH ve OH); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 138.55 (*i*- C_6H_5); 129.19, 128.65, 126.55 (-$CH_2C_6H_5$); 87.36 (*i*- C_5H_4); 68.22, 68.14, 68.13, 68.00 (C_5H_4); 62.63 (-CH_2OH); 60.05 (-CH-N); 45.88 (CH_2NH); 38.14 (-CH_2Ph);**IR (cm^{-1}):** υ(OH): 3418; υ(NH): 3291; υ(C=C-Cp): 1450; υ(CH): 2861, 2906, 3025, 3078. (Bastin ve ark. 2001)

3.2.2.2. Bis[*(1S)-N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin(3)



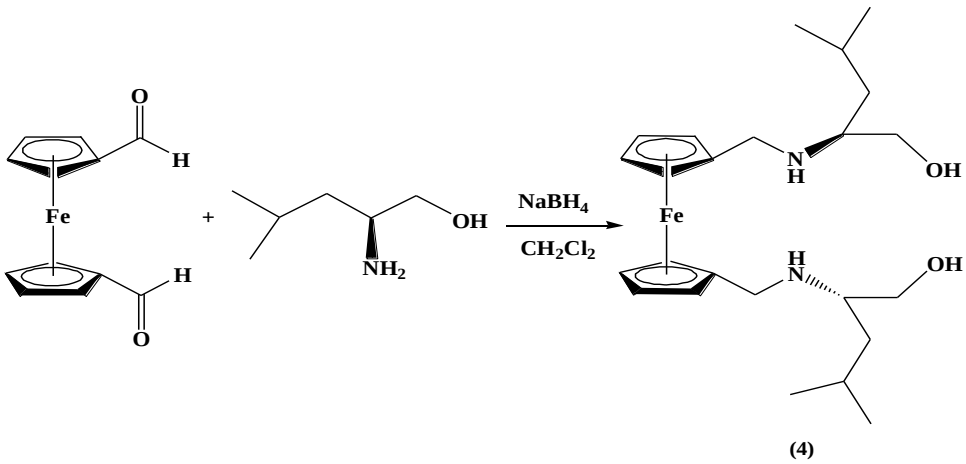
(3)

Şekil 3.3. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di-amin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (1,00 g, 4,13 mmol), L- fenilglisinol (1,70 g, 12,4 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4Å, 5,00 g) ilave edilerek 50 ºC de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evapratörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (0,79 g, 20,8 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra CH_2Cl_2 uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ($CHCl_3$ /CH_3CN 7/3) ile sarı renkli kristaller elde edildi (verim: 1,40 g,

%70, e.n: 130-132ºC). Element Analizi **$C_{28}H_{32}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 69,41; H 6,67; N 5,78; bulunan; C 69,12; H 6,48; N 5,63; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7,38-7.40 (m, 10H, $C_6\underline{H}_5$); 4.16-4.43 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3,98-3.95 (m, 2H, C<u>H</u>-N); 3.78-3.82 (m, 2H, -C$\underline{H}_2$OH (a)); 3.66-3.71 (m, 2H, -C$\underline{H}_2$OH (b)); 3.42 (d, 2H, *J* = 12.76 Hz, -C$\underline{H}_2$NH, (a)); 3.16 (d, 2H, *J* = 12.76 Hz, -C$\underline{H}_2$NH, (b)); 3.00 (br, 4H, N<u>H</u> ve O<u>H</u>); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):**139.73 (*i*- C_6H_5); 128.71, 127.75, 127.48 ($\underline{C}_6H_5$); 87.96 (*i*- C_5H_4); 68.86, 68.16, 67.90 ($\underline{C}_5H_4$); 67.01 (-$\underline{C}H_2$OH); 65.13 (-<u>C</u>H-N); 46.08 ($\underline{C}H_2$NH); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3420; υ(NH): 3283; υ(C=C-Cp): 1451; υ(CH): 2839, 2915, 3027, 3081.

3.2.2.3.Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (4)

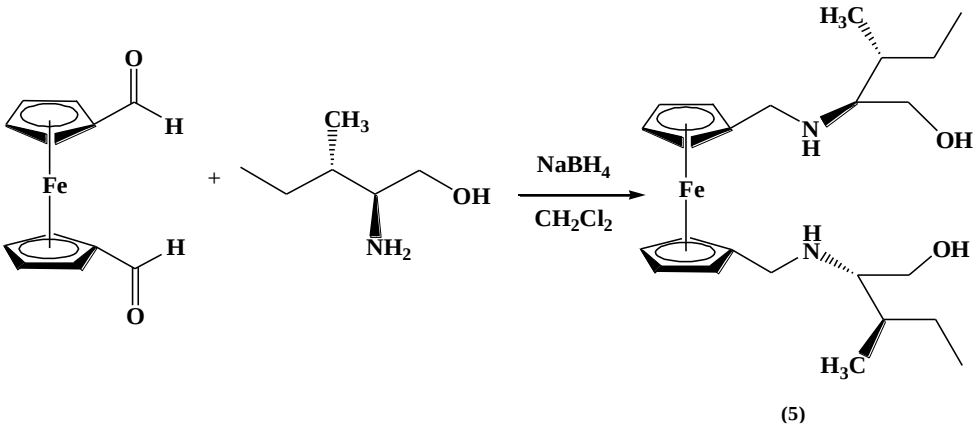


Şekil 3.4 Bis[(*1S*)-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (1,00 g, 4,13 mmol), L-leusinol (1,45 g, 12,4 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4 Å, 5,00 g) ilave edilerek 50 ºC de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evapratörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (0,79 g, 20,8 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra CH_2Cl_2 uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi (CH_3OH /Et_3N 20/0.5) ile sarı renkli kristaller elde edildi (verim: 1,32 g,

%72, e.n: 82-84°C). Element Analizi **$C_{24}H_{40}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 64,85; H 9,09; N 6,30; bulunan; C 64,70; H 8,96; N 6,21; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 4.14-4.27 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.71-3.74 (m, 2H, -$C\underline{H}_2$OH (a)); 3.37-3.42 (m, 2H, -$C\underline{H}_2$OH (b)); 3.48 (d, 2H, *J* = 12.80 Hz, -$C\underline{H}_2$NH, (a)); 3.63 (br, m , 2H, -$C\underline{H}_2$NH, (b) ve 4H, N$\underline{H}$ ve O$\underline{H}$); 2.83 (br, 2H, C$\underline{H}$-N); 1.60-1.67 (m, 2H, C$\underline{H}$$CH_3$); 1.36-1.43 (m, 2H, CHC$\underline{H}_2$(a)); 1.27-1.34 (m, 2H, CHC$\underline{H}_2$(b)); 0.90-0.93 (m, 12H, CHC$\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 87.54 (*i*- C_5H_4); 69.00, 68.61, 68.52, 68.33 ($\underline{C}_5H_4$); 63.05 (-$\underline{C}H_2$OH); 56.96 (-$\underline{C}$H-N); 45.57 ($\underline{C}H_2$NH); 40.31 (CH$\underline{C}H_2$); 24.99 ($\underline{C}$HCH$_3$); 22.51, 23.24 (CH$\underline{C}H_3$); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3425; υ(NH): 3290; υ(C=C-Cp): 1455; υ(CH): 2824, 2870, 2919, 2956.

3.2.2.4.Bis[*(1S)-N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (5)



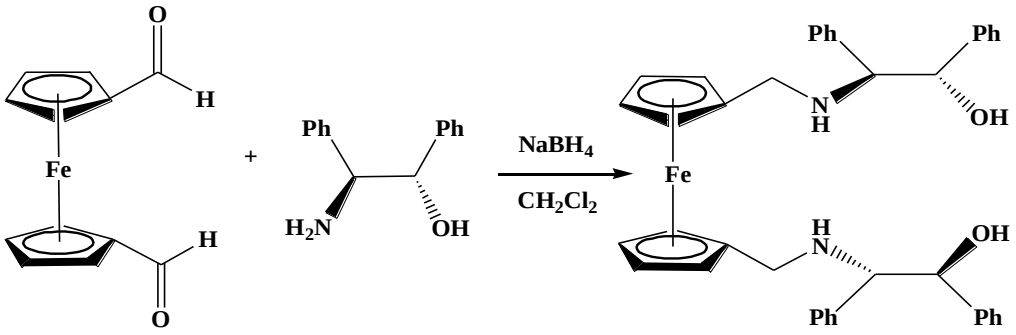
(5)

Şekil 3.5. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-sec-bütiletil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di-amin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (1,00 g, 4,13 mmol), L-izoleusinol (1,45 g, 12,4 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4Å, 5,00 g) ilave edilerek 50 °C de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evapratörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (0,79 g, 20,8 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra CH_2Cl_2 uzaklaştırıldı. Kolon

kromatografisi (CH_3OH /Et_3N 20/0,5) ile sarı renkli kristaller elde edildi (verim: 1,25 g, %68, e.n: 64-66ºC). Element Analizi **$C_{24}H_{40}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 64,85; H 9,09; N 6,30; bulunan; C 64,79; H 8,96; N 6,24; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 4.11-4.21 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.63 (dd, 2H, ^1J= 4.00 Hz, ^2J= 10.72 Hz, -C$\underline{H}_2$OH (a)); 3.55 (d, 2H, *J* = 12.72 Hz, -C$\underline{H}_2$NH, (b)); 3.36-3.41 (m, 2H, -C$\underline{H}_2$OH (a), ve -C$\underline{H}_2$NH, (b)); 2.60-2.64 (m , 2H, C$\underline{H}$-N); 2.48 (br, 4H, N$\underline{H}$ ve O$\underline{H}$); 1.61-1.67 (m, 2H, C$\underline{H}$CH$_3$); 1.44-1.50 (m, 2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$(a)); 1.18-1.27 (m, 2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$(b)); 0.95 (t, 6H, *J*= 7.38 Hz, CH$_2$C$\underline{H}_3$); 0.89 (d, 6H. *J*= 6.88 Hz, CHC$\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 87.84 (*i*- C_5H_4); 68.49, 68.42, 68.29, 68.06 ($\underline{C}_5H_4$); 62.56 (-$\underline{C}$H-N); 60.34 (-$\underline{C}$H$_2$OH); 46.19 ($\underline{C}$H$_2$NH); 35.33 (CH$\underline{C}$H$_3$); 26.45 ($\underline{C}$H$_2$CH$_3$); 14.39 (CH$\underline{C}$H$_3$); 11.87 (CH$_2\underline{C}$H$_3$); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3416; υ(NH): 3279; υ(C=C-Cp): 1456; υ(CH): 2830, 2871, 2929, 2958.

3.2.2.5.Bis[*(1S-2R)-N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di amin(6)



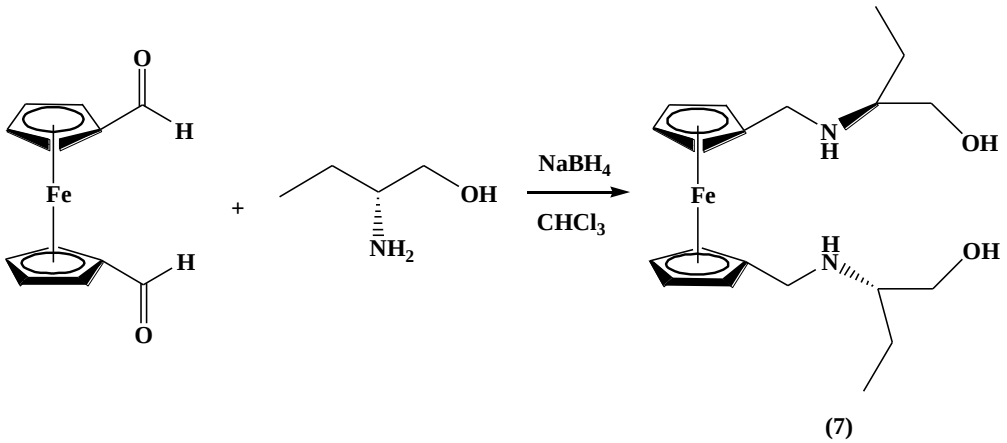
(6)

Şekil 3.6. Bis[(1*S*-2*R*)-N-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)diamin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (1,00 g, 4,13 mmol), (*1S,2R*)-(+)- 2- amino-1,2-difenil etanol (2,65 g, 12,4 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4Å, 5,00 g) ilave edilerek 50 ºC de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (0,79 g, 20,8 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra

CH_2Cl_2 uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi (CH_3OH /Et_3N 20/0.5) ile sarı renkli kristaller elde edildi (verim: 1,62 g, %65, e.n: 120-123ºC). Element Analizi **$C_{40}H_{40}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 75,46; H 6,35; N 4,40; bulunan; C 75,32; H 6,21; N 4,28; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.21-7.31 (m, 20H, $C_6\underline{H}_5$); 4.77 (d, 2H, *J*= 5.84 Hz C<u>H</u>OH); 4.19 (d, 2H, *J*= 5.92 Hz C<u>H</u>NH); 3.84-3.93 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.28 (d, 2H, *J*= 13.08 Hz C$\underline{H}_2$NH); 3.15 (d, 2H, *J*= 13.08 Hz C$\underline{H}_2$NH); 1.71 (br, 4H, N<u>H</u> ve O<u>H</u>); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 127.01, 127.69, 127.89, 128.21, 128.28, 128.41, ($\underline{C}_6H_5$); 139.60, 140.75, (*i*- C_6H_5); 87.08 (*i*- C_5H_4); 78.31 (-<u>C</u>HOH); 68.55, 68.22, 68.07, 68.00 ($\underline{C}_5H_4$); 61.88 (-<u>C</u>H-NH); 45.98 (<u>C</u>H_2NH); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3332; υ(NH): 3281; υ(C=C-Cp): 1453; υ(CH): 2826, 2890, 3027, 3078.

3.2.2.6. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (7)



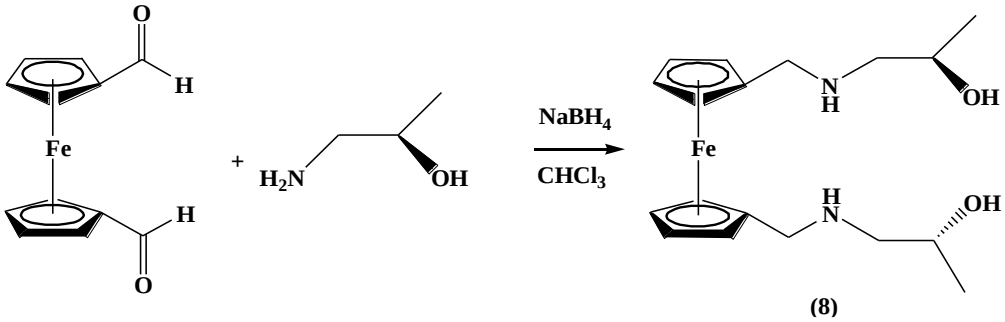
(7)

Şekil 3.7. Bis[(1*R*)-N-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin sentezi

1,1′-Ferrosendikarboksialdehit (484 mg, 2,0 mmol) ve (*R*)-(-)-2-amino-1-bütanol (374 mg, 4,2 mmol) 250 mL'lik iki boyunlu bir balonda kloroform ile çözülerek 65ºC de 1,5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücü uzaklaştırılarak kalıntı 40 mL metanolde çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde $NaBH_4$ (378 mg, 10,0 mmol) ilave edildi. $NaBH_4$ ilavesi bittikten sonra çözelti 0ºC de 1 saat ve daha sonra oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 mL %10'luk NaOH ilave edilerek CH_2Cl_2 (2x80 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 mL doygun tuzlu su çözeltisi ile yıkandı ve sussuz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Elde edilen ürün

kolon kromatografisi (silikajel 70-230 mesh, CH_2Cl_2/ CH_3OH, 10/1) ile saflaştırılarak koyu sarı renkli viskoz bis[(1R)-N- (1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin elde edildi (verim: 700 mg, %90). Element Analizi $C_{20}H_{32}N_2O_2Fe$ için hesaplanan; C 61,85; H 8,32; N 7,21; bulunan; C 61,70; H 8,20; N 7,09; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 4.24 (s, 2H, $C_5\underline{H}_4$); 4,17 (s, 2H, $C_5\underline{H}_4$); 4.12 (s, 4H, $C_5\underline{H}_4$); 3.70 (dd, 2H, *J* = 3.44 Hz, *J* = 10.84 Hz -C$\underline{H}_2$OH (a)); 3.54 (d, 2H, *J* = 12.7 C$\underline{H}_2$NH (a)); 3.36-3.40 (m, 4H, -C$\underline{H}_2$OH + -C$\underline{H}_2$NH(b)); 2.63 (br, 2H, -C$\underline{H}$NH, ve 4H, N$\underline{H}$ ve O$\underline{H}$); 1.53-1.59 (m, 2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$(b)); 1.38-1.45 (m, 2H, C$\underline{H}_2$CH$_3$(a)); 0.94 (t, 6H, *J* = 7.48 Hz $CH_2C\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 87.74 (*i*- C_5H_4); 68.68, 68.30, 68.24, 68.01 ($\underline{C}_5H_4$); 62.84 (-$\underline{C}H_2$OH); 60.61 (-$\underline{C}$H-N); 45.72 ($\underline{C}H_2$NH); 24.04 ($\underline{C}H_2CH_3$); 10.42 ($CH_2\underline{C}H_3$); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3435; υ(NH): 3280; υ(C=C-Cp): 1475; υ(CH): 2834, 2860, 2939, 2966. (Stepnicka ve ark. 2008)

3.2.2.7. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (8)



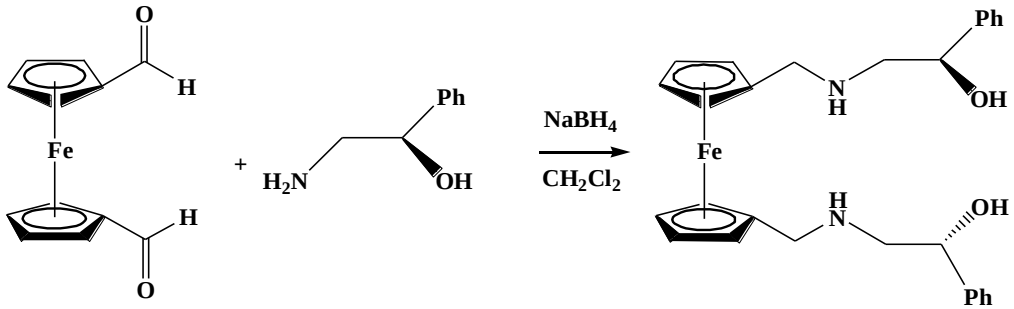
(8)

Şekil 3.8. Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin sentezi

1,1′-Ferrosendikarboksialdehit (484 mg, 2,0 mmol) ve (*S*)-(+)-1-amino-2-propanol (315 mg, 4,2 mmol) 250 mL'lik iki boyunlu bir balonda kloroform ile çözülerek 65^{o}C de 1,5 saat reflaks edildi. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücü uzaklaştırılarak kalıntı 40 mL metanol de çözüldü. Çözeltiye buz banyosunda 30 dakika içerisinde küçük parçalar halinde $NaBH_4$ (378 mg, 10,0 mmol) ilave edildi. $NaBH_4$ ilavesi bittikten sonra çözelti 0^{o}C de 1 saat ve daha sonra oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra çözeltiye 40 mL %10'luk NaOH ilave edilerek CH_2Cl_2 (80x2 mL) ile ekstrakte edildi ve organik faz ayrıldı. Organik faz 80 mL doygun tuzlu su çözeltisi ile yıkandı ve sussuz $MgSO_4$ üzerinden kurutuldu. Elde edilen

ham ürün kolon kromotografisi (silikajel 70-230 mesh, CH_2Cl_2/ CH_3OH,10/1) ile saflaştırılarak koyu sarı renkli viskoz bis[(1S)-N-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin elde edildi (verim: 640 mg, %88). Element Analizi **$C_{18}H_{28}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 60,01; H 7,85; N 7,78; bulunan; C 59,90; H 7,72; N 7,63; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 4.19 (s, 2H, $C_5\underline{H}_4$); 4,16 (s, 2H, $C_5\underline{H}_4$); 4.12 (s, 4H, $C_5\underline{H}_4$); 3.87 (br, 2H, -C<u>H</u>OH); 3.56 (d, 2H, *J* = 13.08 Hz C<u>H</u>$_2$NH (b)); 3.46 (d, 2H, *J* = 13.08 Hz -C<u>H</u>$_2$NH(a)); 3.20 (br, 4H, -N<u>H</u> ve O<u>H</u>); 2.75 (dd, 2H, *J* = 2.12 Hz *J*= 11.86 Hz C<u>H</u>$_2$CH(b)); 2.50 (t, 2H, *J* = 10.74 Hz CHC<u>H</u>$_2$ (a)); 1.53 (dd, 6H, *J*=6.12 Hz *J*= 25.64 Hz CHC<u>H</u>$_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 86.83 (*i*- C_5H_4); 68.89, 68.66, 68.36, 68.25 ($\underline{C}_5H_4$); 65.43 (-<u>C</u>HOH); 56.66 (-<u>C</u>H$_2$-CH); 48.25 (<u>C</u>H$_2$NH); 20.75 (CH<u>C</u>H$_3$); 10.42 **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3405; υ(NH): 3270; υ(C=C-Cp): 1475; υ(CH): 2814, 2850, 2919, 2946. **)(**Stepnicka ve ark. 2008)

3.2.2.8. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (9)



(9)

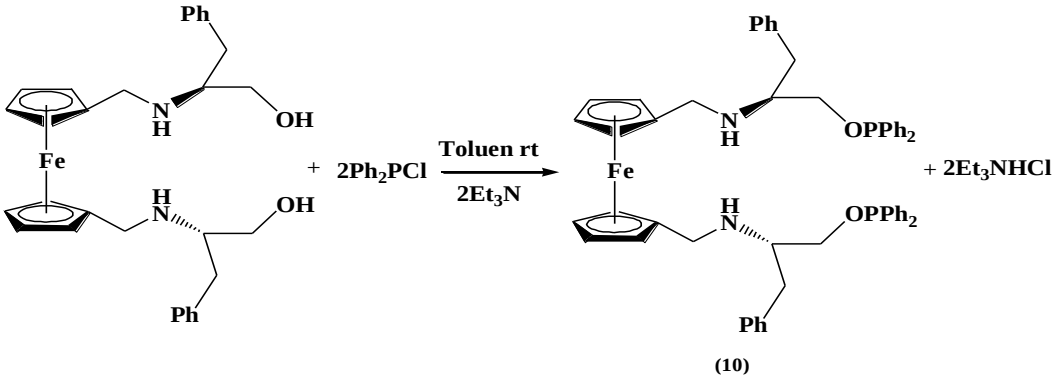
Şekil 3.9. Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di-amin sentezi

500 mL′lik iki boyunlu bir balona 1,1′- ferrosendikarboksialdehit (484 mg, 2,0 mmol), (R)-2-amino-1-feniletanol (576 mg, 4,2 mmol) ve 250 mL CH_2Cl_2 argon atmosferinde ilave edildi. Moleküler elek (4Å, 5,00 g) ilave edilerek 50 ^oC de 10 saat reflaks edildi. Karışım Celite 545 ile süzüldü. Çözücü evapratörde uzaklaştırıldı ve kalıntı 150 mL CH_3OH ile tekrar çözüldü. Bu çözeltiye $NaBH_4$ (378 mg, 10 mmol) küçük porsiyonlar halinde ilave edildi ve 1 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışıma 250 mL doygun NH_4Cl çözeltisi ilave edildikten sonra CH_2Cl_2 (5x30 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutulduktan sonra CH_2Cl_2

uzaklaştırıldı. Kolon kromatografisi ($CHCl_3$ /CH_3CN 7/3) ile açık sarı renkte kristaller elde edildi. (verim: 140 mg, %83, e.n: 163-165^oC). Element Analizi **$C_{28}H_{32}N_2O_2Fe$ için hesaplanan;** C 69,41; H 6,67; N 5,78; bulunan; C 69,21; H 6,54; N 5,65; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7,28-7.52 (m, 10H, CH-Ph); 4.98 (br, 2H, -CHOH); 4.45 (br, 4H, NH ve OH); 4.10-4.24 (m, 8H, C_5H_4); 3.71 (q, 4H, *J* = 13.80 Hz, -CH_2Cp); 2.94 (d, 2H, *J* = 10.72 Hz, -CH_2NH, (a)); 2.84 (t, 2H, *J* = 10.64 Hz, -CH_2NH, (b)); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):**142.24 (*i*- C_6H_5); 128.45, 127.63, 125.90 (-$CH_2C_6H_5$); 84.80 (*i*- C_5H_4); 68.69, 68.77, 69.38, 69.26 (C_5H_4); 71.08 (-CHOH); 47.76 (-CH_2Cp); 56.02 (CH_2NH); **IR (KBr tablet, cm^{-1}):** υ(OH): 3390; υ(NH): 3253; υ(C=C-Cp): 1460; υ(CH): 2840, 2920, 3035, 3091.

3.2.3. Ferrosen Temelli Kiral Fosfinit Ligandların Sentezi

3.2.3.1.Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di amin(10)



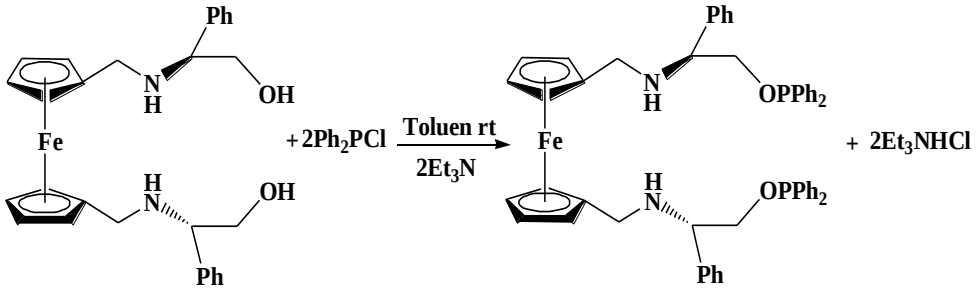
(10)

Şekil 3.10. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′ferrosenilmetil-en)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosen- ilmetilen)diamin (70 mg 0,14 mmol), Et_3N (28 mg 0,28 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (61,7 mg 0,28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 100

mg, %83). Element Analizi **$C_{54}H_{54}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 73,62; H 6,19; N 3,18; bulunan; C 73,46; H 6,05; N 3,08; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.15-7.54 (m, 30H, $C_6\underline{H}_5$ + $C_6\underline{H}_5$P); 3.81-3.99 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$ + 4H, ($C\underline{H}_2$OP)); 3.50 (d, 2H, *J*=12.9 Hz, $C\underline{H}_2$NH (a)); 3.43 (d, 2H, *J*= 12.9 Hz, $C\underline{H}_2$NH (b)); 3.11-3.14 (m, 2H, C<u>H</u>N); 2.86-2.91 (m, 2H, $C\underline{H}_2$Ph (a)); 2.77-2.82 (m, 2H, $C\underline{H}_2$Ph (b)); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.87 (d, *J*= 18.11 Hz, *i*-$\underline{C}_6H_5$P); 138.68 (*i*- C_6H_5); 130.50 (dd, J_1=11.1 Hz, J_2=21.1 Hz, *o*-C_6H_5P); 129.42 (d, *J*= 7.0 Hz, *p*-C_6H_5P); 128.39 (dd, J_1= 2.0 Hz, J_2=6.0 Hz, *m*-C_6H_5P); 129.32 (*o*-C_6H_5); 128.50 (*m*-C_6H_5); 126.37 (*p*-C_6H_5); 86.67 (*i*-C_5H_4); 71.18 ($\underline{C}H_2$OP); 68.30, 68.36, 68.49, 68.57 ($\underline{C}_5H_4$); 59.52 (d, *J*= 8.05 Hz, <u>C</u>HN); 46.42 ($\underline{C}H_2$NH); 38.10 ($\underline{C}H_2$Ph); **^{31}P- {^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 114.66 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3330; υ(C=C-Cp): 1454; υ(O-P): 1027; υ(CH): 2864, 2923, 3025, 3067.

3.2.3.2.Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (11)



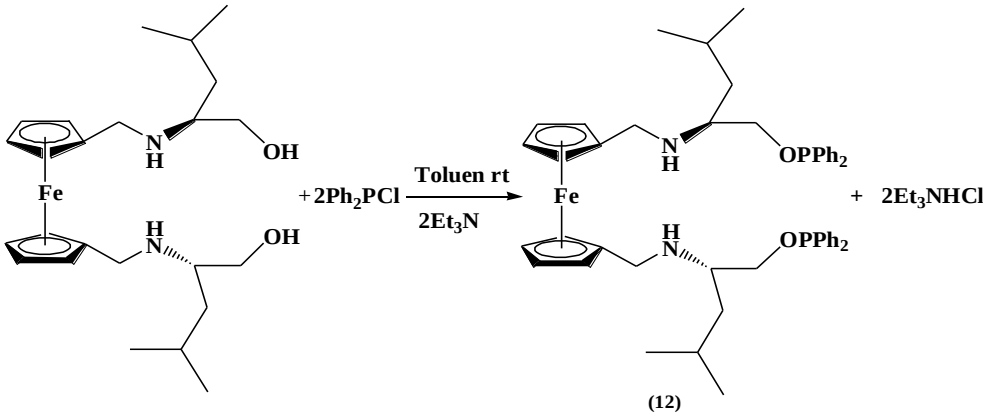
(11)

Şekil 3.11. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis [(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosen- ilmetilen)diamin (70 mg 0,14 mmol)**,** Et_3N (30 mg 0,28 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (65 mg 0,28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 1saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 95 mg, %77).

Element Analizi **$C_{52}H_{50}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 73,23; H 5,92; N 3,29; bulunan; C 73,11; H 5,82; N 3,18; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.28-7.65 (m, 30H, C_6H_5P + C_6H_5); 4.02-4.07 (m, 8H $C_5\underline{H}_4$ + 2H C$\underline{H}$N); 3.91-3.95 (m, 4H, C$\underline{H}_2$OP); 3.41 (d, 2H, *J*= 13.1 Hz, C$\underline{H}_2$NH (a)); 3.22 (d, 2H, *J*= 13.1 Hz, C$\underline{H}_2$NH (b)); 2.42 (2H, NH); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.67 (t, *J*= 18.6 Hz, *i*- C_6H_5P); 140.11 (*i*-C_6H_5); 130.54 (dd, J_1= 8.0 Hz, J_2= 22.1 Hz, *o*-C_6H_5P); 129.44 (s, *p*- C_6H_5P); 128.51, 127.92, 127.66 (C_6H_5); 128.42 (d, *J*= 7.0 Hz, *m*-C_6H_5P); 87.06 (*i*- C_5H_4); 74.74 (d, *J*= 18.1 Hz, $\underline{C}H_2OP$); 68.18, 68.42, 68.49, 68.68 ($\underline{C}_5H_4$); 63.39 (d, *J*= 8.0 Hz, $\underline{C}$HN); 46.18 ($\underline{C}H_2NH$); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 116.76 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3331; υ(C=C-Cp): 1436; υ(O-P): 1020; υ(CH): 2862, 2922, 3028, 3068.

3.2.3.3.Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin(12)



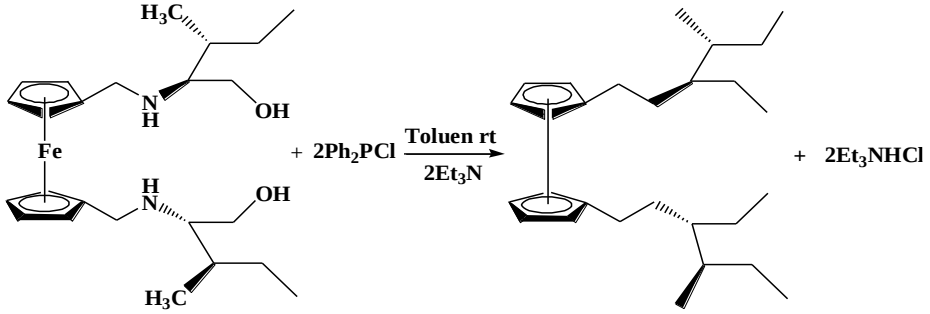
(12)

Şekil 3.12. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosen- ilmetilen)diamin (70 mg 0,16 mmol), Et_3N (32 mg 0,32 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (65 mg 0,28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 45 dakika karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 110 mg, %85). Element Analizi **$C_{48}H_{58}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 70,92; H 7,21; N

3,45; bulunan; C 70,76; H 7,06; N 3,32; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.55 (br, 8H, *o*-C_6H_5P); 7.38-7.42 (m,12H, *m ve p*- C_6H_5P); 4.02-4.16 (m, 8H, C_5H_4); 3.86-3.92 (m, 4H, $C\underline{H}_2OP$); 3.58 (br, 4H, $C\underline{H}_2NH$); 2.96 (br, 2H, $C\underline{H}N$); 1.64-1.71 (m, 2H, $C\underline{H}CH_3$); 1.38-1.45 (m, 4H, $CHC\underline{H}_2$); 0.91 (d, 6H, *J*= 6,6 Hz, $CHC\underline{H}_3$); 0.86 (d, 6H, *J*= 6.5 Hz, $CHC\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.74 (t, *J*= 15.6 Hz, *i*- C_6H_5P); 130.52 (d, *J*= 10.1 Hz, *o*-C_6H_5P); 129.47 (s, *p*-C_6H_5P); 128.42 (d, *J*= 6.0 Hz, *m*-C_6H_5P); 71.48 (d, *J*= 16.1 Hz, $\underline{C}H_2OP$); 68.66, 68.73, 69.14, 69.24 (C_5H_4); 55.81 (d, *J*= 7.0 Hz, CHN); 45.90 (CH_2NH); 40.46 ($CH\underline{C}H_2$); 24.90 ($\underline{C}HCH_3$); 22.80-22.98 ($CH\underline{C}H_3$); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 114.26 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3332; υ(C=C-Cp): 1435; υ(O-P): 1023; υ(CH): 2867, 2953, 2953, 3069.

3.2.3.4.Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin (13)



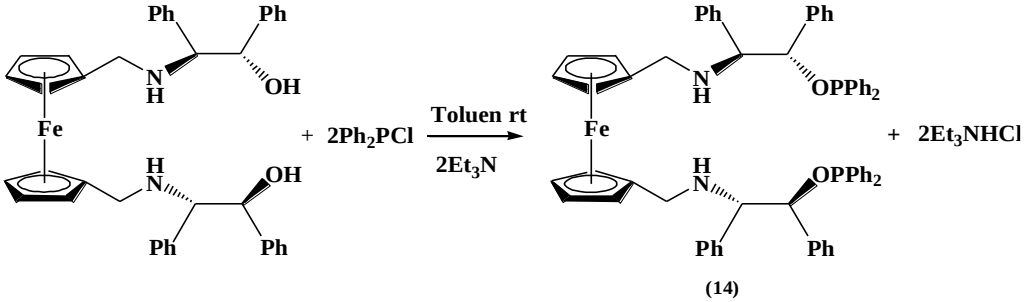
(13)

Şekil 3.13. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-*sec*-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin (70 mg 0,16 mmol), Et_3N (32 mg 0,32 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (71 mg 0,32 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 30 dakika karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. $Et_3N.HCl$ inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 105 mg, %82). Element Analizi **$C_{48}H_{58}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 70,92; H 7,21; N

3,45; bulunan; C 70,75; H 7,06; N 3,32; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.52-7.54 (m, 8H, *o*-C_6H_5P); 7.38-7.46 (m, 12H, *m ve p* C_6H_5P); 4.02-4.18 (m, 8H, C_5H_4); 3.88-3.94 (m, 4H, CH_2OP); 3.52 (br, 4H, CH_2NH); 2.81 (br, 2H, CHN); 1.68 (br, 2H, $CHCH_3$); 1.49-1.55 (m, 2H, CH_2CH_3 (b)); 1.18-1.29 (, 2H, CH_2CH_3 (a)); 0.88-0.95 (m, 12H, $CHCH_3$ + CH_2CH_3); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 142.00 (d, *J*= 17.11 Hz, *i*-C_6H_5); 130.46 (dd, J_1= 8.55 Hz, J_2= 21.63 Hz, *o*-C_6H_5P); 129.39 (d, *J*= 5.03 Hz, *m*C_6H_5P); 128.39 (d, *J*= 5.03 Hz, p-C_6H_5P); 69.58 (d, *J*= 18.11 Hz, CH_2OP); 68.40, 68.88, 68.97 (C_5H_4); 61.83 (CHN); 46.70 (CH_2NH); 35.79 ($CHCH_3$); 26.07 (CH_2CH_3); 12.14-14.82 ($CHCH_3$ +CH_2CH_3); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 115.66 (s) **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3332; υ(C=C-Cp): 1457; υ(O-P): 1026; υ(CH): 2873, 2926, 2960, 3069.

3.2.3.5.Bis[(1*S*-2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)diamin (14)



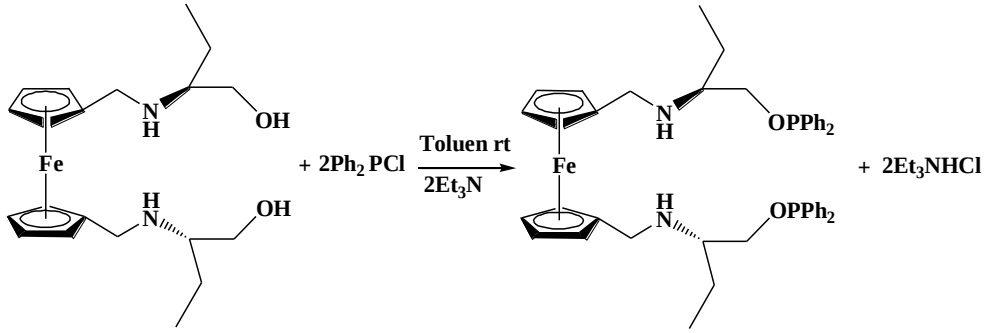
(14)

Şekil 3.14. Bis[(1*S*-2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(*1S-2R*)-*N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (70 mg 0,11 mmol), Et_3N (22 mg 0,22 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (50 mg 0,22 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferialtında damla damla ilave edildi ve 45 dakika karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 95 mg, %86). Element Analizi **$C_{64}H_{58}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 76,48; H 5,83; N 2,79;

bulunan; C 76,38; H 5,71; N 2,72; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.03-7.44 (m, 40H, C_6H_5P + C_6H_5); 4.84-4.88 (m, 2H, C<u>H</u>OP); 4.09 (d, 2H, *J*= 7.36 Hz, C<u>H</u>N); 3.69-3.90 (m, 8H $C_5\underline{H}_4$); 3.14-3.23 (m, 2H, $C\underline{H}_2$NH (b)); 2.94-3.02 (m, 2H, $C\underline{H}_2$NH (a)); 1.35 (2H, NH); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.65 (d, *J*= 16.0 Hz, *i*- C_6H_5P); 139.82, 140.87 (*i*- C_6H_5N + *i*- C_6H_5OP); 130.63, 130.41, 129.04, 128.97, 128.47, 128.17, 128.14, 128.03, 127.96, 127.71, (C_6H_5P + C_6H_5); 87.35 (*i*- C_5H_4); 86.31 (d, *J*= 19.1 Hz, <u>C</u>HOP); 68.48 (d, *J*= 6.0 Hz, <u>C</u>HN); 67.65, 67.72, 67.78, 67.99 ($\underline{C}_5H_4$); 45.86 ($\underline{C}H_2$NH); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 112.54 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3319; υ(C=C-Cp): 1451; υ(O-P): 1015; υ(CH): 2925, 3027, 3057.

3.2.3.6. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin(15)



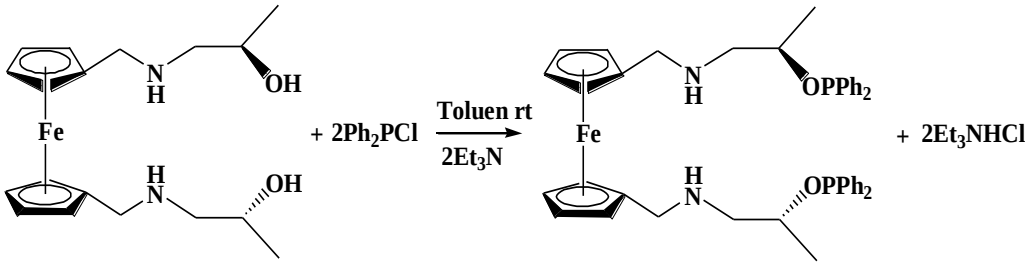
(15)

Şekil 3.15. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin (58 mg 0,14 mmol), Et_3N (28 mg 0,28 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (61,8 mg 0,28 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 8 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 95 mg, %90). Element Analizi **$C_{44}H_{50}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 69,83; H 6,67; N 3,70; bulunan; C 69,70; H 6,50; N 3,58; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.26-7.80 (m, 20H, $C_6\underline{H}_5P$); 4.01-4.18 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.81-3.91 (m, 4H, $C\underline{H}_2$OP); 3.51-3.55 (m, 4H, $C\underline{H}_2$NH); 2.79-2.82 (m, 2H, C<u>H</u>N); 1.50-1.58 (m, 4H, $C\underline{H}_2CH_3$); 0.92 (t, 6H, *J*=

14.8 Hz $CH_2C\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.75 (d, *J*= 9.0 Hz, *i*-$\underline{C}_6H_5P$); 128.41, 129.39, 130.35 (*o*, *m*, *p* -C_6H_5); 86.59 (*i*-C_5H_4); 71.21 (d, *J*= 18.1 Hz, $\underline{C}H_2OP$); 68.44, 68.45, 68.86, 68.91 ($\underline{C}_5H_4$); 59.32 (d, *J*= 8.04 Hz, $\underline{C}HN$); 46.09 ($\underline{C}H_2NH$); 24.03 ($C\underline{H}_2CH_3$); 10.28 ($CH_2C\underline{H}_3$); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 114.38 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3378; υ(C=C-Cp): 1438; υ(O-P): 1030; υ(CH): 2873, 2928, 2959, 3072.

3.2.3.7. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin(16)



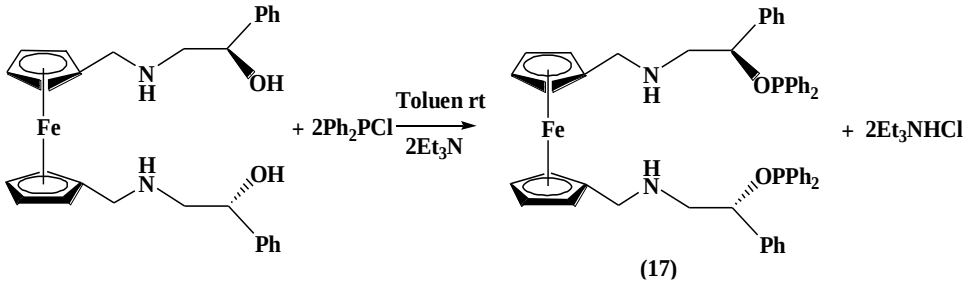
(16)

Şekil 3.16. Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (54 mg 0,15 mmol), Et_3N (30 mg 0,30 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (66 mg 0,30 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 24 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^{1}H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Et_3N.HCl inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 100 mg, %92). Element Analizi **$C_{42}H_{46}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 69,23; H 6,38; N 3,85; bulunan; C 69,10; H 6,25; N 3,68; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.25-7.80 (m, 20H, $C_6\underline{H}_5P$); 4.20-4.27 (m, 2H, -C<u>H</u>OP); 3.98-4.10 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.39-3.49 (m, 4H, $C\underline{H}_2NH$); 2.82-2.87 (m, 2H, $C\underline{H}_2CH$(a)); 2.76-2.72 (m, 2H, $CHC\underline{H}_2$ (b)); 1.31 (dd, 6H, *J*=6.28 Hz *J*= 12.08 Hz $CHC\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 142.87 (d, *J*= 16.9 Hz, *i*-$\underline{C}_6H_5P$); 130.59 (d, *J*= 22.1 Hz, *o*-C_6H_5P); 129.33 (*m*-C_6H_5P); 128.39 (d, *J*= 7.0 Hz, *p*-C_6H_5P);86.46 (*i*- C_5H_4); 76.65 (d, *J*= 20. 1 Hz -$\underline{C}$HOH); 68.88, 68.86, 68.33, 68.30 ($\underline{C}_5H_4$); 55.97 (d, *J*= 5.0 Hz -$\underline{C}H_2CH$); 48.61 ($\underline{C}H_2NH$); 20.51 ($CH\underline{C}H_3$); **^{31}P-{^{1}H}-**

NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 107.12 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3343; υ(C=C-Cp): 1438; υ(O-P): 1024; υ(CH): 2884, 2928, 2968, 3057.

3.2.3.8.Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)di amin (17)



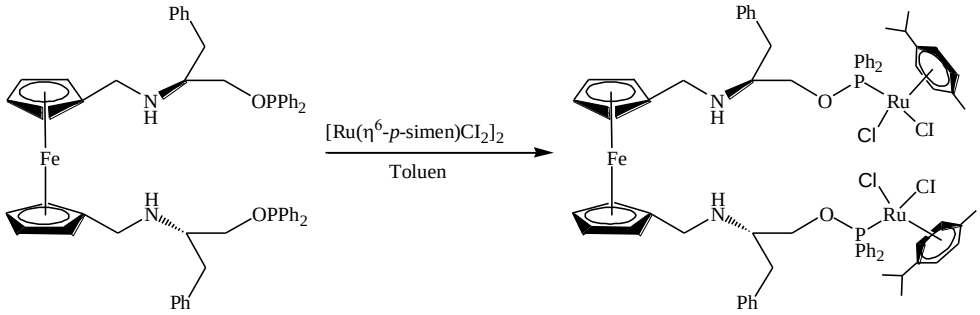
(17)

Şekil 3.17. Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)diamin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin (78 mg 0,16 mmol), Et_3N (32 mg 0,32 mmol) ve 20 mL toluen argon atmosferi altında ilave edildi. Çözelti üzerine oda sıcaklığında Ph_2PCl (71 mg 0,32 mmol) enjektör yardımıyla yine argon atmosferi altında damla damla ilave edildi ve 24 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonucunda ortamda Ph_2PCl' nin tamamen tükenip, istenen maddenin oluştuğu ^{31}P {^1H}NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. $Et_3N.HCl$ inert atmosferde süzülerek uzaklaştırıldı. Toluen'in vakum altında uzaklaştırılmasıyla açık sarı renkli viskoz ürün elde edildi (verim: 125 mg, %91). Element Analizi **$C_{52}H_{50}N_2O_2P_2Fe$ için hesaplanan;** C 73,23; H 5,92; N 3,29; bulunan; C 73,10; H 5,75; N 3,18; **^{1}H-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.84-7.28 (m, 30H, $C_6\underline{H}_5$ + $C_6\underline{H}_5P$); 5.06-5.04 (m, 2H, C<u>H</u>OP); 4.08-3.94 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.46-3.37 (m, 4H, $C\underline{H}_2Cp$); 3.18-3.12 (m, 2H, $C\underline{H}_2NH$ (a)); 2.97-2.89 (m, 2H, $C\underline{H}_2NH$ (b)); **^{13}C-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 141.93 (*i*- C_6H_5); 140.87 (*i*-$\underline{C}_6H_5P$); 131.42 130.54. 129.05 128.49 127.54 125.90($\underline{C}_6H_5$+ $\underline{C}_6H_5P$); 87.06 (*i*-C_5H_4); 81.93 (d, *J*= 19.12 Hz, <u>C</u>HOP); 68.21, 68.52, 68.61, 68.67 ($\underline{C}_5H_4$); 56.66 ($\underline{C}H_2NH$); 48.48 ($\underline{C}H_2Cp$); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 112.79 ppm (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3360; υ(C=C-Cp): 1448; υ(O-P): 1014; υ(CH): 2874, 2937, 3030, 3087. **(**Elma ve ark. 2013**)**

3.2.4 Ferrosen Temelli Kiral Bis(fosfinit)-Rutenyum(II) Komplekslerinin Sentezi

3.2.4.1. Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)](18)



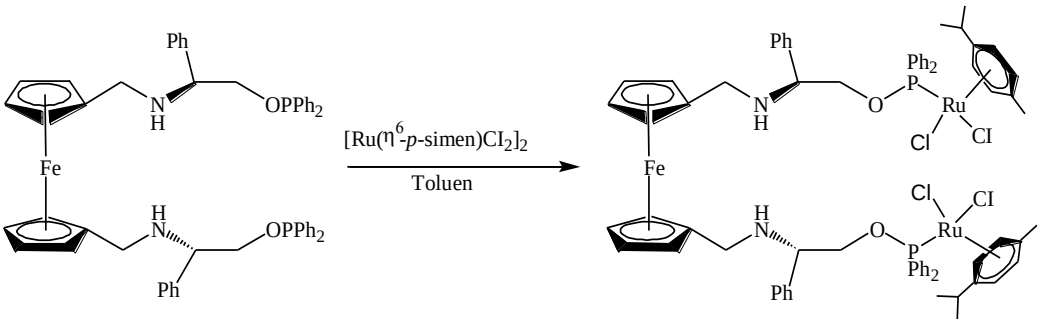
(18)

Şekil 3.18. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]-1-1′-ferrosenilmetildiamin (120 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-simen})Cl_2]_2$ dimeri (84 mg, 0,137 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 180 mg, %88) e.n:136 - 138℃ Element Analizi **$C_{74}H_{82}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 59.52; H 5.55; N 1.88; **bulunan**; C 59.40; H 5.38; N 1.78; **^{1}H NMR (δ, ppm, $CDCl_3$):** 7.82-7.88 (m, 8H, *o*-C_6H_5P); 7.05-7.44 (m, 10H, $C_6\underline{H}_5$ +12H, *m*- ve *p*- $C_6\underline{H}_5P$), 5.13-5.22 (m, 8H, *p*-simen C_6H_4); 3.68-4.17 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$ + 4H, ($C\underline{H}_2OP$) + 4H, $C\underline{H}_2NH$); 3.06 (b, 2H, $C\underline{H}NH$); 2.84-2.93 (m, 4H, $C\underline{H}_2Ph$); 2.60-2.53 (m, 2H $C\underline{H}(CH_3)_2$ *p*-simen); 1.80 (s, 6H, $C\underline{H}_3$ *p*-simen); 1.06 (d, 6H, *J*= 6.88 Hz, $CH(C\underline{H}_3)_2$ *p*-simen (a)), 1.01 (d, 6H, *J*= 6.64 Hz, $CH(C\underline{H}_3)_2$ *p*-simen (b)); **^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 127.97, 128.07, 128.22, 129.03, 129.27, 131.00, 131.43, 131.63, 132.39, 133.63, 137.07, 137.50 (C_6H_5 + C_6H_5OP) ; 97.34, 111,41 (ipso *p*-simen); 87.33, 87.89, 89.97, 91.14 (*p*-simen $\underline{C}_6H_4$); 68.71, 68.90, 69.11, 69.89 (b, C_5H_4 + CH_2OP); 58.25 ($\underline{C}HN$); 46.11 ($\underline{C}H_2NH$); 36.07 ($\underline{C}H_2Ph$); 30.09 ($\underline{C}H(CH_3)_2$ *p*-simen); 21.79, 22.02 ($CH(\underline{C}H_3)_2$ *p*-simen); 17.50

(C̲H$_3$ *p*-simen); **^{31}P-{^{1}H}- NMR (δ ppm, CDCl$_3$):** 113.02(s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3332; υ(C=C-Cp): 1447; υ(O-P): 1021; υ(CH): 2860, 2925, 3028, 3060.

3.2.4.2. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] (19)



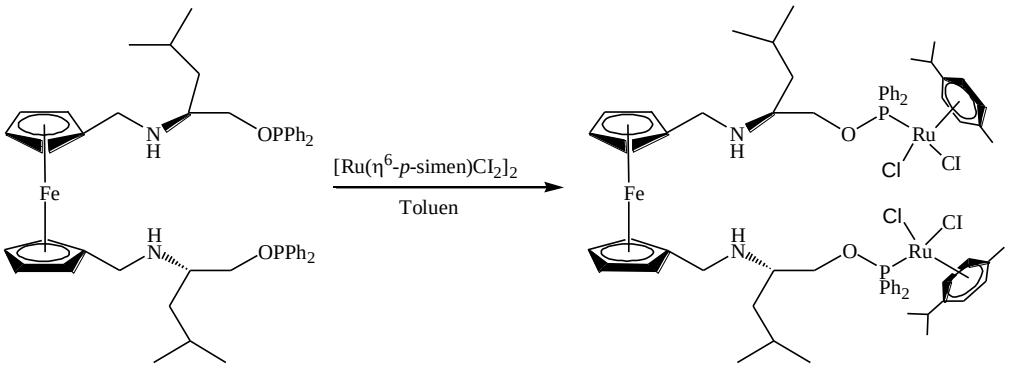
(19)

Şekil 3.19. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′ lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (123 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş [Ru(η^6-*p*-simen)Cl$_2$]$_2$ dimeri (88 mg, 0,144 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 195 mg, %92) e.n: 168-170℃. Element Analizi **C$_{72}$H$_{78}$N$_2$O$_2$P$_2$FeRu$_2$Cl$_4$ için hesaplanan;** C 59.02; H 5.38; N 1.91; **bulunan**; C 58.92; H 5.22; N 1.80; **^{1}H NMR (δ ppm, CDCl$_3$):** 7.76-7.85 (m, 8H, *o*- C$_6$H$_5$OP); 7.28,7.37 (m, 10H, C$_6$H$_5$ + 12H, C$_6$H$_5$OP); 5.15 (b, 4H, *p*-simen C$_6$H$_4$); 3.86-4.03 (b, 8H, C$_5$H$_4$ + 2H, CHNH+ 4H, CH$_2$OP); 3.26 (b, 4H, CH$_2$NH); 2.60 (b, 2H, CH(CH$_3$)$_2$ *p*-simen); 1.83 (b, 6H, CH$_3$ *p*-simen); 1.04-1.08 (m, 12H, CH(CH$_3$)$_2$ *p*-simen); **^{13}C NMR (δ ppm, CDCl$_3$):** 127.97, 128.06, 128.74, 130.96, 131.22 (C$_6$H$_5$ + C$_6$H$_5$OP); 17.55 (CH$_3$ *p*-simen); 97.10, 111.36 (ipso *p*-simen); 87.55, 90.49 (*p*-simen C$_6$H$_4$); 67.18, 67.83, 68.14, 68.74, 71.03 (C$_5$H$_4$ + CH$_2$OP); 62,33 (CHN); 46.05 (CH$_2$NH); 3.10 (CH(CH$_3$)$_2$); 21.74-21.92 (CH(CH$_3$)$_2$),

^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 113,51(s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3323; υ(C=C-Cp): 1436; υ(O-P): 1018; υ(CH): 2865, 2917, 3025, 3064.

3.2.4.3.Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)](20)



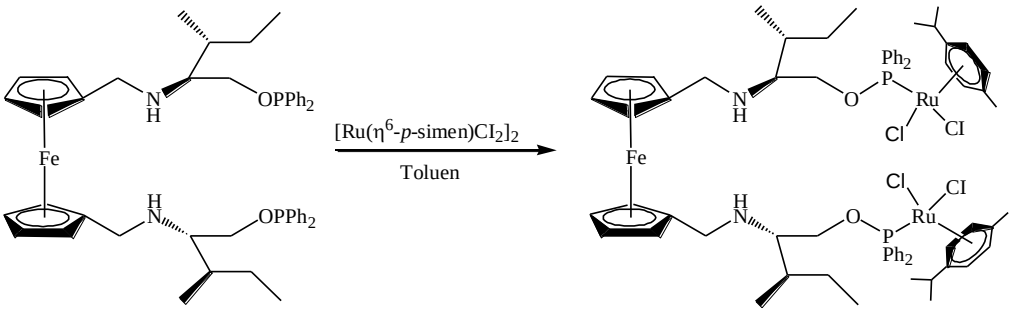
(20)

Şekil 3.20. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL'lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (128 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş [Ru(η^6-*p*-simen)Cl_2]$_2$ dimeri (96 mg, 0,157 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 198 mg, %88) e.n.: 126-128℃. Element Analizi **$C_{68}H_{86}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 57.30; H 6.08; N 1.97; **bulunan**; C 57.23; H 5.94; N 1,84; **^{1}H NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.80-7.49 (m, 8H, *o*-C_6H_5OP); 7.40-7.42 (b, 12H, *m- ve p*- C_6H_5OP); 5.20-5.29 (m, 8H, *p*-simen $C_6\underline{H}_4$); 4.25 (s, C_5H_4); 4.08 (s, C_5H_4); 3.61-3.70 (b, 4H, $C\underline{H}_2NH$ + 2H, $C\underline{H}_2OP$ (a)), 3.91 (b, 2H, $C\underline{H}_2OP$ (b)); 2.79 (b, 2H, NHC$\underline{H}$); 2.59-2.63 (m, 2H, $C\underline{H}(CH_3)_2$ *p*-simen); 1.88 (s, 6H, $C\underline{H}_3$ *p*-simen); 1.33-1.35 (b, 4H, $CHC\underline{H}_2$ + 2H, $CH(C\underline{H}_3)_2$); 1.03-1.09 (m, 12H, $CH(C\underline{H}_3)_2$ *p*-simen); 0.72-0.77 (m, 12H, $CH(C\underline{H}_3)_2$); **^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 127.95, 128.04, 128.12, 130.96, 131.33, 132.11, 133.33 ($\underline{C}_6H_5OP$); 97.24, 111.30 (ipso *p*-simen); 87.42, 87.87, 90.32,

91.22 (*p*-simen $\underline{C}_6H_4$); 67.68, 68.13, 68.85, 69.03, 69.79 ($\underline{C}_5H_4$ + $\underline{C}H_2OP$); 55.01 ($\underline{C}HN$); 45.81 ($\underline{C}H_2NH$); 40.46 ($CH\underline{C}H_2$); 30.11 ($\underline{C}H$ *p*-simen); 24.63 ($\underline{C}HCH_3$); 21.69, 21.98, 22.36, 23.03 ($CH(\underline{C}H_3)_2$ + $CH(\underline{C}H_3)_2$ *p*-simen); 17.58 ($\underline{C}H_3$ *p*-simen); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 109.52 (s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3330; υ(C=C-Cp): 1436; υ(O-P): 1021; υ(CH): 2867, 2955, 2961, 3070.

3.2.4.4.Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)](21)



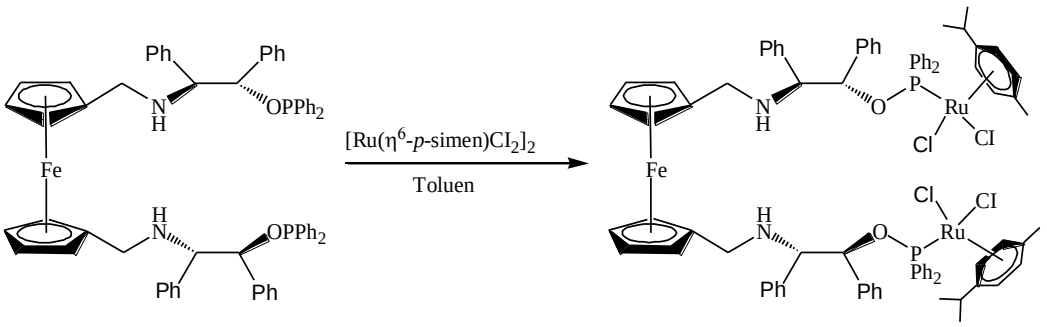
(21)

Şekil 3.21. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (128 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş $[Ru(\eta^6$-*p*-simen$)Cl_2]_2$ dimeri (96 mg 0,157 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 180 mg, %80) e.n. 129 - 131℃. Element Analizi **$C_{68}H_{86}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 57.30; H 6.09; N 1.97; **bulunan**; C 57.20; H 5.91; N 1.82; **^{1}H NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 7.84-7.95 (m, 8H, *o*-C_6H_5P); 7.42 (b, 12H, *m- ve p*-C_6H_5P); 5.21-5.33 (m, 8H, *p*-simen $C_6\underline{H}_4$); 4.07- 4.16 (b, 8H, C_5H_4); 3.91 (b, 2H, CH_2OP (b)); 3.69 (b, 2H, CH_2OP (a)); 3.48 (b, 4H, $C\underline{H}_2NH$); 2.61-2.65 (b, 2H, $C\underline{H}NH$ + 2H, $C\underline{H}$ *p*-simen); 1.60 (b, 2H, $CH_3C\underline{H}$); 1.28-1.33 (m, 4H, $C\underline{H}_2CH_3$); 1.88

(s, 6H, CH_3); 1.10 (d, 6H, *J*= 6.96 Hz, CH(CH_3)$_2$ *p*-simen (b)); 1.06 (d, 6H, *J*= 6.66 Hz, CH(CH_3)$_2$ *p*-simen (a)); 0.80, 0.92 (m, 6H, CHCH_3 + 6H, CH_2CH_3); **^{13}C NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 127.84, 127.89, 127.94, 127.99, 130.90, 130.99, 132.64 (aromatik C$_6$H$_5$P); 97.34, 11.28 (ipso *p*-simen); 87.55, 87.65, 87.71, 90.36 (*p*-simen C$_6$H$_4$); 67.10, 67.90, 68.12, 68.64, 69.33 (C$_5$H$_4$ + CH_2OP); 61.10 (CHNH); 46.79 (CH_2NH); 36.01 (CHCH_3); 30.01 (CH *p*-simen); 25.72 (CH_2CH_3); 21.73, 22.01 (CH(CH_3)$_2$ *p*-simen); 17.55 (-CH_3 *p*-simen); 11.98-14.71 (CHCH_3 + CH_2CH_3); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 110.01 (s); **IR (cm^{-1}):** υ(NH): 3325; υ(C=C-Cp): 1460; υ(O-P): 1015; υ(CH): 2872, 2921, 2959, 3063.

3.2.4.5. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] (22)



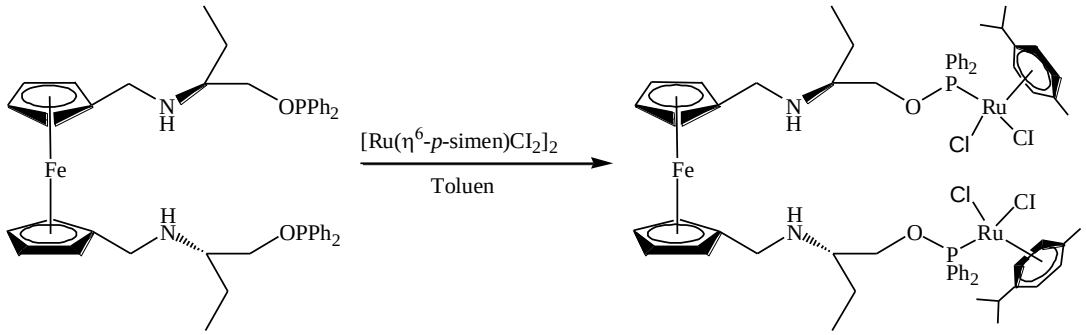
(22)

Şekil 3.22. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (136 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş [Ru(η^6-*p*-simen)Cl_2]$_2$ dimeri (98 mg, 0,16 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 14 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu.(verim: 218 mg, %93) e.n:160 -162℃. Element Analizi **$C_{84}H_{86}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 62.37; H 5.37; N 1.73; **bulunan**; C

58.86; H 5.17; N 1.76; **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, CDCl$_3$):** 113.60(s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3342; υ(C=C-Cp): 1460; υ(O-P): 1018; υ(CH): 2865, 2935, 3040, 3057.

3.2.4.6. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′ferrosenilmetilen)-aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)](23)



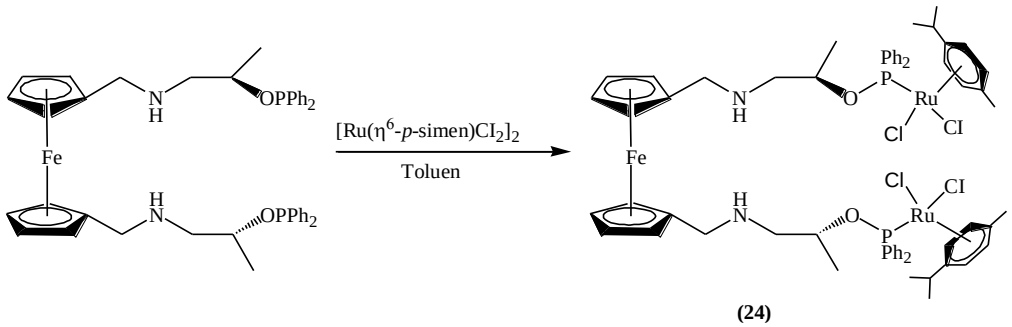
(23)

Şekil 3.23. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (106 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş [Ru(η^6-*p*-simen)Cl$_2$]$_2$ dimeri (84 mg, 0,137 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 175 mg, %91) e.n:130 - 132℃. Element Analizi **$C_{64}H_{78}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 56.14; H 5.75; N 2.05; **bulunan**; C 55.96; H 5.58; N 1.88; **^{1}H-NMR (δ, ppm, CDCl$_3$):** 7.26-7.80 (m, 20H, $C_6\underline{H}_5P$); 5.20-5.28 (m, 8H, *p*-simen $C_6\underline{H}_4$); 4.10-4.24 (m, 8H, $C_5\underline{H}_4$); 3.85-3.93 (m, 4H, $C\underline{H}_2OP$); 3.62-3.67 (m, 4H, $C\underline{H}_2NH$); 2.78-2.85 (m, 2H, C<u>H</u>N); 1.31-1.52 (m, 4H, $C\underline{H}_2CH_3$); 2.61-2.66 (m, 2H $C\underline{H}(CH_3)_2$ *p*-simen); 1.80 (s, 6H, $C\underline{H}_3$ *p*-simen); 1.04-1.10 (m, 12H, $CH(C\underline{H}_3)_2$ *p*-simen); 0.91-0.95 (m, 6H, $CH_2C\underline{H}_3$); **^{13}C-NMR (δ ppm, CDCl$_3$):** 141.76 (d, *J*= 9.0 Hz, *i*-$C\underline{C}_6H_5P$); 128.03, 130.95, 132.14 (*o*, *m*, *p* -C_6H_5); 97.32, 111,27 (ipso *p*-simen); 87.47, 87.88, 90.32, 91.09 (*p*-simen $\underline{C}_6H_4$); 86.59 (*i*-C_5H_4); 71.24 (d, *J*= 18.1 Hz, $\underline{C}H_2OP$); 68.46, 68.88, 69.51,

69.65 ($\underline{C}_5H_4$); 58.37 ($\underline{C}HN$); 46.05 ($\underline{C}H_2NH$); 23.41 ($C\underline{H}_2CH_3$); 21.96, 21.71 ($CH(\underline{C}H_3)_2$ *p*-simen); 30.10 ($\underline{C}H(CH_3)_2$ *p*-simen); 17.57 ($\underline{C}H_3$ *p*-simen); 10.22 ($CH_2C\underline{H}_3$); **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 110.90 (s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3342; υ(C=C-Cp): 1457; υ(O-P): 1011; υ(CH): 2868, 2920, 3038, 3101.

3.2.4.7. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)](24)

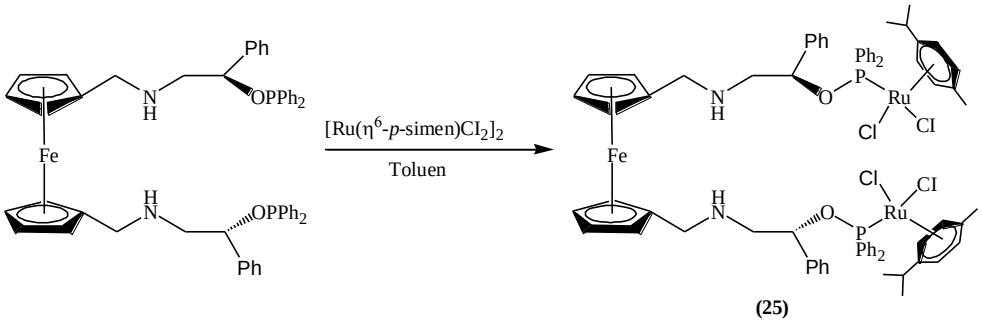


(24)

Şekil 3.24. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (109 mg, 0,15 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-simen})Cl_2]_2$ dimeri (89 mg, 0,146 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 181 mg, %90) e.n:126-128℃. Element Analizi **$C_{62}H_{74}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 55.52; H 5.57; N 2.09; **bulunan**; C 55.36; H 5.37; N 1.90; **^{31}P-{^{1}H}-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 110.00 (s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3372; υ(C=C-Cp): 1442; υ(O-P): 1031; υ(CH): 2850, 2915, 3018, 3066.

3.2.4.8.Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] (25)

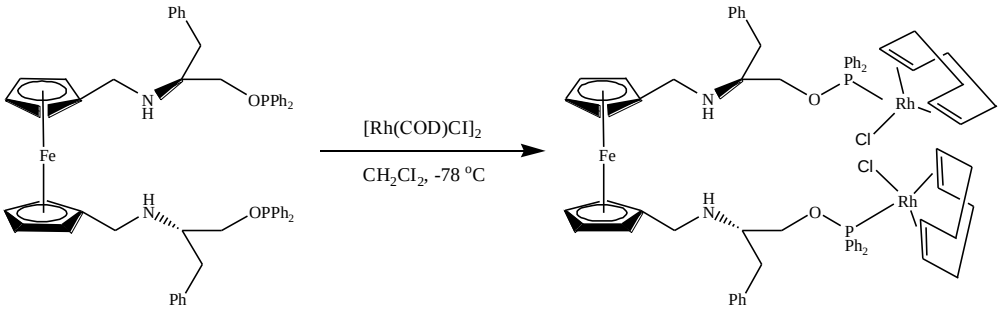


Şekil 3.25. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin (136 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL toluende çözülmüş $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-simen})Cl_2]_2$ dimeri (98 mg, 0,16 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 14 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde toluen 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL petrol eteri ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. (verim: 218 mg, %93) e.n:156 - 158℃. Element Analizi **$C_{72}H_{78}N_2O_2P_2FeRu_2Cl_4$ için hesaplanan;** C 59.02; H 5.38; N 1.91; **bulunan**; C 58.86; H 5.17; N 1.76; **$^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR (δ ppm, $CDCl_3$):** 111,22(s); IR **(cm^{-1}):** υ(NH): 3310; υ(C=C-Cp): 1437; υ(O-P): 1026; υ(CH): 2861, 2926, 3029, 3056. (Ak ve Ark. 2013**)**

3.2.5. Ferrosen Temelli Kiral Bis(fosfinit)-Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi

3.2.5.1. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto (1,5-siklooktadien)rodyum(I)] (26)

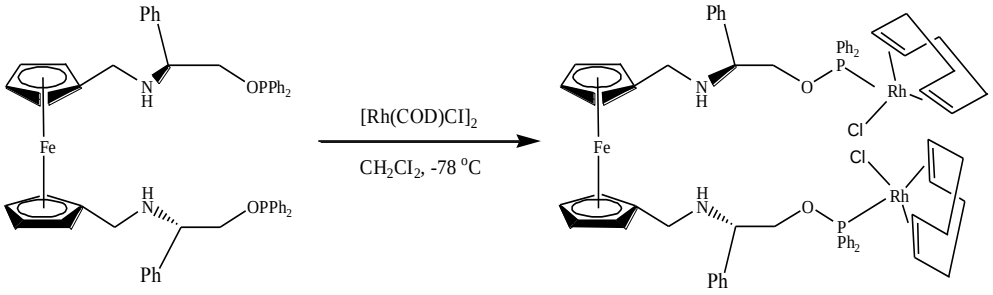


(26)

Şekil 3.26. Bis[kloro-(1S)-N-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (176 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P\text{-}\{^{1}H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 230 mg, %84) e.n:105-107℃. Element Analizi **$C_{70}H_{78}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 61.87; H 5.73; N 2.04; **bulunan**; C 61.74; H 5.60; N 1.90; **$^{31}P\text{-}\{^{1}H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 119.65 (d, *J*= 179.54 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3330; υ(C=C-Cp): 1457; υ(O-P): 1031; υ(CH): 2850, 2925, 3038, 3070.

3.2.5.2 Bis[kloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] (27)

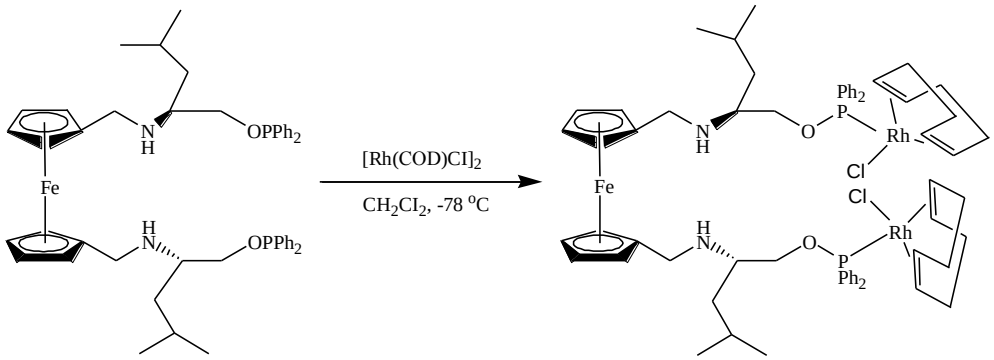


(27)

Şekil 3.27. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (171 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P-\{^{1}H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 245 mg, %90) e.n: 120-122 ℃. Element Analizi **$C_{68}H_{74}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 60.68; H 5.55; N 2.08; **bulunan**; C 60.53; H 5.40; N 1.96; **$^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 120,01 (d, *J*= 179.82 Hz) ; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3313; υ(C=C-Cp): 1426; υ(O-P): 1008; υ(CH): 2855, 2907, 3015, 3054.

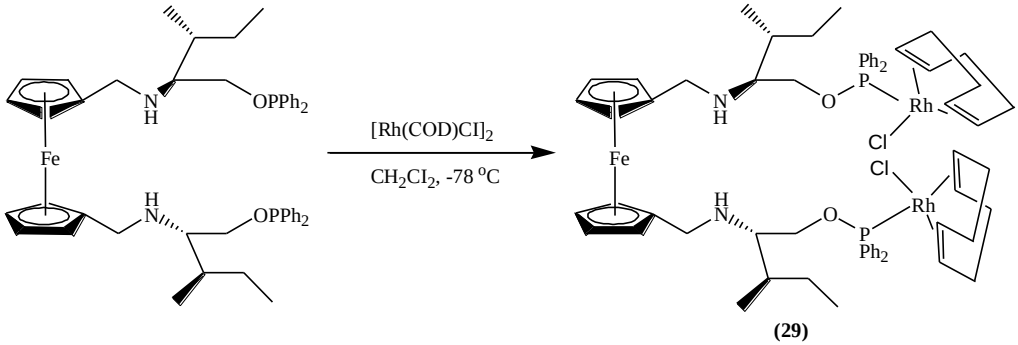
3.2.5.3. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] (28)



Şekil 3.28. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil) etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (163 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 215 mg, %82) e.n: 115 -117 ℃. Element Analizi **$C_{64}H_{82}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 58.86; H 6.34; N 2.15; **bulunan**; C 58.72; H 6.20; N 2.08; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 119.02 (d, *J*= 179.84 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3335; υ(C=C-Cp): 1441; υ(O-P): 1026; υ(CH): 2872, 2960, 2966, 3075.

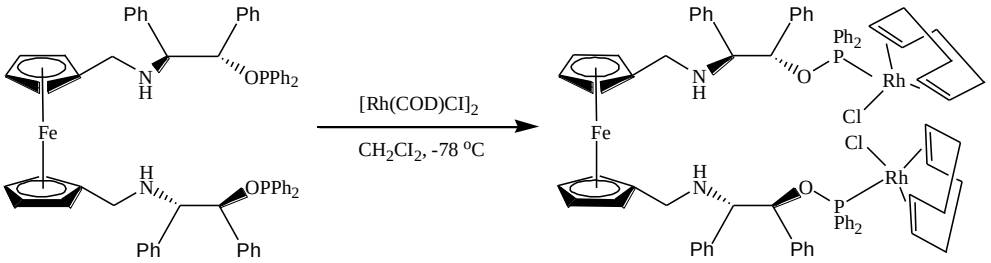
3.2.5.5 Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] (29)



Şekil 3.29. Bis[kloro-(1S)-N-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (163 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 230 mg, %87) e.n. 101 - 103℃. Element Analizi **$C_{64}H_{82}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 58.86; H 6.34; N 2.15; **bulunan**; C 58.68; H 6.15; N 2.02; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 119.64 (d, *J*= 178.20 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3327; υ(C=C-Cp): 1455; υ(O-P): 1020; υ(CH): 2876, 2915, 2964, 3070.

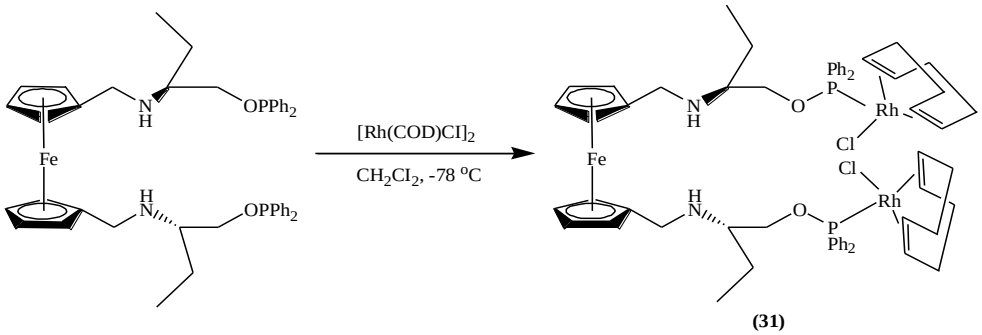
3.2.5.5. Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] (30)



Şekil 3.30. Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (201 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 270 mg, % 90) e.n. 136-138℃. Element Analizi **$C_{80}H_{82}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 64.13; H 5.53; N 1.87; **bulunan**; C 63.98; H 5.35; N 1.66; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 117.71 (d, *J*= 175.96 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3367; υ(C=C-Cp): 1458; υ(O-P): 1023; υ(CH): 2870, 2917, 2965, 3078.

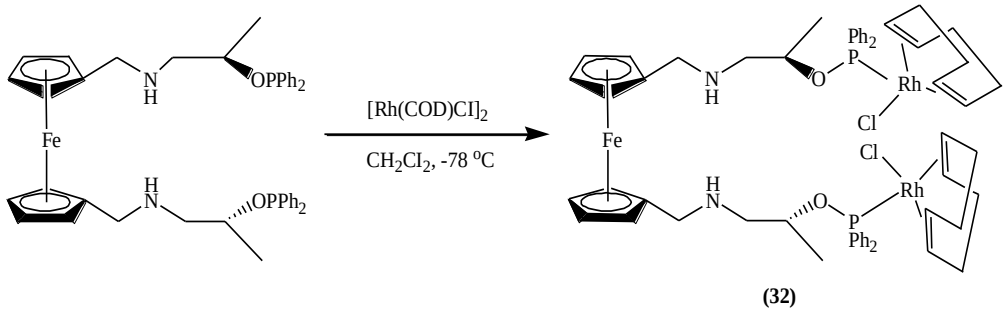
3.2.5.6. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amin-tetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] (31)



Şekil 3.31. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (151 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 220 mg, % 88) e.n. 124-126℃. Element Analizi **$C_{60}H_{74}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 57.65; H 5.98; N 2..24; **bulunan**; C 57.48; H 5.65; N 2.02; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 119.21 (d, *J*= 175.62 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3326; υ(C=C-Cp): 1454; υ(O-P): 1022; υ(CH): 2879, 2935, 2954, 3090.

3.2.5.7. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amin-tetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] (32)

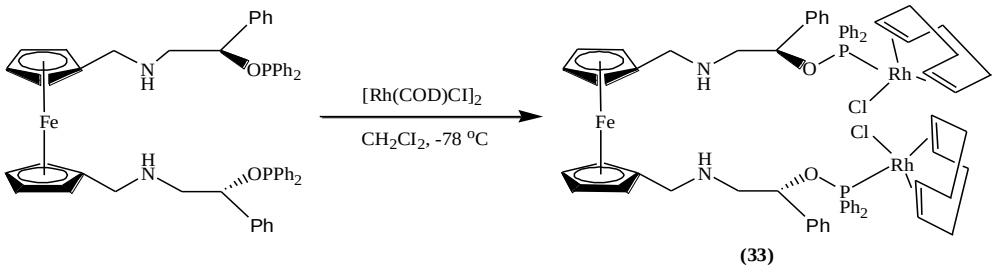


(32)

Şekil 3.32. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[(*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (146 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 208 mg, % 85) e.n. 121-123 ℃. Element Analizi **$C_{58}H_{70}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 57.01; H 5.79; N 2..29; **bulunan**; C 56.88; H 5.55; N 2.12; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 118.15 (d, *J*= 175.82 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3328; υ(C=C-Cp): 1455; υ(O-P): 1030; υ(CH): 2876, 2945, 2974, 3080.

3.2.5.8. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum (I)] (33)



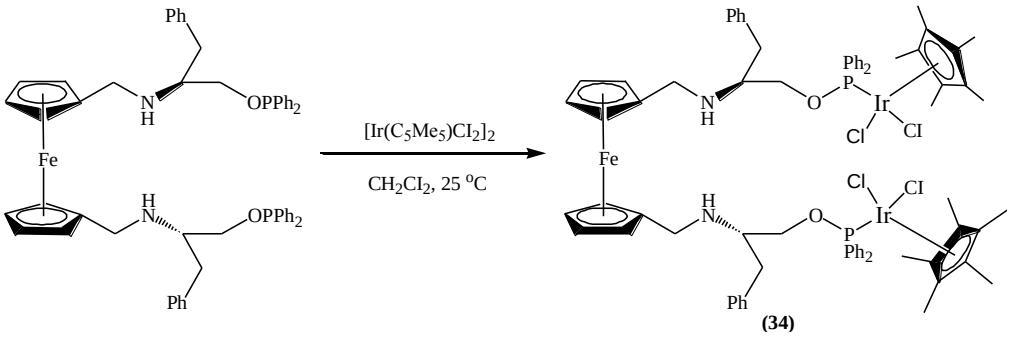
(33)

Şekil 3.33. Bis[kloro-(1R)-N-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] kompleks bileşiğinin sentezi.

15 mL diklorometanda çözülmüş $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri (99 mg, 0,20 mmol) üzerine inert atmosfer altında 15 mL diklorometanda çözülmüş bis[*(1R)-N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (171 mg, 0,20 mmol) -78 °C de ilave edildi. Daha sonra reaksiyon oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P-\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen kiremit kırmızısı ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 240 mg, % 89) e.n.130-132℃. Element Analizi **$C_{68}H_{74}N_2O_2P_2FeRh_2Cl_2$ için hesaplanan**; C 60.68; H 5.55; N 2.08; **bulunan**; C 60.48; H 5.36; N 1.86; **$^{31}P-\{^1H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 119.93 (d, *J*= 178.20 Hz); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3327; υ(C=C-Cp): 1445; υ(O-P): 1030; υ(CH): 2876, 2918, 2974, 3074. (Kostas ve ark. 2001)

3.2.6. Ferrosen Temelli Kiral Bis(fosfinit)-İridyum(III) Komplekslerinin Sentezi

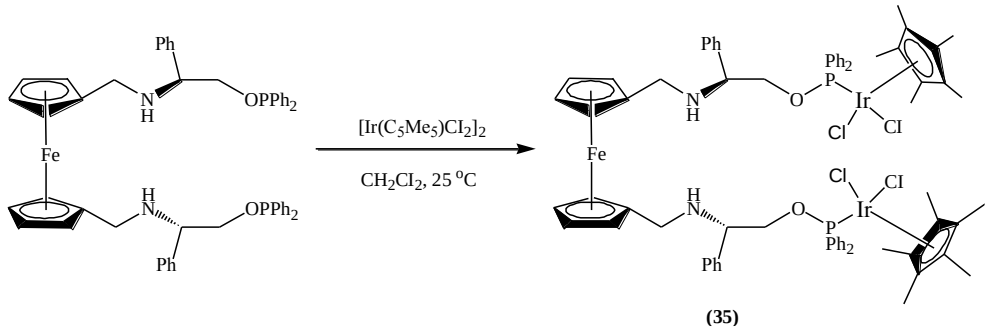
3.2.6.1.Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] (34)



Şekil 3.34. Bis[dikloro-(1S)-N-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferro-senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil) etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (120 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (112 mg, 0,14 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi $^{31}P-\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 200 mg, %87) e.n:149-152℃. Element Analizi **$C_{74}H_{84}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 52.98; H 5.06; N 1.67; **bulunan**; C 52.80; H 4.98; N 1.66; **$^{31}P-\{^1H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 73.07 (s); **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3320; υ(C=C-Cp): 1440; υ(O-P): 1010; υ(CH): 2859, 2930, 3025, 3050.

3.2.6.2.Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] (35)

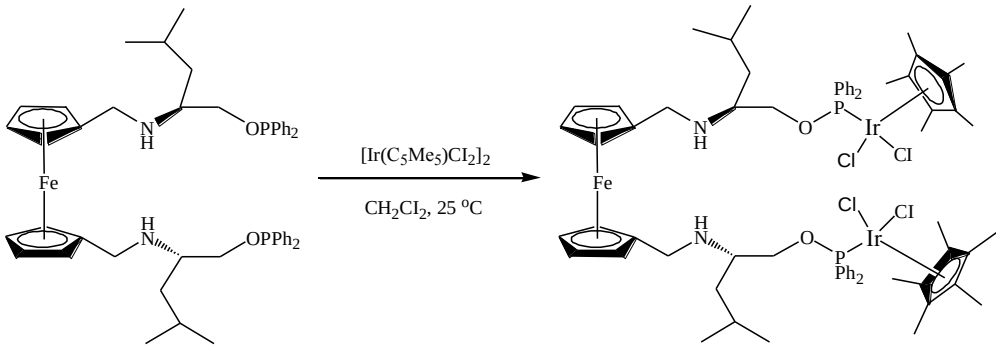


(35)

Şekil 3.35. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′ lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil) etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (123 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (112 mg, 0,14 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-$\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 195 mg, %82) e.n: 137-140℃. Element Analizi **$C_{72}H_{80}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 52.42; H 4.90; N 1.70; **bulunan**; C 52.29; H 4.68; N 1.56; **^{31}P-$\{^1H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 74.13; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3335; υ(C=C-Cp): 1440; υ(O-P): 1025; υ(CH): 2870, 2925, 3030, 3072.

3.2.6.3.Bis[dikloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)](36)

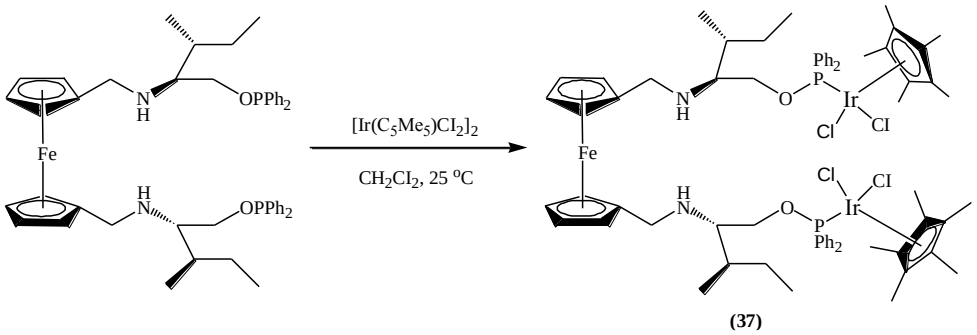


(36)

Şekil 3.36. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil) etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (128 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (127 mg, 0,16 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-$\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 230 mg, %90) e.n: 128-130℃. Element Analizi **$C_{68}H_{88}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 50.74; H 5.52; N 1.74; **bulunan**; C 50.60; H 5.33; N 1.66; **^{31}P-$\{^1H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 72.90; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3323; υ(C=C-Cp): 1440; υ(O-P): 1027; υ(CH): 2860, 2965, 2980, 3060.

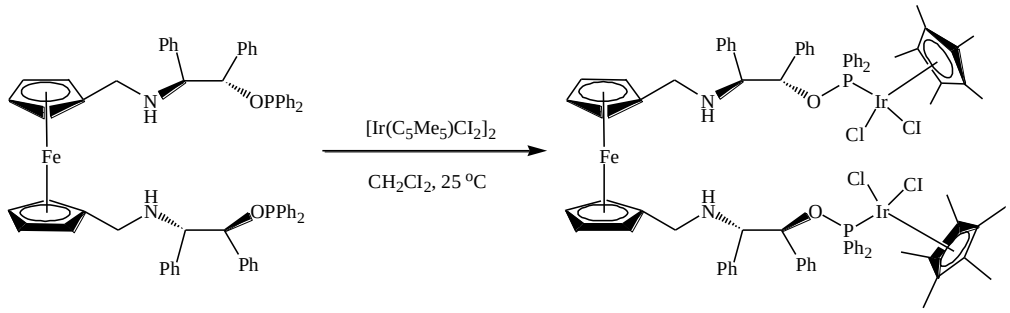
3.2.6.4.Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] (37)



Şekil 3.37. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (128 mg, 0,16 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (127 mg 0,16 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 225 mg, %88) e.n. 129-131 ℃. Element Analizi **$C_{68}H_{88}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 50.74; H 5.52; N 1.74; **bulunan**; C 50.68; H 5.43; N 1.60; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 73.21; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3325; υ(C=C-Cp): 1450; υ(O-P): 1008; υ(CH): 2870, 2925, 2952, 3070.

3.2.6.5.Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] (38)

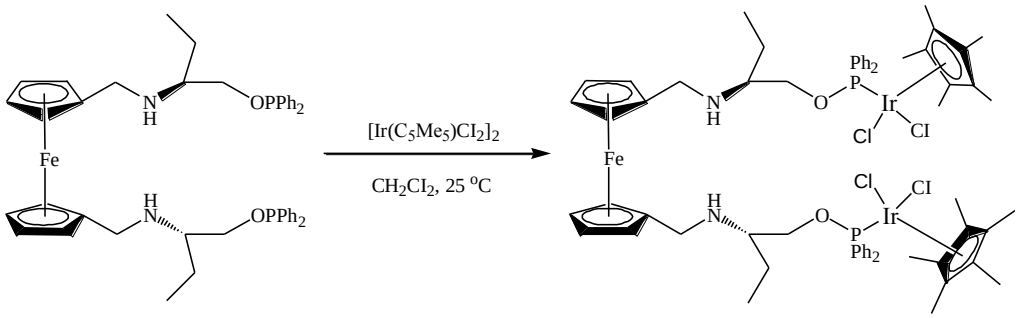


(38)

Şekil 3.38. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi.

250 mL′ lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[dikloro-*(1S,2R)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (141 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (112 mg, 0,14 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 234 mg, %93) e.n: 157-160℃. Element Analizi **$C_{84}H_{88}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 55.99; H 4.93; N 1.56; **bulunan**; C 55.79; H 4.74; N 1.36; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 73.97; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3335; υ(C=C-Cp): 1440; υ(O-P): 1025; υ(CH): 2870, 2925, 3030, 3072.

3.2.6.6.Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-aminpentahapto (pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)](39)

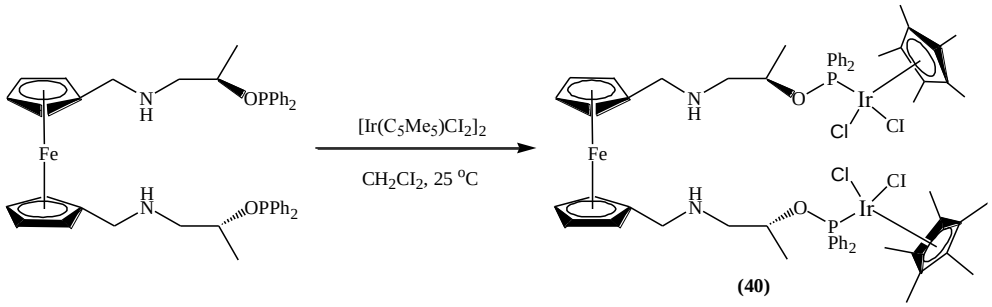


(39)

Şekil 3.39. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-2-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit) bütil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (106 mg, 0,14 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (112 mg, 0,14 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 200 mg, %92) e.n:139-142℃. Element Analizi **$C_{64}H_{80}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 49.48; H 5.20; N 1.80; **bulunan**; C 49.30; H 4.98; N 1.62; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 73.32; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3341; υ(C=C-Cp): 1447; υ(O-P): 1033; υ(CH): 2859, 2940, 2985, 3089.

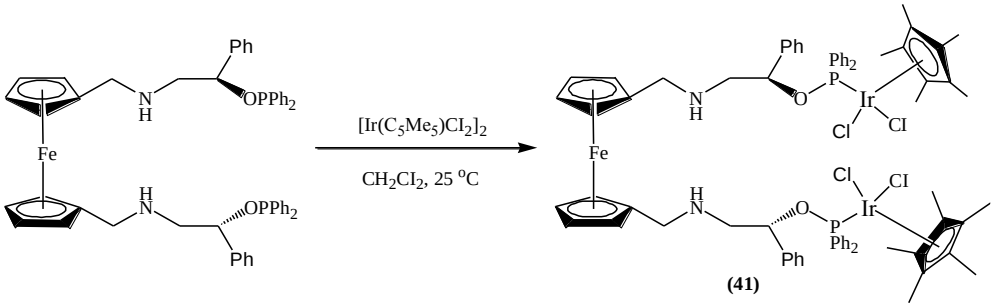
3.2.6.7.Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-aminpentahapto (pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)](40)



Şekil 3.40. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (124 mg, 0,17 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (135 mg, 0,17 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H} NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 112 mg, %81) e.n:157-159℃. Element Analizi **$C_{62}H_{76}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 48.81; H 5.03; N 1.84; **bulunan**; C 48.60; H 4.88; N 1.56; **^{31}P-{^{1}H}-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 74.13; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3298; υ(C=C-Cp): 1418; υ(O-P): 1023; υ(CH): 2869, 2930, 3055, 3090.

3.2.6.8.Bis[kloro(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)-aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)](41)



Şekil 3.41. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] kompleks bileşiğinin sentezi

250 mL′lik bir Schlenk balonuna inert atmosfer altında bis[(1*R*)-kloro-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin (154 mg, 0,18 mmol) ve 25 mL diklorometanda çözülmüş $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri (143 mg, 0,18 mmol) ilave edildi ve oda sıcaklığında 5 saat karıştırıldı. Ürün oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-$\{^1H\}$ NMR ile takip edildi. Reaksiyon bitiminde diklorometan 1-2 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı ve ürün 30 mL hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen sarı renkli ürün dietileter/hekzan (1/1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu (verim: 265 mg, %89) e.n:141-143℃. Element Analizi **$C_{72}H_{80}N_2O_2P_2FeIr_2Cl_4$ için hesaplanan**; C 52.42; H 4.90; N 1.70; **bulunan**; C 52.25; H 4.74; N 1.51; **^{31}P-$\{^1H\}$-NMR** (δ ppm, $CDCl_3$): 72.99; **IR** (cm^{-1}): υ(NH): 3340; υ(C=C-Cp): 1460; υ(O-P): 1050; υ(CH): 2869, 2950, 30375, 3109**.** (Kayan ve ark. 2012)

3.2.7. Ferrosen Temelli Kiral Bis(Fosfinit) Rutenyum(II), Rodyum(l) ve İridyum(lll) Komplekslerinin Asetofenon, Propiyofenon ve 2-Bütanon Türevlerinin Asimetrik Transfer Hidrojenasyon (ATH) Tepkimelerindeki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi

3.2.7.1.Genel yöntem

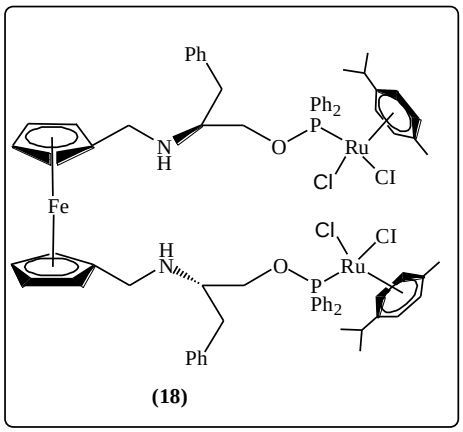
Bu tez kapsamında sentezlenen ferrosen temelli kiral bis(fosfinit) Ru(II) (**Kat 18-25**), Rh(I) (**Kat 26-33**) ve Ir(III) (**Kat 34-41**) komplekslerinin (0,05 mmol), 2-propanoldeki çözeltisine (5 mL), NaOH (0.025 mmol) ve keton (propiyofenon, asetofenon, 2-bütanon veya türevleri) (0,5 mmol), argon atmosferi altında ilave edildi. Belirli aralıklarla reaksiyon ortamından alınan örnekler asetonla silikajel kolonundan geçirildi ve dönüşüm oranları gaz kromatografisinde izlendi. Dönüşüm oranları reaksiyona girmeyen ilgili ketonlar üzerinden hesaplandı**(**Ak ve ark. 2014).

Ru(II) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı ketonların (asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon) asimetrik transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları **Tablo 8.1, Tablo 8.3, Tablo 8.5** , **Tablo 8.7, Tablo 8.9, Tablo 8.11, Tablo 8.13, Tablo 8.15, Tablo 8.17, Tablo 8.19, Tablo 8.21** , **Tablo 8.23, Tablo 8.25, Tablo 8.27, Tablo 8.29, Tablo 8.31, Tablo 8.33, Tablo 8.35, Tablo 8.37** , **Tablo 8.39, Tablo 8.41, Tablo 8.43, Tablo 8.45, Tablo 8.47'** de özetlendi. Optimize edilmiş koşullarda substitüe asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon türevlerinin asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve sonuçlar **Tablo 8.2, Tablo 8.4, Tablo 8.6** , **Tablo 8.8, Tablo 8.10, Tablo 8.12, Tablo 8.14, Tablo 8.16, Tablo 8.18, Tablo 8.20, Tablo 8.22** , **Tablo 8.24, Tablo 8.26, Tablo 8.28, Tablo 8.30, Tablo 8.32, Tablo 8.34, Tablo 8.36, Tablo 8.38** , **Tablo 8.40, Tablo 8.42, Tablo 8.44, Tablo 8.46, Tablo 8.48'** de verildi. Rh(I) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı ketonların (asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon) asimetrik transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları **Tablo 8.49, Tablo 8.51, Tablo 8.53** , **Tablo 8.55, Tablo 8.57, Tablo 8.59, Tablo 8.61, Tablo 8.63, Tablo 8.65, Tablo 8.67, Tablo 8.69** , **Tablo 8.71, Tablo 8.73, Tablo 8.75, Tablo 8.77, Tablo 8.79, Tablo 8.81, Tablo 8.83, Tablo 8.85** , **Tablo 8.87, Tablo 8.89, Tablo 8.91, Tablo 8.93, Tablo 8.95'** de özetlendi. Optimize edilmiş koşullarda substitüe asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon türevlerinin asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve sonuçlar **Tablo 8.50, Tablo 8.52, Tablo 8.54** , **Tablo 8.56, Tablo 8.58, Tablo 8.60, Tablo 8.62,**

Tablo 8.64, Tablo 8.66, Tablo 8.68, Tablo 8.70 , **Tablo 8.72, Tablo 8.74, Tablo 8.76, Tablo 8.78, Tablo 8.80, Tablo 8.82, Tablo 8.84, Tablo 8.86** , **Tablo 8.88, Tablo 8.90, Tablo 8.92, Tablo 8.94, Tablo 8.96'** de verildi. Ir(III) komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı ketonların (asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon) asimetrik transfer hidrojenasyonu için yapılan optimizasyon çalışmaları **Tablo 8.97, Tablo 8.99, Tablo 8.101** , **Tablo 8.103, Tablo 8.105, Tablo 8.107, Tablo 8.109, Tablo 8.111, Tablo 8.113, Tablo 8.15, Tablo 8.117** , **Tablo 8.119, Tablo 8.121, Tablo 8.123, Tablo 8.125, Tablo 8.127, Tablo 8.129, Tablo 8.131, Tablo 8.133** , **Tablo 8.135, Tablo 8.137, Tablo 8.139, Tablo 8.141, Tablo 8.143'** de özetlendi. Optimize edilmiş koşullarda substitüe asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon türevlerinin asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve sonuçlar **Tablo 8.98, Tablo 8.100, Tablo 8.102** , **Tablo 8.104, Tablo 8.106, Tablo 8.108, Tablo 8.110, Tablo 8.112, Tablo 8.114, Tablo 8.116, Tablo 8.118** , **Tablo 8.120, Tablo 8.122, Tablo 8.124, Tablo 8.126, Tablo 8.128, Tablo 8.130, Tablo 8.132, Tablo 8.134** , **Tablo 8.136, Tablo 8.138, Tablo 8.140, Tablo 8.142, Tablo 8.144'** de verildi.

3.2.7.2. Çizelgeler

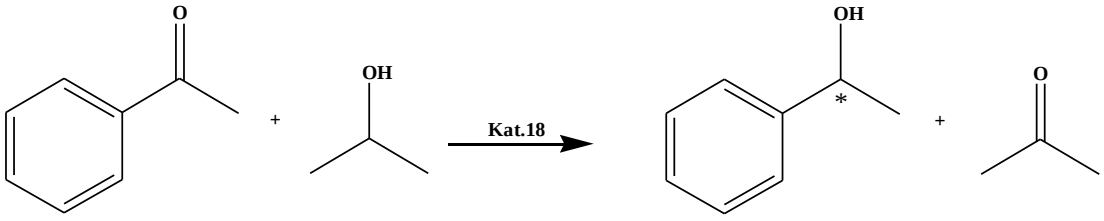
Sentezlenen komlekslerin çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonu ile yapılan deneysel sonuçlar aşağıdaki tablolarda özetlenmiştir.



(18)

Şekil 3.42. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.1. Katalizör18 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

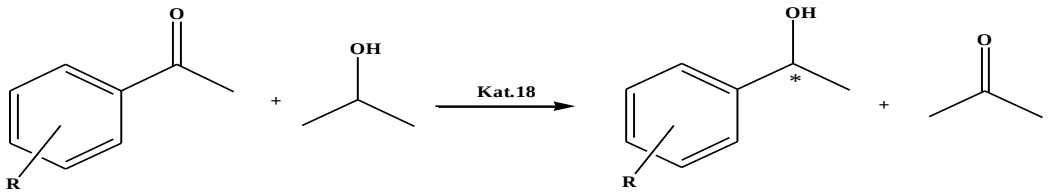


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	18[a]	100:1:5	1 sa	97	70	R	97
2	18[b]	100:1:5	20 dak	95	54	R	285
3	18[c]	100:1:5	24 sa	45	57	R	<3
4	18[d]	100:1:5	45 dak	95	18	R	127
5	18[e]	500:1:5	24 sa	40	43	R	<1
6	18[f]	500:1:5	2 sa	92	20	R	46
7	18[g]	100:1	24 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Ru/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

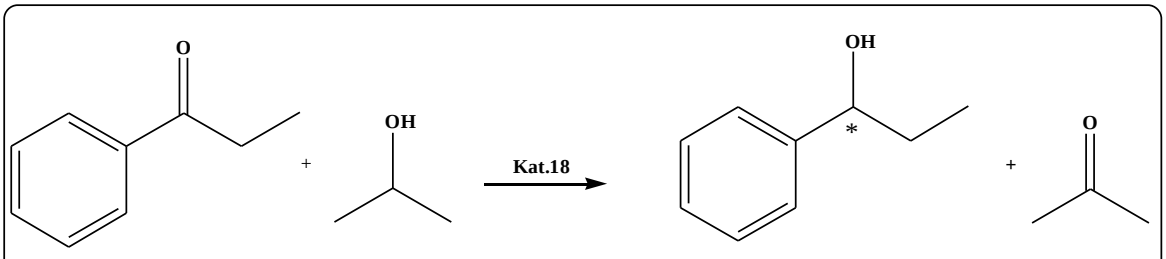
Çizelge 3.2. Katalizör18 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	18	H	82	20 dak	95	54	R	285
		H	25	1sa	97	70	R	97
2	18	2-F	82	10 dak	97	26	R	582
		2-F	25	2 sa	98	60	R	49
3	18	4-F	82	10 dak	94	35	R	564
		4-F	25	45 dak	95	66	R	127
4	18	2-Br	82	20 dak	95	30	R	285
		2-Br	25	3 sa	90	64	R	30
5	18	4-Br	82	15 dak	94	35	R	376
		4-Br	25	1 sa	92	65	R	92
6	18	2-MeO	82	2 sa	91	55	S	46
		2-MeO	25	4 sa	94	74	S	24
7	18	4-MeO	82	2 sa	93	48	R	47
		4-MeO	25	5 sa	88	61	R	18
8	18	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	94	36	R	94
9	18	4-CF_3	82	15 dak	96	25	R	384
		4-CF_3	25	30 dak	94	58	R	188

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

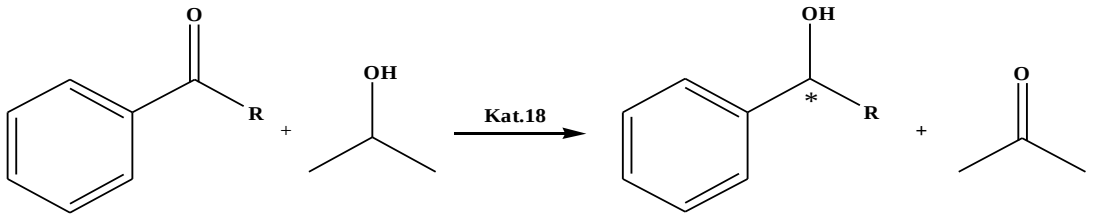
Çizelge 3.3. Katalizör18 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	18[a]	100:1:5	5 sa	92	60	R	18
2	18[b]	100:1:5	30 dak	95	20	R	190
3	18[c]	100:1:5	10 sa	96	30	R	<10
4	18[d]	100:1:5	4 sa	92	10	R	23
5	18[e]	500:1:5	24 sa	45	25	R	<1
6	18[f]	500:1:5	2 sa	98	12	R	49
7	18[g]	100:1	24 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

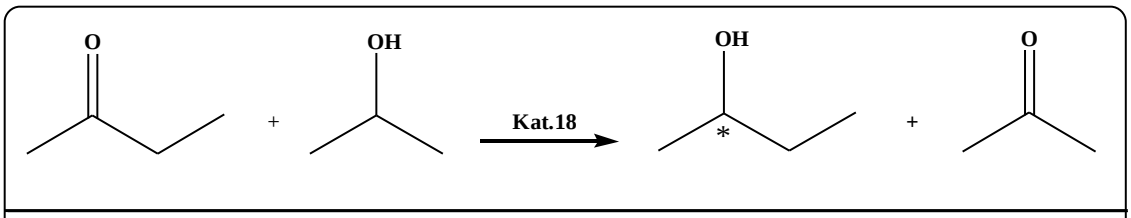
Çizelge 3.4. Katalizör.18 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	18	CH_2CH_3	82	30 dak	95	20	R	190
		CH_2CH_3	25	5 sa	92	60	R	18
2	18	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	93	23	R	93
		$CH(CH_3)_2$	25	10 sa	91	65	R	9
3	18	$C(CH_3)_3$	82	3 sa	94	25	R	31
		$C(CH_3)_3$	25	12 sa	92	67	R	8

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

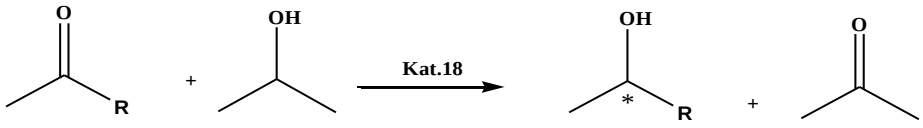
Çizelge 3.5. Katalizör.18 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	18[a]	100:1:5	8 sa	96	45	R	12
2	18[b]	100:1:5	45 dak	97	25	R	129
3	18[c]	100:1:5	96 sa	92	5	R	<1
4	18[d]	100:1:5	7 sa	98	12	R	14
5	18[e]	500:1:5	90 sa	90	6	R	5
6	18[f]	500:1:5	5 sa	98	10	R	100
7	18[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

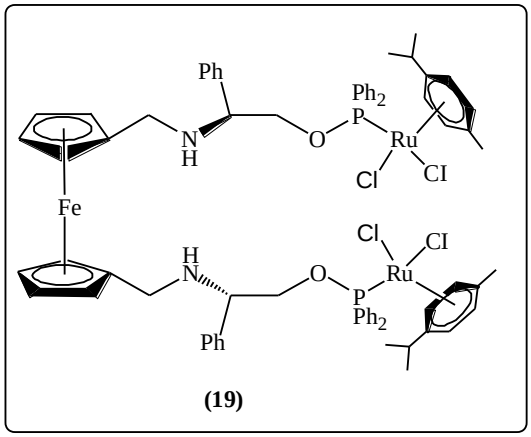
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.6. Katalizör18 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (^oC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	18	CH_2CH_3	82	45 dak	97	25	R	129
		CH_2CH_3	25	8 sa	96	45	R	12
2	18	Furil	82	45 dak	95	24	R	127
		Furil	25	6 sa	98	38	R	16
3	18	1-Naftil	82	3 sa	96	34	R	32
		1-Naftil	25	10 sa	97	56	R	10
4	18	n-C_4H_9	82	45 dak	96	24	R	128
		n-C_4H_9	25	8 sa	97	46	R	12
5	18	C_6H_{11}	82	2 sa	97	40	R	49
		C_6H_{11}	25	9 sa	98	58	R	11
6	18	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	95	25	R	95
		$CH(CH_3)_2$	25	8 sa	96	38	R	12
7	18	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	2 sa	94	30	R	47
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	9 sa	96	54	R	11
8	18	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	2 sa	95	31	R	48
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	8 sa	97	54	R	12

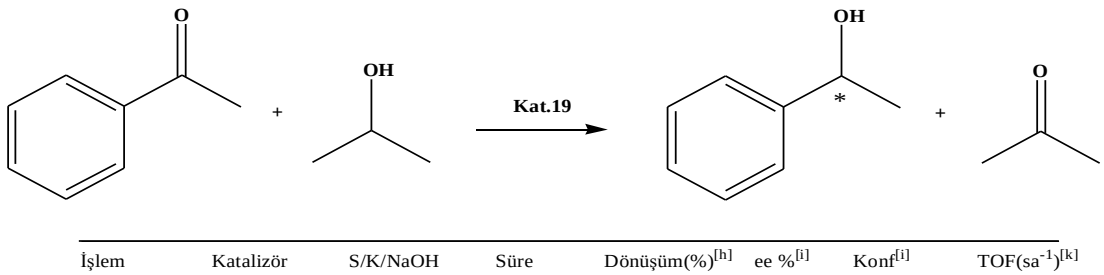
Tepkime koşulları [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.



(19)

Şekil 3.43. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil en)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.7. Katalizör.19 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

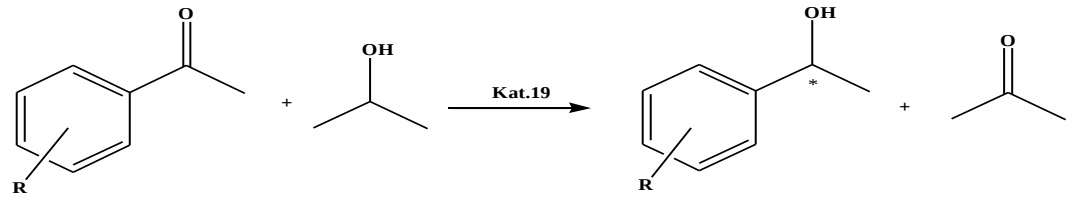


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	19[a]	100:1:5	45 dak	92	83	S	123
2	19[b]	100:1:5	20 dak	97	52	S	291
3	19[c]	100:1:5	24 sa	30	68	S	<3
4	19[d]	100:1:5	45 dak	92	30	S	123
5	19[e]	500:1:5	24 sa	45	77	S	<3
6	19[f]	500:1:5	2 sa	97	26	S	48
7	19[g]	100:1	24 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f]*izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D.x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

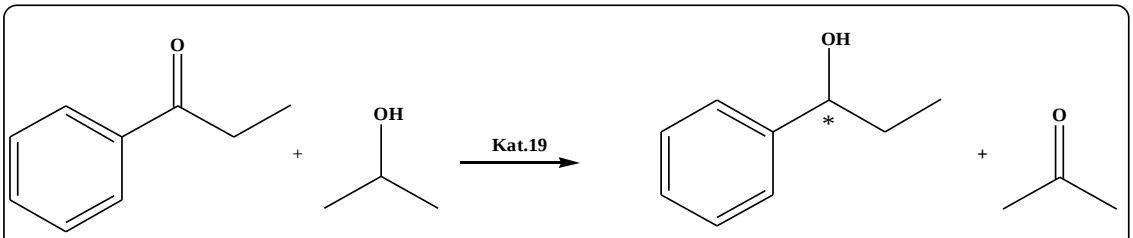
Çizelge 3.8. Katalizör.19 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	19	H	82	20 dak	97	52	S	291
		H	25	45 dak	92	83	S	123
2	19	2-F	82	20 dak	99	30	S	297
		2-F	25	45 dak	98	60	S	131
3	19	4-F	82	15 dak	98	42	S	392
		4-F	25	30 dak	92	70	S	184
4	19	2-Br	82	20 dak	97	30	S	291
		2-Br	25	1 sa	92	50	S	92
5	19	4-Br	82	20 dak	94	42	S	282
		4-Br	25	45 dak	87	62	S	116
6	19	2-MeO	82	30 dak	95	55	R	190
		2-MeO	25	1 sa	97	85	R	97
7	19	4-MeO	82	1 sa	90	52	S	90
		4-MeO	25	3 sa	92	82	S	31
8	19	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	97	40	S	97
9	19	4-CF_3	82	15 dak	97	35	S	388
		4-CF_3	25	30 dak	96	52	S	192

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

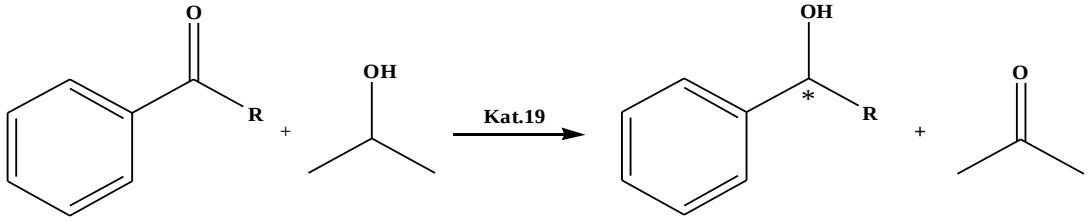
Çizelge 3.9. Katalizör.19 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	19[a]	100:1:5	3 sa	97	75	S	33
2	19[b]	100:1:5	20 dak	94	40	S	282
3	19[c]	100:1:5	24 sa	75	30	S	<4
4	19[d]	100:1:5	24 sa	98	10	S	<5
5	19[e]	500:1:5	12 sa	85	35	S	<9
6	19[f]	500:1:5	2 sa	96	10	S	48
7	19[g]	100:1	24 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5.[c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir.[e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Ru/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

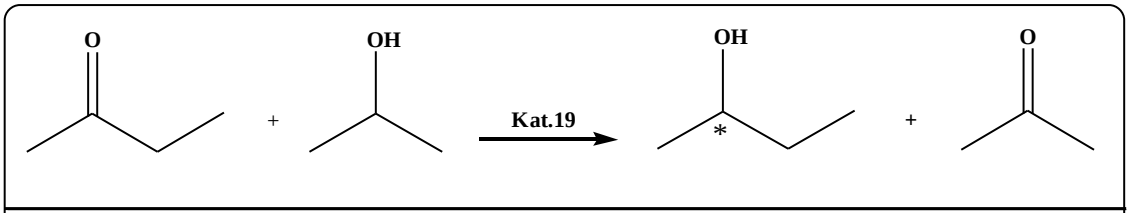
Çizelge 3.10. Katalizör.19 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	19	CH_2CH_3	82	20 dak	94	40	S	282
		CH_2CH_3	25	3 sa	97	75	S	32
2	19	$CH(CH_3)_2$	82	45 dak	95	42	S	127
		$CH(CH_3)_2$	25	7 sa	96	76	S	14
3	19	$C(CH_3)_3$	82	2 sa	93	43	S	47
		$C(CH_3)_3$	25	8 sa	94	77	S	12

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

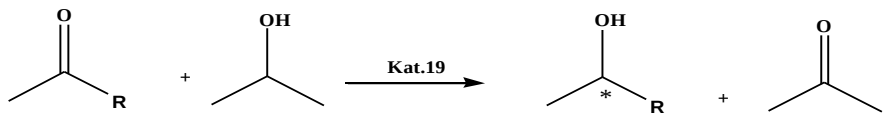
Çizelge 3.11. Katalizör.19 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	19[a]	100:1:5	2 sa	97	50	S	49
2	19[b]	100:1:5	30 dak	98	35	S	196
3	19[c]	100:1:5	90 sa	90	13	S	1
4	19[d]	100:1:5	6 sa	92	8	S	15
5	19[e]	500:1:5	98 sa	91	14	S	5
6	19[f]	500:1:5	10 sa	93	4	S	45
7	19[g]	100:1	96 sa	<4	-	-	<1

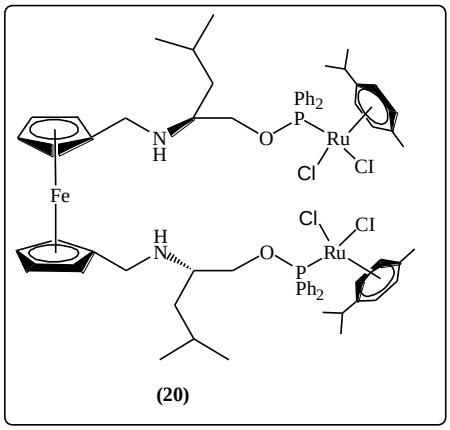
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.12. Katalizör.19 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	19	CH_2CH_3	82	30 dak	98	35	S	196
		CH_2CH_3	25	2 sa	97	50	S	49
2	19	Furil	82	1 sa	96	60	S	96
		Furil	25	3 sa	98	75	S	33
3	19	1-Naftil	82	2 sa	95	66	S	48
		1-Naftil	25	5 sa	94	78	S	19
4	19	n-C_4H_9	82	30 dak	94	34	S	47
		n-C_4H_9	25	2 sa	96	48	S	13
5	19	C_6H_{11}	82	3 sa	92	69	S	188
		C_6H_{11}	25	6 sa	93	80	S	16
6	19	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	95	30	S	95
		$CH(CH_3)_2$	25	2 sa	97	45	S	48
7	19	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	2 sa	94	38	S	47
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	4 sa	91	55	S	23
8	19	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	2 sa	95	40	S	48
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	4 sa	92	57	S	23

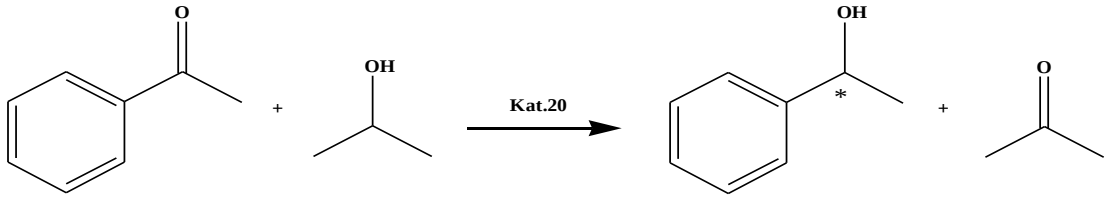
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.



(20)

Şekil 3.44. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.13. Katalizör.20 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

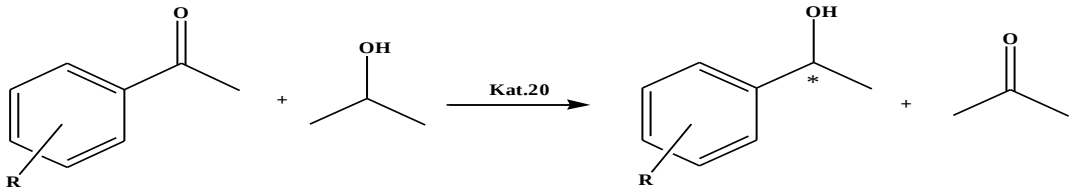


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	20[a]	100:1:5	10 sa	90	42	R	<10
2	20[b]	100:1:5	15 dak	97	12	R	388
3	20[c]	100:1:5	24 sa	25	30	R	<2
4	20[d]	100:1:5	45 dak	98	15	R	131
5	20[e]	500:1:5	24 sa	30	35	R	<3
6	20[f]	500:1:5	2 sa	97	20	R	48
7	20[g]	100:1	24 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/ Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

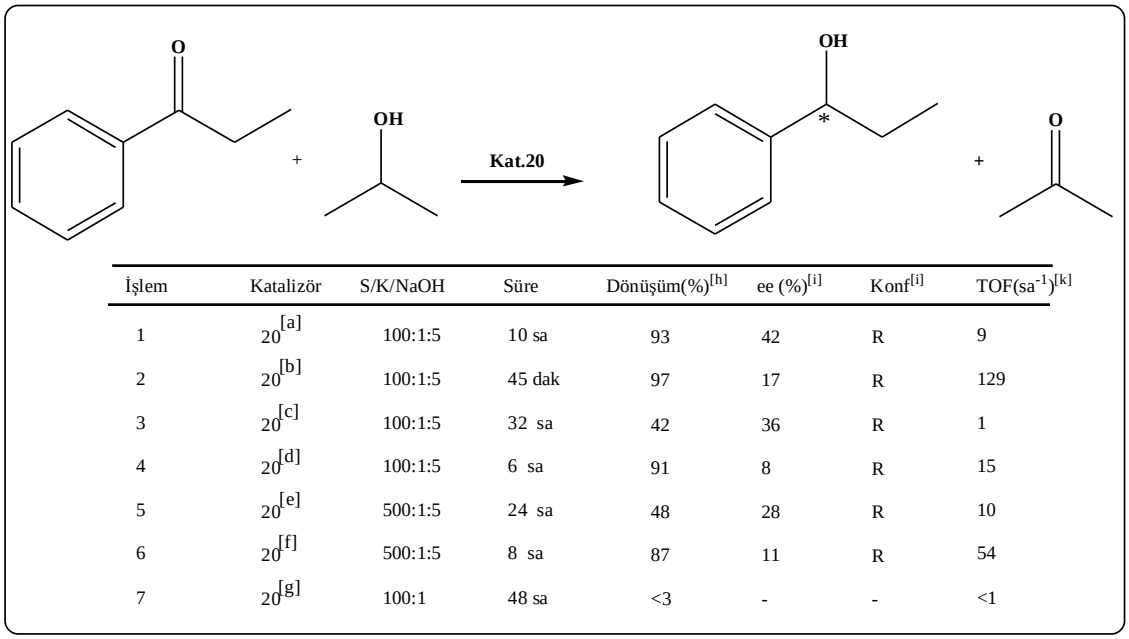
Çizelge 3.14. Katalizör.20 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	20	H	82	15 dak	97	12	R	388
		H	25	10 sa	90	42	R	9
2	20	2-F	82	15 dak	99	8	R	396
		2-F	25	4 sa	97	37	R	24
3	20	4-F	82	10 dak	98	10	R	588
		4-F	25	5 sa	94	36	R	19
4	20	2-Br	82	20 dak	96	10	R	288
		2-Br	25	7 sa	91	40	R	13
5	20	4-Br	82	30 dak	92	12	R	184
		4-Br	25	8 sa	90	40	R	11
6	20	2-MeO	82	45 dak	90	20	S	120
		2-MeO	25	12 sa	93	48	S	8
7	20	4-MeO	82	1 sa	89	16	R	89
		4-MeO	25	11 sa	92	45	R	8
8	20	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	95	40	R	95
9	20	4-CF_3	82	10 dak	97	8	R	582
		4-CF_3	25	5 sa	94	35	R	19

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

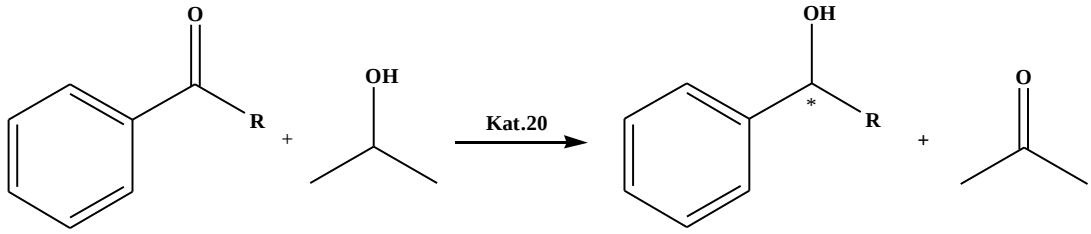
Çizelge 3.15. Katalizör.20 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	20[a]	100:1:5	10 sa	93	42	R	9
2	20[b]	100:1:5	45 dak	97	17	R	129
3	20[c]	100:1:5	32 sa	42	36	R	1
4	20[d]	100:1:5	6 sa	91	8	R	15
5	20[e]	500:1:5	24 sa	48	28	R	10
6	20[f]	500:1:5	8 sa	87	11	R	54
7	20[g]	100:1	48 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

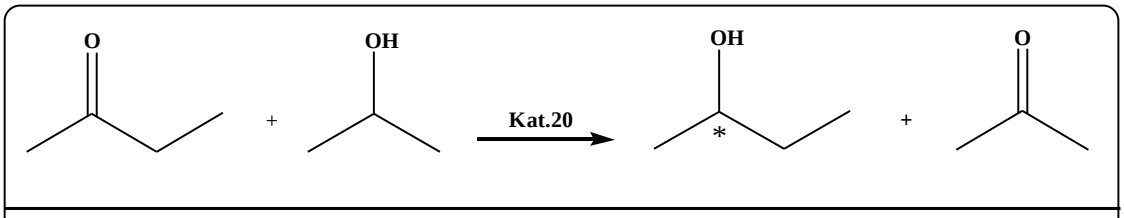
Çizelge 3.16. Katalizör.20 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	20	CH_2CH_3	82	45 dak	93	17	R	124
		CH_2CH_3	25	10 sa	97	42	R	10
2	20	$CH(CH_3)_2$	82	45 dak	90	18	R	120
		$CH(CH_3)_2$	25	11 sa	95	44	R	9
3	20	$C(CH_3)_3$	82	1 sa	92	20	R	92
		$C(CH_3)_3$	25	13 sa	96	45	R	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.17. Katalizör.20 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	20[a]	100:1:5	6 sa	96	32	R	16
2	20[b]	100:1:5	45 dak	97	20	R	129
3	20[c]	100:1:5	90 sa	9	6	R	<1
4	20[d]	100:1:5	12 sa	75	2	R	6
5	20[e]	500:1:5	96 sa	8	8	R	<1
6	20[f]	500:1:5	10 sa	77	3	R	8
7	20[g]	100:1	96 sa	<5	-	-	<1

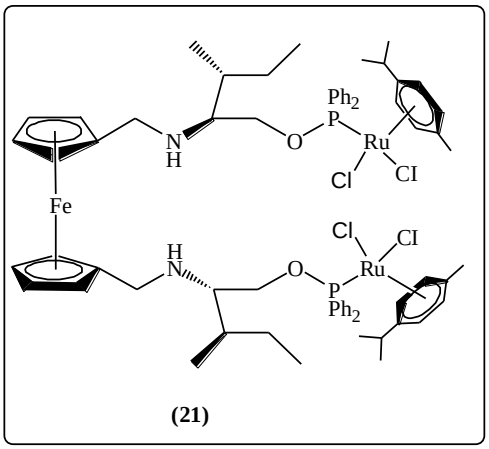
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.18. Katalizör.20 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	20	CH_2CH_3	82	45 dak	97	20	R	129
		CH_2CH_3	25	6 sa	98	32	R	16
2	20	Furil	82	1 sa	97	42	R	97
		Furil	25	7 sa	94	57	R	13
3	20	1-Naftil	82	3 sa	98	48	R	33
		1-Naftil	25	10 sa	97	60	R	10
4	20	n-C_4H_9	82	45 dak	98	21	R	131
		n-C_4H_9	25	7 sa	97	33	R	14
5	20	C_6H_{11}	82	4 sa	98	55	R	25
		C_6H_{11}	25	11 sa	96	64	R	9
6	20	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	98	18	R	98
		$CH(CH_3)_2$	25	7 sa	95	30	R	13
7	20	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	1 sa	95	39	R	95
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	8 sa	96	56	R	12
8	20	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	1 sa	95	40	R	95
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	8 sa	97	55	R	12

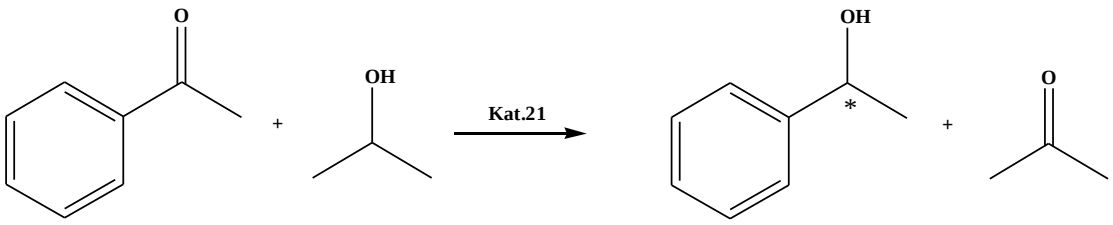
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(21)

Şekil 3.45. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.19. Katalizör.21 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

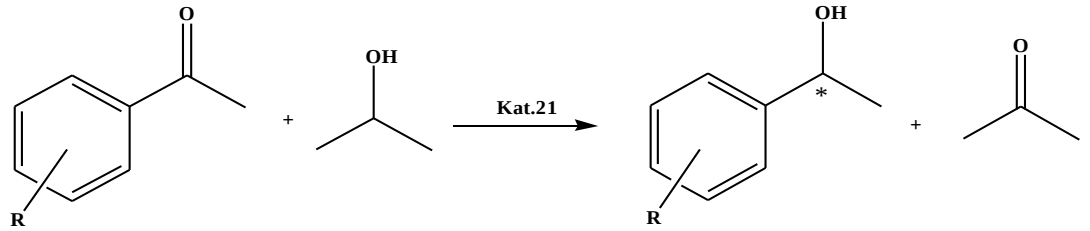


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	21[a]	100:1:5	12 sa	95	55	S	<10
2	21[b]	100:1:5	20 dak	98	33	S	294
3	21[c]	100:1:5	24 sa	20	45	S	<2
4	21[d]	100:1:5	10 sa	85	25	S	<10
5	21[e]	500:1:5	24 sa	90	50	S	<5
6	21[f]	500:1:5	1 sa	95	35	S	95
7	21[g]	100:1	24 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.20. Katalizör.21 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

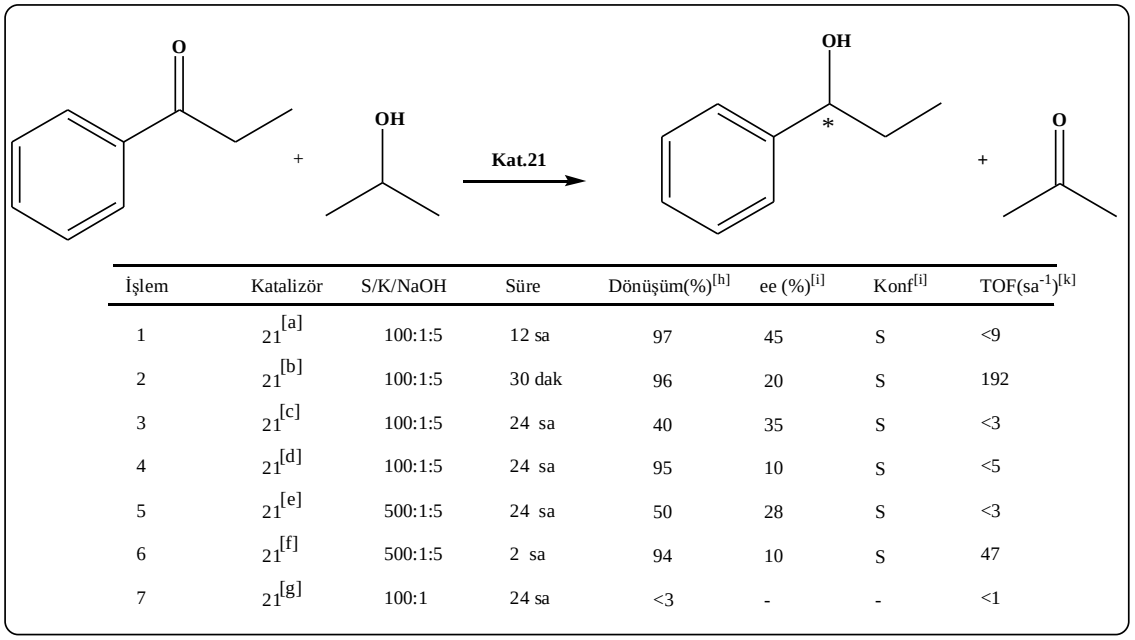


İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	21	H	82	20 dak	93	33	S	279
		H	25	12 sa	95	55	S	8
2	21	2-F	82	10 dak	98	26	S	588
		2-F	25	4 sa	96	42	S	24
3	21	4-F	82	20 dak	98	40	S	294
		4-F	25	45 dak	92	50	S	123
4	21	2-Br	82	20 dak	95	22	S	285
		2-Br	25	8 sa	93	40	S	12
5	21	4-Br	82	20 dak	94	37	S	282
		4-Br	25	3 sa	87	48	S	29
6	21	2-MeO	82	30 dak	95	55	R	190
		2-MeO	25	4 sa	97	74	R	24
7	21	4-MeO	82	1 sa	95	40	S	95
		4-MeO	25	5 sa	87	58	S	17
8	21	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	95	44	S	95
9	21	4-CF_3	82	20 dak	97	45	S	291
		4-CF_3	25	45 dak	93	48	S	124

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

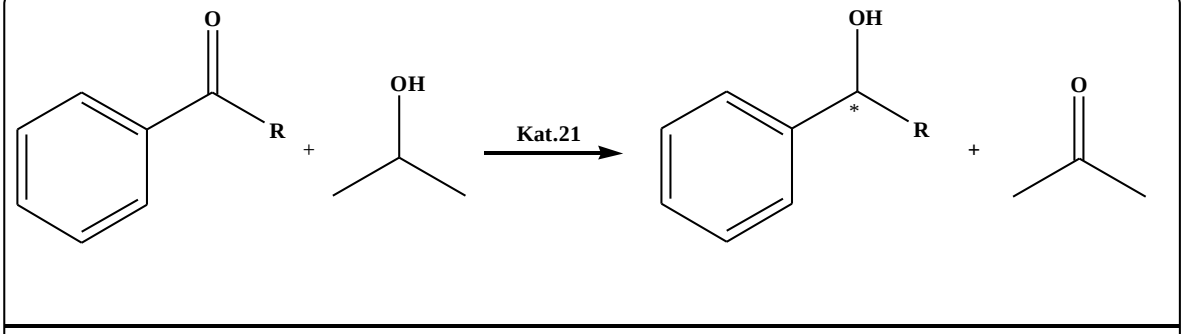
Çizelge 3.21. Katalizör.21 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	21[a]	100:1:5	12 sa	97	45	S	<9
2	21[b]	100:1:5	30 dak	96	20	S	192
3	21[c]	100:1:5	24 sa	40	35	S	<3
4	21[d]	100:1:5	24 sa	95	10	S	<5
5	21[e]	500:1:5	24 sa	50	28	S	<3
6	21[f]	500:1:5	2 sa	94	10	S	47
7	21[g]	100:1	24 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

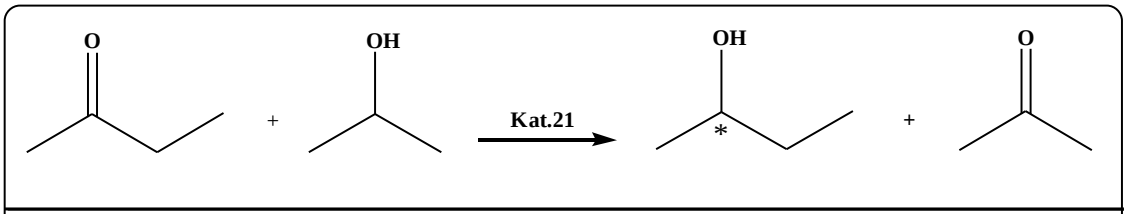
Çizelge 3.22. Katalizör.21 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	21	CH_2CH_3	82	30 dak	96	20	S	192
		CH_2CH_3	25	12 sa	97	45	S	8
2	21	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	97	21	S	97
		$CH(CH_3)_2$	25	13 sa	96	44	S	7
3	21	$C(CH_3)_3$	82	2 sa	94	22	S	47
		$C(CH_3)_3$	25	13 sa	93	46	S	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.23. Katalizör.21 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	21[a]	100:1:5	1 sa	96	17	S	96
2	21[b]	100:1:5	12 sa	97	26	S	8
3	21[c]	100:1:5	80 sa	8	5	S	<1
4	21[d]	100:1:5	9 sa	59	8	S	7
5	21[e]	500:1:5	94 sa	7	4	S	<1
6	21[f]	500:1:5	10 sa	64	10	S	6
7	21[g]	100:1	92 sa	<3	-	-	<1

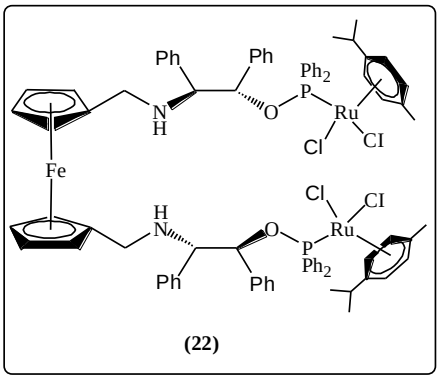
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.24. Katalizör.21 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	21	CH_2CH_3	82	1 sa	96	12	S	96
		CH_2CH_3	25	12 sa	97	26	S	8
2	21	Furil	82	2 sa	97	40	S	49
		Furil	25	12 sa	98	61	S	8
3	21	1-Naftil	82	3 sa	97	50	S	32
		1-Naftil	25	15 sa	95	65	S	6
4	21	n-C_4H_9	82	1 sa	95	16	S	95
		n-C_4H_9	25	12 sa	96	25	S	8
5	21	C_6H_{11}	82	4 sa	97	58	S	24
		C_6H_{11}	25	16 sa	96	70	S	6
6	21	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	97	19	S	49
		$CH(CH_3)_2$	25	13 sa	96	24	S	7
7	21	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	98	34	S	33
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	13 sa	97	51	S	7
8	21	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	96	32	S	32
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	13 sa	97	50	S	7

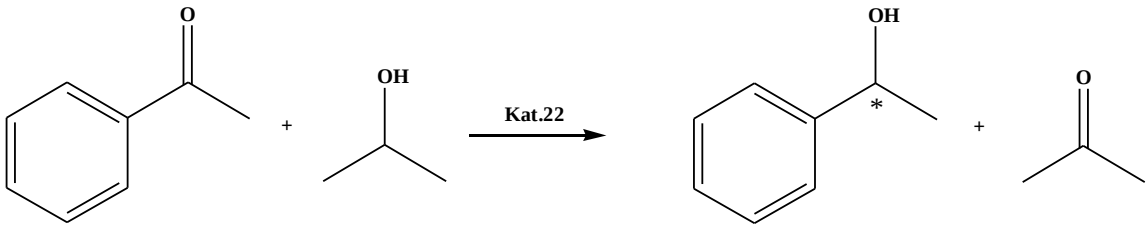
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(22)

Şekil 3.46. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferro senilmetilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.25. Katalizör.22 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

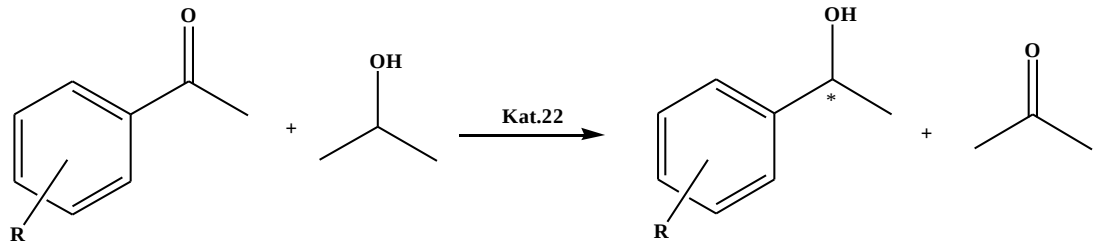


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	22[a]	100:1:5	13 sa	93	85	R	7
2	22[b]	100:1:5	15 dak	97	52	R	388
3	22[c]	100:1:5	48 sa	12	40	S	<1
4	22[d]	100:1:5	10 sa	76	23	S	8
5	22[e]	500:1:5	72 sa	24	44	S	<1
6	22[f]	500:1:5	6 sa	78	25	S	13
7	22[g]	100:1	68 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.26. Katalizör22 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

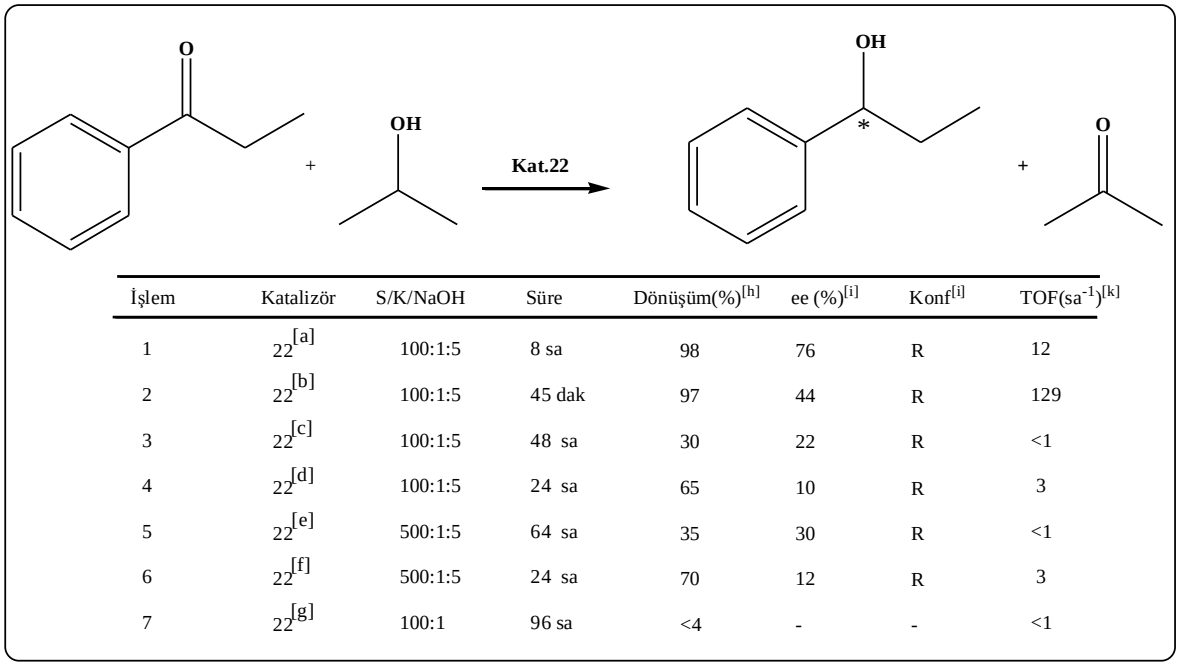


İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	22	H	82	15 dak	97	52	R	7
		H	25	13 sa	93	85	R	388
2	22	2-F	82	10 dak	98	42	R	588
		2-F	25	4 sa	97	74	R	24
3	22	4-F	82	10 dak	99	44	R	594
		4-F	25	5 sa	98	73	R	20
4	22	2-Br	82	30 dak	96	49	R	192
		2-Br	25	7 sa	92	78	R	13
5	22	4-Br	82	20 dak	97	48	R	291
		4-Br	25	5 sa	94	80	R	19
6	22	2-MeO	82	45 dak	95	54	S	127
		2-MeO	25	14 sa	90	86	S	6
7	22	4-MeO	82	1 sa	94	53	R	94
		4-MeO	25	15 sa	89	84	R	6
8	22	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	96	77	R	96
9	22	4-CF_3	82	10 dak	99	41	R	594
		4-CF_3	25	3 sa	98	72	R	33

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

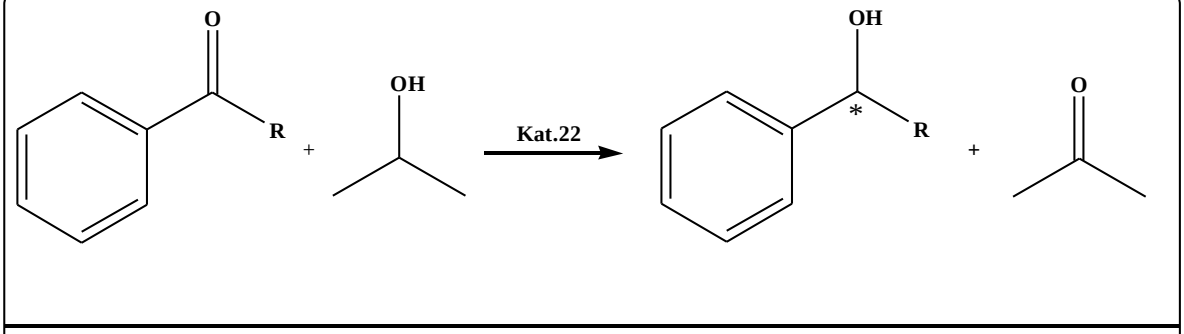
Çizelge 3.27. Katalizör22 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	22[a]	100:1:5	8 sa	98	76	R	12
2	22[b]	100:1:5	45 dak	97	44	R	129
3	22[c]	100:1:5	48 sa	30	22	R	<1
4	22[d]	100:1:5	24 sa	65	10	R	3
5	22[e]	500:1:5	64 sa	35	30	R	<1
6	22[f]	500:1:5	24 sa	70	12	R	3
7	22[g]	100:1	96 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

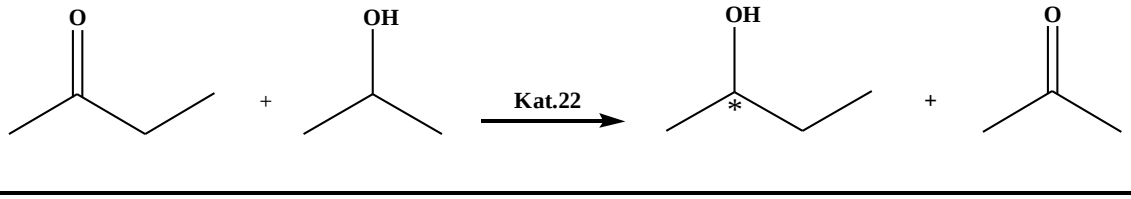
Çizelge 3.28. Katalizör22 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	22	CH_2CH_3	82	45 dak	97	44	R	129
		CH_2CH_3	25	8 sa	98	76	R	12
2	22	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	96	46	R	96
		$CH(CH_3)_2$	25	10 sa	97	77	R	10
3	22	$C(CH_3)_3$	82	2 sa	93	47	R	47
		$C(CH_3)_3$	25	12 sa	92	79	R	8

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.29. Katalizör22 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	22[a]	100:1:5	3 sa	98	52	R	33
2	22[b]	100:1:5	30 dak	97	36	R	194
3	22[c]	100:1:5	96 sa	12	15	R	<1
4	22[d]	100:1:5	8 sa	66	10	R	8
5	22[e]	500:1:5	80 sa	14	18	R	<1
6	22[f]	500:1:5	6 sa	70	12	R	58
7	22[g]	100:1	96 sa	<5	-	-	<1

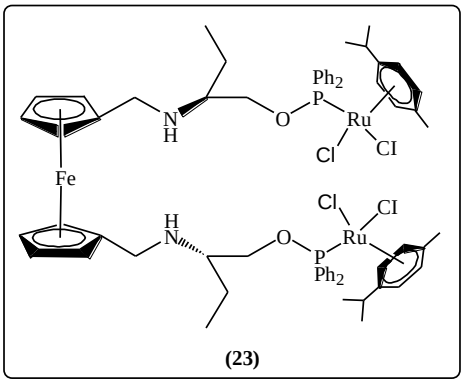
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.30. Katalizör22 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	22	CH_2CH_3	82	30 dak	97	36	R	194
		CH_2CH_3	25	3 sa	98	52	R	33
2	22	Furil	82	45 dak	97	42	R	129
		Furil	25	4 sa	97	56	R	24
3	22	1-Naftil	82	2 sa	98	43	R	49
		1-Naftil	25	6 sa	97	57	R	16
4	22	n-C_4H_9	82	30 dak	96	37	R	192
		n-C_4H_9	25	3 sa	97	51	R	32
5	22	C_6H_{11}	82	3 sa	98	46	R	33
		C_6H_{11}	25	6 sa	95	59	R	16
6	22	$CH(CH_3)_2$	82	45 dak	98	38	R	131
		$CH(CH_3)_2$	25	4 sa	99	53	R	25
7	22	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	1 sa	98	39	R	98
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	5 sa	97	54	R	19
8	22	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	1 sa	97	40	R	97
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	5 sa	98	54	R	20

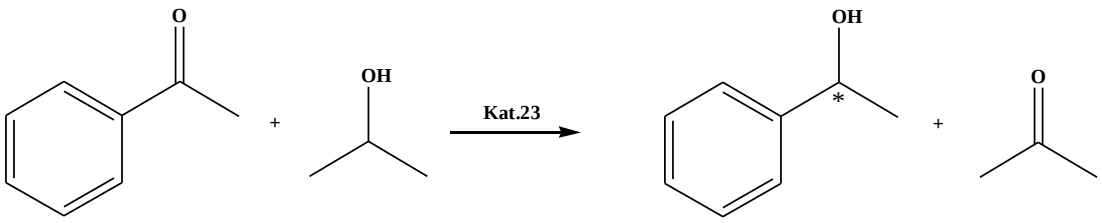
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(23)

Şekil 3.47. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil en)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.31. Katalizör23 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

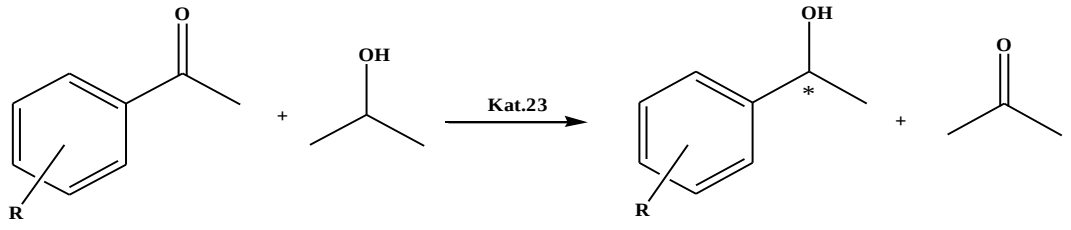


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	23[a]	100:1:5	10 sa	96	37	R	10
2	23[b]	100:1:5	30 dak	98	10	R	196
3	23[c]	100:1:5	36 sa	30	25	R	<1
4	23[d]	100:1:5	7 sa	60	8	R	9
5	23[e]	500:1:5	24 sa	40	28	R	8
6	23[f]	500:1:5	3 sa	65	10	R	108
7	23[g]	100:1	72 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

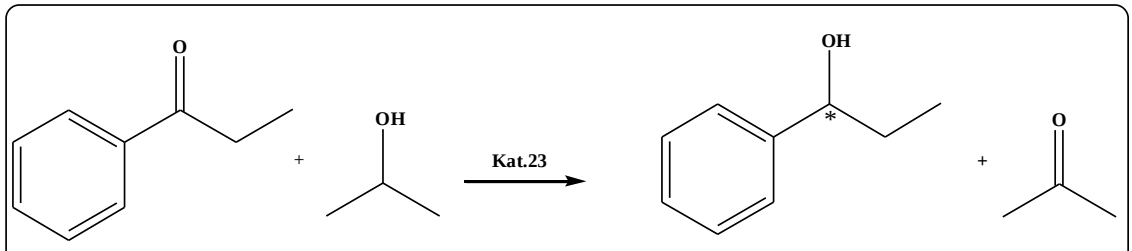
Çizelge 3.32. Katalizör23 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	23	H	82	30 dak	98	10	R	196
		H	25	10 sa	96	37	R	10
2	23	2-F	82	15 dak	99	9	R	396
		2-F	25	5 sa	97	35	R	19
3	23	4-F	82	20 dak	98	7	R	294
		4-F	25	6 sa	98	34	R	16
4	23	2-Br	82	30 dak	96	10	R	192
		2-Br	25	9 sa	95	36	R	11
5	23	4-Br	82	45 dak	97	11	R	129
		4-Br	25	8 sa	96	38	R	12
6	23	2-MeO	82	1 sa	98	13	S	98
		2-MeO	25	11 sa	97	39	S	9
7	23	4-MeO	82	2 sa	95	11	R	48
		4-MeO	25	12 sa	93	36	R	8
8	23	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	6 sa	96	35	R	16
9	23	4-CF_3	82	10 dak	99	6	R	594
		4-CF_3	25	3 sa	98	32	R	33

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

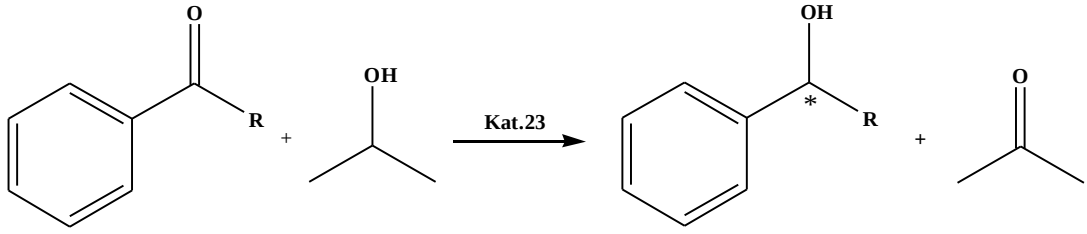
Çizelge 3.33. Katalizör23 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	23[a]	100:1:5	8 sa	98	53	R	12
2	23[b]	100:1:5	30 dak	99	20	R	198
3	23[c]	100:1:5	36 sa	44	25	R	<2
4	23[d]	100:1:5	18 sa	85	12	R	5
5	23[e]	500:1:5	48 sa	40	27	R	4
6	23[f]	500:1:5	6 sa	87	10	R	73
7	23[g]	100:1	72 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

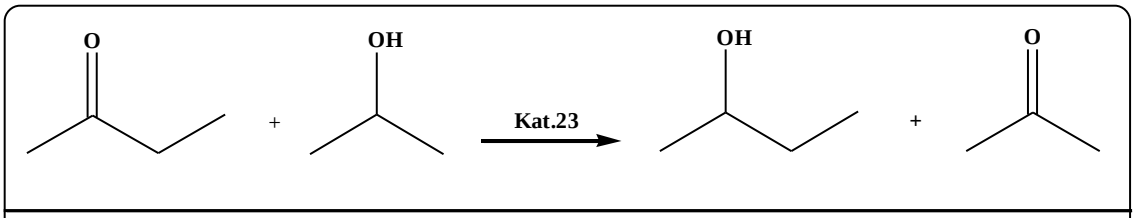
Çizelge 3.34. Katalizör23 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	23	CH_2CH_3	82	30 dak	99	20	R	192
		CH_2CH_3	25	8 sa	98	53	R	12
2	23	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	98	23	R	98
		$CH(CH_3)_2$	25	10 sa	97	55	R	10
3	23	$C(CH_3)_3$	82	2 sa	97	26	R	49
		$C(CH_3)_3$	25	11 sa	95	57	R	9

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.35. Katalizör23 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	23[a]	100:1:5	4 sa	98	25	R	25
2	23[b]	100:1:5	20 dak	99	15	R	297
3	23[c]	100:1:5	24 sa	8	13	R	<1
4	23[d]	100:1:5	6 sa	65	4	R	11
5	23[e]	500:1:5	36 sa	12	14	R	2
6	23[f]	500:1:5	8 sa	70	6	R	44
7	23[g]	100:1	90 sa	<6	-	-	<1

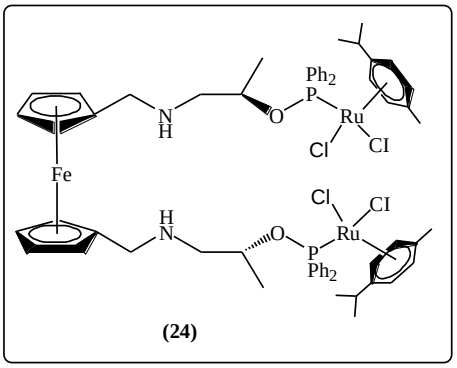
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.36. Katalizör23 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



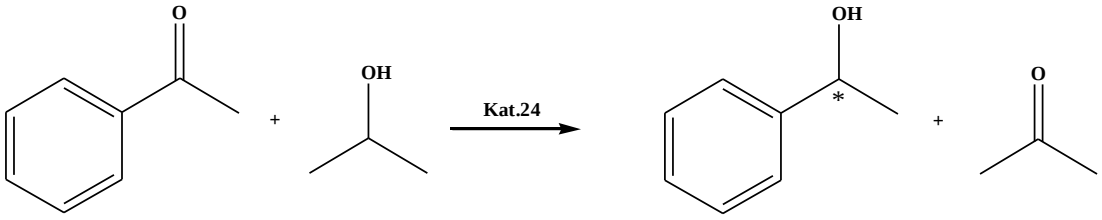
İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	23	CH_2CH_3	82	20dak	99	15	R	297
		CH_2CH_3	25	4 sa	98	25	R	25
2	23	Furil	82	30 dak	97	24	R	194
		Furil	25	5 sa	96	35	R	19
3	23	1-Naftil	82	1 sa	99	27	R	99
		1-Naftil	25	7 sa	98	38	R	14
4	23	n-C_4H_9	82	20 dak	98	16	R	294
		n-C_4H_9	25	4 sa	97	26	R	24
5	23	C_6H_{11}	82	2 sa	98	32	R	49
		C_6H_{11}	25	8 sa	99	44	R	12
6	23	$CH(CH_3)_2$	82	30 dak	98	17	R	196
		$CH(CH_3)_2$	25	5 sa	97	27	R	19
7	23	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	45 dak	97	19	R	129
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	6 sa	98	29	R	16
8	23	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	45 dak	98	21	R	131
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	6 sa	97	31	R	16

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



Şekil 3.48. Bis[dikloro-(1S)-N-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.37. Katalizör24 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

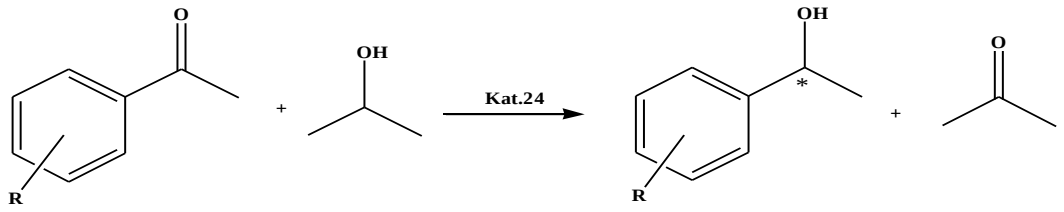


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	24[a]	100:1:5	8 sa	96	58	S	12
2	24[b]	100:1:5	1 sa	97	87	S	97
3	24[c]	100:1:5	32 sa	21	32	S	<1
4	24[d]	100:1:5	6 sa	62	19	S	10
5	24[e]	500:1:5	64 sa	27	35	S	2
6	24[f]	500:1:5	8 sa	67	21	S	42
7	24[g]	100:1	72 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

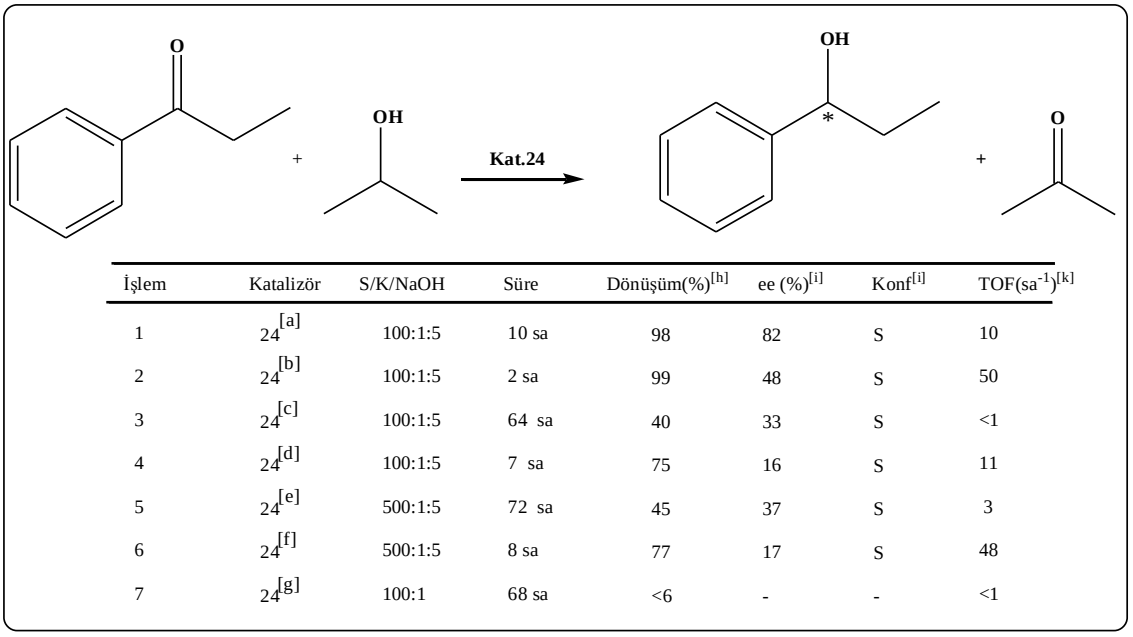
Çizelge 3.38. Katalizör24 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	24	H	82	1 sa	97	58	S	97
		H	25	8 sa	96	87	S	12
2	24	2-F	82	30 dak	98	56	S	196
		2-F	25	5 sa	97	82	S	19
3	24	4-F	82	30 dak	99	54	S	198
		4-F	25	4 sa	98	81	S	25
4	24	2-Br	82	45 dak	96	57	S	128
		2-Br	25	7 sa	95	86	S	14
5	24	4-Br	82	45 dak	97	59	S	129
		4-Br	25	8sa	98	88	S	12
6	24	2-MeO	82	2 sa	96	60	R	48
		2-MeO	25	9 sa	92	90	R	10
7	24	4-MeO	82	1 sa	94	59	S	94
		4-MeO	25	9sa	95	88	S	11
8	24	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	4 sa	98	84	S	25
9	24	4-CF_3	82	20 dak	99	52	S	297
		4-CF_3	25	2 sa	98	80	S	49

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

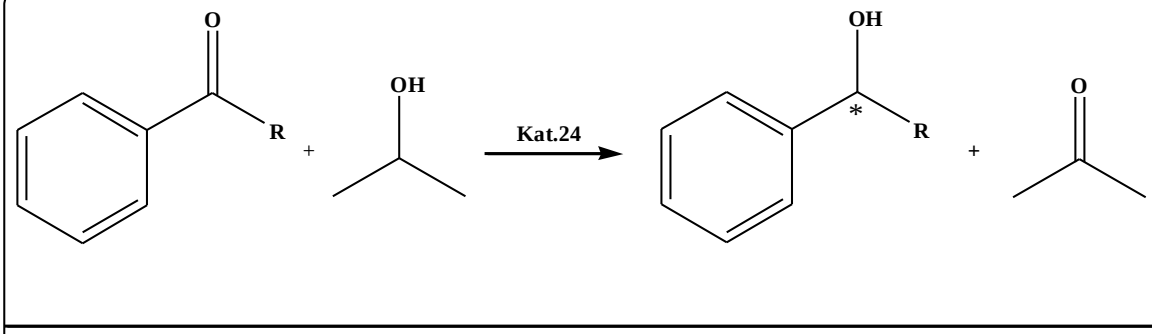
Çizelge 3.39. Katalizör24 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	24[a]	100:1:5	10 sa	98	82	S	10
2	24[b]	100:1:5	2 sa	99	48	S	50
3	24[c]	100:1:5	64 sa	40	33	S	<1
4	24[d]	100:1:5	7 sa	75	16	S	11
5	24[e]	500:1:5	72 sa	45	37	S	3
6	24[f]	500:1:5	8 sa	77	17	S	48
7	24[g]	100:1	68 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

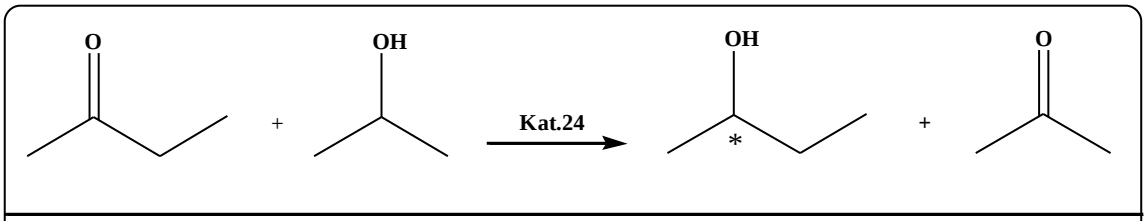
Çizelge 3.40. Katalizör24 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	24	CH_2CH_3	82	2 sa	99	48	S	50
		CH_2CH_3	25	10 sa	98	82	S	10
2	24	$CH(CH_3)_2$	82	3 sa	97	50	S	32
		$CH(CH_3)_2$	25	12 sa	96	84	S	8
3	24	$C(CH_3)_3$	82	4 sa	96	52	S	24
		$C(CH_3)_3$	25	13 sa	95	85	S	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

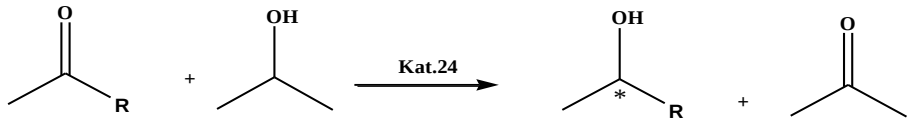
Çizelge 3.41. Katalizör24 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	24[a]	100:1:5	3 sa	98	55	S	33
2	24[b]	100:1:5	45 dak	99	38	S	132
3	24[c]	100:1:5	64 sa	45	10	S	<1
4	24[d]	100:1:5	6 sa	65	5	S	11
5	24[e]	500:1:5	72 sa	47	15	S	3
6	24[f]	500:1:5	8 sa	69	7	S	43
7	24[g]	100:1	96 sa	<5	-	-	<1

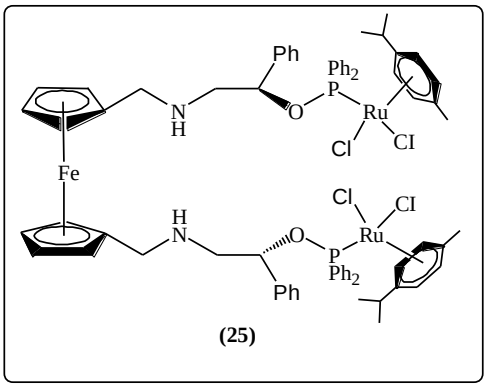
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.42. Katalizör24 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	24	CH_2CH_3	82	45 dak	99	38	S	132
		CH_2CH_3	25	3 sa	98	55	S	33
2	24	Furil	82	1 sa	97	62	S	97
		Furil	25	4 sa	98	77	S	25
3	24	1-Naftil	82	3 sa	99	68	S	33
		1-Naftil	25	6 sa	98	79	S	16
4	24	n-C_4H_9	82	45 dak	98	37	S	131
		n-C_4H_9	25	3 sa	99	54	S	33
5	24	C_6H_{11}	82	4 sa	97	71	S	24
		C_6H_{11}	25	7 sa	98	81	S	14
6	24	$CH(CH_3)_2$	82	1 sa	98	40	S	98
		$CH(CH_3)_2$	25	4 sa	97	58	S	24
7	24	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	2 sa	98	51	S	49
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	5 sa	97	65	S	19
8	24	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	2	99	52	S	50
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	5 sa	98	64	S	20

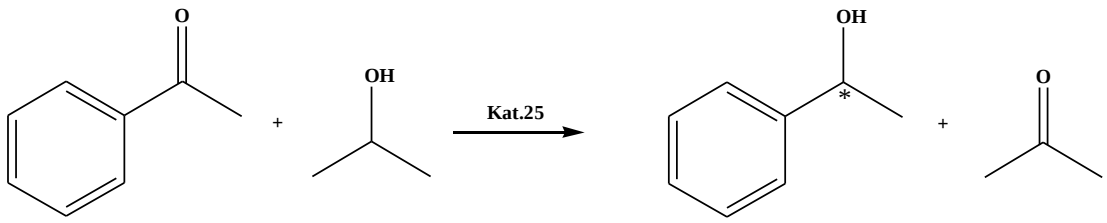
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(25)

Şekil 3.49. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)aminhekzahapto-p-simenrutenyum(II)]

Çizelge 3.43. Katalizör25 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidro-jenasyon reaksiyonları sonuçları.

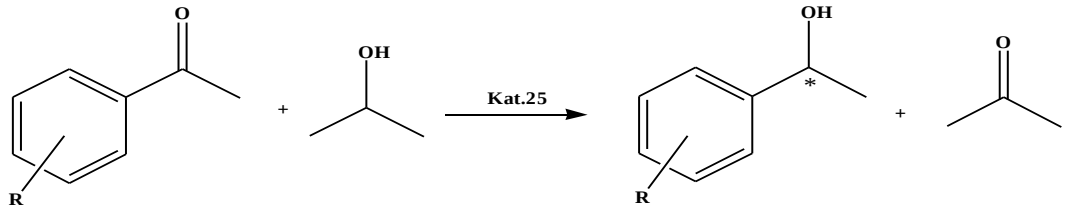


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	25[a]	100:1:5	9 sa	98	89	R	11
2	25[b]	100:1:5	2 sa	97	61	R	49
3	25[c]	100:1:5	64 sa	44	35	R	<1
4	25[d]	100:1:5	12 sa	75	25	R	6
5	25[e]	500:1:5	72 sa	60	37	R	4
6	25[f]	500:1:5	10 sa	80	30	R	40
7	25[g]	100:1	96 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

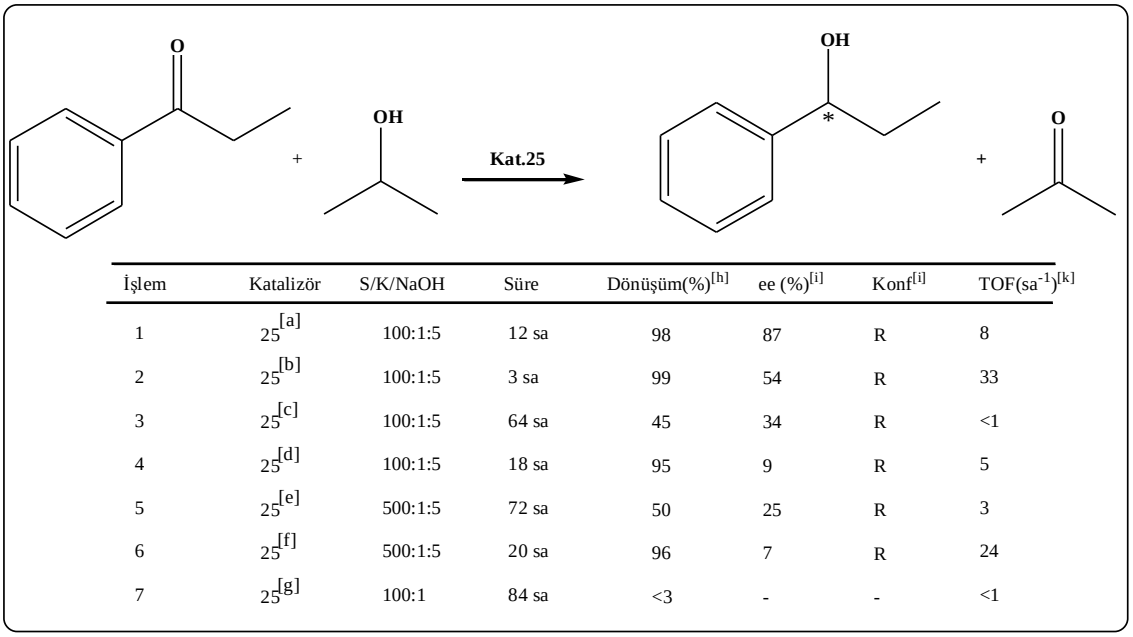
Çizelge 3.44. Katalizör25 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	25	H	82	2 sa	97	61	R	49
		H	25	9 sa	98	89	R	11
2	25	2-F	82	1 sa	98	57	R	98
		2-F	25	8 sa	97	85	R	12
3	25	4-F	82	45 dak	99	56	R	132
		4-F	25	7 sa	98	84	R	14
4	25	2-Br	82	3 sa	97	60	R	32
		2-Br	25	10 sa	98	88	R	10
5	25	4-Br	82	2 sa	96	62	R	48
		4-Br	25	9 sa	97	90	R	11
6	25	2-MeO	82	4 sa	95	64	S	24
		2-MeO	25	10 sa	96	93	S	10
7	25	4-MeO	82	4 sa	96	63	R	24
		4-MeO	25	10 sa	97	92	R	10
8	25	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	8 sa	97	84	R	12
9	25	4-CF_3	82	30 dak	99	54	R	198
		4-CF_3	25	6 sa	98	82	R	12

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

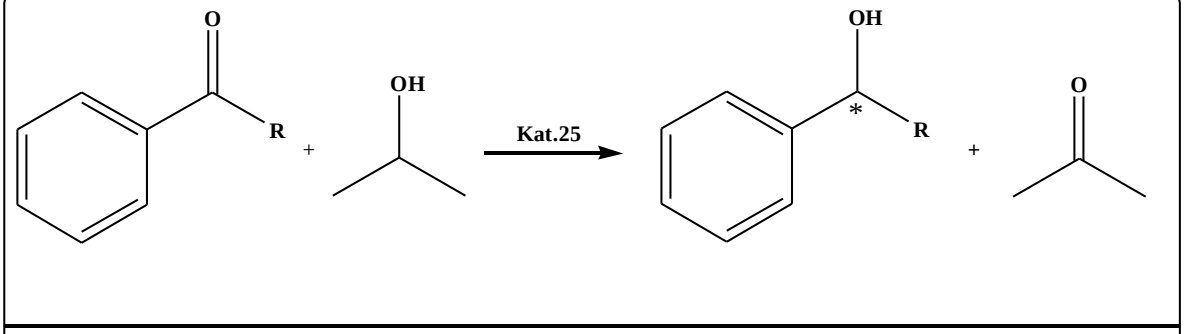
Çizelge 3.45. Katalizör25 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	25[a]	100:1:5	12 sa	98	87	R	8
2	25[b]	100:1:5	3 sa	99	54	R	33
3	25[c]	100:1:5	64 sa	45	34	R	<1
4	25[d]	100:1:5	18 sa	95	9	R	5
5	25[e]	500:1:5	72 sa	50	25	R	3
6	25[f]	500:1:5	20 sa	96	7	R	24
7	25[g]	100:1	84 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

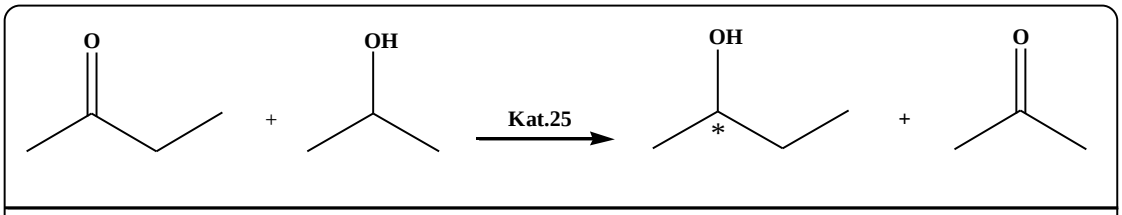
Çizelge 3.46. Katalizör25 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	25	CH_2CH_3	82	3sa	99	54	R	33
		CH_2CH_3	25	12 sa	98	87	R	8
2	25	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	98	57	R	25
		$CH(CH_3)_2$	25	13 sa	97	88	R	7
3	25	$C(CH_3)_3$	82	5 sa	95	58	R	19
		$C(CH_3)_3$	25	14 sa	94	90	R	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.47. Katalizör25 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	25[a]	100:1:5	4 sa	99	58	R	25
2	25[b]	100:1:5	1 sa	98	41	R	98
3	25[c]	100:1:5	92 sa	25	10	R	<1
4	25[d]	100:1:5	9 sa	69	5	R	8
5	25[e]	500:1:5	96 sa	27	12	R	1
6	25[f]	500:1:5	12 sa	72	6	R	30
7	25[g]	100:1	96 sa	<6	-	-	<1

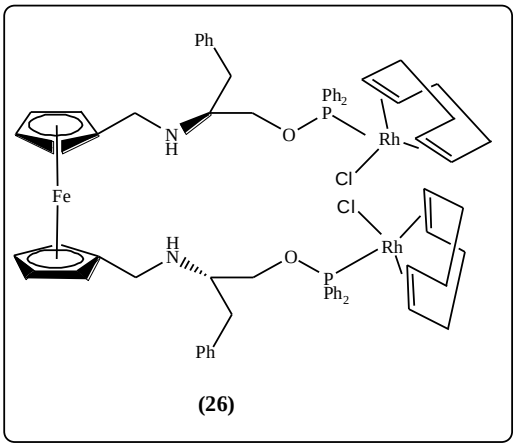
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.48. Katalizör25 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	25	CH_2CH_3	82	1 sa	98	41	R	98
		CH_2CH_3	25	4 sa	99	58	R	25
2	25	Furil	82	2 sa	97	65	R	49
		Furil	25	5 sa	98	80	R	20
3	25	1-Naftil	82	4 sa	99	70	R	25
		1-Naftil	25	8 sa	98	85	R	12
4	25	n-C_4H_9	82	1 sa	99	40	R	99
		n-C_4H_9	25	4 sa	97	58	R	25
5	25	C_6H_{11}	82	4 sa	97	73	R	25
		C_6H_{11}	25	8 sa	96	87	R	12
6	25	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	98	44	R	49
		$CH(CH_3)_2$	25	5 sa	97	61	R	20
7	25	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	98	56	R	33
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	6 sa	99	71	R	17
8	25	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	99	55	R	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	6 sa	98	70	R	17

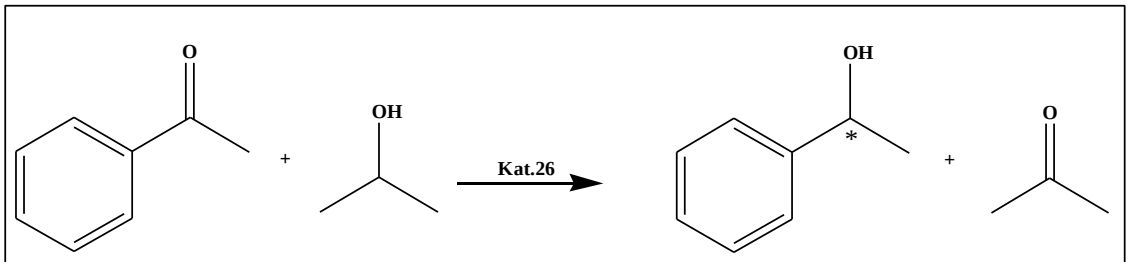
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(26)

Şekil 3.50. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.49. Katalizör26 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

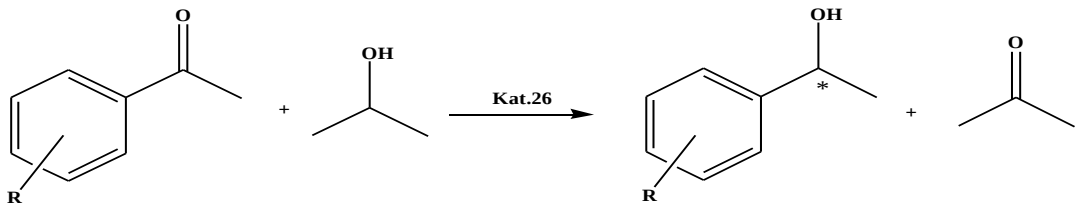


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	26[a]	100:1:5	72 sa	<3	-	-	<1
2	26[b]	100:1:5	1 sa	98	18	R	98
3	26[c]	100:1:5	72 sa	<5	-	-	<1
4	26[d]	100:1:5	5 sa	80	6	R	16
5	26[e]	500:1:5	72 sa	<4	-	-	<1
6	26[f]	500:1:5	4 sa	70	7	R	87
7	26[g]	100:1	96 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH,

500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. [i]Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

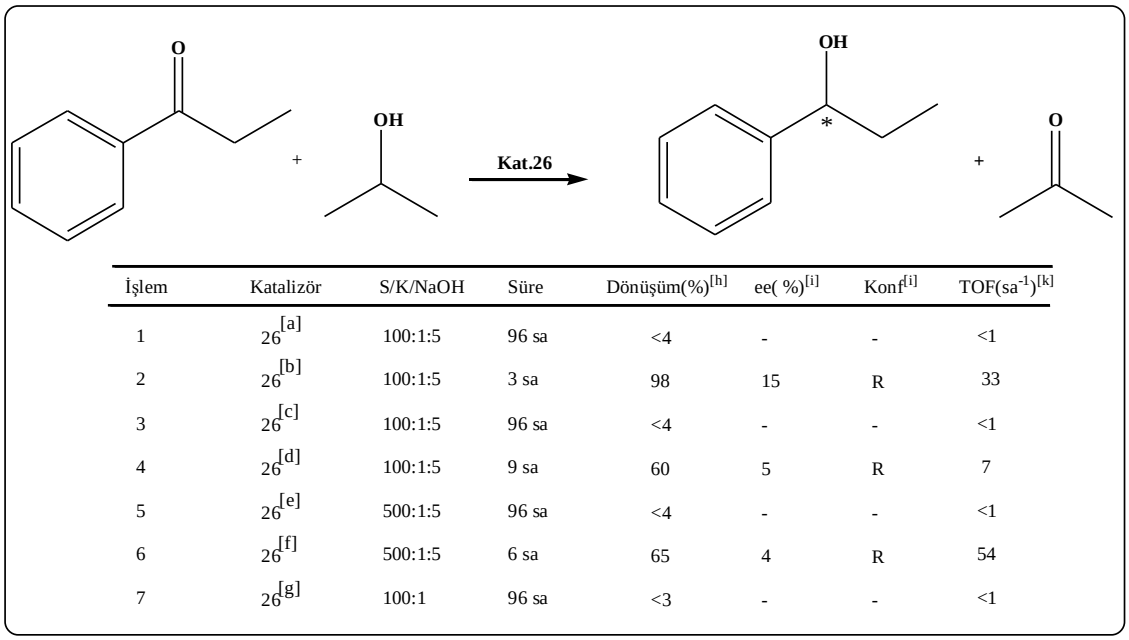
Çizelge 3.50. Katalizör26 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	26	H	82	1 sa	98	18	R	98
		H	25	72 sa	<3	-	-	<1
2	26	2-F	82	20 dak	99	9	R	297
		2-F	25	60 sa	<5	-	-	<1
3	26	4-F	82	30 dak	98	12	R	196
		4-F	25	64 sa	<6	-	-	<1
4	26	2-Br	82	45 dak	98	14	R	131
		2-Br	25	72 sa	<4	-	-	<1
5	26	4-Br	82	45 dak	97	15	R	129
		4-Br	25	72 sa	<5	-	-	<1
6	26	2-MeO	82	3 sa	95	22	S	32
		2-MeO	25	96 sa	<4	-	-	<1
7	26	4-MeO	82	4 sa	96	20	R	24
		4-MeO	25	96 sa	<5	-	-	<1
8	26	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	68 sa	<7	-	-	<1
9	26	4-CF_3	82	20 dak	98	10	R	294
		4-CF_3	25	64 sa	<8	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

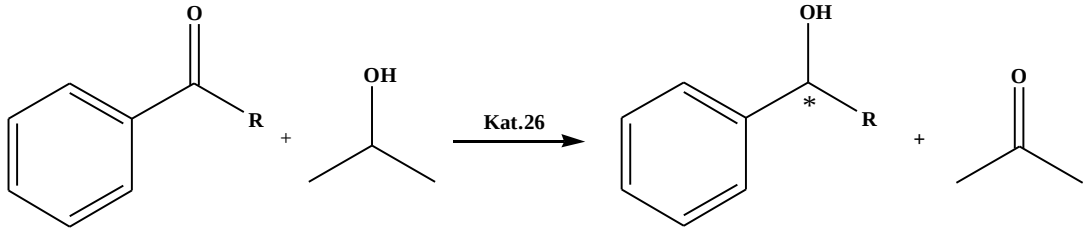
Çizelge 3.51. Katalizör26 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	26[a]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
2	26[b]	100:1:5	3 sa	98	15	R	33
3	26[c]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
4	26[d]	100:1:5	9 sa	60	5	R	7
5	26[e]	500:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
6	26[f]	500:1:5	6 sa	65	4	R	54
7	26[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

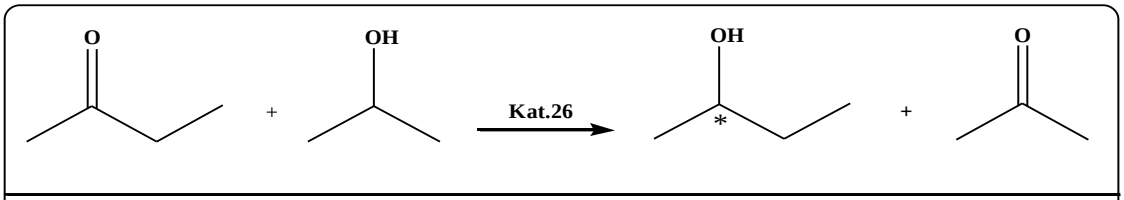
Çizelge 3.52. Katalizör26 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	26	CH_2CH_3	82	3 sa	98	15	R	33
		CH_2CH_3	25	96 sa	<4	-	-	<1
2	26	$CH(CH_3)_2$	82	5 sa	96	16	R	19
		$CH(CH_3)_2$	25	96 sa	<3	-	-	<1
3	26	$C(CH_3)_3$	82	6 sa	95	17	R	16
		$C(CH_3)_3$	25	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

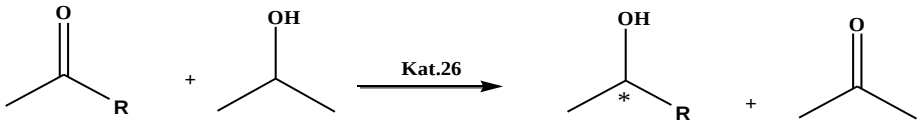
Çizelge 3.53. Katalizör26 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	26[a]	100:1:5	80 sa	<3	-	-	<1
2	26[b]	100:1:5	2 sa	97	12	R	49
3	26[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	26[d]	100:1:5	9 sa	68	4	R	8
5	26[e]	500:1:5	9O sa	<5	-	-	<1
6	26[f]	500:1:5	10 sa	70	3	R	35
7	26[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

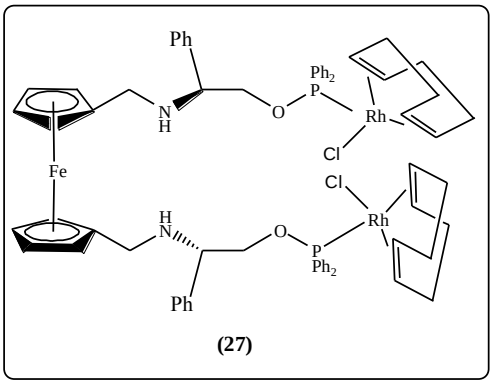
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.54. Katalizör26 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	26	CH_2CH_3	82	2 sa	97	12	R	49
		CH_2CH_3	25	80 sa	<3	-	-	<1
2	26	Furil	82	3 sa	99	20	R	33
		Furil	25	72 sa	<4	-	-	<1
3	26	1-Naftil	82	6 sa	98	27	R	16
		1-Naftil	25	80 sa	<5	-	-	<1
4	26	n-C_4H_9	82	2 sa	98	12	R	49
		n-C_4H_9	25	72 sa	<6	-	-	<1
5	26	C_6H_{11}	82	6 sa	99	40	R	17
		C_6H_{11}	25	80 sa	<4	-	-	<1
6	26	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	99	13	R	25
		$CH(CH_3)_2$	25	72 sa	<5	-	-	<1
7	26	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	5 sa	98	16	R	20
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	64 sa	<3	-	-	<1
8	26	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	5 sa	99	15	R	20
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	2 sa	<5	-	-	<1

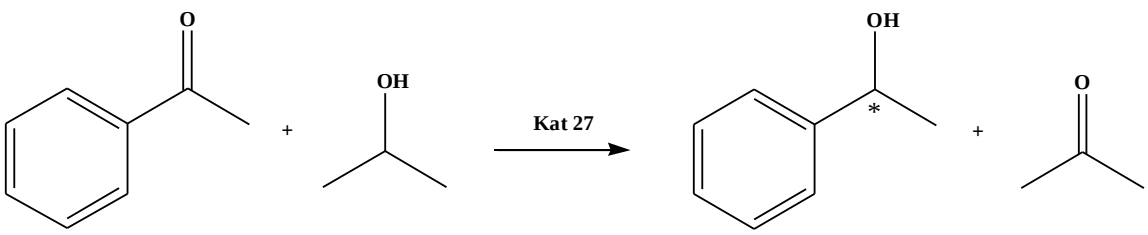
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(27)

Şekil 3.51. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.55. Katalizör27 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

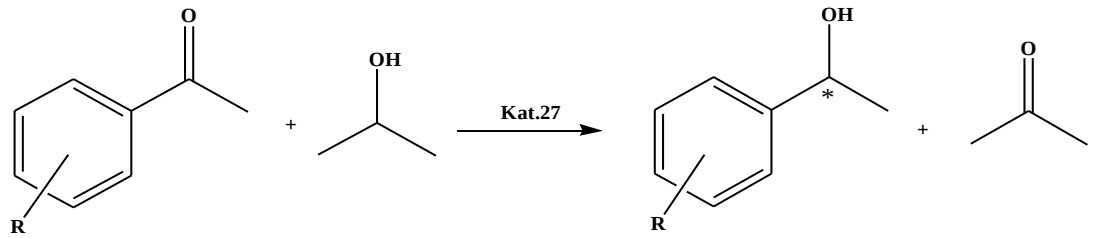


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	27[a]	100:1:5	60 sa	<7	-	-	<1
2	27[b]	100:1:5	45 dak	97	23	S	129
3	27[c]	100:1:5	96 sa	<3	-	-	<1
4	27[d]	100:1:5	3 sa	80	10	S	27
5	27[e]	500:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
6	27[f]	500:1:5	4 sa	82	9	S	103
7	27[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.56. Katalizör27 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

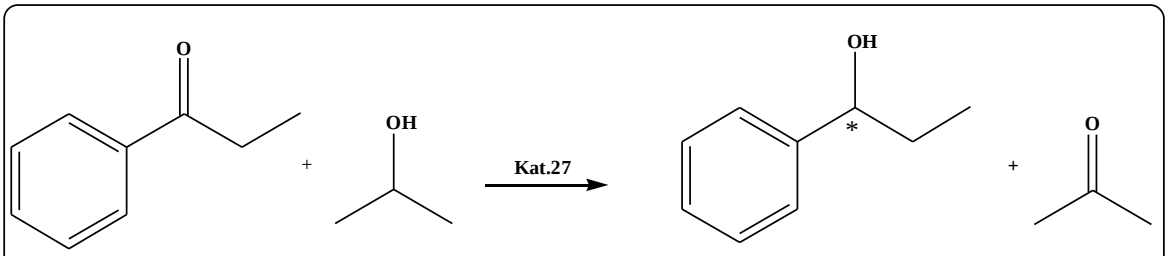


İşlem	Kat	R	T (^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	27	H	82	45 dak	97	23	S	129
		H	25	60 sa	<7	-	-	<1
2	27	2-F	82	15 dak	99	10	S	396
		2-F	25	60 sa	<8	-	-	<1
3	27	4-F	82	30 dak	98	13	S	196
		4-F	25	64 sa	<8	-	-	<1
4	27	2-Br	82	45 dak	96	15	S	128
		2-Br	25	64 sa	<6	-	-	<1
5	27	4-Br	82	1 sa	97	17	S	97
		4-Br	25	68 sa	<6	-	-	<1
6	27	2-MeO	82	2 sa	92	25	R	46
		2-MeO	25	80 sa	<4	-	-	<1
7	27	4-MeO	82	3 sa	95	24	S	32
		4-MeO	25	70 sa	<5	-	-	<1
8	27	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	64 sa	<7	-	-	<1
9	27	4-CF_3	82	20 dak	97	11	S	291
		4-CF_3	25	64 sa	<8	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir.[d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

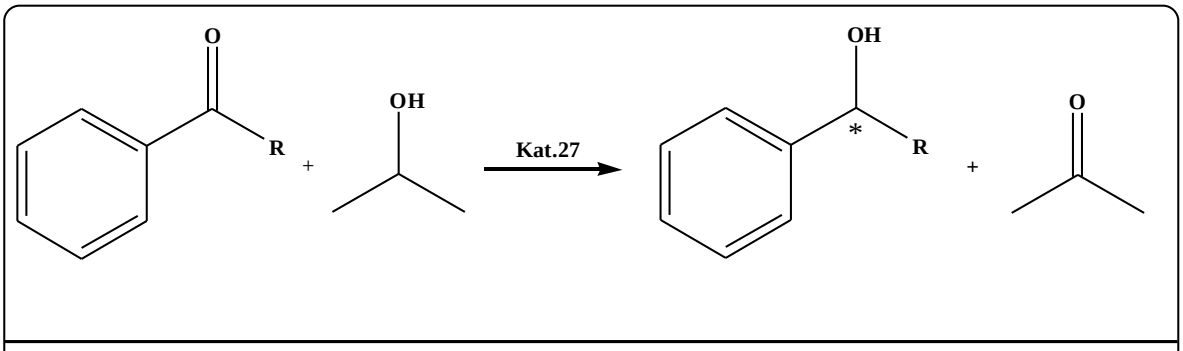
Çizelge 3.57. Katalizör27 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	27[a]	100:1:5	85 sa	<5	-	-	<1
2	27[b]	100:1:5	4 sa	97	20	S	24
3	27[c]	100:1:5	90 sa	<4	-	-	<1
4	27[d]	100:1:5	7 sa	64	8	S	9
5	27[e]	500:1:5	94 sa	<5	-	-	<1
6	27[f]	500:1:5	6 sa	67	10	S	56
7	27[g]	100:1	86 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

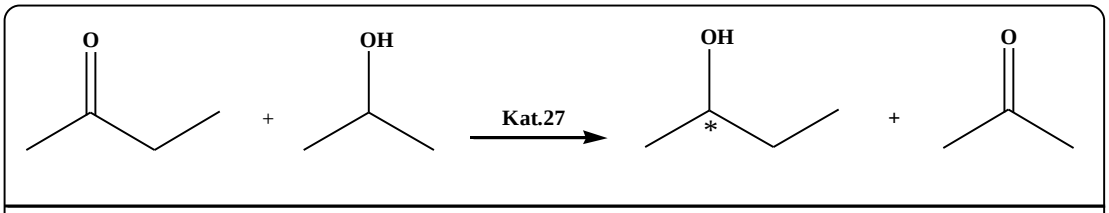
Çizelge 3.58. Katalizör27 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	27	CH_2CH_3	82	4 sa	97	20	S	24
		CH_2CH_3	25	85 sa	<5	-	-	<1
2	27	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	93	21	S	16
		$CH(CH_3)_2$	25	90 sa	<4	-	-	<1
3	27	$C(CH_3)_3$	82	7 sa	94	23	S	13
		$C(CH_3)_3$	25	92 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

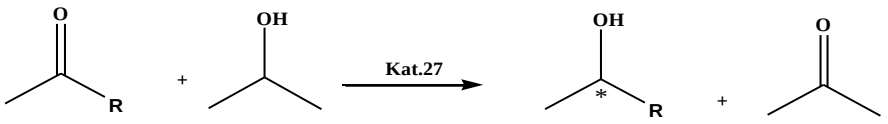
Çizelge 3.59. Katalizör27 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	27[a]	100:1:5	86 sa	<4	-	-	<1
2	27[b]	100:1:5	1 sa	98	16	S	98
3	27[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	27[d]	100:1:5	8 sa	69	6	S	9
5	27[e]	500:1:5	64 sa	<5	-	-	<1
6	27[f]	500:1:5	12 sa	72	5	S	30
7	27[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

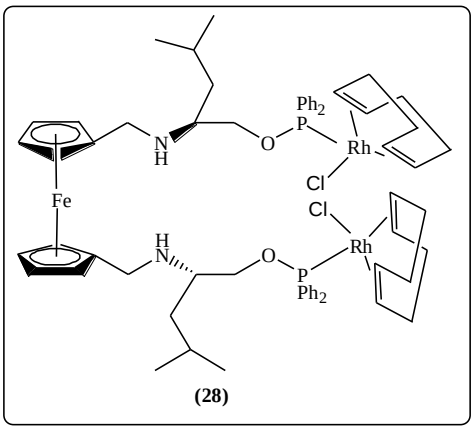
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.60. Katalizör27 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarının sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	27	CH_2CH_3	82	1 sa	98	16	S	98
		CH_2CH_3	25	80 sa	<6	-	-	<1
2	27	Furil	82	2 sa	98	23	S	49
		Furil	25	84 sa	<4	-	-	<1
3	27	1-Naftil	82	5 sa	99	30	S	20
		1-Naftil	25	96 sa	<5	-	-	<1
4	27	n-C_4H_9	82	1 sa	99	15	S	99
		n-C_4H_9	25	72 sa	<5	-	-	<1
5	27	C_6H_{11}	82	6 sa	98	34	S	16
		C_6H_{11}	25	84 sa	<6	-	-	<1
6	27	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	96	17	S	48
		$CH(CH_3)_2$	25	72 sa	<4	-	-	<1
7	27	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	98	19	S	33
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	84 sa	<3	-	-	<1
8	27	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	98	20	S	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	64 sa	<4	-	-	<1

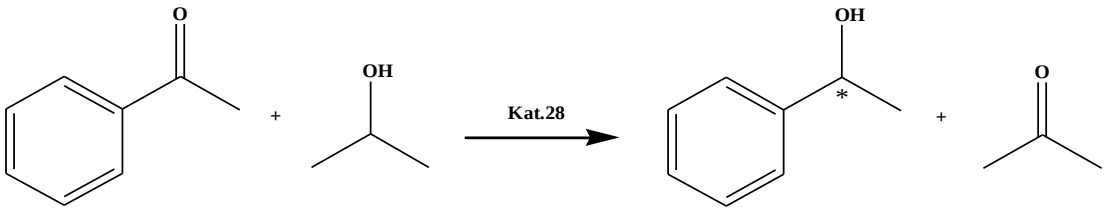
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(28)

Şekil 3.52. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.61. Katalizör28 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

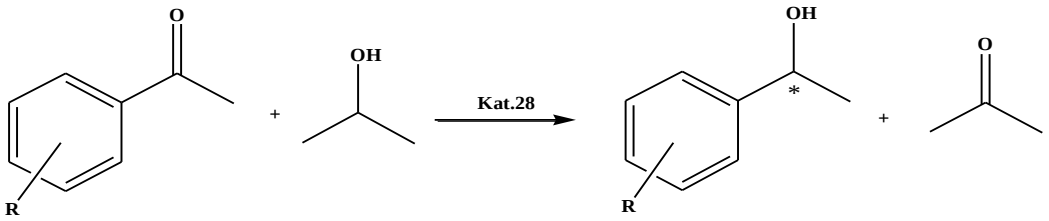


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	28[a]	100:1:5	70 sa	<6	-	-	<1
2	28[b]	100:1:5	1 sa	94	12	R	94
3	28[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	28[d]	100:1:5	4 sa	92	8	R	23
5	28[e]	500:1:5	84 sa	<4	-	-	<1
6	28[f]	500:1:5	6 sa	93	10	R	78
7	28[g]	100:1	64 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

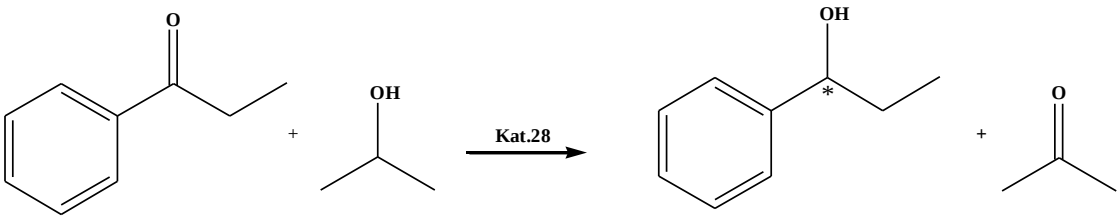
Çizelge 3.62. Katalizör28 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	28	H	82	1 sa	94	12	R	94
		H	25	70 sa	<6	-	-	<1
2	28	2-F	82	30 dak	98	8	R	196
		2-F	25	64 sa	<8	-	-	<1
3	28	4-F	82	30 dak	96	10	R	192
		4-F	25	64 sa	<7	-	-	<1
4	28	2-Br	82	1 sa	95	11	R	95
		2-Br	25	72 sa	<6	-	-	<1
5	28	4-Br	82	1 sa	96	13	R	96
		4-Br	25	72 sa	<5	-	-	<1
6	28	2-MeO	82	3 sa	87	16	S	29
		2-MeO	25	80 sa	<4	-	-	<1
7	28	4-MeO	82	5 sa	90	14	R	18
		4-MeO	25	80 sa	<5	-	-	<1
8	28	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	64 sa	<7	-	-	<1
9	28	4-CF_3	82	30 dak	97	9	R	194
		4-CF_3	25	64 sa	<8	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0,1 M.[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

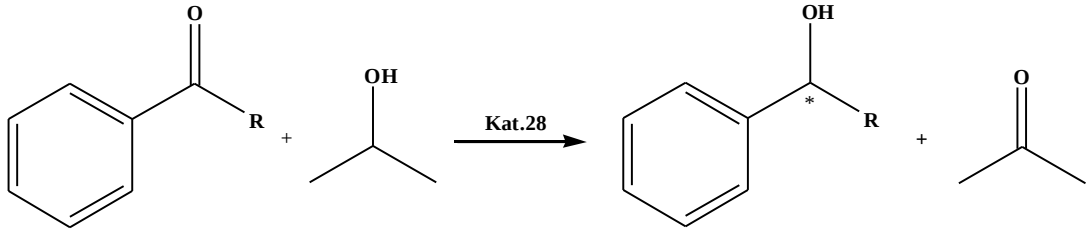
Çizelge 3.63. Katalizör28 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	28[a]	100:1:5	80 sa	<4	-	-	<1
2	28[b]	100:1:5	2 sa	97	12	R	49
3	28[c]	100:1:5	90 sa	<5	-	-	<1
4	28[d]	100:1:5	7 sa	67	5	R	10
5	28[e]	500:1:5	94 sa	<5	-	-	<1
6	28[f]	500:1:5	10 sa	69	4	R	35
7	28[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

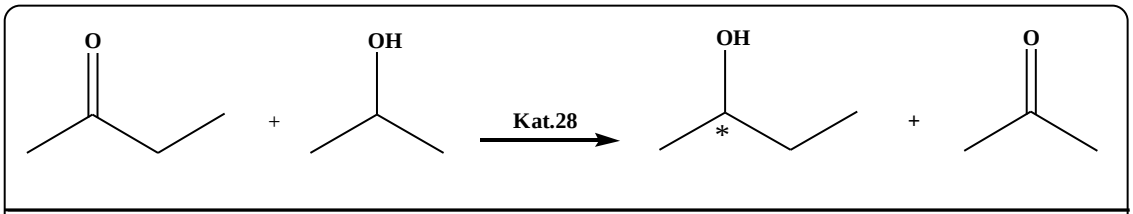
Çizelge 3.64. Katalizör28 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	28	CH_2CH_3	82	2 sa	97	12	R	48
		CH_2CH_3	25	80 sa	<4	-	-	<1
2	28	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	95	14	R	24
		$CH(CH_3)_2$	25	96 sa	<3	-	-	<1
3	28	$C(CH_3)_3$	82	5 sa	93	15	R	19
		$C(CH_3)_3$	25	96 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.65. Katalizör28 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	28[a]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
2	28[b]	100:1:5	1 sa	98	10	R	98
3	28[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	28[d]	100:1:5	8 sa	65	6	R	8
5	28[e]	500:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
6	28[f]	500:1:5	10 sa	70	4	R	35
7	28[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

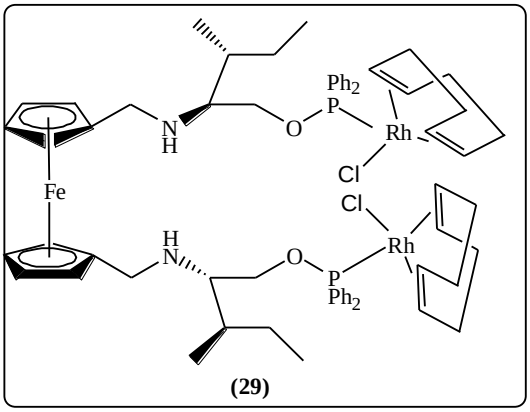
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.66. Katalizör28 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	28	CH_2CH_3	82	1 sa	98	10	R	98
		CH_2CH_3	25	96 sa	<4	-	-	<1
2	28	Furil	82	2 sa	98	24	R	49
		Furil	25	72 sa	<5	-	-	<1
3	28	1-Naftil	82	4 sa	98	33	R	25
		1-Naftil	25	83 sa	<6	-	-	<1
4	28	n-C_4H_9	82	1 sa	99	11	R	99
		n-C_4H_9	25	92 sa	<4	-	-	<1
5	28	C_6H_{11}	82	5 sa	99	40	R	20
		C_6H_{11}	25	80 sa	<5	-	-	<1
6	28	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	96	14	R	48
		$CH(CH_3)_2$	25	72 sa	<5	-	-	<1
7	28	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	97	21	R	32
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	84 sa	<3	-	-	<1
8	28	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	98	20	R	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	82 sa	<4	-	-	<1

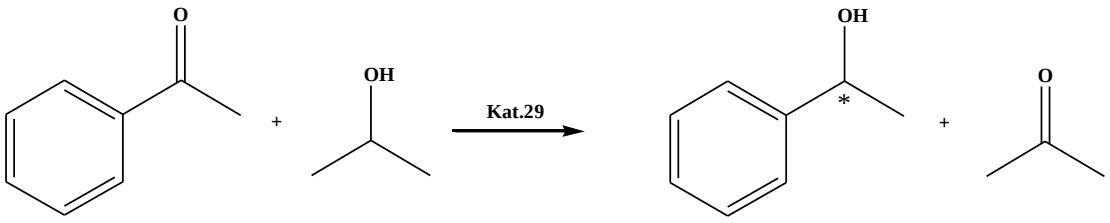
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(29)

Şekil 3.53. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.67. Katalizör29 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

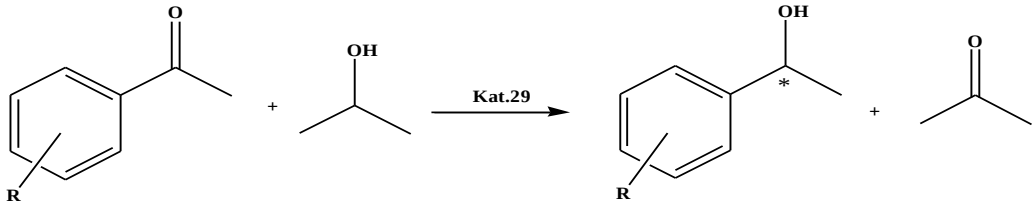


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	29[a]	100:1:5	72 sa	<5	-	-	<1
2	29[b]	100:1:5	1 sa	96	15	S	96
3	29[c]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
4	29[d]	100:1:5	6 sa	75	10	S	13
5	29[e]	500:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
6	29[f]	500:1:5	5 sa	74	8	S	74
7	29[g]	100:1	48 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

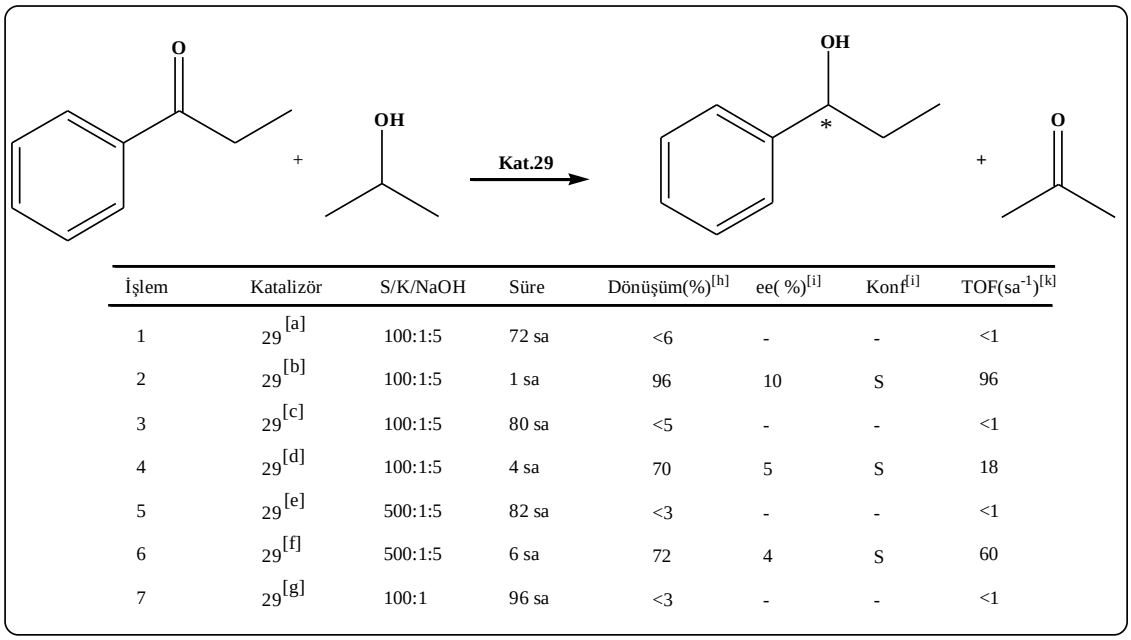
Çizelge 3.68. Katalizör29 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	29	H	82	1 sa	96	15	S	96
		H	25	72 sa	<5	-	-	<1
2	29	2-F	82	20 dak	98	10	S	294
		2-F	25	72 sa	<5	-	-	<1
3	29	4-F	82	30 dak	97	8	S	194
		4-F	25	64 sa	<5	-	-	<1
4	29	2-Br	82	2 sa	94	9	S	47
		2-Br	25	72 sa	<5	-	-	<1
5	29	4-Br	82	1 sa	95	10	S	95
		4-Br	25	72 sa	<5	-	-	<1
6	29	2-MeO	82	3 sa	92	19	R	31
		2-MeO	25	68 sa	<5	-	-	<1
7	29	4-MeO	82	4 sa	90	17	S	23
		4-MeO	25	70 sa	<5	-	-	<1
8	29	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	72 sa	<5	-	S	<1
9	29	4-CF_3	82	30 dak	98	9	S	196
		4-CF_3	25	72 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

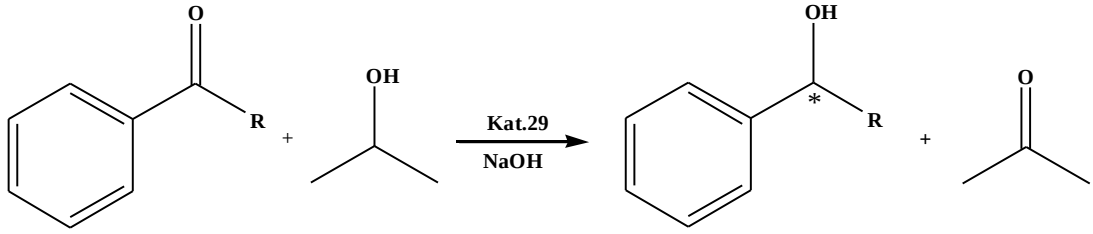
Çizelge 3.69. Katalizör29 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	29[a]	100:1:5	72 sa	<6	-	-	<1
2	29[b]	100:1:5	1 sa	96	10	S	96
3	29[c]	100:1:5	80 sa	<5	-	-	<1
4	29[d]	100:1:5	4 sa	70	5	S	18
5	29[e]	500:1:5	82 sa	<3	-	-	<1
6	29[f]	500:1:5	6 sa	72	4	S	60
7	29[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

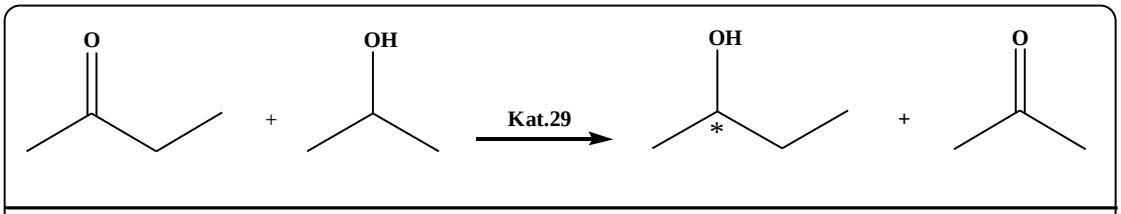
Çizelge 3.70. Katalizör29 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	29	CH_2CH_3	82	1 sa	96	10	S	96
		CH_2CH_3	25	72 sa	<6	-	-	<1
2	29	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	95	11	S	48
		$CH(CH_3)_2$	25	80 sa	<3	-	-	<1
3	29	$C(CH_3)_3$	82	3 sa	93	12	S	31
		$C(CH_3)_3$	25	84 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

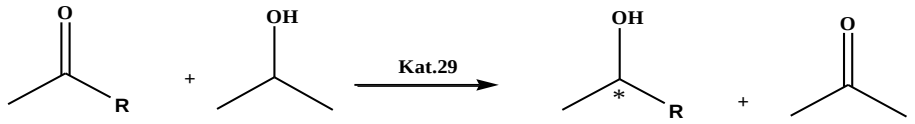
Çizelge 3.71. Katalizör29 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	29[a]	100:1:5	80 sa	<6	-	-	<1
2	29[b]	100:1:5	3 sa	98	13	S	33
3	29[c]	100:1:5	92 sa	<5	-	-	<1
4	29[d]	100:1:5	6 sa	64	6	S	11
5	29[e]	500:1:5	94 sa	<4	-	-	<1
6	29[f]	500:1:5	12 sa	69	5	S	29
7	29[g]	100:1	96 sa	<4	-	-	<1

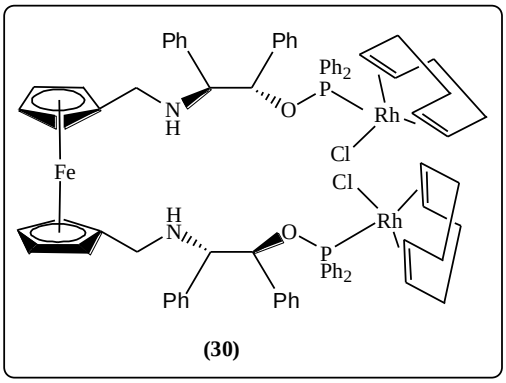
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.72. Katalizör29 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	29	CH_2CH_3	82	3 sa	98	13	S	33
		CH_2CH_3	25	80 sa	<6	-	-	<1
2	29	Furil	82	4 sa	99	20	S	25
		Furil	25	93 sa	<4	-	-	<1
3	29	1-Naftil	82	6 sa	98	28	S	16
		1-Naftil	25	83 sa	<5	-	-	<1
4	29	n-C_4H_9	82	3 sa	99	12	S	33
		n-C_4H_9	25	72 sa	<6	-	-	<1
5	29	C_6H_{11}	82	7 sa	99	33	S	14
		C_6H_{11}	25	80 sa	<5	-	-	<1
6	29	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	98	15	S	25
		$CH(CH_3)_2$	25	64 sa	<6	-	-	<1
7	29	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	5 sa	97	17	S	19
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	96 sa	<5	-	-	<1
8	29	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	5 sa	98	18	S	20
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	82 sa	<4	-	-	<1

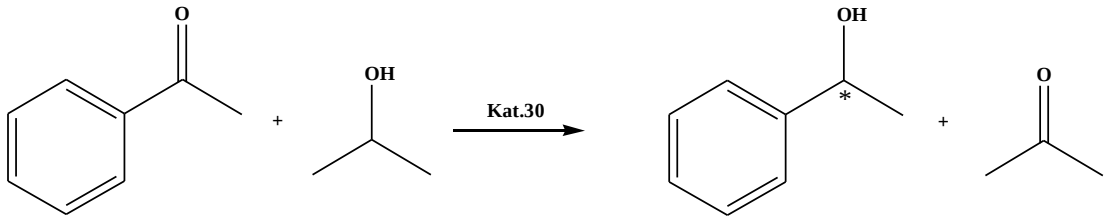
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(30)

Şekil 3.54. Bis[kloro-(1S,2R)-N-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.73. Katalizör30 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

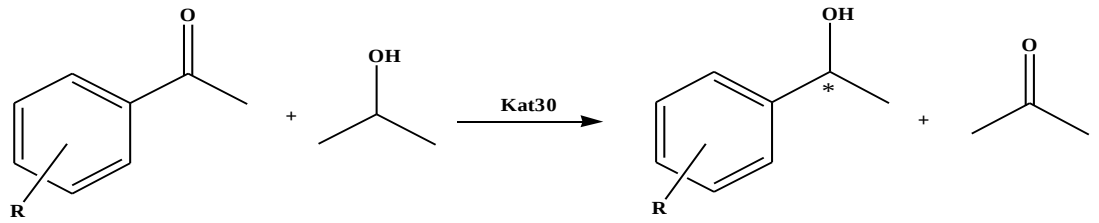


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	30[a]	100:1:5	72 sa	<5	-	-	<1
2	30[b]	100:1:5	2 sa	97	25	R	49
3	30[c]	100:1:5	64 sa	<4	-	-	<1
4	30[d]	100:1:5	12 sa	67	8	R	6
5	30[e]	500:1:5	64 sa	<6	-	-	<1
6	30[f]	500:1:5	10 sa	75	6	R	36
7	30[g]	100:1	86 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

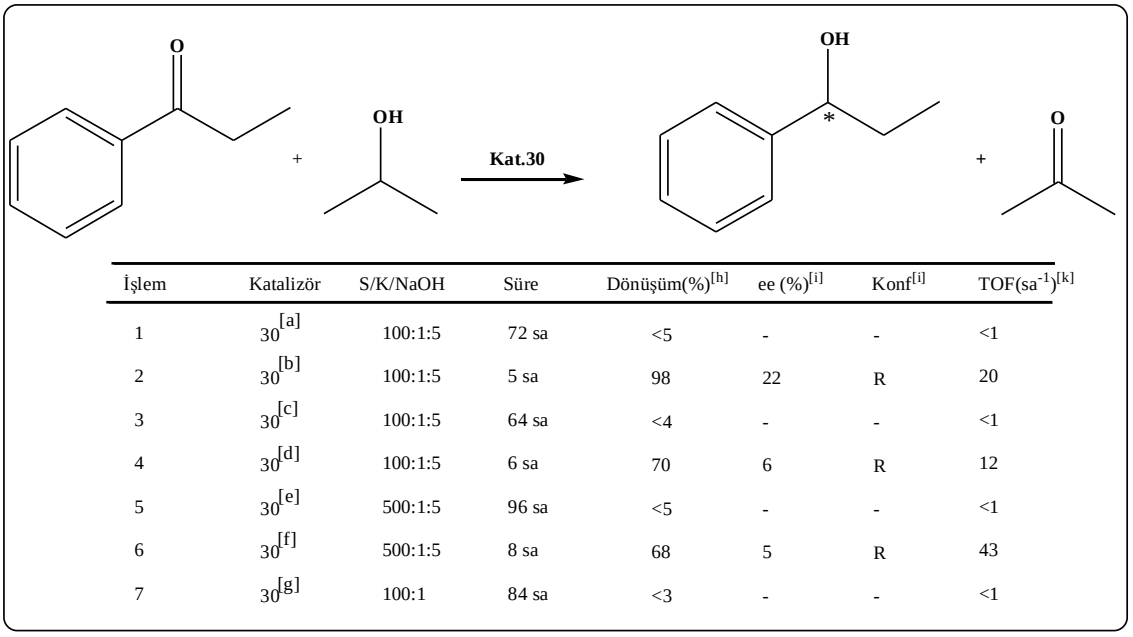
Çizelge 3.74. Katalizör30 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	30	H	82	2 sa	97	25	R	49
		H	25	72 sa	<5	-	-	<1
2	30	2-F	82	1 sa	98	20	R	98
		2-F	25	64 sa	<6	-	-	<1
3	30	4-F	82	45 dak	99	19	R	132
		4-F	25	80 sa	<5	-	-	<1
4	30	2-Br	82	3 sa	96	26	R	32
		2-Br	25	68 sa	<4	-	-	<1
5	30	4-Br	82	2 sa	97	27	R	49
		4-Br	25	72 sa	<6	-	-	<1
6	30	2-MeO	82	4 sa	95	29	S	24
		2-MeO	25	64 sa	<4	-	-	<1
7	30	4-MeO	82	3 sa	96	28	R	32
		4-MeO	25	75 sa	<6	-	-	<1
8	30	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	80 sa	<4	-	-	<1
9	30	4-CF_3	82	30 dak	99	17	R	198
		4-CF_3	25	64 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

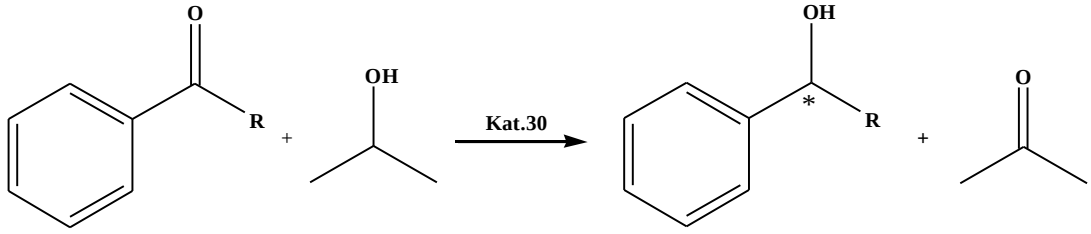
Çizelge 3.75. Katalizör30 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	30[a]	100:1:5	72 sa	<5	-	-	<1
2	30[b]	100:1:5	5 sa	98	22	R	20
3	30[c]	100:1:5	64 sa	<4	-	-	<1
4	30[d]	100:1:5	6 sa	70	6	R	12
5	30[e]	500:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
6	30[f]	500:1:5	8 sa	68	5	R	43
7	30[g]	100:1	84 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

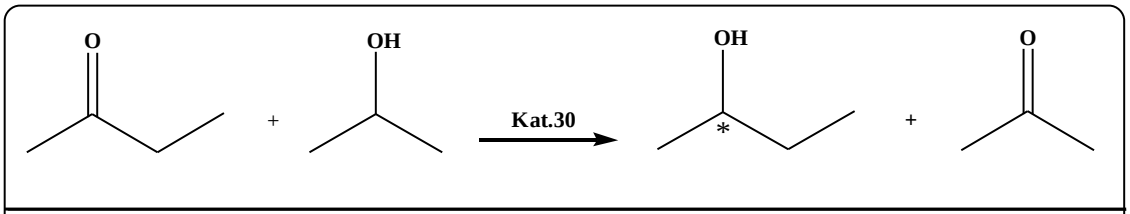
Çizelge 3.76. Katalizör30 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	30	CH_2CH_3	82	5 sa	98	22	R	20
		CH_2CH_3	25	72 sa	<5	-	-	<1
2	30	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	97	24	R	16
		$CH(CH_3)_2$	25	90 sa	<6	-	-	<1
3	30	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	94	26	R	12
		$C(CH_3)_3$	25	96 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

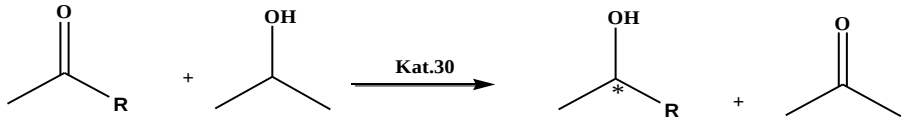
Çizelge 3.77. Katalizör30 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	30[a]	100:1:5	80 sa	<4	-	-	<1
2	30[b]	100:1:5	2 sa	98	18	R	49
3	30[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	30[d]	100:1:5	6 sa	64	6	R	10
5	30[e]	500:1:5	94 sa	<5	-	-	<1
6	30[f]	500:1:5	8 sa	68	5	R	43
7	30[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

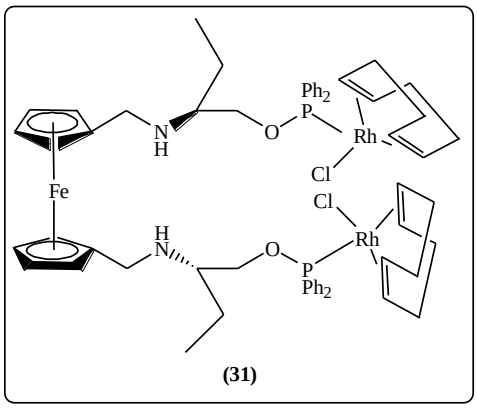
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.78. Katalizör30 varlığında alkil/aril ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	30	CH_2CH_3	82	2 sa	98	18	R	49
		CH_2CH_3	25	80 sa	<4	-	-	<1
2	30	Furil	82	3 sa	98	24	R	33
		Furil	25	93 sa	<6	-	-	<1
3	30	1-Naftil	82	5 sa	97	31	R	19
		1-Naftil	25	64 sa	<5	-	-	<1
4	30	n-C_4H_9	82	2 sa	99	19	R	50
		n-C_4H_9	25	72 sa	<4	-	-	<1
5	30	C_6H_{11}	82	6 sa	98	35	R	16
		C_6H_{11}	25	84 sa	<5	-	-	<1
6	30	$CH(CH_3)_2$	82	3 sa	99	20	R	33
		$CH(CH_3)_2$	25	72 sa	<7	-	-	<1
7	30	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	4 sa	98	22	R	25
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	64 sa	<6	-	-	<1
8	30	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	4 sa	99	21	R	25
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	68 sa	<5	-	-	<1

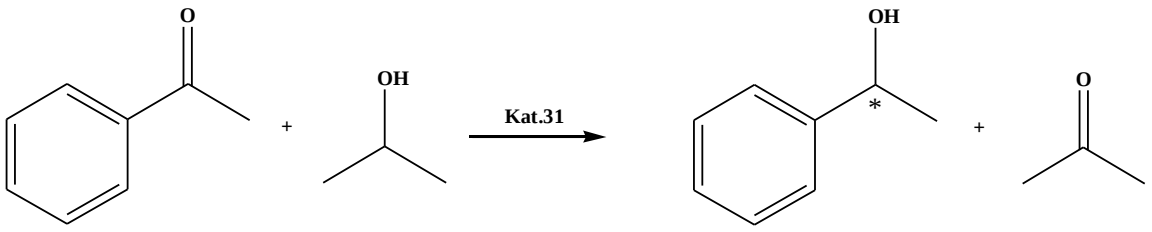
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(31)

Şekil 3.55. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.79. Katalizör31 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

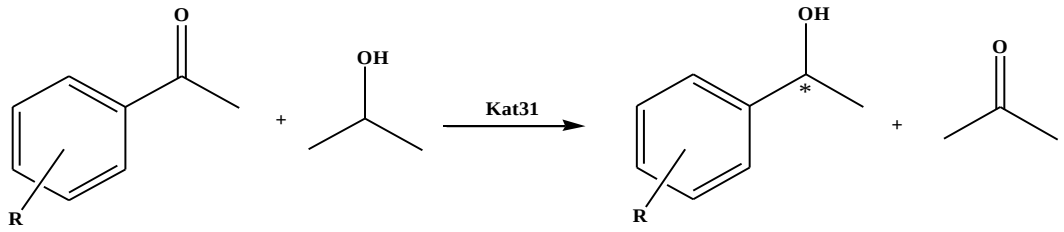


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	31[a]	100:1:5	82 sa	<5	-	-	<1
2	31[b]	100:1:5	1 sa	98	14	R	98
3	31[c]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
4	31[d]	100:1:5	15 sa	58	5	R	4
5	31[e]	500:1:5	86 sa	<4	-	-	<1
6	31[f]	500:1:5	8 sa	60	6	R	38
7	31[g]	100:1	84 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.80. Katalizör31 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

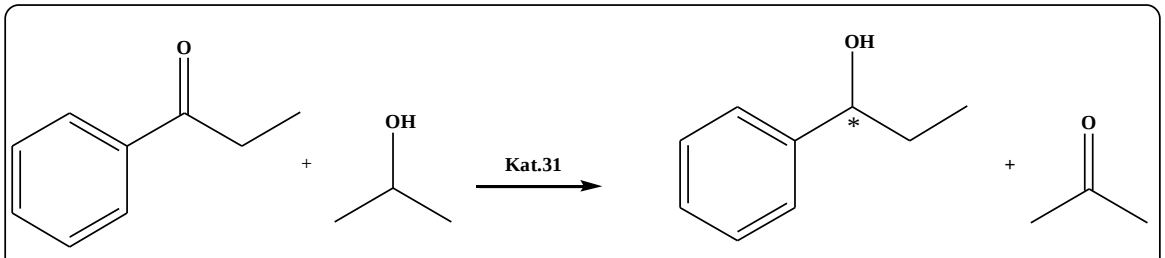


İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	31	H	82	1 sa	98	14	R	98
		H	25	82 sa	<5	-	-	<1
2	31	2-F	82	45 dak	99	12	R	132
		2-F	25	84 sa	<6	-	-	<1
3	31	4-F	82	30 dak	98	11	R	196
		4-F	25	45 sa	<4	-	-	<1
4	31	2-Br	82	1 sa	97	15	R	97
		2-Br	25	68 sa	<6	-	-	<1
5	31	4-Br	82	2 sa	97	14	R	49
		4-Br	25	72 sa	<7	-	-	<1
6	31	2-MeO	82	4 sa	95	19	S	24
		2-MeO	25	84 sa	<6	-	-	<1
7	31	4-MeO	82	3 sa	96	17	R	32
		4-MeO	25	75 sa	<4	-	-	<1
8	31	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	-	-	-	-	-
9	31	4-CF_3	82	20 dak	99	10	R	297
		4-CF_3	25	64 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

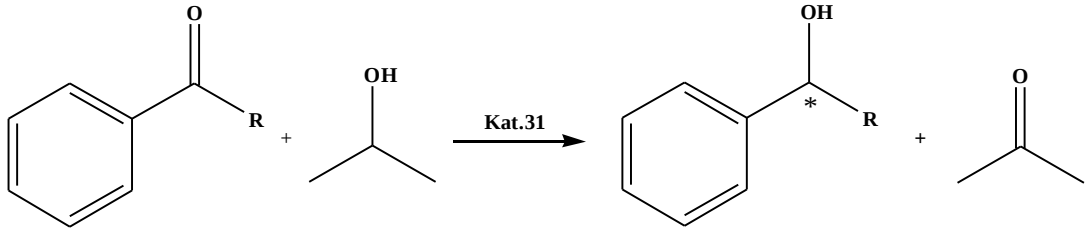
Çizelge 3.81. Katalizör31 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	31[a]	100:1:5	82 sa	<7	-	-	<1
2	31[b]	100:1:5	1 sa	99	10	R	99
3	31[c]	100:1:5	64 sa	<4	-	-	<1
4	31[d]	100:1:5	4 sa	78	3	R	20
5	31[e]	500:1:5	74 sa	<5	-	-	<1
6	31[f]	500:1:5	6 sa	80	4	R	67
7	31[g]	100:1	86 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

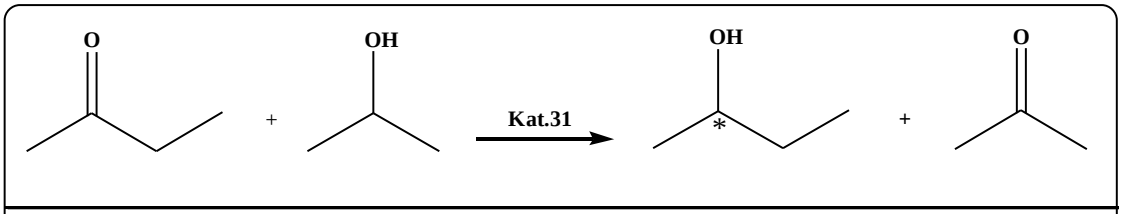
Çizelge 3.82. Katalizör31 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	31	CH_2CH_3	82	1 sa	99	10	R	99
		CH_2CH_3	25	82 sa	<7	-	-	<1
2	31	$CH(CH_3)_2$	82	3 sa	98	12	R	33
		$CH(CH_3)_2$	25	86 sa	<6	-	-	<1
3	31	$C(CH_3)_3$	82	4 sa	97	14	R	24
		$C(CH_3)_3$	25	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

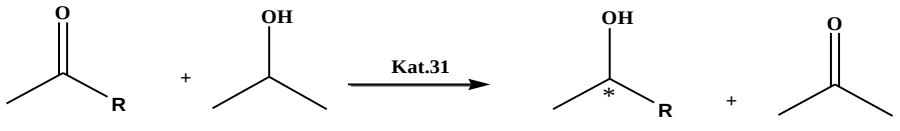
Çizelge 3.83. Katalizör31 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	31[a]	100:1:5	86 sa	<4	-	-	<1
2	31[b]	100:1:5	1 sa	98	10	R	98
3	31[c]	100:1:5	90 sa	<5	-	-	<1
4	31[d]	100:1:5	6 sa	70	4	R	12
5	31[e]	500:1:5	94 sa	<6	-	-	<1
6	31[f]	500:1:5	11 sa	72	3	R	33
7	31[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

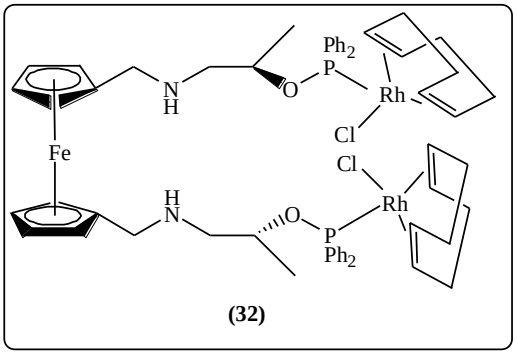
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.84. Katalizör31 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	31	CH_2CH_3	82	1 sa	98	10	R	98
		CH_2CH_3	25	86 sa	<4	-	-	<1
2	31	Furil	82	3 sa	97	19	R	32
		Furil	25	90 sa	<6	-	-	<1
3	31	1-Naftil	82	5 sa	95	26	R	19
		1-Naftil	25	96 sa	<4	-	-	<1
4	31	n-C_4H_9	82	1 sa	99	9	R	99
		n-C_4H_9	25	78 sa	<5	-	-	<1
5	31	C_6H_{11}	82	7 sa	96	29	R	14
		C_6H_{11}	25	80 sa	90	-	-	<1
6	31	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	97	12	R	49
		$CH(CH_3)_2$	25	72 sa	<7	-	-	<1
7	31	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	4 sa	96	14	R	24
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	64 sa	<5	-	-	<1
8	31	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	4 sa	96	15	R	24
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	72 sa	<6	-	-	<1

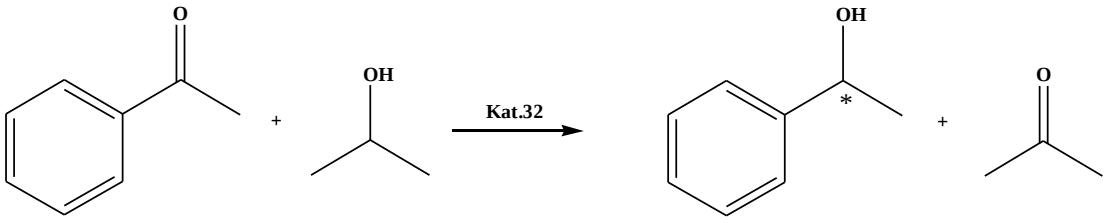
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(32)

Şekil 3.56. Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.85. Katalizör32 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

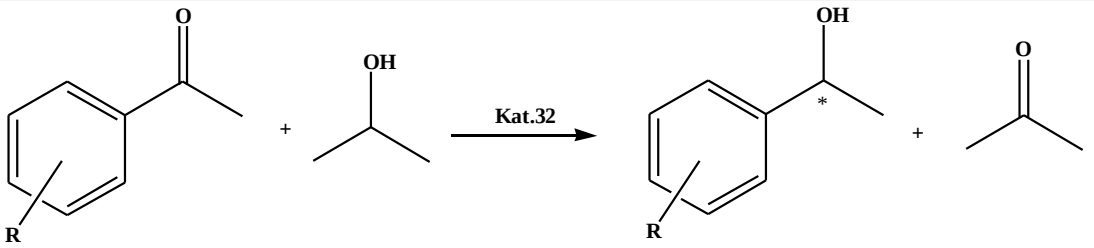


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	32[a]	100:1:5	92 sa	<5	-	-	<1
2	32[b]	100:1:5	1 sa	97	26	S	97
3	32[c]	100:1:5	54 sa	<6	-	-	<1
4	32[d]	100:1:5	6 sa	65	8	S	11
5	32[e]	500:1:5	76 sa	<7	-	-	<1
6	32[f]	500:1:5	5 sa	70	7	S	70
7	32[g]	100:1	44 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.86. Katalizör32 varlığında substitüe asetofenonarınl asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

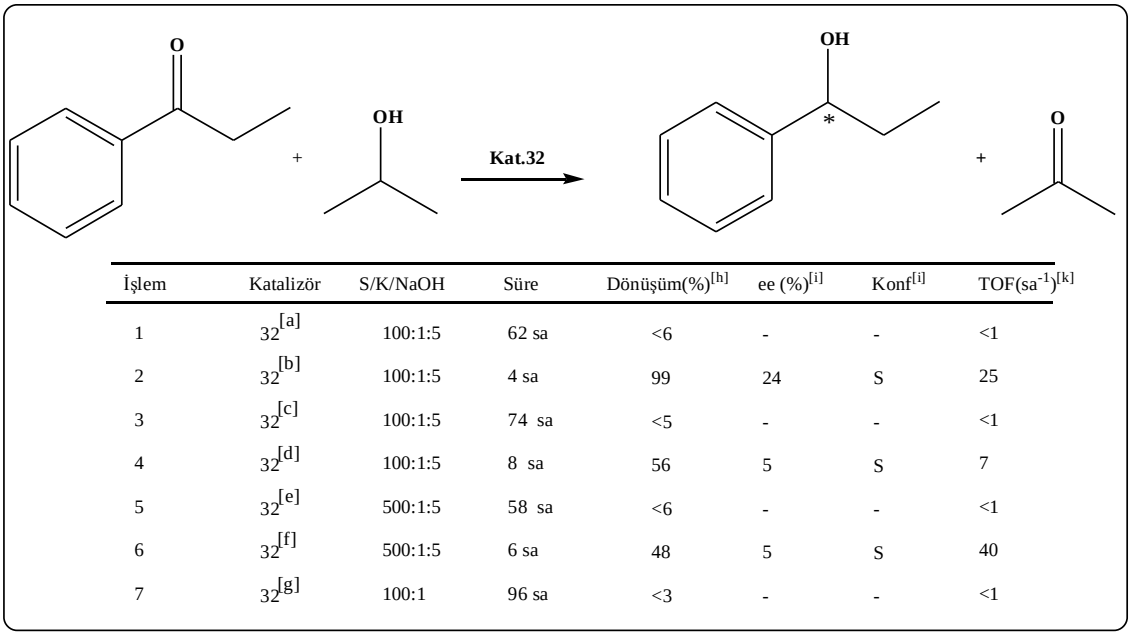


İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	32	H	82	1 sa	97	26	S	97
		H	25	92 sa	<5	-	-	<1
2	32	2-F	82	30 dak	98	23	S	196
		2-F	25	64 sa	<6	-	-	<1
3	32	4-F	82	20 dak	99	22	S	297
		4-F	25	56 sa	<4	-	-	<1
4	32	2-Br	82	1 sa	97	27	S	97
		2-Br	25	68 sa	<6	-	-	<1
5	32	4-Br	82	2 sa	96	26	S	48
		4-Br	25	58 sa	<7	-	-	<1
6	32	2-MeO	82	3 sa	96	29	R	32
		2-MeO	25	74 sa	<4	-	-	<1
7	32	4-MeO	82	2 sa	96	28	S	48
		4-MeO	25	55 sa	<7	-	-	<1
8	32	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	-	-	-	-	-
9	32	4-CF_3	82	15 dak	99	20	S	396
		4-CF_3	25	45 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

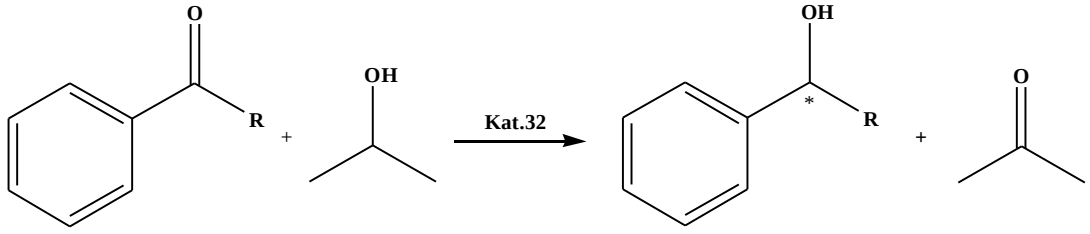
Çizelge 3.87. Katalizör32 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	32[a]	100:1:5	62 sa	<6	-	-	<1
2	32[b]	100:1:5	4 sa	99	24	S	25
3	32[c]	100:1:5	74 sa	<5	-	-	<1
4	32[d]	100:1:5	8 sa	56	5	S	7
5	32[e]	500:1:5	58 sa	<6	-	-	<1
6	32[f]	500:1:5	6 sa	48	5	S	40
7	32[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

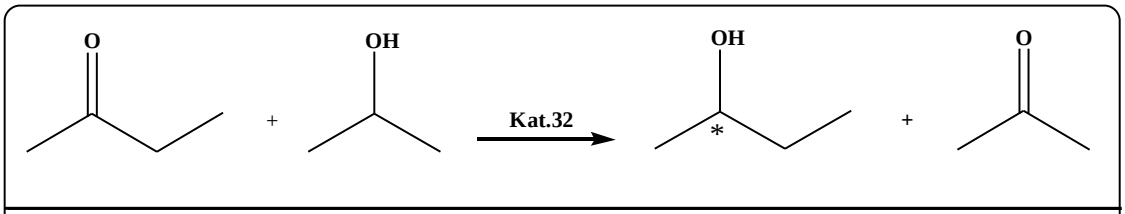
Çizelge 3.88. Katalizör32 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	32	CH_2CH_3	82	4 sa	99	24	S	25
		CH_2CH_3	25	62 sa	<4	-	-	<1
2	32	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	98	26	S	16
		$CH(CH_3)_2$	25	68 sa	<6	-	-	<1
3	32	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	97	29	S	12
		$C(CH_3)_3$	25	72 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.89. Katalizör32 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	32[a]	100:1:5	80 sa	<4	-	-	<1
2	32[b]	100:1:5	2 sa	97	18	S	49
3	32[c]	100:1:5	90 sa	<5	-	-	<1
4	32[d]	100:1:5	7 sa	67	5	S	10
5	32[e]	500:1:5	94 sa	<5	-	-	<1
6	32[f]	500:1:5	10 sa	69	4	S	35
7	32[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

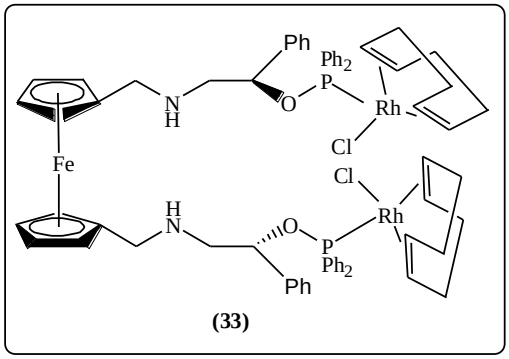
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.90. Katalizör32 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	32	CH_2CH_3	82	2 sa	97	18	S	49
		CH_2CH_3	25	80 sa	<4	-	-	<1
2	32	Furil	82	3 sa	98	25	S	49
		Furil	25	85 sa	<6	-	-	<1
3	32	1-Naftil	82	7 sa	99	35	S	14
		1-Naftil	25	96 sa	<6	-	-	<1
4	32	n-C_4H_9	82	2 sa	98	18	S	49
		n-C_4H_9	25	75 sa	<4	-	-	<1
5	32	C_6H_{11}	82	8 sa	99	44	S	12
		C_6H_{11}	25	85 sa	<5	-	-	<1
6	32	$CH(CH_3)_2$	82	3 sa	99	19	S	33
		$CH(CH_3)_2$	25	92 sa	<7	-	-	<1
7	32	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	5 sa	99	23	S	20
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	84 sa	<6	-	-	<1
8	32	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	5 sa	99	22	S	20
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	82 sa	<5	-	-	<1

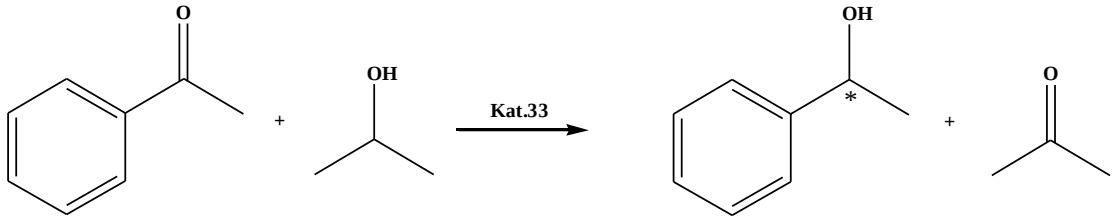
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(33)

Şekil 3.57. Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil-metilen)amintetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]

Çizelge 3.91. Katalizör33 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidro-jenasyon reaksiyonları sonuçları.

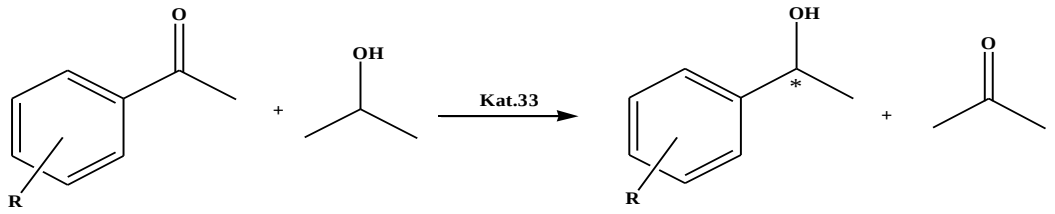


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	33[a]	100:1:5	92 sa	<5	-	-	<1
2	33[b]	100:1:5	2 sa	98	30	R	49
3	33[c]	100:1:5	84 sa	<4	-	-	<1
4	33[d]	100:1:5	12 sa	55	4	R	5
5	33[e]	500:1:5	74 sa	<6	-	-	<1
6	33[f]	500:1:5	9 sa	60	5	R	33
7	33[g]	100:1	94 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

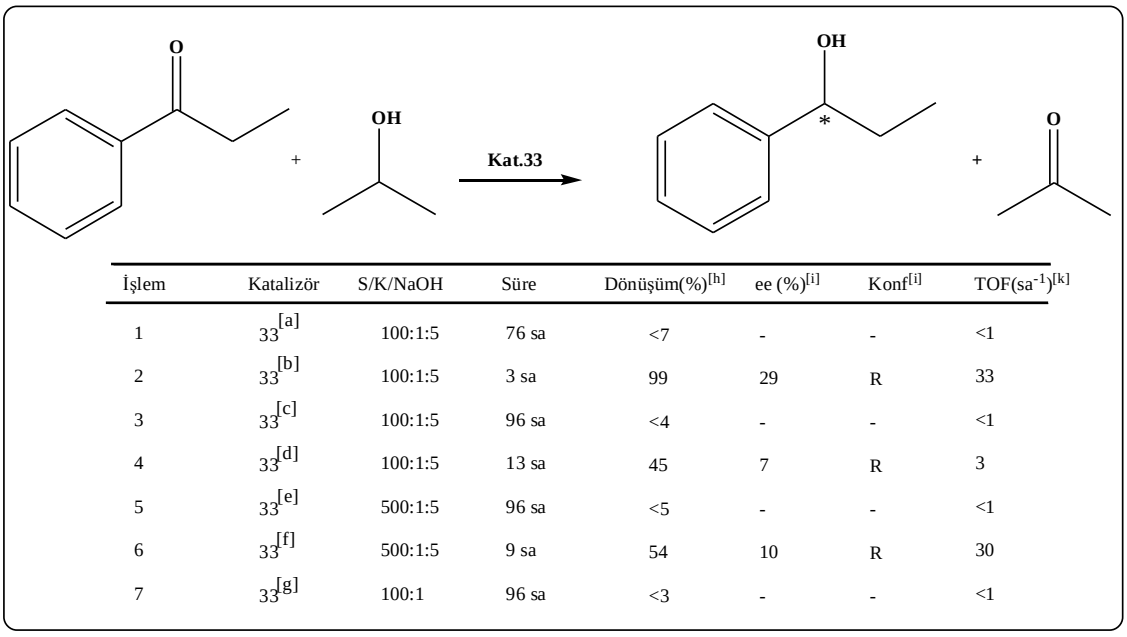
Çizelge 3.92. Katalizör33 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	33	H	82	2 sa	98	30	R	49
		H	25	92 sa	<5	-	-	<1
2	33	2-F	82	1 sa	99	26	R	99
		2-F	25	84 sa	<4	-	-	<1
3	33	4-F	82	45 dak	99	25	R	132
		4-F	25	45 sa	<6	-	-	<1
4	33	2-Br	82	3 sa	98	31	R	33
		2-Br	25	68 sa	<5	-	-	<1
5	33	4-Br	82	3 sa	97	30	R	32
		4-Br	25	86 sa	<7	-	-	<1
6	33	2-MeO	82	4 sa	95	35	S	24
		2-MeO	25	94 sa	<5	-	-	<1
7	33	4-MeO	82	5 sa	96	33	R	19
		4-MeO	25	75 sa	<4	-	-	<1
8	33	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	-	-	-	-	-
9	33	4-CF_3	82	30 dak	99	24	R	198
		4-CF_3	25	45 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

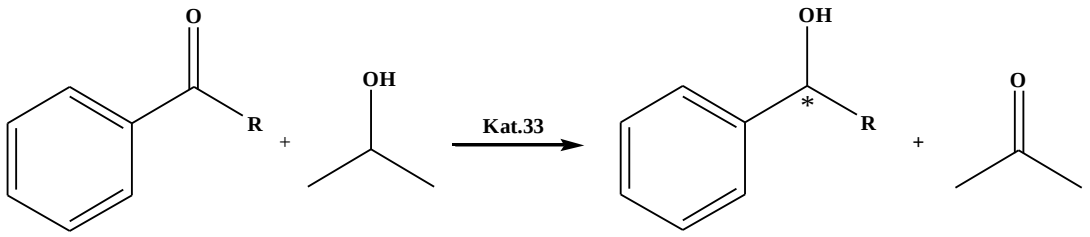
Çizelge 3.93. Katalizör33 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	33[a]	100:1:5	76 sa	<7	-	-	<1
2	33[b]	100:1:5	3 sa	99	29	R	33
3	33[c]	100:1:5	96 sa	<4	-	-	<1
4	33[d]	100:1:5	13 sa	45	7	R	3
5	33[e]	500:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
6	33[f]	500:1:5	9 sa	54	10	R	30
7	33[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

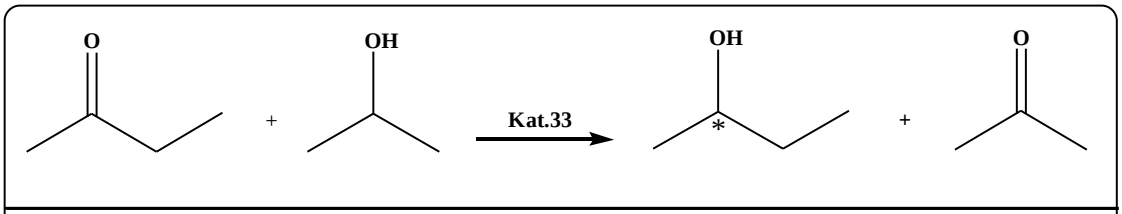
Çizelge 3.94. Katalizör33 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	33	CH_2CH_3	82	3 sa	99	29	R	33
		CH_2CH_3	25	76 sa	<7	-	-	<1
2	33	$CH(CH_3)_2$	82	5 sa	98	31	R	20
		$CH(CH_3)_2$	25	83 sa	<6	-	-	<1
3	25	$C(CH_3)_3$	82	7 sa	98	33	R	14
		$C(CH_3)_3$	25	90 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

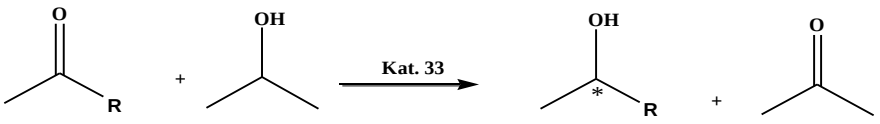
Çizelge 3.95. Katalizör33 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	33[a]	100:1:5	90 sa	<4	-	-	<1
2	33[b]	100:1:5	1 sa	99	21	R	99
3	33[c]	100:1:5	96 sa	<5	-	-	<1
4	33[d]	100:1:5	8 sa	69	7	R	9
5	33[e]	500:1:5	94 sa	<5	-	-	<1
6	33[f]	500:1:5	11 sa	71	6	R	32
7	33[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

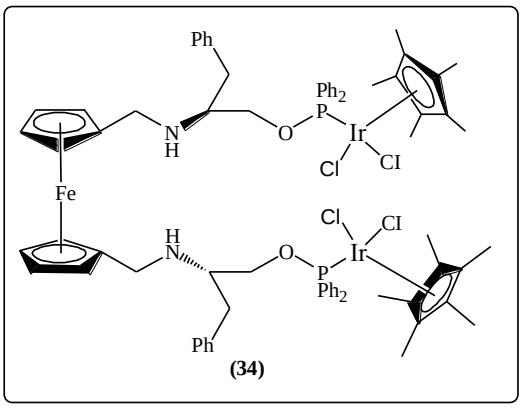
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon /Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.96. Katalizör33 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	33	CH_2CH_3	82	1 sa	99	21	R	99
		CH_2CH_3	25	90 sa	<4	-	-	<1
2	33	Furil	82	2 sa	99	28	R	50
		Furil	25	93 sa	<5	-	-	<1
3	33	1-Naftil	82	4 sa	99	36	R	25
		1-Naftil	25	76 sa	<3	-	-	<1
4	33	n-C_4H_9	82	1 sa	98	22	R	98
		n-C_4H_9	25	92 sa	<5	-	-	<1
5	33	C_6H_{11}	82	4 sa	98	45	R	25
		C_6H_{11}	25	78 sa	<6	-	-	<1
6	33	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	98	23	R	49
		$CH(CH_3)_2$	25	94 sa	<4	-	-	<1
7	33	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	97	25	R	32
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	94 sa	<6	-	-	<1
8	33	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	98	26	R	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	92sa	<5	-	-	<1

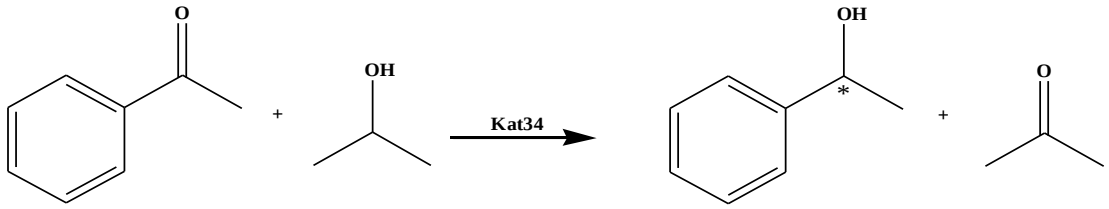
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(34)

Şekil 3.58. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil-N,N′-(1,1′-ferrose-nilmetilen)aminpenta hapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.97. Katalizör34 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidro-jenasyon reaksiyonları sonuçları.

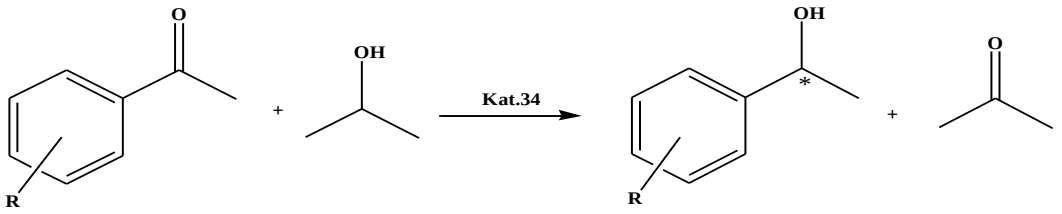


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	34[a]	100:1:5	12 sa	90	45	R	8
2	34[b]	100:1:5	3 sa	91	15	R	30
3	34[c]	100:1:5	24 sa	40	35	R	2
4	34[d]	100:1:5	5 sa	92	10	R	18
5	34[e]	500:1:5	24 sa	35	30	R	7
6	34[f]	500:1:5	7 sa	88	13	R	63
7	34[g]	100:1	72 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

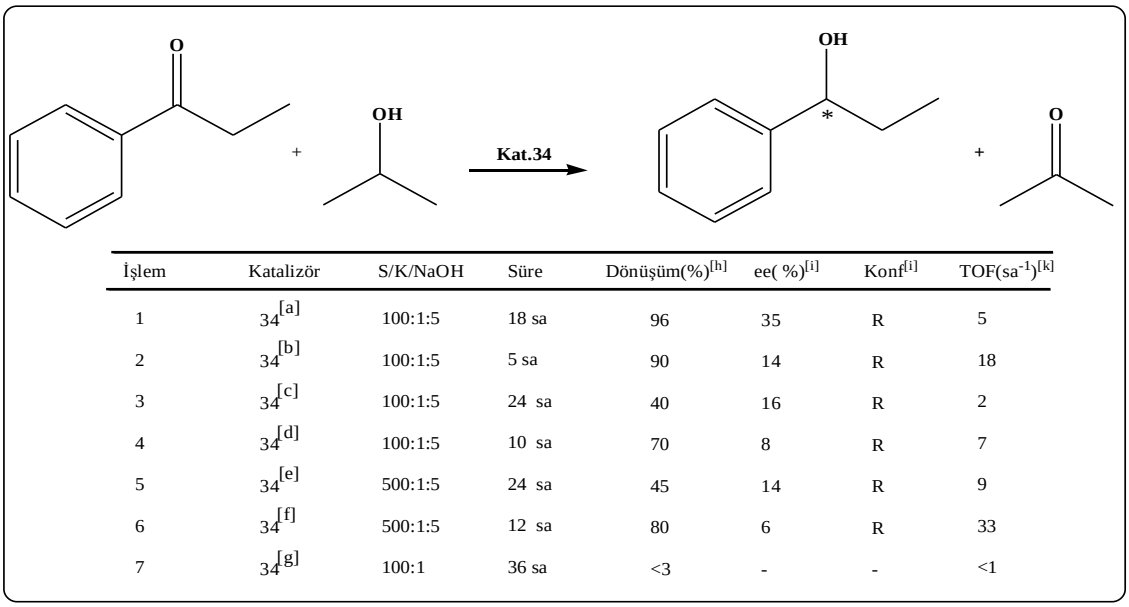
Çizelge 3.98. Katalizör34 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	34	H	82	3 sa	93	15	R	31
		H	25	12 sa	90	45	R	8
2	34	2-F	82	45 dak	97	8	R	129
		2-F	25	3 sa	96	33	R	32
3	34	4-F	82	1 sa	95	10	R	95
		4-F	25	3 sa	93	35	R	31
4	34	2-Br	82	2 sa	94	9	R	47
		2-Br	25	7 sa	92	36	R	13
5	34	4-Br	82	2 sa	92	10	R	46
		4-Br	25	8 sa	90	37	R	11
6	34	2-MeO	82	4 sa	92	18	S	23
		2-MeO	25	12 sa	87	47	S	7
7	34	4-MeO	82	4 sa	94	13	R	24
		4-MeO	25	14 sa	91	43	R	7
8	34	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	2 sa	95	34	R	48
9	34	4-CF_3	82	1 sa	91	11	R	91
		4-CF_3	25	2 sa	85	32	R	43

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-}

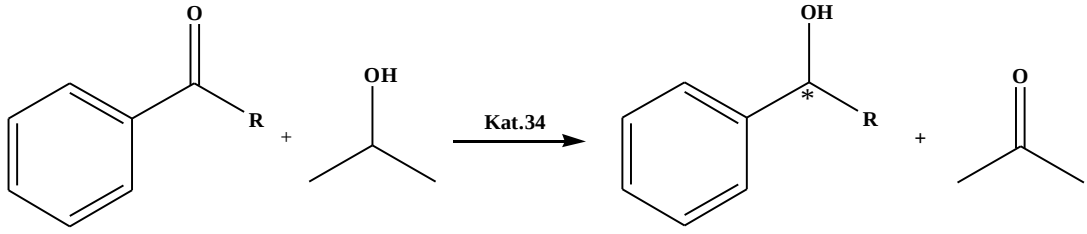
Çizelge 3.99. Katalizör34 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	34[a]	100:1:5	18 sa	96	35	R	5
2	34[b]	100:1:5	5 sa	90	14	R	18
3	34[c]	100:1:5	24 sa	40	16	R	2
4	34[d]	100:1:5	10 sa	70	8	R	7
5	34[e]	500:1:5	24 sa	45	14	R	9
6	34[f]	500:1:5	12 sa	80	6	R	33
7	34[g]	100:1	36 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/ Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/ Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

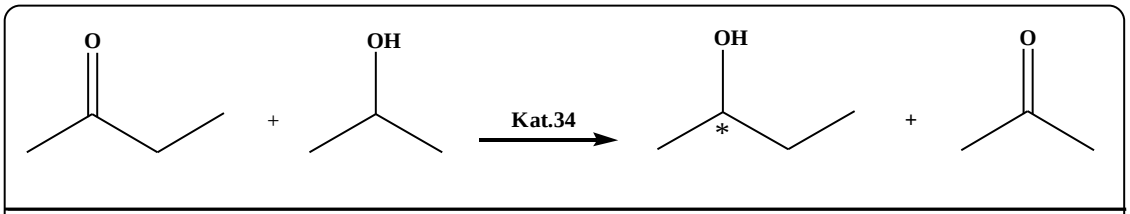
Çizelge 3.100. Katalizör34 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	34	CH_2CH_3	82	5 sa	90	14	R	18
		CH_2CH_3	25	18 sa	96	35	R	5
2	34	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	92	16	R	15
		$CH(CH_3)_2$	25	24 sa	95	37	R	4
3	34	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	94	19	R	12
		$C(CH_3)_3$	25	24 sa	92	40	R	4

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.101. Katalizör34 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	34[a]	100:1:5	12 sa	97	26	R	8
2	34[b]	100:1:5	4 sa	95	13	R	24
3	34[c]	100:1:5	70 sa	60	9	R	<1
4	34[d]	100:1:5	7 sa	72	4	R	10
5	34[e]	500:1:5	90 sa	65	8	R	<1
6	34[f]	500:1:5	10 sa	78	4	R	39
7	34[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

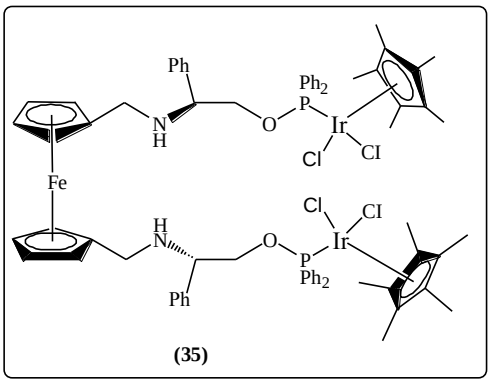
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon /Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.102. Katalizör34 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	34	CH_2CH_3	82	4 sa	95	13	R	24
		CH_2CH_3	25	12 sa	97	26	R	8
2	34	Furil	82	5 sa	97	20	R	19
		Furil	25	13 sa	98	30	R	8
3	34	1-Naftil	82	9 sa	99	25	R	11
		1-Naftil	25	18 sa	99	33	R	6
4	34	n-C_4H_9	82	4 sa	97	13	R	24
		n-C_4H_9	25	12 sa	98	25	R	8
5	34	C_6H_{11}	82	9 sa	99	27	R	11
		C_6H_{11}	25	18 sa	99	34	R	6
6	34	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	96	14	R	16
		$CH(CH_3)_2$	25	14 sa	98	27	R	7
7	34	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	7 sa	98	19	R	14
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	15 sa	97	28	R	6
8	34	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	7 sa	99	18	R	14
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	15 sa	98	28	R	7

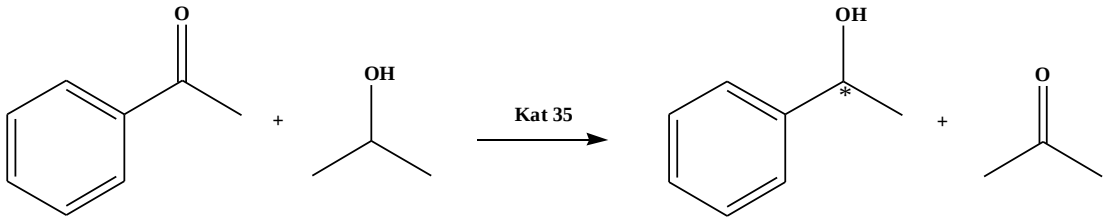
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(35)

Şekil 3.59. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.103. Katalizör35 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

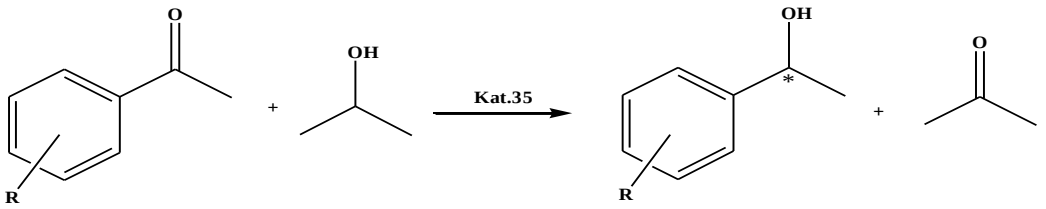


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee %[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	35[a]	100:1:5	10 sa	94	52	S	9
2	35[b]	100:1:5	2 sa	95	20	S	48
3	35[c]	100:1:5	20 sa	45	30	S	2
4	35[d]	100:1:5	3 sa	92	18	S	31
5	35[e]	500:1:5	20 sa	50	35	S	15
6	35[f]	500:1:5	5 sa	93	22	S	93
7	35[g]	100:1	72 sa	<8	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

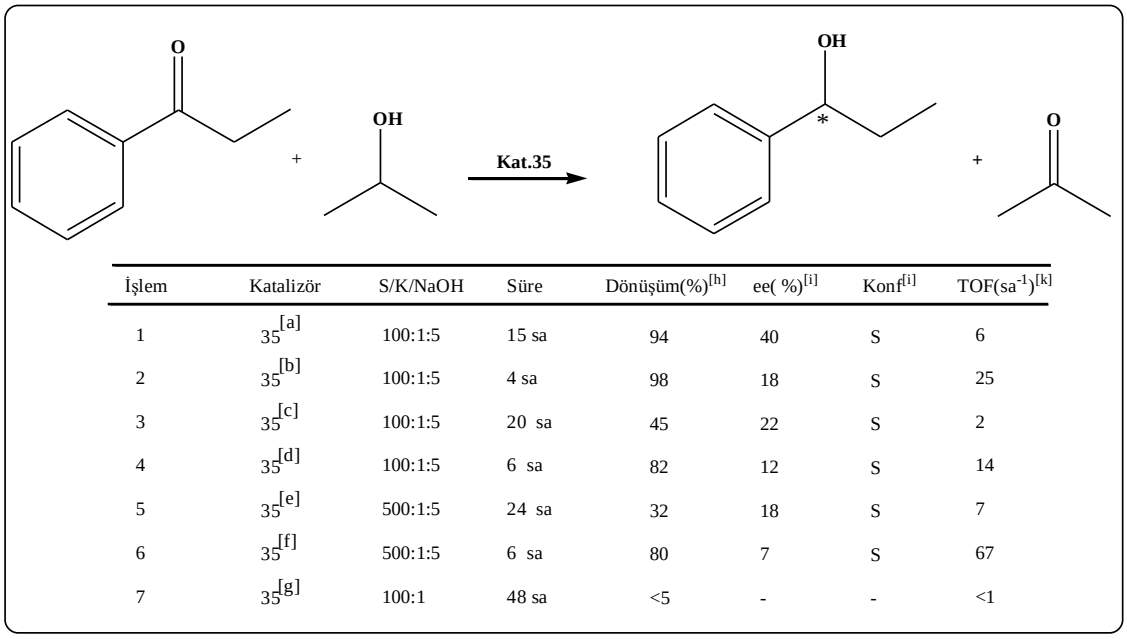
Çizelge 8.104. Katalizör35 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	35	H	82	2 sa	94	20	S	48
		H	25	10 sa	95	52	S	<10
2	35	2-F	82	45 dak	98	10	S	131
		2-F	25	4 sa	96	40	S	24
3	35	4-F	82	1 sa	97	11	S	97
		4-F	25	5 sa	95	39	S	19
4	35	2-Br	82	2 sa	92	15	S	46
		2-Br	25	6 sa	90	43	S	15
5	35	4-Br	82	3 sa	93	17	S	31
		4-Br	25	8 sa	92	44	S	12
6	35	2-MeO	82	3 sa	87	22	R	29
		2-MeO	25	10 sa	88	53	R	9
7	35	4-MeO	82	5 sa	86	19	S	17
		4-MeO	25	12 sa	90	51	S	8
8	35	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	2 sa	90	41	S	45
9	35	4-CF_3	82	30 dak	94	12	S	188
		4-CF_3	25	2 sa	90	37	S	45

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir.Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir.[d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

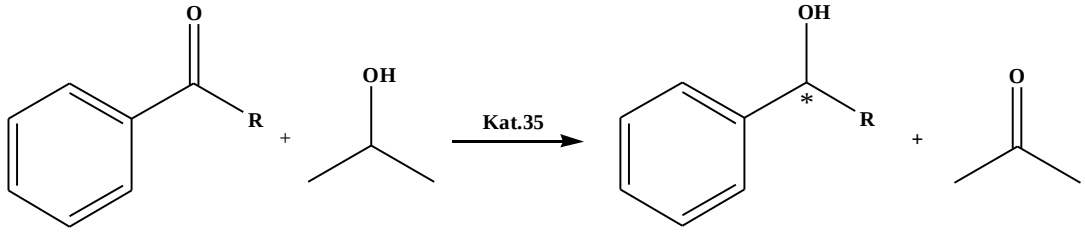
Çizelge 3.105. Katalizör35 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	35[a]	100:1:5	15 sa	94	40	S	6
2	35[b]	100:1:5	4 sa	98	18	S	25
3	35[c]	100:1:5	20 sa	45	22	S	2
4	35[d]	100:1:5	6 sa	82	12	S	14
5	35[e]	500:1:5	24 sa	32	18	S	7
6	35[f]	500:1:5	6 sa	80	7	S	67
7	35[g]	100:1	48 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

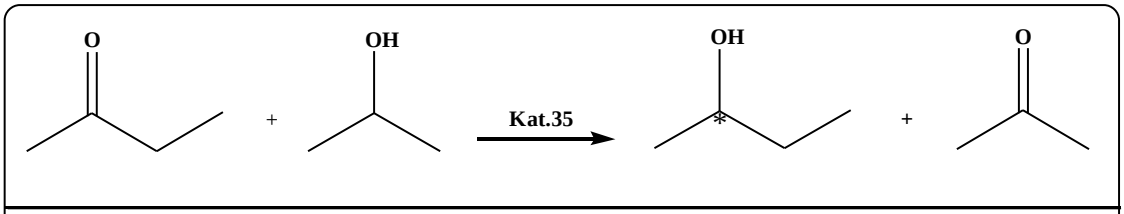
Çizelge 3.106. Katalizör35 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	35	CH_2CH_3	82	4 sa	94	18	S	24
		CH_2CH_3	25	15 sa	98	40	S	<7
2	35	$CH(CH_3)_2$	82	5 sa	93	20	S	19
		$CH(CH_3)_2$	25	24 sa	97	42	S	4
3	35	$C(CH_3)_3$	82	7 sa	92	23	S	13
		$C(CH_3)_3$	25	28 sa	94	43	S	3

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.107. Katalizör35 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	$_{35}$[a]	100:1:5	10 sa	97	30	S	10
2	$_{35}$[b]	100:1:5	3 sa	96	16	S	32
3	$_{35}$[c]	100:1:5	30 sa	45	13	S	2
4	$_{35}$[d]	100:1:5	8 sa	67	7	S	8
5	$_{35}$[e]	500:1:5	24 sa	50	14	S	10
6	$_{35}$[f]	500:1:5	10 sa	69	5	S	35
7	$_{35}$[g]	100:1	96 sa	<4	-	-	<1

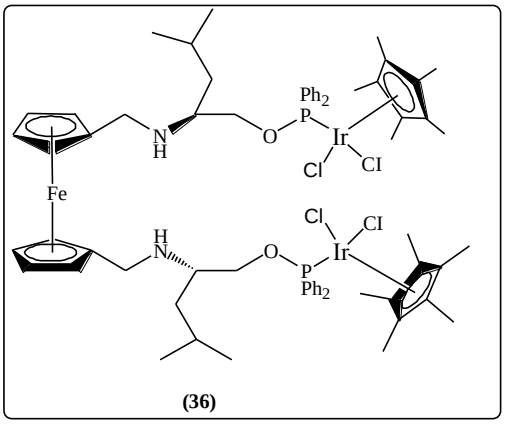
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.108. Katalizör35 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	35	CH_2CH_3	82	3 sa	96	16	S	32
		CH_2CH_3	25	10 sa	97	30	S	10
2	35	Furil	82	4 sa	99	24	S	25
		Furil	25	3 sa	98	36	S	33
3	35	1-Naftil	82	6 sa	97	28	S	16
		1-Naftil	25	13 sa	99	38	S	8
4	35	n-C_4H_9	82	3 sa	98	16	S	32
		n-C_4H_9	25	10 sa	99	30	S	10
5	35	C_6H_{11}	82	8 sa	99	31	S	46
		C_6H_{11}	25	15 sa	99	41	S	11
6	35	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	98	18	S	25
		$CH(CH_3)_2$	25	11 sa	99	32	S	9
7	35	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	5 sa	98	23	S	20
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	12 sa	99	33	S	8
8	35	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	5 sa	99	22	S	20
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	12 sa	98	34	S	8

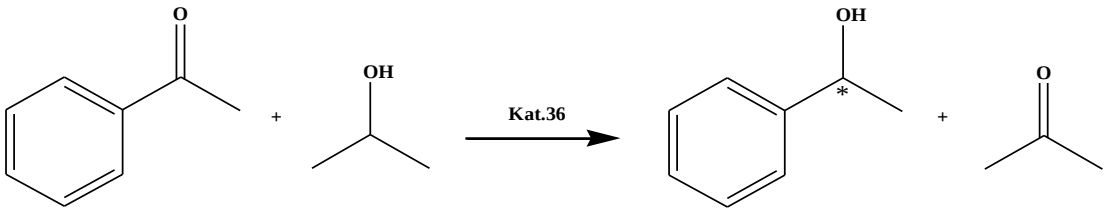
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(36)

Şekil 3.60. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil-N,N′-(1,1′-ferrose-nilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.109. Katalizör36 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenas-yon reaksiyonları sonuçları.

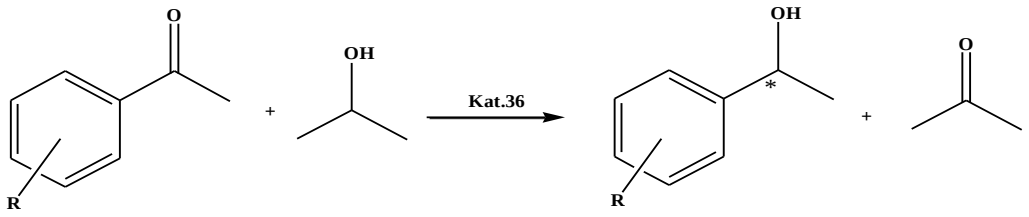


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	36[a]	100:1:5	6 sa	96	35	R	16
2	36[b]	100:1:5	1 sa	90	12	R	90
3	36[c]	100:1:5	48 sa	40	24	R	<1
4	36[d]	100:1:5	3 sa	88	11	R	29
5	36[e]	500:1:5	48 sa	50	30	R	5
6	36[f]	500:1:5	3 sa	80	10	R	133
7	36[g]	100:1	96 sa	<8	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5 [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/ Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi. [i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir.[k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

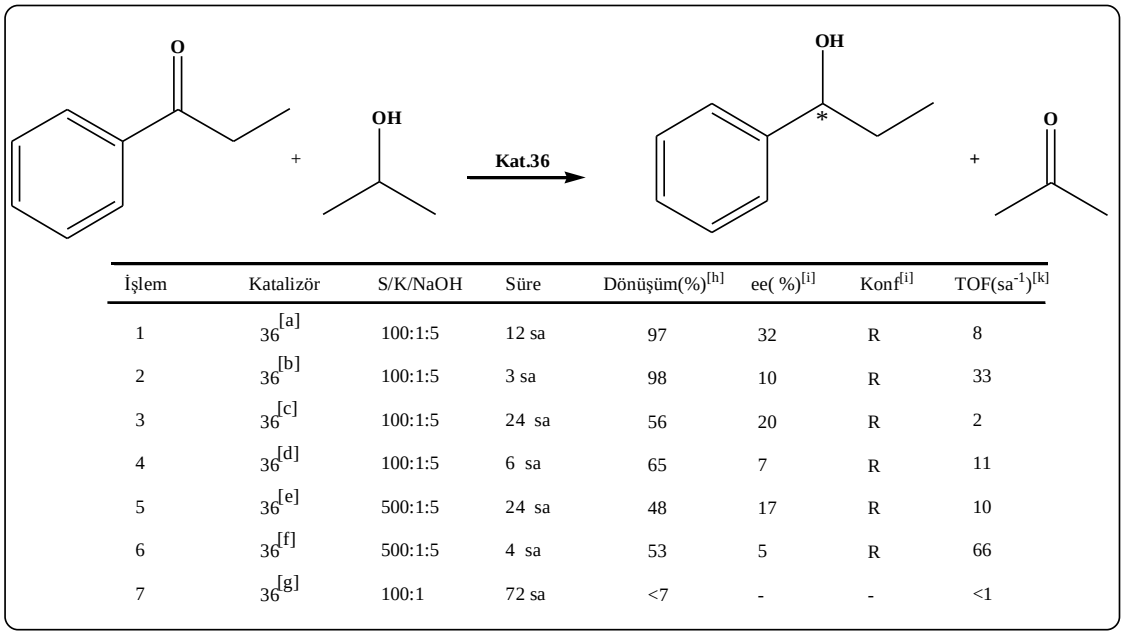
Çizelge 3.110. Katalizör36 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	36	H	82	1 sa	90	12	R	90
		H	25	6 sa	96	35	R	16
2	36	2-F	82	30 dak	98	8	R	196
		2-F	25	2 sa	92	25	R	46
3	36	4-F	82	45 dak	95	9	R	127
		4-F	25	3 sa	94	26	R	31
4	36	2-Br	82	1 sa	92	10	R	92
		2-Br	25	7 sa	95	32	R	14
5	36	4-Br	82	2 sa	89	11	R	45
		4-Br	25	7 sa	96	33	R	14
6	36	2-MeO	82	3 sa	86	16	S	29
		2-MeO	25	8 sa	89	37	S	11
7	36	4-MeO	82	4 sa	88	14	R	22
		4-MeO	25	10 sa	91	34	R	9
8	36	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	90	27	R	90
9	36	4-CF_3	82	30 dak	96	8	R	192
		4-CF_3	25	2 sa	93	23	R	46

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0,1 M.[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır.[c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

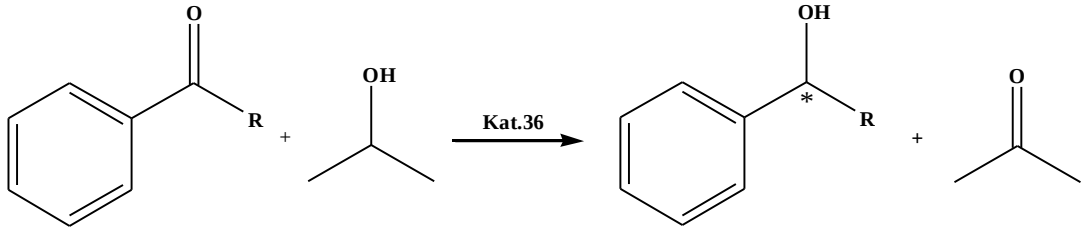
Çizelge 3.111. Katalizör36 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	36[a]	100:1:5	12 sa	97	32	R	8
2	36[b]	100:1:5	3 sa	98	10	R	33
3	36[c]	100:1:5	24 sa	56	20	R	2
4	36[d]	100:1:5	6 sa	65	7	R	11
5	36[e]	500:1:5	24 sa	48	17	R	10
6	36[f]	500:1:5	4 sa	53	5	R	66
7	36[g]	100:1	72 sa	<7	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

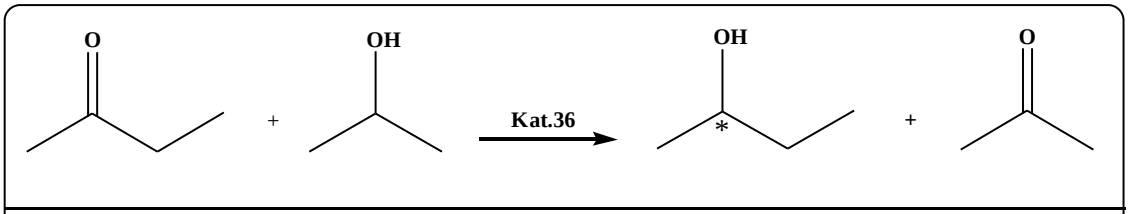
Çizelge 3.112. Katalizör36 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	36	CH_2CH_3	82	3 sa	98	10	R	33
		CH_2CH_3	25	12 sa	97	32	R	8
2	36	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	90	13	R	15
		$CH(CH_3)_2$	25	22 sa	95	34	R	4
3	36	$C(CH_3)_3$	82	6 sa	88	15	R	15
		$C(CH_3)_3$	25	24 sa	91	35	R	4

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

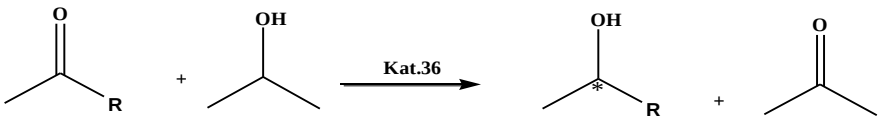
Çizelge 3.113. Katalizör36 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	36[a]	100:1:5	8 sa	98	24	R	12
2	36[b]	100:1:5	1 sa	97	11	R	97
3	36[c]	100:1:5	36 sa	48	10	R	2
4	36[d]	100:1:5	6 sa	70	7	R	12
5	36[e]	500:1:5	40 sa	52	12	R	7
6	36[f]	500:1:5	8 sa	75	6	R	47
7	36[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

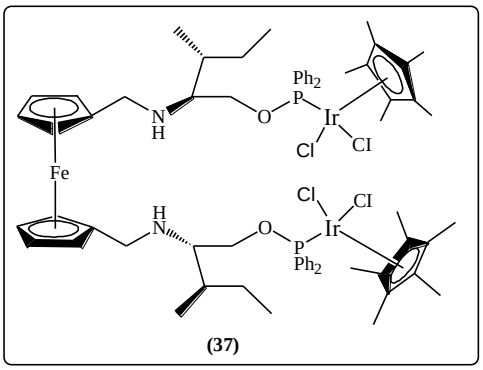
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.114. Katalizör36 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	36	CH_2CH_3	82	1 sa	97	11	R	97
		CH_2CH_3	25	8 sa	98	24	R	12
2	36	Furil	82	2 sa	97	16	R	49
		Furil	25	9 sa	96	27	R	11
3	36	1-Naftil	82	4 sa	96	25	R	24
		1-Naftil	25	11 sa	98	40	R	9
4	36	n-C_4H_9	82	1 sa	98	11	R	98
		n-C_4H_9	25	8 sa	99	24	R	12
5	36	C_6H_{11}	82	5 sa	97	32	R	19
		C_6H_{11}	25	12 sa	99	42	R	8
6	36	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	96	12	R	48
		$CH(CH_3)_2$	25	9 sa	97	25	R	11
7	36	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	98	13	R	33
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	10 sa	97	25	R	10
8	36	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	99	15	R	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	10 sa	98	25	R	10

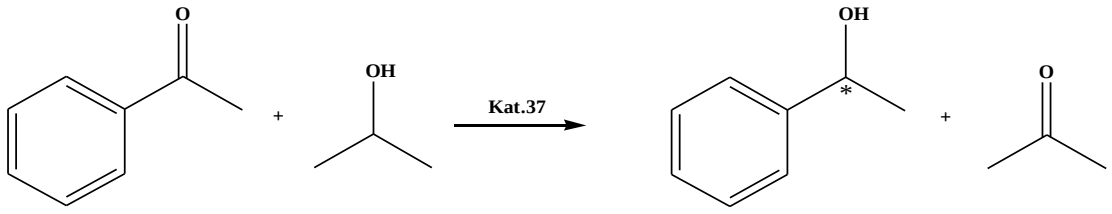
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(37)

Şekil 3.61. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil-N,N′-(1,1′-ferro-senilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.115. Katalizör37 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

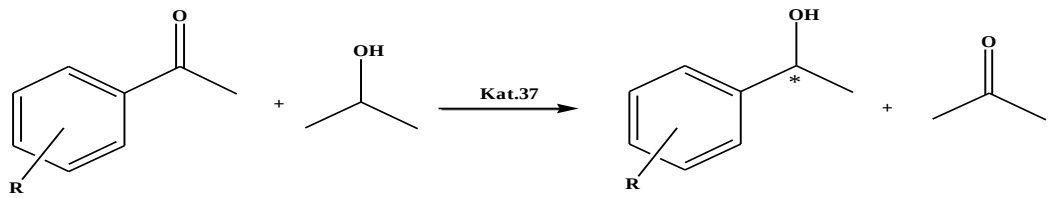


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	37[a]	100:1:5	8 sa	96	30	S	12
2	37[b]	100:1:5	30 dak	98	10	S	196
3	37[c]	100:1:5	24 sa	18	8	S	<1
4	37[d]	100:1:5	6 sa	84	7	S	14
5	37[e]	500:1:5	24 sa	30	10	S	6
6	37[f]	500:1:5	4 sa	90	13	S	113
7	37[g]	100:1	96 sa	<10	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

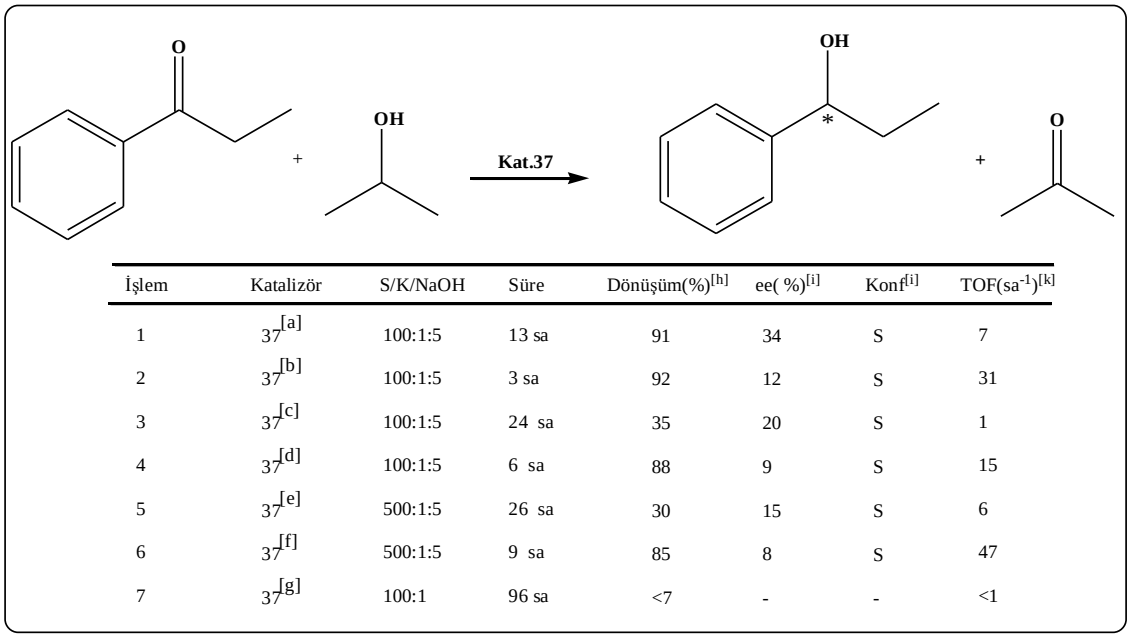
Çizelge 3.116. Katalizör37 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	37	H	82	30 dak	98	10	S	196
		H	25	8 sa	96	30	S	12
2	37	2-F	82	20 dak	99	7	S	297
		2-F	25	3 sa	98	20	S	33
3	37	4-F	82	20 dak	97	8	S	291
		4-F	25	4 sa	96	22	S	24
4	37	2-Br	82	45 dak	95	9	S	127
		2-Br	25	5 sa	96	26	S	19
5	37	4-Br	82	1 sa	93	10	S	93
		4-Br	25	5 sa	94	29	S	19
6	37	2-MeO	82	2 sa	90	14	R	45
		2-MeO	25	8 sa	89	34	R	11
7	37	4-MeO	82	3 sa	93	12	S	31
		4-MeO	25	10 sa	91	31	S	9
8	37	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	45 dak	96	23	S	128
9	37	4-CF_3	82	20 dak	94	6	S	282
		4-CF_3	25	1 sa	95	24	S	95

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M.[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

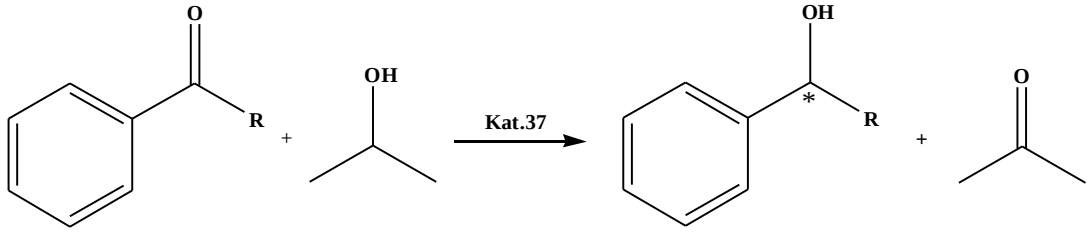
Çizelge 3.117. Katalizör37 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	37[a]	100:1:5	13 sa	91	34	S	7
2	37[b]	100:1:5	3 sa	92	12	S	31
3	37[c]	100:1:5	24 sa	35	20	S	1
4	37[d]	100:1:5	6 sa	88	9	S	15
5	37[e]	500:1:5	26 sa	30	15	S	6
6	37[f]	500:1:5	9 sa	85	8	S	47
7	37[g]	100:1	96 sa	<7	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

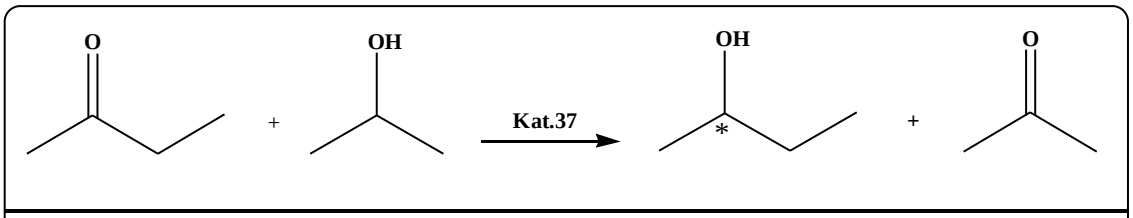
Çizelge 3.118. Katalizör37 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	37	CH_2CH_3	82	3 sa	92	12	S	31
		CH_2CH_3	25	13 sa	91	34	S	7
2	37	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	89	15	S	22
		$CH(CH_3)_2$	25	16 sa	86	36	S	5
3	37	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	85	18	S	11
		$C(CH_3)_3$	25	14 sa	83	38	S	6

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

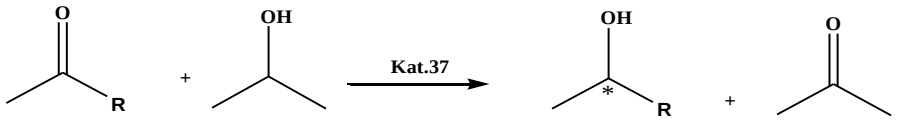
Çizelge 3.119. Katalizör37 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	37[a]	100:1:5	7 sa	98	25	S	14
2	37[b]	100:1:5	1 sa	96	12	S	96
3	37[c]	100:1:5	48 sa	35	8	S	<1
4	37[d]	100:1:5	7 sa	67	4	S	10
5	37[e]	500:1:5	52 sa	38	9	S	<1
6	37[f]	500:1:5	11 sa	73	5	S	33
7	37[g]	100:1	86 sa	<3	-	-	<1

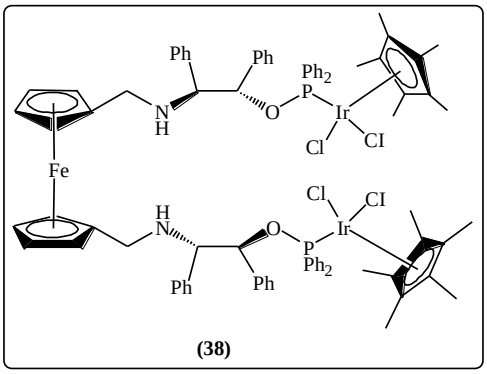
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.120. Katalizör37 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	37	CH_2CH_3	82	1 sa	96	12	S	96
		CH_2CH_3	25	7 sa	98	25	S	14
2	37	Furil	82	2 sa	99	20	S	50
		Furil	25	7 sa	96	33	S	14
3	37	1-Naftil	82	4 sa	98	27	S	25
		1-Naftil	25	10 sa	99	35	S	10
4	37	n-C_4H_9	82	1 sa	97	12	S	97
		n-C_4H_9	25	7 sa	99	25	S	14
5	37	C_6H_{11}	82	5 sa	98	32	S	20
		C_6H_{11}	25	11 sa	97	41	S	9
6	37	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	94	15	S	47
		$CH(CH_3)_2$	25	8 sa	96	27	S	12
7	37	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	97	18	S	32
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	10 sa	99	30	S	10
8	37	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	99	17	S	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	9 sa	98	30	S	11

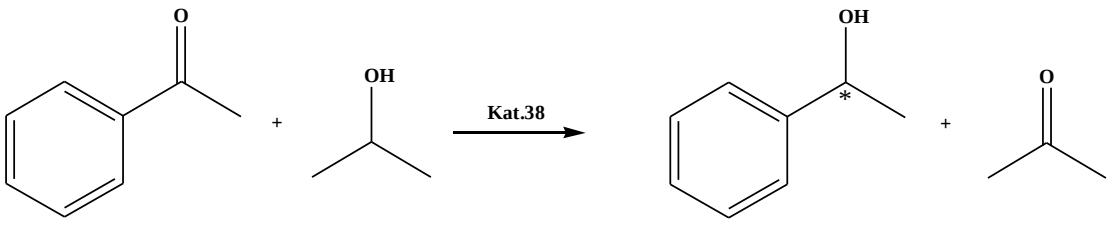
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(38)

Şekil 3.62. Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrose nilmetilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.121. Katalizör38 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

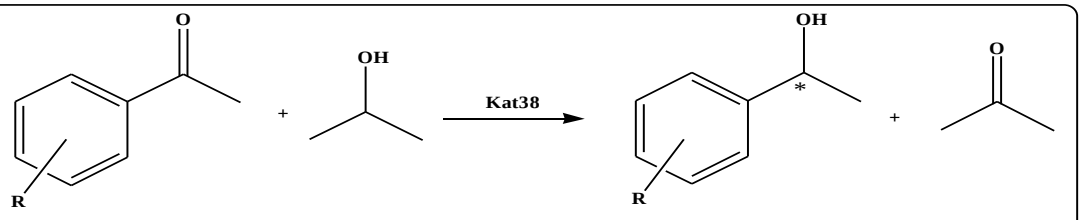


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	38[a]	100:1:5	12 sa	97	55	R	8
2	38[b]	100:1:5	3 sa	98	25	R	33
3	38[c]	100:1:5	24 sa	25	18	R	1
4	38[d]	100:1:5	6 sa	45	12	R	8
5	38[e]	500:1:5	36 sa	28	20	R	4
6	38[f]	500:1:5	8 sa	52	13	R	33
7	38[g]	100:1	48 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

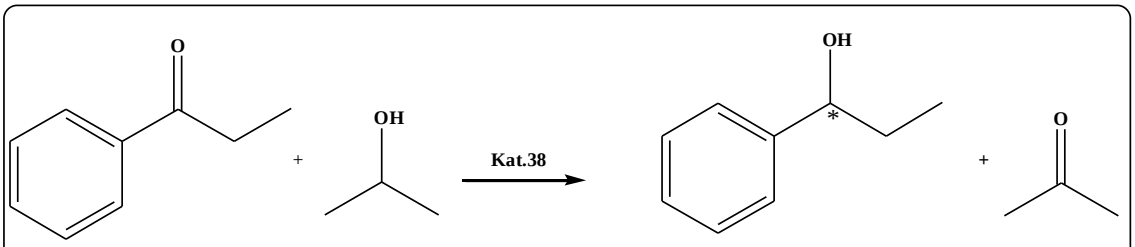
Çizelge 3.122. Katalizör38 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	38	H	82	3 sa	98	25	R	33
		H	25	12 sa	97	55	R	8
2	38	2-F	82	2 sa	99	24	R	50
		2-F	25	8 sa	98	52	R	12
3	38	4-F	82	1 sa	99	23	R	99
		4-F	25	7 sa	97	51	R	14
4	38	2-Br	82	4 sa	97	26	R	24
		2-Br	25	13 sa	96	56	R	7
5	38	4-Br	82	3 sa	98	25	R	33
		4-Br	25	12 sa	97	56	R	8
6	38	2-MeO	82	5 sa	95	29	S	19
		2-MeO	25	14 sa	96	59	S	7
7	38	4-MeO	82	5 sa	97	27	R	19
		4-MeO	25	14 sa	99	57	R	7
8	38	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	7 sa	98	52	R	14
9	38	4-CF_3	82	45 dak	99	22	R	132
		4-CF_3	25	6 sa	98	49	R	16

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

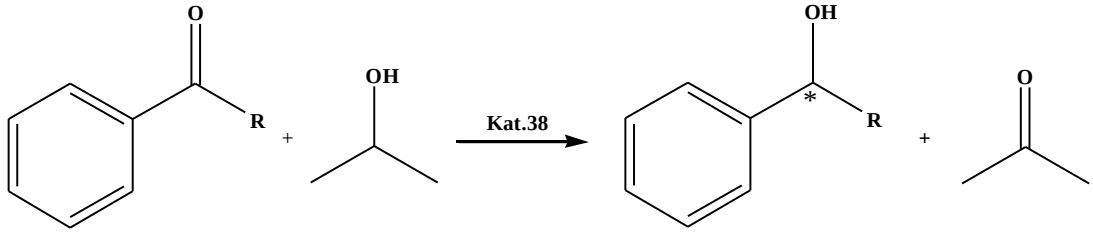
Çizelge 3.123. Katalizör38 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	38[a]	100:1:5	10 sa	98	42	R	10
2	38[b]	100:1:5	5 sa	99	22	R	20
3	38[c]	100:1:5	36 sa	25	10	R	<1
4	38[d]	100:1:5	12 sa	40	8	R	3
5	38[e]	500:1:5	42 sa	30	15	R	4
6	38[f]	500:1:5	16 sa	28	10	R	9
7	38[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

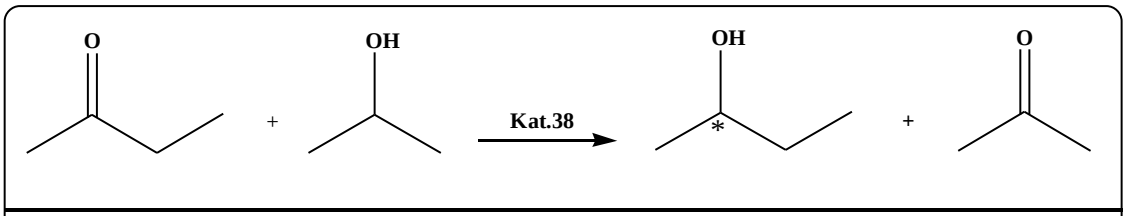
Çizelge 3.124. Katalizör38 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	38	CH_2CH_3	82	5 sa	99	22	R	20
		CH_2CH_3	25	10 sa	98	42	R	10
2	38	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	98	23	R	16
		$CH(CH_3)_2$	25	14 sa	97	45	R	7
3	38	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	97	26	R	12
		$C(CH_3)_3$	25	16 sa	96	48	R	6

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.125. Katalizör38 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	38[a]	100:1:5	15 sa	98	33	R	7
2	38[b]	100:1:5	5 sa	97	18	R	19
3	38[c]	100:1:5	45 sa	60	13	R	1
4	38[d]	100:1:5	15 sa	65	7	R	4
5	38[e]	500:1:5	60 sa	55	15	R	5
6	38[f]	500:1:5	18 sa	58	9	R	16
7	38[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

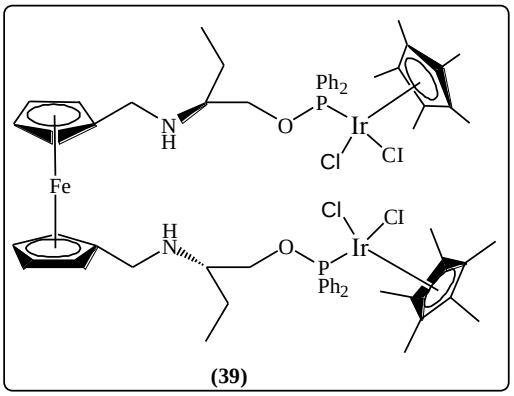
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.126. Katalizör38 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	38	CH_2CH_3	82	5 sa	97	18	R	19
		CH_2CH_3	25	15 sa	98	33	R	7
2	38	Furil	82	6 sa	98	27	R	16
		Furil	25	16 sa	96	39	R	6
3	38	1-Naftil	82	8 sa	99	30	R	12
		1-Naftil	25	19 sa	98	41	R	5
4	38	n-C_4H_9	82	5 sa	98	18	R	19
		n-C_4H_9	25	15 sa	99	33	R	7
5	38	C_6H_{11}	82	8 sa	96	32	R	12
		C_6H_{11}	25	19 sa	95	43	R	7
6	38	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	97	20	R	16
		$CH(CH_3)_2$	25	16 sa	98	35	R	6
7	38	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	7 sa	96	24	R	14
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	18 sa	99	37	R	6
8	38	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	7 sa	97	25	R	14
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	18 sa	98	36	R	6

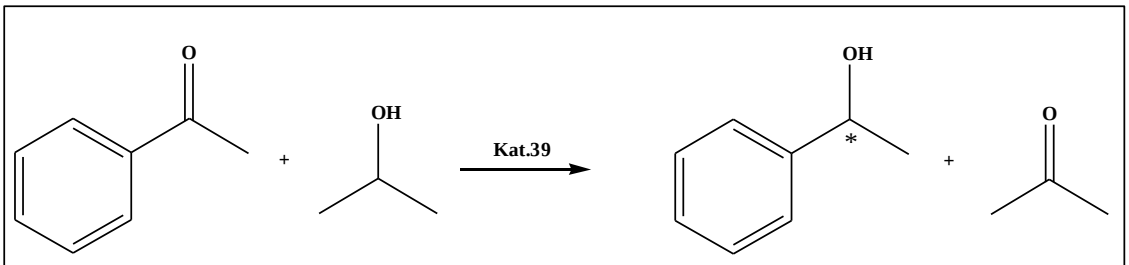
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(39)

Şekil 3.63. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil-en)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.127. Katalizör39 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidro-jenasyon reaksiyonları sonuçları.

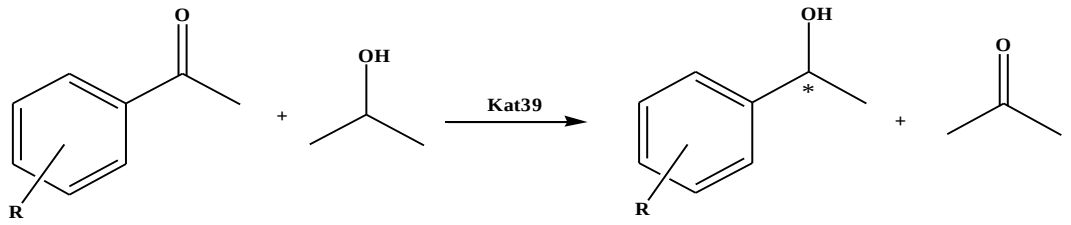


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	39[a]	100:1:5	6 sa	97	30	R	16
2	39[b]	100:1:5	1 sa	98	10	R	98
3	39[c]	100:1:5	64 sa	50	15	R	<1
4	39[d]	100:1:5	10 sa	65	4	R	7
5	39[e]	500:1:5	64 sa	55	17	R	4
6	39[f]	500:1:5	12 sa	67	5	R	28
7	39[g]	100:1	86 sa	<6	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde

riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

Çizelge 3.128. Katalizör39 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].

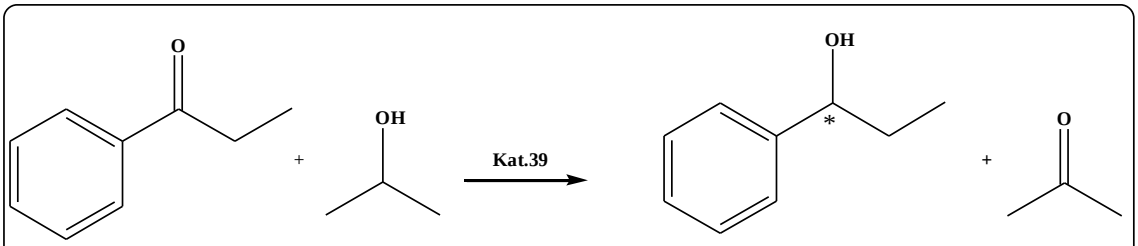


İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	39	H	82	1 sa	97	10	R	97
		H	25	6 sa	98	30	R	16
2	39	2-F	82	45 dak	98	8	R	131
		2-F	25	4 sa	99	25	R	25
3	39	4-F	82	30 dak	99	7	R	198
		4-F	25	4 sa	99	24	R	25
4	39	2-Br	82	2 sa	96	11	R	49
		2-Br	25	7 sa	97	31	R	14
5	39	4-Br	82	1 sa	97	10	R	97
		4-Br	25	6 sa	97	29	R	16
6	39	2-MeO	82	4 sa	94	14	S	24
		2-MeO	25	8 sa	96	34	S	12
7	39	4-MeO	82	3 sa	95	12	R	32
		4-MeO	25	8 sa	97	32	R	12
8	39	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	1 sa	98	25	R	98
9	39	4-CF_3	82	20 dak	99	5	R	297
		4-CF_3	25	4 sa	99	22	R	25

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B

(Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

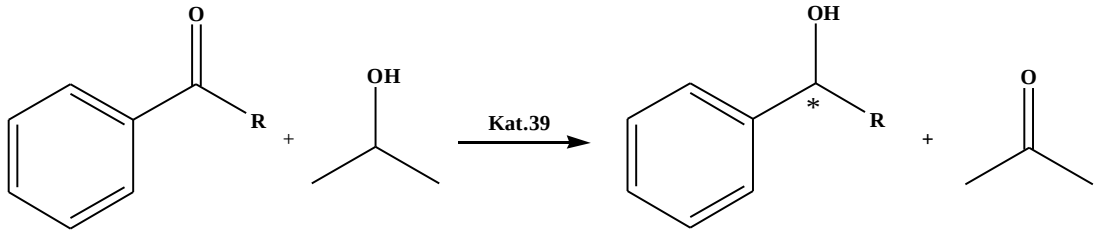
Çizelge 3.129. Katalizör39 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyon ları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	39[a]	100:1:5	11 sa	98	31	R	9
2	39[b]	100:1:5	2 sa	99	10	R	50
3	39[c]	100:1:5	36 sa	26	12	R	<1
4	39[d]	100:1:5	6 sa	38	4	R	6
5	39[e]	500:1:5	48 sa	30	13	R	3
6	39[f]	500:1:5	6 sa	41	5	R	34
7	39[g]	100:1	72 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

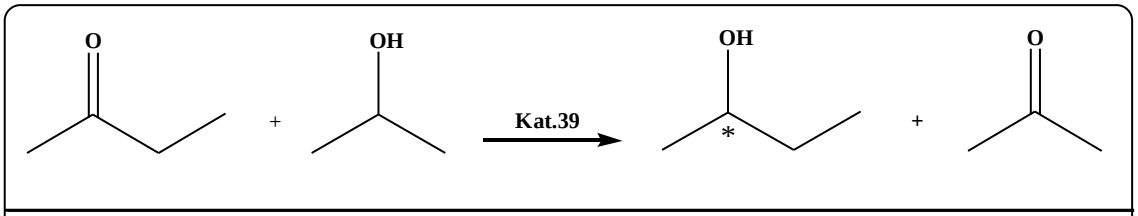
Çizelge 3.130. Katalizör39 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	39	CH_2CH_3	82	2 sa	99	10	R	50
		CH_2CH_3	25	11 sa	98	31	R	9
2	39	$CH(CH_3)_2$	82	4 sa	99	12	R	25
		$CH(CH_3)_2$	25	14 sa	97	33	R	7
3	39	$C(CH_3)_3$	82	6 sa	98	13	R	16
		$C(CH_3)_3$	25	15 sa	96	34	R	6

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

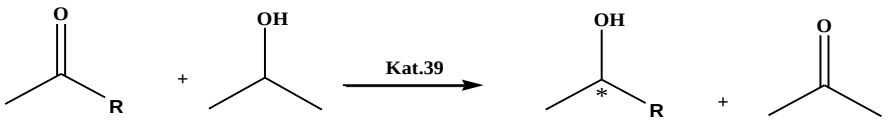
Çizelge 3.131. Katalizör39 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	39[a]	100:1:5	7 sa	99	23	R	14
2	39[b]	100:1:5	1 sa	98	9	R	98
3	39[c]	100:1:5	48 sa	26	10	R	<1
4	39[d]	100:1:5	8 sa	46	3	R	6
5	39[e]	500:1:5	54 sa	30	11	R	3
6	39[f]	500:1:5	9 sa	52	4	R	29
7	39[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

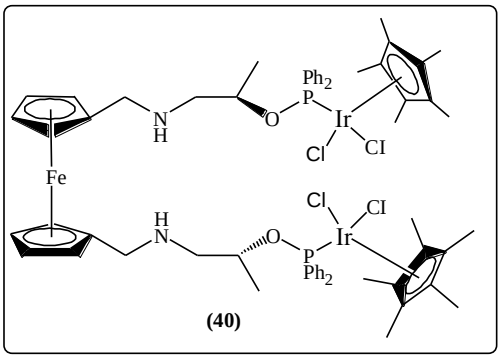
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.132. Katalizör39 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	39	CH_2CH_3	82	1 sa	98	9	R	98
		CH_2CH_3	25	7 sa	99	23	R	14
2	39	Furil	82	2 sa	99	16	R	50
		Furil	25	8 sa	97	28	R	12
3	39	1-Naftil	82	4 sa	96	18	R	24
		1-Naftil	25	10 sa	99	31	R	10
4	39	n-C_4H_9	82	1 sa	99	9	R	99
		n-C_4H_9	25	7 sa	98	23	R	14
5	39	C_6H_{11}	82	5 sa	95	20	R	19
		C_6H_{11}	25	11 sa	98	36	R	9
6	39	$CH(CH_3)_2$	82	2 sa	98	11	R	49
		$CH(CH_3)_2$	25	8 sa	99	24	R	12
7	39	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	3 sa	97	13	R	32
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	9 sa	98	25	R	11
8	39	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	3 sa	98	14	R	33
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	9 sa	99	26	R	11

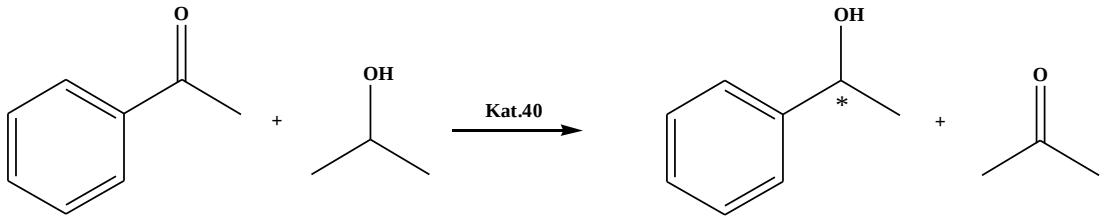
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(40)

Şekil 3.64. Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil en)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)]

Çizelge 3.133. Katalizör40 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

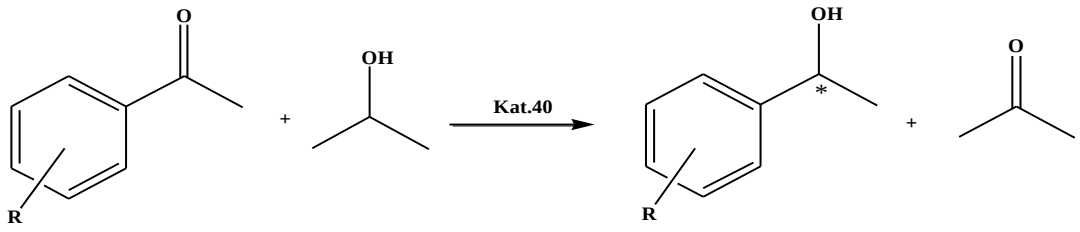


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	40[a]	100:1:5	13 sa	97	60	S	7
2	40[b]	100:1:5	4 sa	98	32	S	25
3	40[c]	100:1:5	64 sa	35	25	S	<1
4	40[d]	100:1:5	16 sa	50	14	S	3
5	40[e]	500:1:5	74 sa	38	26	S	3
6	40[f]	500:1:5	18 sa	55	17	S	15
7	40[g]	100:1	96 sa	<4	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

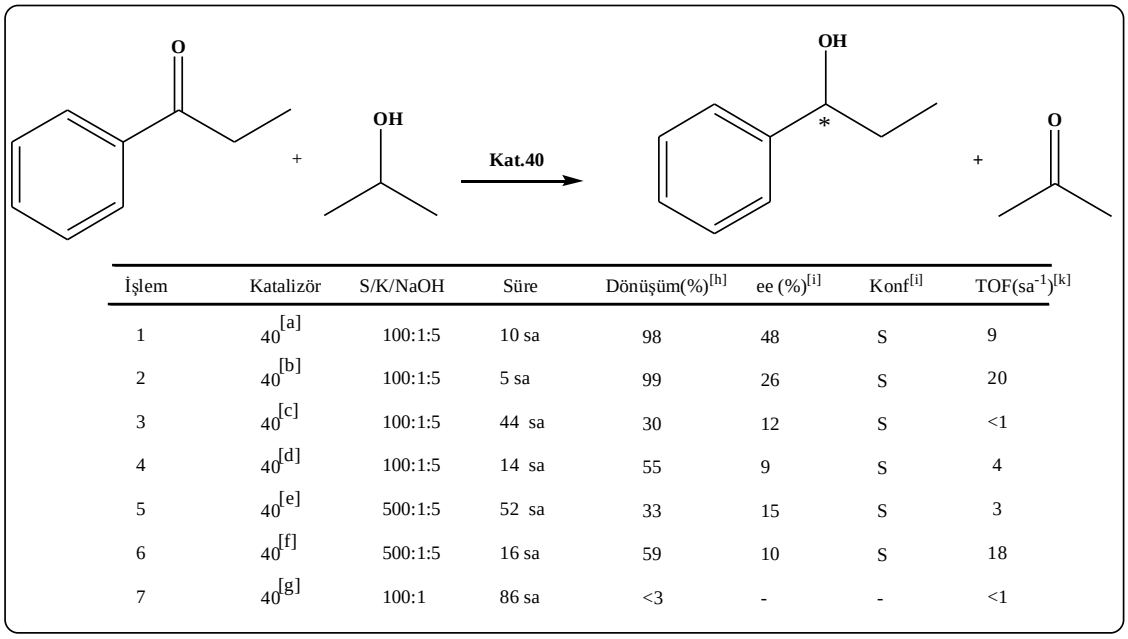
Çizelge 3.134. Katalizör40 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	40	H	82	4 sa	98	32	S	25
		H	25	13 sa	97	60	S	7
2	40	2-F	82	2 sa	99	29	S	50
		2-F	25	11 sa	98	57	S	9
3	40	4-F	82	2 sa	99	28	S	50
		4-F	25	10 sa	99	56	S	10
4	40	2-Br	82	5 sa	97	34	S	19
		2-Br	25	14 sa	96	62	S	7
5	40	4-Br	82	5 sa	98	33	S	20
		4-Br	25	14 sa	97	61	S	7
6	40	2-MeO	82	6 sa	96	37	R	12
		2-MeO	25	15 sa	95	64	R	6
7	40	4-MeO	82	6 sa	97	36	S	16
		4-MeO	25	15 sa	96	63	S	6
8	40	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	10 sa	98	55	S	10
9	40	4-CF_3	82	1 sa	99	26	S	99
		4-CF_3	25	9 sa	99	54	S	11

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

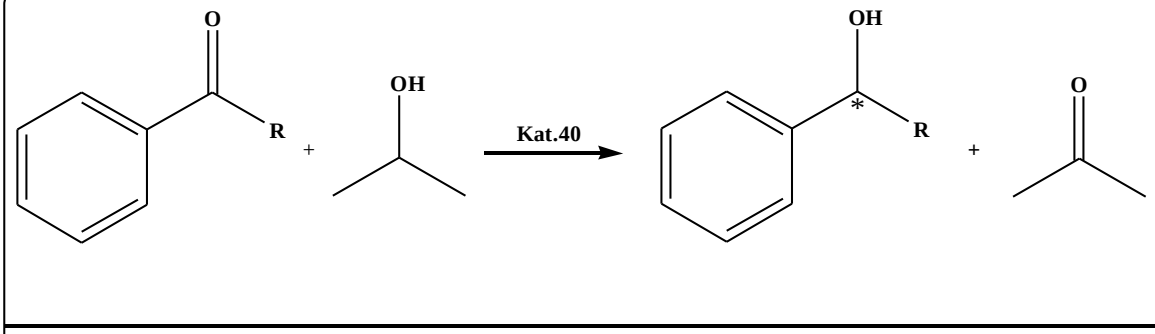
Çizelge 3.135. Katalizör40 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	40[a]	100:1:5	10 sa	98	48	S	9
2	40[b]	100:1:5	5 sa	99	26	S	20
3	40[c]	100:1:5	44 sa	30	12	S	<1
4	40[d]	100:1:5	14 sa	55	9	S	4
5	40[e]	500:1:5	52 sa	33	15	S	3
6	40[f]	500:1:5	16 sa	59	10	S	18
7	40[g]	100:1	86 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

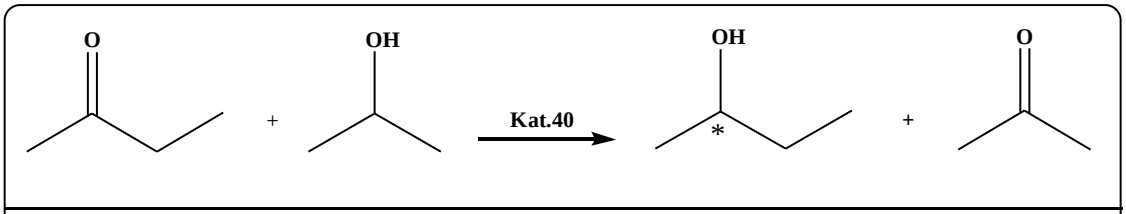
Çizelge 3.136. Katalizör40 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(^{o}C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	40	CH_2CH_3	82	5 sa	99	26	S	20
		CH_2CH_3	25	10 sa	98	48	S	9
2	40	$CH(CH_3)_2$	82	6 sa	98	28	S	16
		$CH(CH_3)_2$	25	12 sa	97	52	S	8
3	40	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	98	31	S	12
		$C(CH_3)_3$	25	13 sa	96	54	S	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

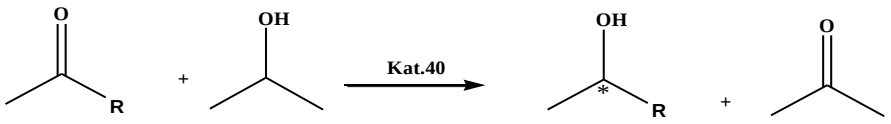
Çizelge 3.137. Katalizör40 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	40[a]	100:1:5	16 sa	99	35	S	6
2	40[b]	100:1:5	6 sa	98	20	S	16
3	40[c]	100:1:5	96 sa	36	16	S	<1
4	40[d]	100:1:5	24 sa	65	8	S	3
5	40[e]	500:1:5	94 sa	40	18	S	2
6	40[f]	500:1:5	24 sa	70	10	S	15
7	40[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

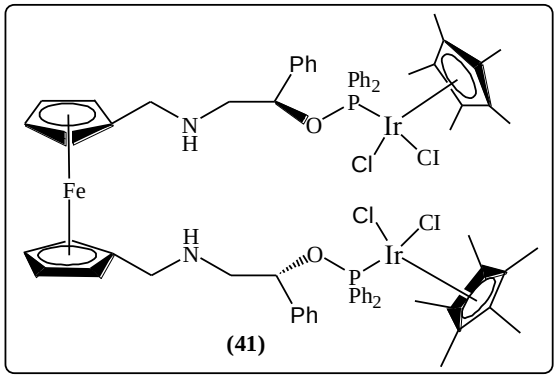
Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.138. Katalizör40 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	40	CH_2CH_3	82	6 sa	98	20	S	16
		CH_2CH_3	25	16 sa	99	35	S	6
2	40	Furil	82	7 sa	98	27	S	14
		Furil	25	17 sa	99	42	S	6
3	40	1-Naftil	82	9 sa	99	30	S	11
		1-Naftil	25	20 sa	97	45	S	5
4	40	n-C_4H_9	82	6 sa	99	20	S	17
		n-C_4H_9	25	16 sa	98	36	S	6
5	40	C_6H_{11}	82	9 sa	97	33	R	11
		C_6H_{11}	25	19 sa	96	47	R	5
6	40	$CH(CH_3)_2$	82	7 sa	99	23	S	14
		$CH(CH_3)_2$	25	17 sa	99	38	S	6
7	40	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	8 sa	97	25	S	12
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	18 sa	98	40	S	5
8	40	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	8 sa	98	26	S	12
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	18 sa	99	39	S	5

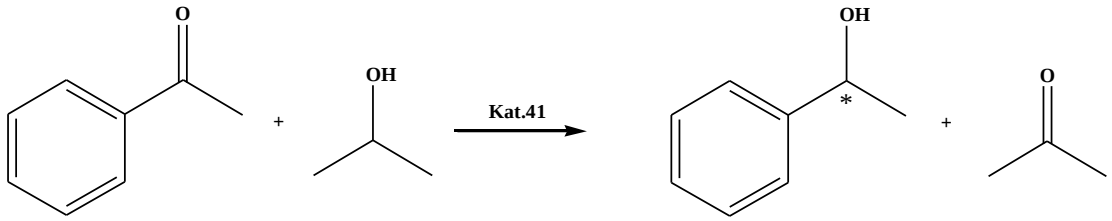
Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$



(41)

Şekil 3.65. Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)

Çizelge 3.139. Katalizör41 varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.

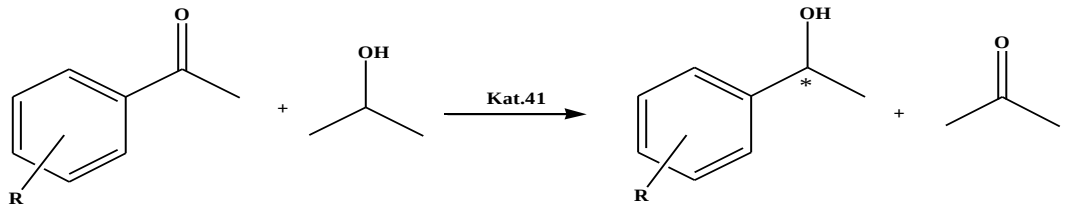


İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	41[a]	100:1:5	14 sa	98	65	R	7
2	41[b]	100:1:5	5 sa	97	36	R	19
3	41[c]	100:1:5	64 sa	28	32	R	<1
4	41[d]	100:1:5	18 sa	45	16	R	3
5	41[e]	500:1:5	54 sa	26	34	R	2
6	41[f]	500:1:5	15 sa	25	17	R	8
7	41[g]	100:1	86 sa	<5	-	-	<1

Tepkime koşulları:[a] Oda sıcaklığı; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; asetofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile

belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x saat^{-1}.

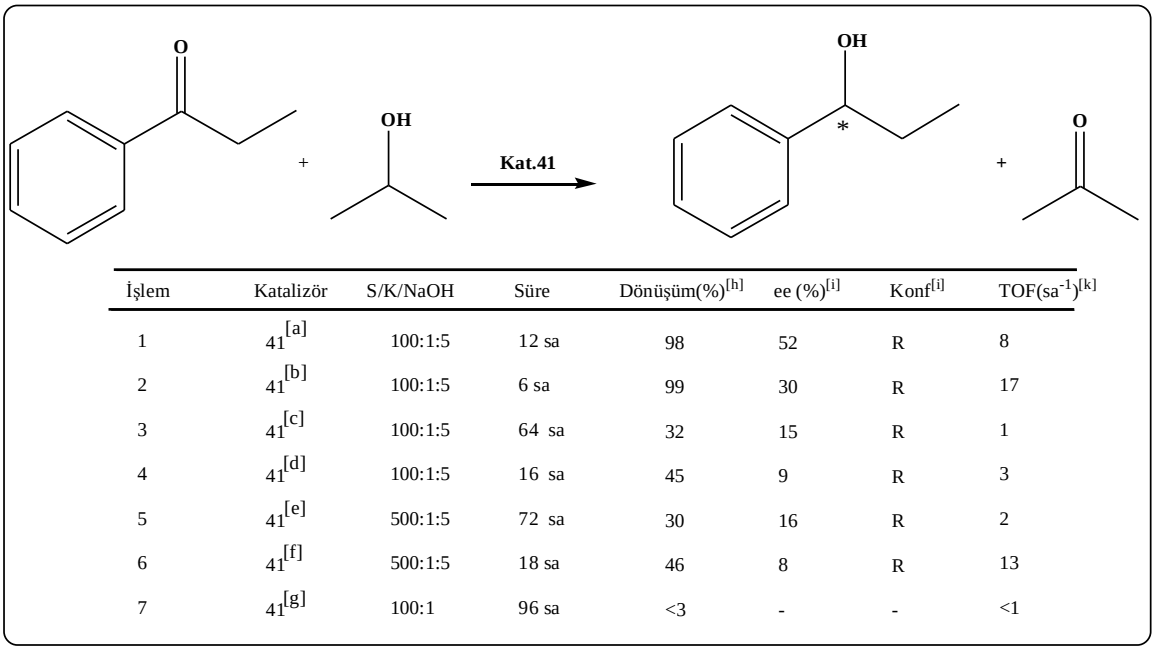
Çizelge 3.140. Katalizör41 varlığında substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	41	H	82	5 sa	97	36	R	19
		H	25	14 sa	98	65	R	7
2	41	2-F	82	4 sa	98	34	R	25
		2-F	25	12 sa	99	63	R	8
3	41	4-F	82	3 sa	99	33	R	33
		4-F	25	12 sa	99	62	R	8
4	41	2-Br	82	6 sa	96	36	R	12
		2-Br	25	15 sa	97	66	R	6
5	41	4-Br	82	5 sa	97	37	R	19
		4-Br	25	15 sa	98	68	R	7
6	41	2-MeO	82	6 sa	95	39	S	16
		2-MeO	25	16 sa	97	70	S	6
7	41	4-MeO	82	6 sa	96	38	R	16
		4-MeO	25	16 sa	98	69	R	8
8	41	4-NO_2	82	-	-	-	-	-
		4-NO_2	25	4 sa	98	62	R	25
9	41	4-CF_3	82	2 sa	99	32	R	50
		4-CF_3	25	11 sa	99	60	R	9

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), asetofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x saat^{-1}.

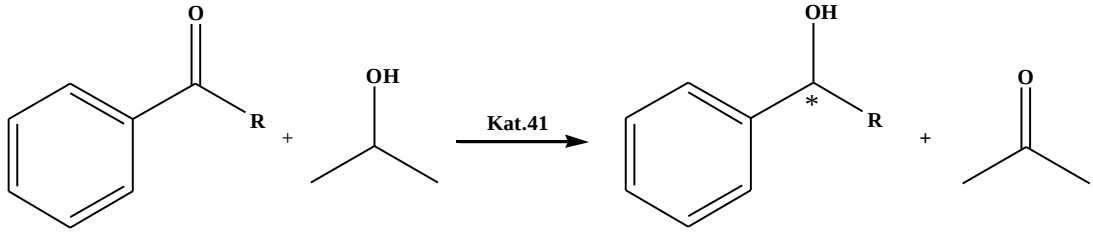
Çizelge 3.141. Katalizör41 varlığında propiyofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee (%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	41[a]	100:1:5	12 sa	98	52	R	8
2	41[b]	100:1:5	6 sa	99	30	R	17
3	41[c]	100:1:5	64 sa	32	15	R	1
4	41[d]	100:1:5	16 sa	45	9	R	3
5	41[e]	500:1:5	72 sa	30	16	R	2
6	41[f]	500:1:5	18 sa	46	8	R	13
7	41[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; propiyofenon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın. [h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25µm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

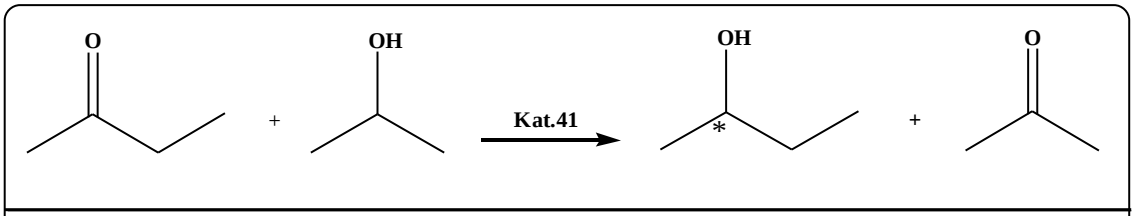
Çizelge 3.142. Katalizör41 varlığında alkil fenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T(°C)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	41	CH_2CH_3	82	6 sa	99	30	R	17
		CH_2CH_3	25	12 sa	98	52	R	8
2	41	$CH(CH_3)_2$	82	7 sa	98	33	R	14
		$CH(CH_3)_2$	25	13 sa	97	55	R	7
3	41	$C(CH_3)_3$	82	8 sa	99	34	R	12
		$C(CH_3)_3$	25	14 sa	96	57	R	7

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), propiyofenon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen alkil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$.

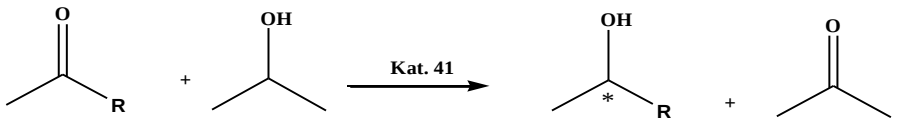
Çizelge 3.143. Katalizör41 varlığında 2-bütanonun asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları.



İşlem	Katalizör	S/K/NaOH	Süre	Dönüşüm(%)[h]	ee(%)[i]	Konf[i]	TOF(sa^{-1})[k]
1	41[a]	100:1:5	15 sa	98	38	R	7
2	41[b]	100:1:5	7 sa	99	24	R	14
3	41[c]	100:1:5	72 sa	35	12	R	<1
4	41[d]	100:1:5	16 sa	48	7	R	3
5	41[e]	500:1:5	68 sa	36	15	R	3
6	41[f]	500:1:5	18 sa	50	8	R	14
7	41[g]	100:1	96 sa	<3	-	-	<1

Tepkime koşulları: [a] Oda sıcaklığı; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [b] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 100:1:5. [c] Reaksiyon *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında açık havada gerçekleştirilmiştir.[d] *izo*-PrOH içinde riflaks; Reaksiyon açık havada gerçekleştirilmiştir. [e] *izo*-PrOH içinde oda sıcaklığında; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [f] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat/NaOH, 500:1:5. [g] *izo*-PrOH içinde riflaks; 2-bütanon/Kat 100:1, baz kullanmaksızın.[h] GC (3 bağımsız deney) ile belirlendi.[i] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon (30 m x 0.32 mm I.D. x 0.25μm) kullanılarak GC analizi ile belirlenmiştir. [k] TOF= (mol ürün/mol Kat.)x $saat^{-1}$.

Çizelge 3.144. Katalizör41 varlığında alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları sonuçları[a].



İşlem	Kat	R	T (ºC)	Süre	Dönüşüm(%)[b]	ee(%)[c]	Konf[c]	TOF(sa^{-1})[d]
1	41	CH_2CH_3	82	7 sa	99	24	R	14
		CH_2CH_3	25	15 sa	98	38	R	7
2	41	Furil	82	8 sa	98	29	R	12
		Furil	25	16 sa	99	44	R	8
3	41	1-Naftil	82	11 sa	98	32	R	9
		1-Naftil	25	20 sa	96	47	R	5
4	41	n-C_4H_9	82	7 sa	98	24	R	14
		n-C_4H_9	25	15 sa	97	38	R	6
5	41	C_6H_{11}	82	12 sa	97	34	R	8
		C_6H_{11}	25	21 sa	98	49	R	5
6	41	$CH(CH_3)_2$	82	8 sa	97	25	R	12
		$CH(CH_3)_2$	25	16 sa	98	39	R	6
7	41	$CH_2CH(CH_3)_2$	82	10 sa	96	27	R	10
		$CH_2CH(CH_3)_2$	25	18 sa	98	41	R	5
8	41	$CH_2CH_2C_6H_5$	82	10 sa	97	28	R	10
		$CH_2CH_2C_6H_5$	25	18 sa	96	40	R	5

Tepkime koşulları: [a] Katalizör (0.01 mmol), substrat (1 mmol), *izo*-PrOH (10 mL), NaOH (0.05mmol), 2-bütanon türevlerinin konsantrasyonu 0.1 M. [b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC (3 bağımsız katalitik deney) ile kontrol edilmiştir. Yüzde dönüşümler reaksiyona girmeyen metil aril ketonlara göre hesaplanmıştır. [c] Kiral cyclodex B (Agilent) kapiler kolon kullanılarak GC analizi gerçekleştirilmiştir. [d] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x $saat^{-1}$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk aşamada ferrosen, tetrametiletilendiamin *n*-butillityum ile tepkimeye sokularak %70 verimle 1,1'-ferrosendikarboksialdehit (**1**) sentezlendi (Connell ve ark. 2009) ve spektroskopik olarak tanımlandı. ^{1}H NMR spektrumunda 9,96 ppm deki gözlenen aldehit hidrojenine ait pik ve IR de 1654 cm^{-1} de gözlenen C=O bandı bileşiğin oluştuğunu doğrulamaktadır. 1,1'-Ferrosendikarboksialdehit uygun aminoalkollerle etkileştirilerek ferrosen temelli kiral aminoalkoller (**2-9**) hazırlandı ve spektroskopik olarak karakterizasyonları gerçekleştirildi. Sentezlenen kiral aminoalkollerde siklopentadienil halkasına bağlı –CH_2 grubunun ^{1}H (3,00-3,71 ppm) ve ^{13}C (45,57-48,25 ppm) NMR spektrumlarında gözlenen pikler ve IR' de 3200-3290 cm^{-1} aralığında –NH ve 3300-3435 cm^{-1} deki karakteristik –OH bandlarının görülmesi sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarını doğrulamaktadır.

Sentezleri gerçekleştirilen ferrosen temelli kiral aminoalkollerin Schlenk-line tekniği ile argon atmosferi altında $N(C_2H_5)_3$ varlığında Ph_2PCl ile tepkimeye girmeleri sağlandı. Ph_2PCl'nin tamamen tükenip istenen ürünün oluştuğu ^{31}P-{^{1}H}-NMR ile kontrol edildi. Sentezleri yapılan 8 kiral bis(fosfinit) ligandların (**10-17**) tanınmaları element analizi, IR ve NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P) ile gerçekleştirildi.

Bis(fosfinit) ligandlarının ^{31}P-{^{1}H}-NMR' da (**spektrum 28, 32, 36, 40, 44, 48, 51, 55**) 107.00-116.80 ppm aralığında tekli pikler vermesi, ^{1}H-NMR ppm ve ^{13}C-NMR'da sırasıyla 7.15-7.84 ve 126-141 ppm aralığında fosfora bağlı fenil gruplarına ait piklerin gözlenmesi ayrıca IR'de 1010-1035 cm^{-1}' de (O-P) piklerinin gözlenmesi ve karakteristik –OH piklerinin kaybolması sentezlenen ligandların önerilen yapılarını doğrulamaktadır. Ferrosen temelli kiral bis(fosfinit) ligandları oda sıcaklığında inert atmosferde $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-simen})Cl_2]_2$ dimeri ile 1:1 oranında etkileştirildi ve ürün (**18-25**) oluşumu ^{31}P-{^{1}H}-NMR ile kontrol edilerek tepkime sonlandırıldı. Reaksiyon bitiminde çözücü vakum altında yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve üzerine petrol eteri ilave edilerek ham ürün çöktürüldü. Daha sonra ürün dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin ^{31}P-{^{1}H}-NMR spektrumlarında (**spektrumlar 59, 61, 63, 65, 67, 68, 70, 71**) ligandların spektrumları ile karşılaştırıldıklarında 3-4 ppm lik kaymalarla 110.00-113.60 ppm aralığında tekli pikler gözlenmiştir. Ayrıca **18,19,20,21 ve 23** nolu rutenyum komplekslerin ^{1}H-NMR

spektrumlarında 5.10-5.35 ppm aralığındaki karekteristik aromatik *p*-simen protonlarının varlığı komplekslerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen diğer Ru(II) (**22,24,25**) komplekslerinin $CDCl_3$, $(CD_3)_2SO$, CD_3OH ve CD_3CN gibi çözücülerde yeterince çözünmemesi nedeniyle ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları alınamamıştır. Ancak ^{31}P-{^{1}H}-NMR değerleriyle komplekslerin oluştuğunu ispatlanmıştır.

Sentezlenen ferrosen temelli kiral bis(fosfinit) ligandları -78℃'de ve inert atmosfer altında $[Rh(COD)Cl]_2$ dimeri ile 1:1 oranında etkileştirildi. Ürünlerin (**26-33**) oluşumu ve reaksiyonun bitişi ^{31}P-{^{1}H}-NMR ile kontrol edildi. Reaksiyon bitiminde çözücü vakum altında yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve ham ürün kuru n-hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen ürünler dietileter/hekzan (1:1) ile yıkanarak desikatörde kurutuldu. Sentezlenen komplekslerin ^{31}P-{^{1}H}-NMR spektrumlarındaki (**spektrum 72-79**) dublet pikler oluşan komplekslerin varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca sentezlenen komplekslerin ^{31}P-{^{1}H} NMR eşleşme sabitlerinin **175-181** Hz aralığında olması öngörülen yapıları doğruluğunu literatür bilgisi ile de desteklemektedir(Kostas ve ark. 2001). Daha sonra sentezlenen ferrosen temelli kiral bis(fosfinit) ligandları inert atmosferde oda sıcaklığında $[Ir(C_5Me_5)Cl_2]_2$ dimeri ile 1:1 oranında etkileştirildi ve komplekslerin (**34-41**) oluşumu ^{31}P-{^{1}H}-NMR ile kontrol edildi. Reaksiyon bitiminde çözücü vakum altında yaklaşık 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı ve ham ürün kuru hekzan ile çöktürülerek ayrıldı. Elde edilen ürünler dietileter/hekzan (1:1) ile yıkandı ve desikatörde kurutuldu. Sentezlenen komplekslerin ^{31}P-{^{1}H}-NMR spektrumlarında (**spektrum 80-87**) 72-75 ppm aralığındaki gözlenen tekli pikler komplekslerin varlığını doğrulamaktadır. Sentezi gerçekleştirilen Rh(I) ve Ir(III) komplekslerinin $CDCl_3$, $(CD_3)_2SO$, CD_3OH ve CD_3CN gibi NMR çözücülerinde çözünme problemleri nedeniyle ^{1}H- ve ^{13}C-NMR spektrumları alınamamıştır. Buna rağmen ^{31}P-{^{1}H}-NMR değerleriyle komplekslerin öngörülen olası yapılarının doğruluğu ispatlanmıştır(Kayan ve ark. 2012).

Katalizör olarak sentezlenen kiral Ru(II) kompleksleri bir baz varlığında asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyon (ATH) tepkimelerinde katalitik etkinlikleri incelendi. Hidrojen kaynağı ve çözücü olarak 2-propanol kullanıldı. İlk olarak asetofenonun asimetrik transfer hidrojenasyonu için en iyi reaksiyon koşulları belirlendi ve sonuçlar sırasıyla **Tablo 8.1, Tablo 8.7, Tablo 8.13**, **Tablo 8.19, Tablo**

8.25, Tablo 8.31, Tablo 8.37, Tablo 8.43 te özetlendi. Sentezlenen komplekslerin katalitik etkinlikleri incelendiğinde kiral merkezin konumu ve bağlı olan grupların yapısının ATH tepkimelerinde dönüşüm ve enantiyoseçicilik üzerinde oldukça etkili olduğu gözlendi. Kiral karbon atomuna fenil gruplarının bağlı olduğu ligandları içeren komplekslerin katalizör olarak enantiyoseçiciliğin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. İki kiral merkeze sahip komplekslerde (**Kat.22**) %ee' nin tek kiral merkeze sahip **18, 19, 20, 21 ve 22** nolu katalizörlere göre daha iyi, fakat kiral merkezin fosfinit grubuna daha yakın olduğu **24 ve 25** nolu katalizörlere göre ise daha düşük olduğu gözlendi. Katalizör **24** ve **25** karşılaştırıldığında, kiral merkeze yakın aromatik grupların varlığı nedeniyle **kat.25** ile en yüksek %ee değerine ulaşılmıştır. Sentezlenen Ru(II) katalizörlerinin asetofenonun ATH tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendikten sonra, asetofenona *orto*- ve *para*- konumunda elektron çekici ve elektron verici gruplar bağlanarak bu grupların dönüşüm ve enantiyoseçicilik üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Aromatik halkaya elektron çekici gruplar bağlandığında dönüşümün elektron salıcı gruplara göre daha iyi olduğu, enantiyoseçiciliğin ise düşük veya yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen Ru(II) komplekslerinin propiyofenon'un asimetrik indirgenmesinde kulanılabilirliklerinin araştırılması amacıyla en iyi reaksiyon koşulları belirlendi. Sonuçlar sırasıyla **Tablo 8.3, Tablo 8.9, Tablo 8.15**, **Tablo 8.21, Tablo 8.27, Tablo 8.33, Tablo 8.39, Tablo 8.45 te** özetlenmiştir. Propiyofenon'un optimizasyon çalışmalarını takiben alkil fenil ketonların katalitik etkinlikleri incelendi. Propiyofenonla (R=CH_3) karşılaştırıldığında daha hacimli alkil gruplarının bulunduğu {($CH(CH_3)_2$ ve $C(CH_3)_3$)} ketonların indirgenmelerinde daha yüksek enantiyoseçicilik değerlerine ulaşılmıştır. Dönüşümlerin ise daha uzun sürelerde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak hacimli grupların karbonil karbonuna saldırıyı güçleştirmesinden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca bu komplekslerin alkil/aril metil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik etkinlikleri de incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak 2-bütanon için optimum koşullar belirlemek üzere çalışmalar yapıldı ve sonuçlar sırasıyla **Tablo 8.5, Tablo 8.11, Tablo 8.17**, **Tablo 8.23, Tablo 8.29, Tablo 8.35, Tablo 8.41, Tablo 8.47** özetlenmiştir. Alkil/aril metil ketonlarda farklı R/Ar gruplarının (furil, 1-naftil, n-C_4H_9, o-C_6H_{11}, -$CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH(CH_3)_2$, -$CH_2CH_2C_6H_5$) ATH

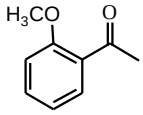
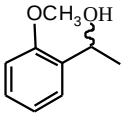
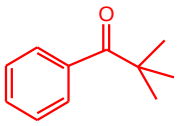
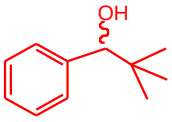
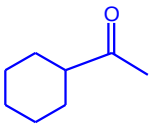
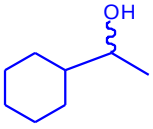
reaksiyonundaki etkileri incelendiğinde, siklohekzilin diğer gruplara kıyasla daha iyi enantiyoseçilik gösterdiği buna karşılık dönüşümlerde ise daha düşük aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

Rutenyum(II) komplekslerinin katalitik etkinlikleri incelendikten sonra, hazırlanan sekiz farklı Rh(I) komplekslerinin de ketonların ATH tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir. İlk olarak ketonların (asetofenon, propiyofenon ve 2-bütanon) optimizasyon çalışmaları yapıldı ve sonuçlar asetofenon için (**Tablo 8.49, Tablo 8.55, Tablo 8.6** , **Tablo 8.67, Tablo 8.73, Tablo 8.79, Tablo 8.85, Tablo 8.91),** propiyofenon için **(Tablo 8.51, Tablo 8.57, Tablo 8.63**, **Tablo 8.69, Tablo 8.75, Tablo 8.81, Tablo 8.87, Tablo 8.93)** ve 2-bütanon için **(Tablo 8.53, Tablo 8.59, Tablo 8.65** , **Tablo 8.71, Tablo 8.77, Tablo 8.83, Tablo 8.89, Tablo 8.95)'** de özetlenmiştir. Daha sonra optimizasyon çalışmaları yapılan ketonların (asetofenon türevleri, alkil fenil ketonlar ve alkil/aril metil ketonlar) türevleri çalışıldı ve sonuçlar astofenon türevleri için (**Tablo 8.50, Tablo 8.56, Tablo 8.62** , **Tablo 8.68, Tablo 8.74, Tablo 8.80, Tablo 8.86, Tablo 8.92),** alkil fenil ketonlar için **(Tablo 8.52, Tablo 8.58, Tablo 8.64** , **Tablo 8.70, Tablo 8.76, Tablo 8.82, Tablo 8.88, Tablo 8.94)** ve alkil/aril metil ketonlar için **(Tablo 8.54, Tablo 8.60, Tablo 8.66** , **Tablo 8.72, Tablo 8.78, Tablo 8.84, Tablo 8.90, Tablo 8.96)'** de özetlenmiştir. Katalitik etkinlikleri incelenen Rh(I) komplekslerinde en iyi enantiyoseçiciliğin **33** nolu katalizörde elde edildi. Ancak oda sıcaklığında kaydadeğer bir dönüşüm ve enantiyoseçicilik gözlenmedi.

Ru(II) ve Rh(I) komplekslerinin katalitik etkinlikleri incelendikten sonra Ir(III) komplekslerinin de ketonların (asetofenon, propiyofenon, 2-bütanon) ATH tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri araştırıldı. Ketonların (asetofenon, propiyofenon, 2-bütanon) optimizasyon çalışmaları yapıldı ve sonuçlar asetofenon için (**Tablo 8.97, Tablo 8.103, Tablo 8.109**, **Tablo 8.115, Tablo 8.121, Tablo 8.127, Tablo 8.133, Tablo 8.139),** propiyofenon için **(Tablo 8.99, Tablo 8.105, Tablo 8.111**, **Tablo 8.117, Tablo 8.123, Tablo 8.129, Tablo 8.135, Tablo 8.141)** ve 2-bütanon için **(Tablo 8.101, Tablo 8.107, Tablo 8.113**, **Tablo 8.119, Tablo 8.125, Tablo 8.131, Tablo 8.137, Tablo 8.143)'** de özetlenmiştir. Optimizasyon çalışmaları yapılan ketonların (asetofenon türevleri, alkil fenil ketonlar ve alkil/aril metil ketonlar) türevleri çalışıldı ve sonuçlar astofenon türevleri için (**Tablo 8.98, Tablo 8.104, Tablo 8.110**, **Tablo 8.116, Tablo 8.122, Tablo 8.128, Tablo 8.134, Tablo 8.140),** alkil fenil ketonlar için **(Tablo**

8.100, Tablo 8.106, Tablo 8.112 , Tablo 8.118, Tablo 8.124, Tablo 8.130, Tablo 8.136, Tablo 8.142) ve alkil/aril metil ketonlar için **(Tablo 8.102, Tablo 8.108, Tablo 8.114 , Tablo 8.120, Tablo 8.126, Tablo 8.132, Tablo 8.138, Tablo 8.144)'** de özetlenmiştir. Sentezlenen Ir(III) komplekslerinde en iyi enantiyoseçiciliğin 41 nolu katalizörde elde edildi. iridyum komplekslerinin hem enantiyoseçicilik hemde dönüşüm açısından rodyum komplekslerine göre daha iyi, rutenyum komplekslerine göre daha düşük olduğu gözlendi.

Aşağıdaki tabloda en iyi sonuçları veren **25, 33** ve **41** nolu katalizörlerin sonuçları özetlenmiştir.

İşlem	Kat	Substrat	Ürün	T(°C)	Süre	Dönüşüm (%)	ee(%)
1	25			82 25	4 sa 10 sa	95 96	64 93
2	33			82 25	4 sa 94 sa	95 <5	35 -
3	41			82 25	6 sa 16 sa	95 97	39 70
4	25			82 25	5 sa 14 sa	95 94	58 90
5	33			82 25	7 sa 90 sa	98 <5	33 -
6	41			82 25	8 sa 14 sa	99 96	34 57
7	25			82 25	4 sa 8 sa	97 96	73 87
8	33			82 25	4 sa 78 sa	98 <6	45 -
9	41			82 25	12 sa 21 sa	97 98	34 49

Sentezlenen Ru(II), Rh(I) ve Ir(III) komplekslerinin asimetrik transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendiğinde kiral merkezin fosfinit grubuna yakın olduğu komplekslerde daha iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür. Kiral merkeze bağlı R grubunun fenil olması (**kat.25, 33, 41**) durumunda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yukarıda verilen tablo incelendiğinde **Kat 25** asetofenon türevlerinin indirgenme tepkimelerinde kullanıldığında en iyi enantiyoseçiciliğin 82 °C'de 4 saatte %64 ee ve oda sıcaklığında 10 saatte %93 ee ile 2-metoksiasetofenonda

elde edilmiştir. Alkil fenil ketonların indirgenme tepkimelerinde kullanıldığında ise enantiyoseçiciliğin 82 ºC'de 5 saatte %58 ee ve oda sıcaklığında 14 saatte %90 ee ile 2,2-dimetilpropiyofenonda elde edilmiştir. Aynı alkil/aril metil ketonlarda kullanıldığında ise enantiyoseçiciliğin 82 ºC'de 4 saatte %73 ee ve oda sıcaklığında 8 saatte %87 ee ile siklohekziletanonda görüldü. Asetofenon türevleri, alkil fenil ketonlar ve alkil/aril metil ketonlar'ın indirgenme tepkimelerinde **kat.33** kullanıldığında oda sıcaklığında kayda değer bir dönüşüm ve enantiyoseçicilik gözlenmezken 82 ºC'de 2-metoksiasetofenon 4 saatte %35 ee, 2,2-dimetilpropiyofenon 7 saatte %33 ee ve siklohekziletanon ise 4 saatte %45 ee ile indirgenerek ilgili alkoller elde edilmiştir. **Kat.41** asetofenon türevleri, alkil fenil ketonlar ve alkil/aril metil ketonlar'ın asimetrik indirgenme tepkimelerinde kullanıldığında oda sıcaklığında 2-metoksiasetofenon 16 saate %70ee, 2,2-dimetilpropiyofenon 14 saatte %57ee, siklohekziletanon ise 21 saatte %49 ee ile ilgili alkollere indirgenirken, 82 ºC'de 2-metoksiasetofenon 6 saatte %39ee, 2,2-dimetilpropiyofenon 8 saatte %34ee ve siklohekziletanon 12 saatte %34 ee ile indirgenmiştir. Sonuç olarak **kat.25**'in **kat.33 ve 41**'e göre daha iyi enantiyoseçicilik verdiği gözlenmişitir.

4.1. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada sekiz farklı ferrosen temelli C_2-simetrik kiral fosfinit ligantından çıkılarak toplam 24 adet Ru(II), Rh(I) ve Ir(III) kompleksi sentezlenmiş ve bunların çeşitli ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Reaksiyonlar NaOH varlığında 2-propanol içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda 2-propanol hem çözücü hem de hidrojen kaynağı görevi görmektedir. Ketonlar substitüe asetofenonlar, alkil fenil ketonlar ve alkil/aril metil ketonlar olmak üzere 3 farklı gruba ayrılarak indirgenme tepkimeleri incelenmiştir.

Ru(II)-fosfinit komplekslerinin substitüe asetofenonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında ilgili Rh(I) ve Ir(III) komplekslerine oranla daha etkili oldukları gözlenmiştir. Rh(I) kompleksleri ile oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda anlamlı bir dönüşüm gözlenememiştir. Ru(II) ve Ir(III) komplekslerinin kullanıldığı oda sıcaklığında gerçekleştirilen katalitik tepkimelerde ketonların ilgili alkollere dönüşüm yüzdelerinin düşük fakat enantiyomerik saflıklarının yüksek olduğu

belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda dönüşüm yüzdesi artmakla birlikte enantiyoseçicilik düşmektedir. Substitüe asetofenonların asimetrik indirgenme tepkimelerinde aktivite ve enentiyoseçiciliğin asetofenonun fenil grubuna bağlı substitüentlerin elektronik özelliklerine ve konumlarına oldukça bağlı olduğu gözlenmiştir. Asetofenona elektron çekici gruplar bağlandığında % dönüşüm artmakta ancak %ee değerlerinde önemli değişiklikler olmamaktadır. Fenil halkasına para konumunda elektron çekici gruplar bağlanması karbonil üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakta ve hidrojenasyonun daha kolay gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fenil halkasına elektron verici gruplar bağlandığında ise dönüşümün azaldığı görülmektedir. İncelenen substitüe asetofenonlar içerisinde enantiyomerik saflık açısından en iyi sonuçlar fenil halkasına metoksi grubunun bağlı olduğu türevlerden elde edilmişitir. 2- OCH_3 grubu içeren ketonun, 4-OCH_3 grubu içeren ketona göre daha iyi dönüşüm ve enantiyoseçicilik verdiği gözlenmiştir. Ayrıca bir diğer dikkat çekici sonuç 2-metoksi substitüenti içeren asetofenon dışında diğer tüm substitüe asetofenon türevlerinden kullanılan katalizörün konformasyonuna uygun ilgili alkoller elde edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan ligandların yapısı dikkate alındığında kiral merkezin fosfinit grubuna yakın olduğu ve kiral karbon atomuna bağlı grubun aromatik olduğu ligandları içeren komplekslerin katalizör olarak etkinliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmişitir.

Alkilfenil ketonların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında incelenen metal-fosfinit katalizör sistemleri içerisinde en iyi dönüşüm ve enantiyoseçicilik rutenyum(II) kompleksleri ile elde edilmiştir. Asetofenon türevlerinin asimetrik indirgenme tepkimelerinde olduğu gibi yine Rh(I)-fosfinit kompleksleri ile yapılan kataliz çalışmalarından oda sıcaklığında dönüşüm gözlenmemiştir. Alkilfenil ketonlar olarak propiyofenon, izobütirofenon ve 2,2-dimetilpropiyofenon substratları incelenmiştir. İncelenen bu ketonlarda genel olarak sterik hacimlilik diğer bir deyişle dallanma arttıkça dönüşüm yüzdesi düşmekte fakat enantiyoseçicilik artmaktadır. Katalitik etkinlikleri araştırılan katalizörlerin tamamında en iyi dönüşüm 2,2-dimetilpropiyofenon'un indirgendiği, 2,2-dimetil-1-fenil-1-propanol'ün elde edildiği tepkimelerde elde edilmiştir. Yine asetofenon türevlerinde olduğu gibi en etkin katalizörler kiral merkezin fosfinit grubuna yakın olduğu ve kiral karbon atomuna aromatik grupların bağlı olduğu ligandları içermektedir.

Substitüe asetofenonlar ve alkilfenil ketonlarda olduğu gibi alkil/aril metil ketonların indirgenme tepkimelerinde de Ru(II)-fosfinit katalizörleri Rh(I) ve Ir(III) katalizörlerine oranla daha etkindirler. Alkil/aril metil ketonların asimetrik hidrojenasyon reaksiyonlarında incelenen farklı substratlar arasında en iyi sonuçlara 1-siklohekziletanon'un 1-siklohekziletanole dönüşüm tepkimelerinde ulaşılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara bakıldığında başta ilaç sanayisi olmak üzere çeşitli alanlarda ihtiyaç duyulan sekonder alkollerin elde edilmesinde asimetrik transfer hidrojenasyon yönteminin oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Saf enantiyomerlerin elde edilmesi için kiral katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu anlamda kiral ligandların dizaynı büyük önem arzetmektedir.

5. KAYNAKLAR

Agbossou, F., Carpentier, J-F., Hapiot, F., Suisse, I., Mortreux, A. 1998. The aminophosphine-phosphinites and related ligands: synthesis, coordination chemistry and enantioselective catalysis. Coord. Chem. Rev., 178-180(Part 2):1615-1645.

Agbossou, F., Carpentier, J-F., Hatat, C., Kokel, N., Mortreux, A., Betz, P., Goddard, R., Krueger, C. 1995. Organometallics, 14: 2480-2489.

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

Ak, B., Aydemir, M., Ocak, Y.S., Durap, F., Kayan, C., Baysal, A., Temel, H. 2014. Readily available ferrocenyl-phosphinite ligands for Ru(II)-catalyzed enantioselective transfer hydrogenation of ketones and fabrication of hybrid heterojunction. Inorganica Chimica Acta, 409: 244-253.

Ak, B., Elma, D., Meriç, N., Kayan, C., Işık, U., Aydemir, M., Durap, F., Baysal, A., 2013. New chiral ruthenium(II)- phosphinite complexes containing a ferrocenyl group in enantioselective transfer hydrogenations of aromatic ketones. Tetrahedron:Asymmetry, 24:1257-1264.

Almassy, A.,Barta, K., Francio, G., Sebesta, R., Leitner, W., Toma, S. 2007. [5] Ferrocenophane based ligands for stereoselective Rh- catalyzed hydrogenation and Cu-catalyzed Michael addition. Tetrahedron:Asymmetry, 18:1893-1898.

Altın S. 2005. Polietilen atıklardan pirolizle elde edilen sıvı ürünün hidrojenasyonu. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü Ankara

Altınel, H. 2008. Süper Kritik Karbondioksitte Çözünür Nitelikte Florlamış Rodyum Fosfin Komleksleri Sentezi ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 6, 19-20.

Avşar, G. 2008. Orijinal Nitelikte Florlamış Fosfin ve Rodyum (I) Komlekslerinin Sentezi ve Süper Kritik Karbondioksit Ortamında Hidrojenasyon reaksiyonlarında Kullanımı. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8, 18-20, 25, 41

Aydemir, M. 2008. Heterofonksiyonlu Polidendat P(III) Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Etkilerinin Araştırılması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-12, 55.

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

Bastin, S., Niedercorn, F. A., Brocard, J., Pelinski, L. 2001. Enantioselective alkylation of benzaldehyde with diethylzinc catalyzed by 1,1′- and 1,2-disubstituted ferrocenyl amino alcohols. Tetrahedron: Asymmetry, 12: 2399-2408.

Bena, L. C. 2003. Investigations Into The Asymmetrıc Reduction of Ketones, Magister Scientiae, University of Port Elizabeth, Faculty of Science, 1.2.

Blaser, H. U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H., Studer, M. 2003. Selective

Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. Advenced Synthsis Catalysis, 345:103-151.

Blaser, H. U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H., Studer, M. 2003. Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. Adv. Synth. Catal., 345:103-151.

Blaser, H. U., Malan, C., Pugin, B., Spindler, F., Steiner, H., Studer, M. 2002. Selective hydrogenation for fine chemicals: recent trends and new developments. Rewiews Advenced Synthesis Catalysis, 345 No: 1+2.

Blaser, H. U.,Pugin, B., Spindler, P. 2005. Progress in enantiyoselective catalysis assesed from an industurial point of view. Journal of Molecular Catalysis, 231:1-20

Brunner, H., Kunz, M. 1986. Asymmetrische Katalysen, 31. Enantioselektive katalytische Reduktion von Dehydroaminosäuren mit Ameisensäure. Chem Ber., 119(9):2868-2873.

Cabou, J., Brocard, J., Pelinski, L., 2005. Chiral ferrocenyl diphosphines for asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone. Tetrahedron Letters 46: 1185-1188.

Cadierno, V., Crochet, P., Garcia-Alvarez, J., Garcia-Garrido, S. E., Gimeno, J. 2002 (a). Neutral and cationic (η^6-arene)-ruthenium(II) complexes containing the iminophosphorane–phosphine ligand $Ph_2PCH_2P(=N\text{-}p\text{-}C_5F_4N)Ph_2$: influence of the arene ring in catalytic transfer hydrogenation of cyclohexanone. J. Organomet. Chem., 663:32-39.

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

Cheemala, M. N. 2007. Synthesis of new chiral phosphine ligands and their applications in assymetric catalysis.Phd Thesis ehrenwörtliche versincherung München

Chen, W., Nbafor, W., Roberts, S. M., Whittal, J. 2006. Ferrocene-based aminophosphine ligands in the Ru(II)-catalysed asymmetric hydrogenation of ketones: assessment of the relative importance of planar versus carbon-centered chirality. Tetrahedron: Asymmetry, 17:1161-1164

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

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

Connel, A., Holliman, P. J., Butler, I. R., Male, L., Coles, S. J., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Cleeg, W., Russo, L. **2009.** The highly regiospecific synthesis and crystal structure determination of 1,1'-2,5' substituted ring-locked ferrocenes. J. Organomet. Chem., 694, 2020-2028.

Crabtree, R.H., 1990. The Organometallic Chemistry of The Transition Metals, New York, 185-208s.

Çetinkaya, B., Gülcemal, S., Günnaz, S., 2010. Homojen Kataliz Varlığında Gerçekleşen İndirgenme Tepkimeleri. 24. Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran - 2 Temmuz 2010, Zonguldak-Türkiye, Pp: Ç7.

Dai, H., Hu, X., Chen, H., Bai, C., Zheng, Z. 2004. New chiral ferrocenyldiphosphine ligand for catalttic asymmetric transfer hydrogenation. Journal of Molecular catalysis Chemical, 209:19-22.

Durap, F. 2005. Aminofosfin Türü Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-17.

Eısch, J. J. 1967**.** The Chemistry of Organometallıc Compounds, , 67-18886

Elma, D. 2010. Kiral Fosfinit Bileşikleri ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Katalitik Etkinliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 1-98.

Elma, D., Durap, F., Aydemir, M., Baysal, A., Meriç, N., Ak, B., Turgut, Y., Gümgüm, B., 2013. Sceening of C_2 symmetric chiral phosphinite as ligands for ruthenium(II) -catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of prochiral aromatic ketones. Journal of Organometallic chemistry, 729: 46-52.

Elschenbroich, Ch., Salzer, A. 1989. Organometalics, VCH Verlagsgessellshaft mbH, D-6940

Weinheim (Federal Republic of Germany).

Evans, D.,. Osborn, J. A., Jardine, F. H., Wilkinson, G. 1965. Homogeneous Hydrogenation and Hydroformylation using Ruthenium Complexes. Nature, 208, 1203.

Frönlich, R. G. F., Zabelinskaja-Mackova, A. A., Fechter, M. H., Griengl, H. 2003. Novel Access to chiral 1,1'- disubstituted ferrocene derivatives via double stereoselective cyanohydrin synthesis exploiting the hydroxynitrile lyase from hevea brasiliensis. Tetrahedron : Asymmetry 14:355-362

Fuglseth, E., Sundby, E., Hoff, B.H., 2009. Ruthenium-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of *para*- substituted α- fluoroacetophenones. Journal of Fluorine Chemistry, 130:600-603.

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

Fukuzawa, S., Suzuki, T., 2006. Preparation of new, optically active 1,2- ferrocenyldiamine ligands and their application to ruthenium- catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones. Eur. J. Org. Chem., 1012-1016.

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

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

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

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

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

Hayashi, T.; Tajika, M.; Tamao, K.; Kumada, M. 1976. High stereoselectivity in asymmetric Grignard cross-coupling catalyzed by nickel complexes of chiral (aminoalkylferrocenyl) phosphines. Journal of American Chemical Society, 98: 3718-3719.

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

Huang, X. F., Wang, L. Z., Tang, L., Lu, Y. X., Wang, F., Song, G. Q., Ruan, B. F. 2014. Synthesis, characterization and antitumor activity of novel ferrocene derivatives containing pyrazoly-moiety. Journal of Organometallic Chemistry, 749: 157-162.

Işık, U., Aydemir, M., Meriç, N., Durap, F., Kayan, C., Temel, H., Baysal, A., 2013. Tunable ferrocenyl-phosphinite Ligands for the ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones. Journal of Molecular catalysis A: Chemical, 379: 225-233.

Jayasinghe, D., Kraatz, H.B. 2004. Amino acid-based phosphorous(III) ligands. ACS seymposium series : American Chemical Society: Washington, DC Chapter 12.

Jerphagnon. T., Renaud, J. L., Bruneau, C., 2004.Chiral monodentate ligans for rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation. Tetrahedron:Asymmetry, 15: 2101-2111

Kayan, C., Meric, N., Aydemir, M., Baysal, A., Elma, D., Ak, B., Şahin, E., Gürbüz, N., Özdemir, İ. 2012. Ruthenium, rhodium and iridium complexes of the furfuryl-2-(**N**-diphenylphosphino)methylamine ligand: Molecular structure and catalytic activity. Polyhedron, 42: 142-148.

Kealy, T. J.; Pauson,P.L. (1951). "ANew Type of Organo-Iron Compound". *Nature* 168 (4285):1039

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

Knowles, W. S. 1986, J. Chem. Educ. *63*, 222.

Kolodiazhnyi, O.I., 2012. Recent developments in the asymmetric synthsis of p-chiral phosphours compounds. Tetrahedron:Asymmetry, 23:1-46

Kostas, I. D. 2001. Synthesis of new rhodium complexes with a hemilabile nitrogen-containing bis(phosphinite) or bis(phosphine) ligand. Application to hydroformylation of styrene. Journal of Organometallic Chemistry, 626 221-226.

Kotha, S. 1994. Opportunities in asymmetric synthesis: An industrial prospect. Tetrahedron, 50: 3639-3662

Li, X., Jia, X., Xu, L., Kok, S. H. L., Yip, C. W., Chan, A. S. C., 2005. Highly Air-and water- stable fluorinated ferrocenylphosphine-aminophosphine ligands and their applications in asymmetric hydrogenations. Adv. Synth. Catal., 347: 1904-1908.

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

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

Longmire, M. J., Zhang, X. 1997. Synthesis of chiral phosphine ligands with aromatic backbones and their applications in asymmetric catalysis. Tetrahedron Letters, 38: 1725-1728

Malacea, R., Poli, R., Manoury, E. 2010. Asymmetric hydrosilylation, transfer hydrogenation and hydrogenation of ketones catalyzed by iridium complexes. Coord. Chem. Rev., 254(5-6):729-752.

Mark R. St. J. Foreman, Alexandra M. Z. Slawin and J. Derek Woollins (1996). "2,4-Diferrocenyl-1,3-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide; structure and reactions with catechols and $[PtCl_2(PR_3)_2]$(R = Et or Bun)". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (18): 3653–3657

Meerwein, H., Schmidt, R. 1925. Justus Liebigs Ann. Chem., 444:221-238.

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

Naili, S., Morteux, A., Agbossou, F. 1998. New chiral aminophosphine carboxy phosphinite ligands (AMPCP). Synthesis and application in asymmetric hydrogenation and hydroformylation. Tetrahedron: Asymmetry, 9: 3421-3430

Noyori, R., Hashiguchi, S., (1997) Asymetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes Acc. Chem. Res. 30 ,97.

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

Ohkuma, T., Kitamura, M., Noyori, R. 2000. Chapter 1. Asymmetric Hydrogenation .In Catalytic Asymmetric Synthesis, 2nd Ed., I. Ojima(Ed), WILEY-VCH, NewYork, , P1

Ok, F. 2013. Katyonik Rodyum Aminofosfin Komplekslerinin Sentezi, Tanımlanması ve Ketonların Transfer Hidrojenasyon Reaksiyonlarındaki Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 5-33.

Oppenauer, R. V. 1937. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 56:137-142

Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B., 2005. Ruthenium(II) *N*-heterocyclic Carbene Complexes in the Transfer Hydogenation of ketones. Trans. Met. Chem., 30(7):831-835.

Patti, A., Nicalausi, G. 2000. Preparation of chiral **C**$_2$-symmetrical 1,1′-disubstituted ferrocenes Tetrahedron: Asymmetry, 11: 3987-3692.

Quin, L. D., Quin, G. S.; 2000 "A Guide To Organophosphorous Chemistry" Wiley-İnterscience

Rashid, K. A., Faatz, M., Lough, A. J., Morris, R. H. 2001. Catalytic Cycle for the Asymmetric Hydrogenation of Prochiral Ketones to Chiral Alcohols: Direct Hydride and Proton Transfer from Chiral Catalysts *trans*-Ru(H)$_2$(diphosphine)(diamine) to Ketones and Direct Addition of Dihydrogen to the Resulting Hydridoamido Complexes Journal of American Chemical Society, 123:7473-7474.

Rausch, M., Vogel, M., Rosenberg, H., 1957. Ferrocene: A novel organometallıc compound. Journal of Chemical Education, 34: 6.

Roucoux, A,, Agbossou, F., Mortreux, A., Petit, F. 1993. New alkylarylamidophosphinephosphinites as chiral diphosphines for asymmetric hydrogenation of activated keto compounds. Tetrahedron:Asymmetry, 4: 2279-2282.

Roucoux, A., Thieffry, L., Carpentier, J.F., Devocelle. M., Meliet, C., Agbossou, F., Mortreux, A. 1996. Amidophosphine-phosphinite: Synthesis and use in rhodium- based asymmetric hydrogenation of activated keto compounds. Crystal structure of Bis[(μ-chloro)((S)-2-((diphenylphosphino)oxy)-2-phenyl-N-(diphenylphosphino)-N-methyl acetamide)rhodium(I)]0rganometallics, 15:2440-2449.

Samec, J. S. M., Backvall, J-E. Andersson P. G., Brandt P. 2006. Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions . Chem. Soc. Rev., 35:237-248.

Sarıkaya, Y. 1997. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, Sayfa:726-727, 740-741, Ankara

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

Standfest-Hauser, C., Slugovc, C., Mereiter, K., Schmid, R., Kirchner, K., Xiao, L., Weissensteiner, W. 2001. Hydrogen-transfer catalyzed by half-sandwich Ru(II) aminophosphine complexes. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 20:2989-2995.

Stepnicka, P., Zabransky, M., Lamac, M., Cısarova, I., Nemec P. 2008. The variability of hydrogen-bonded supramolecular assemblies in crystalline picrates prepared from ferrocenyl-substitued β-aminoalcohol. Journal of Organometallic Chemistry, 693 : 1779-1786.

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

Tang, W., Zhang, X. 2003. New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation. Chem. Rev., 103: 3029-3069.

Tribo, R., Munoz, S., Pons, J., Yanez, R., Larena, A. A., Piniella, J. F., Ros J. 2005. Synthesis and characterisation of new pyrazole-phosphinite ligands and their ruthenium(II) arene complexes. Journal of Organometallic Chemistry, 690: 4072-4079.

Turgut, Y., Aral, T., Karakaplan, M., Deniz, P., Hoşgören, H. 2010. Synthesis of C_2-Symmetric Chiral Amino Alcohols: Their Usage as Organocatalysts for Enantioselective Opening of Epoxide Ring. Synthetic Communications, 40(22):3365-3377

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

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

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

Whitesell, J. K. 1989. C_2 symmetry and asymmetric induction. Chemical Review, 89: 1581-1590.

Xing, Y., Chen, J. S., Dong, Z. R., Li, Y. Y., Gao, J. X., 2006. Highly efficient chiral PNNP ligand for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones in water. Tetrahedron Letters, 47: 4501-4503.

Yang, H., Alvarez, M., Lugan, N., Mathiev, R. 1995. Ruthenium(II) complexes with new tridentate ligands containing P, N, O donor atoms: highly efficient catalysts for transfer hydrogenation of ketones by propan-2-ol. Journal Chemical Society Chemical Communications 17: 1721-1722.

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

Yoon, T. P.; Jacobsen, E. N. 2003. Privileged Chiral Catalysts Science, 299: 1691-1693.

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

Zhang, Y. M., Liu, P., Zhang, H. L., 2007. Synthesis and crystal structureof new chiral ferrocenyl schiff base ligands and application in the asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone. Synthesis and Reactivity in inorganic, Metal-organic and nano-chemistry, 37:293-296.

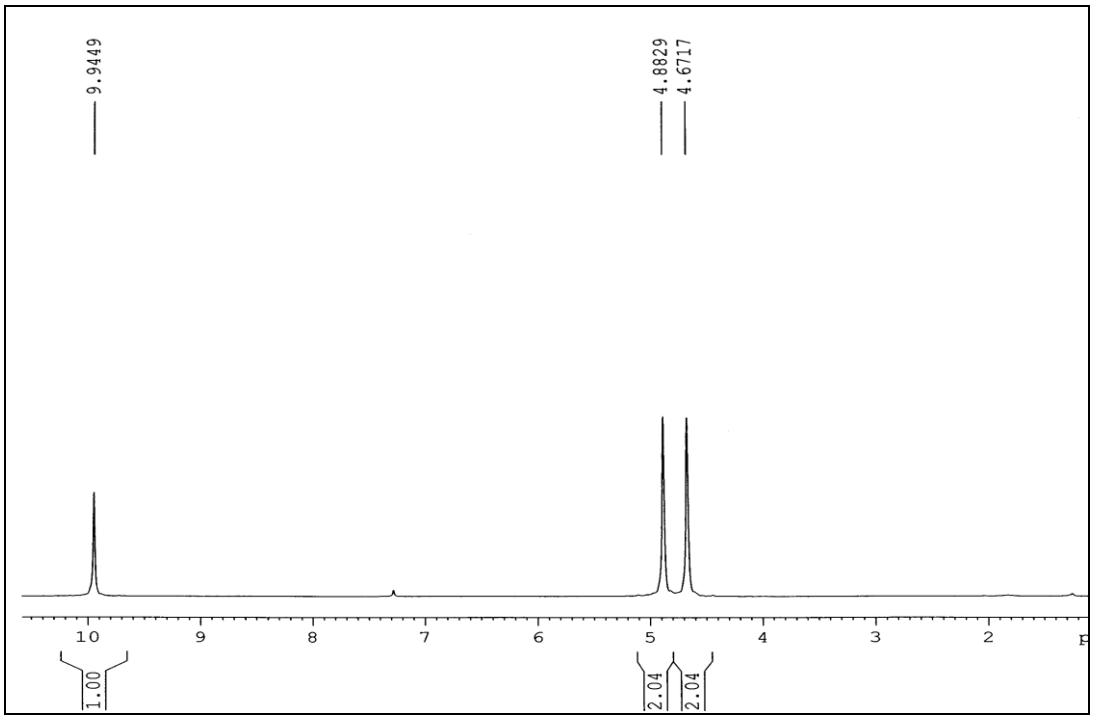
Zhou, Y.G., 2007. Asymmetric hydrogenation of heteroaromatic compounds. Accounts of Chemical Research, 40: 1357-1366

Zhu, M., 2014. İntegrotion of phase transfer catalysis into aqueous transfer hydrogenation. Applied catalysis A 479:45-48

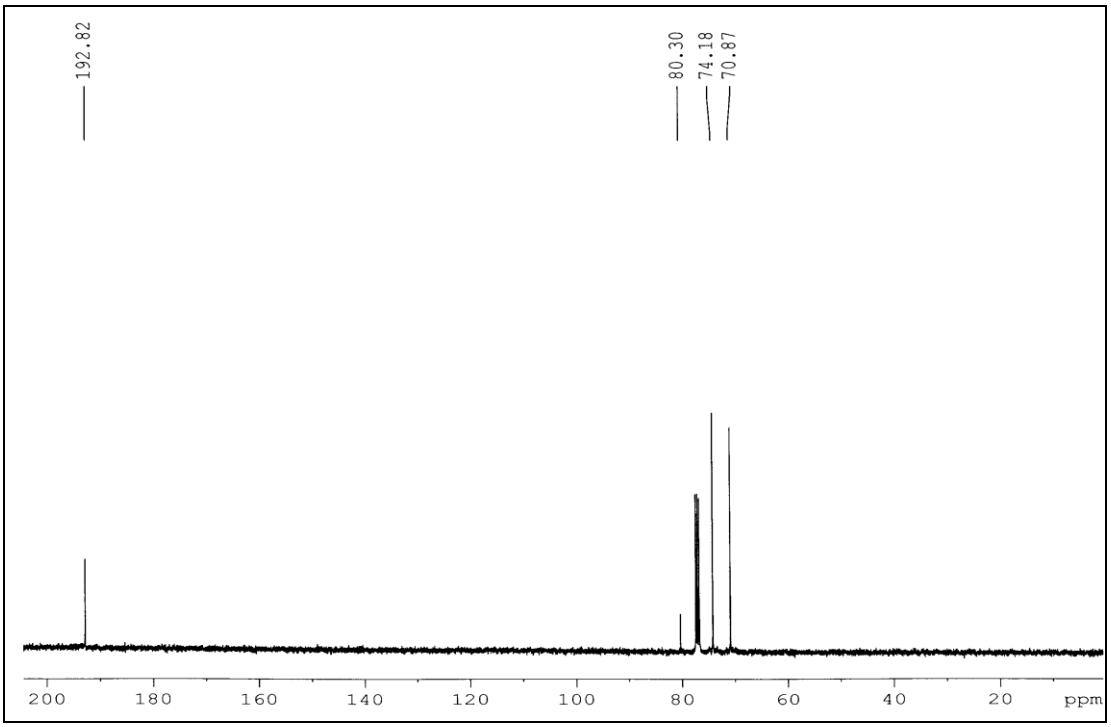
Zuburi, M.R.I., Woollins, J. D. 2003. Synthesis And Uses Of Phosphines Containing P-N Bonds. Comments Inorg. Chem., 24:189-252.

EKLER

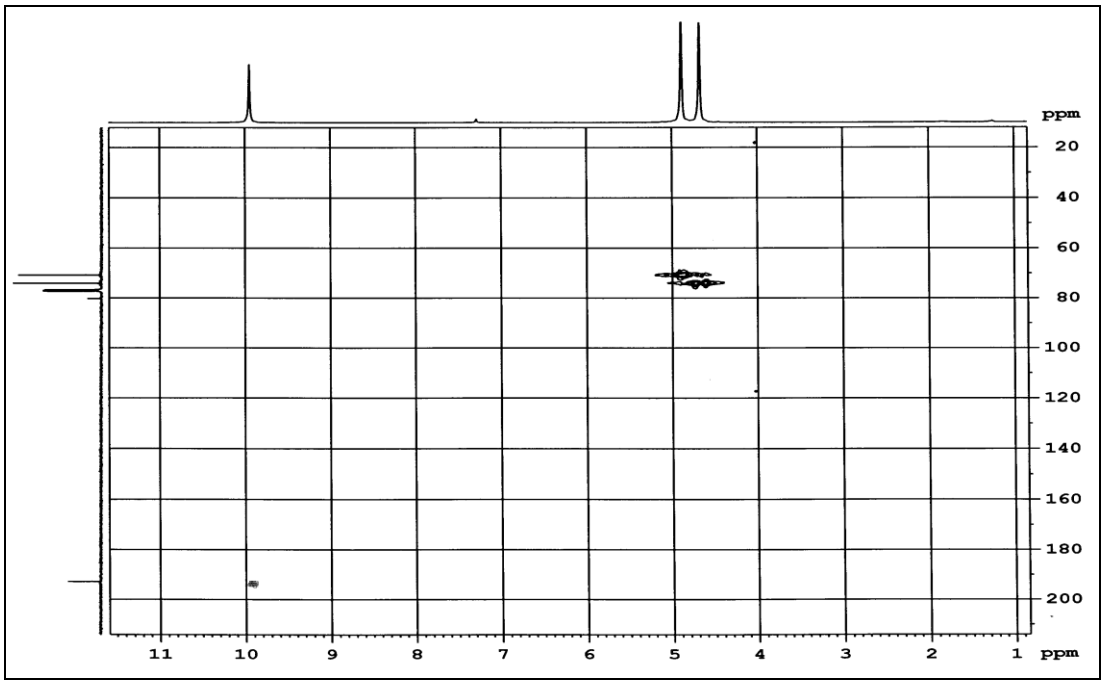
NMR SPEKTRUMLARI



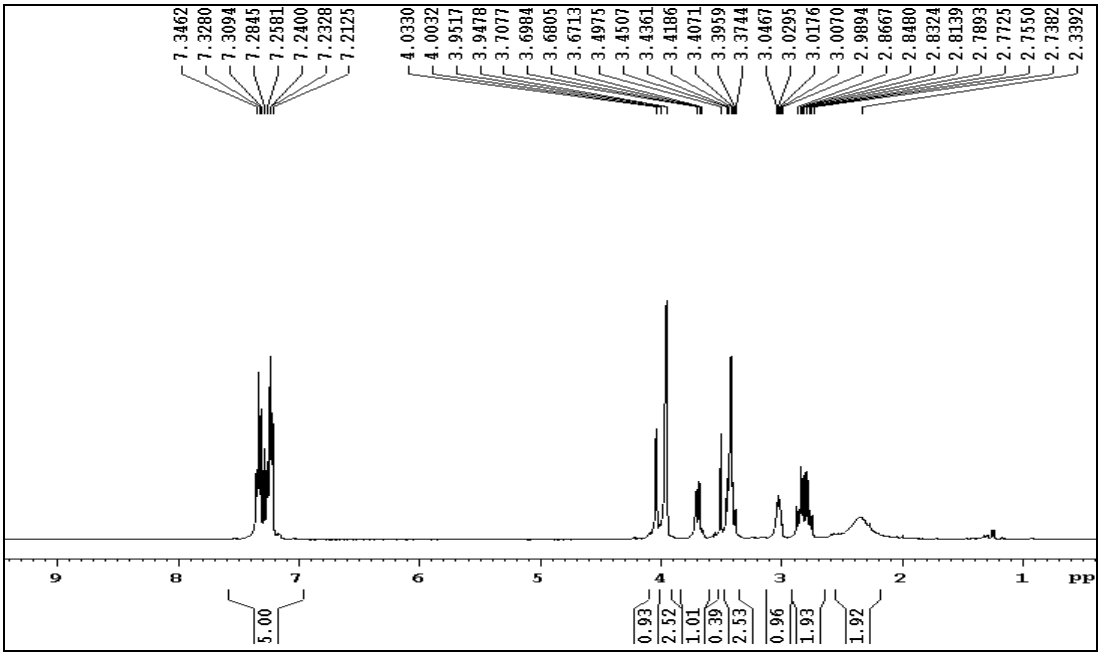
Spektrum 1. 1, 1′- Ferrosendikarboksialdehit'in ^{1}H-NMR spektrumu



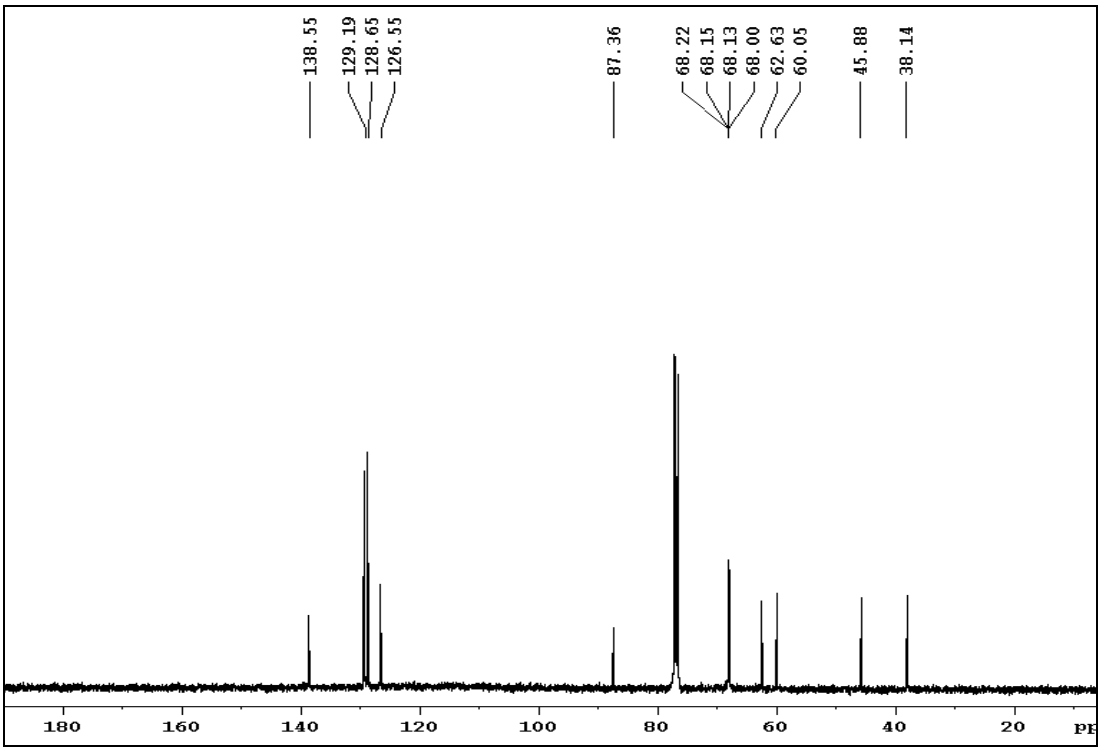
Spektrum 2. 1, 1′- Ferrosendikarboksialdehit'in ^{13}C-NMR spektrumu



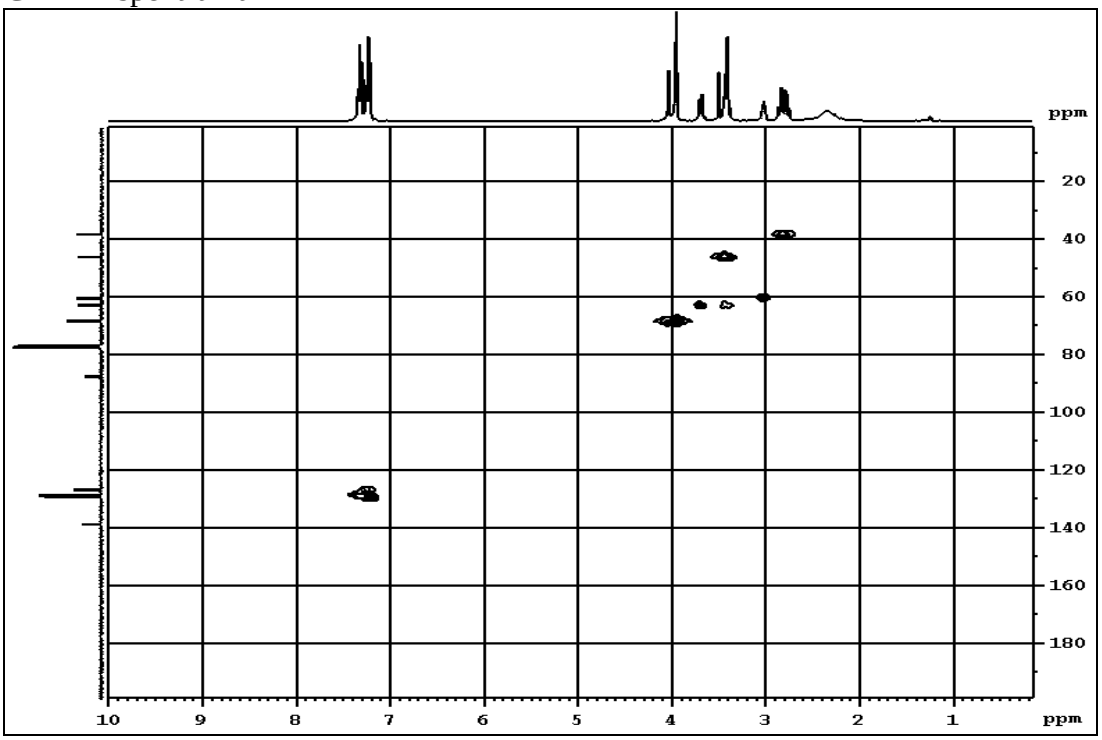
Spektrum 3. 1, 1′- Ferrosendikarboksialdehit'in HETCOR spektrumu



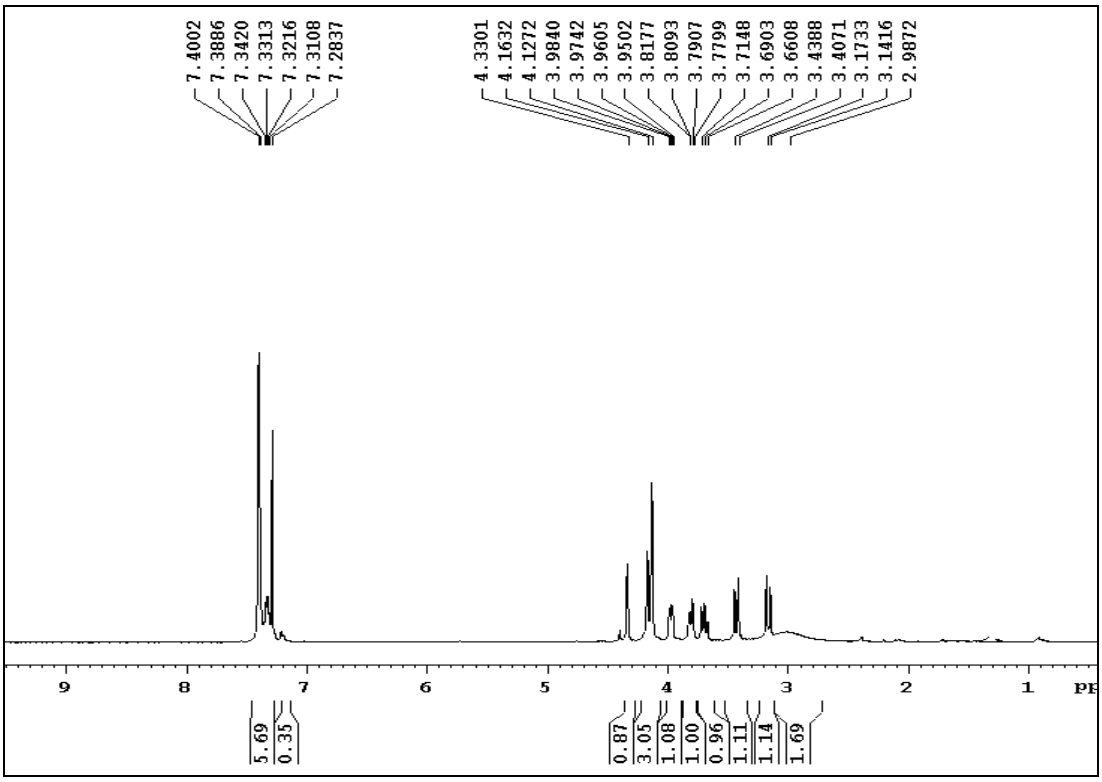
Spektrum 4 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



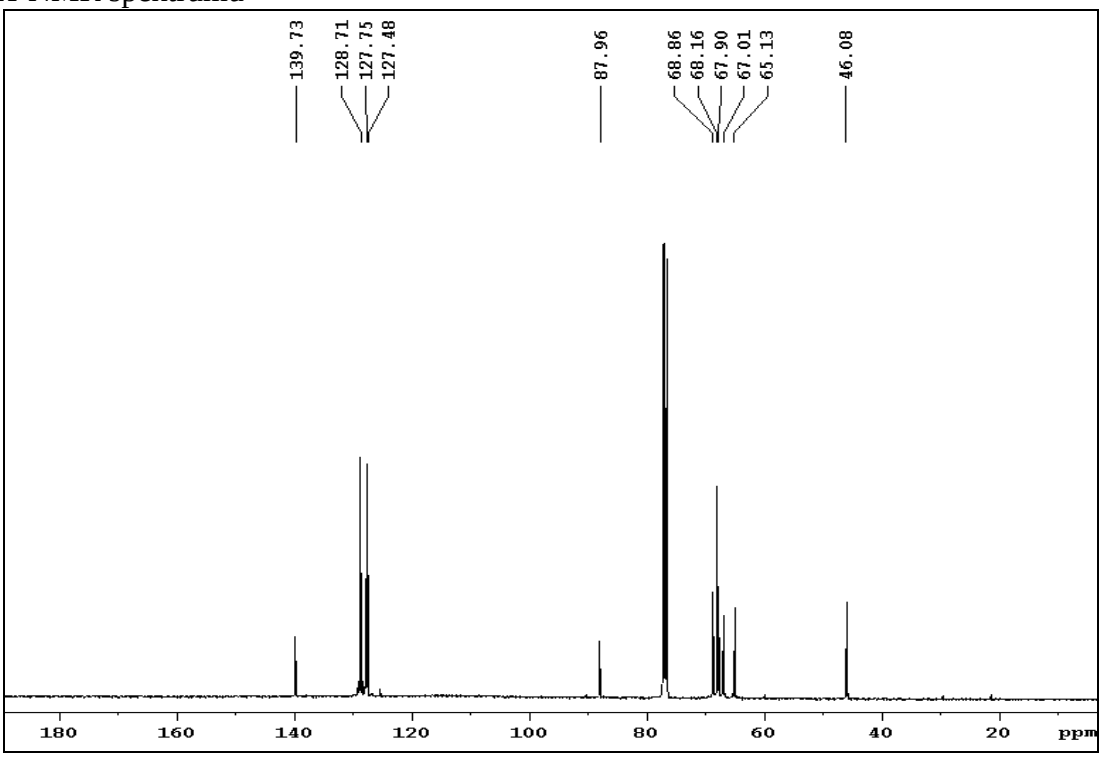
Spektrum 5 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



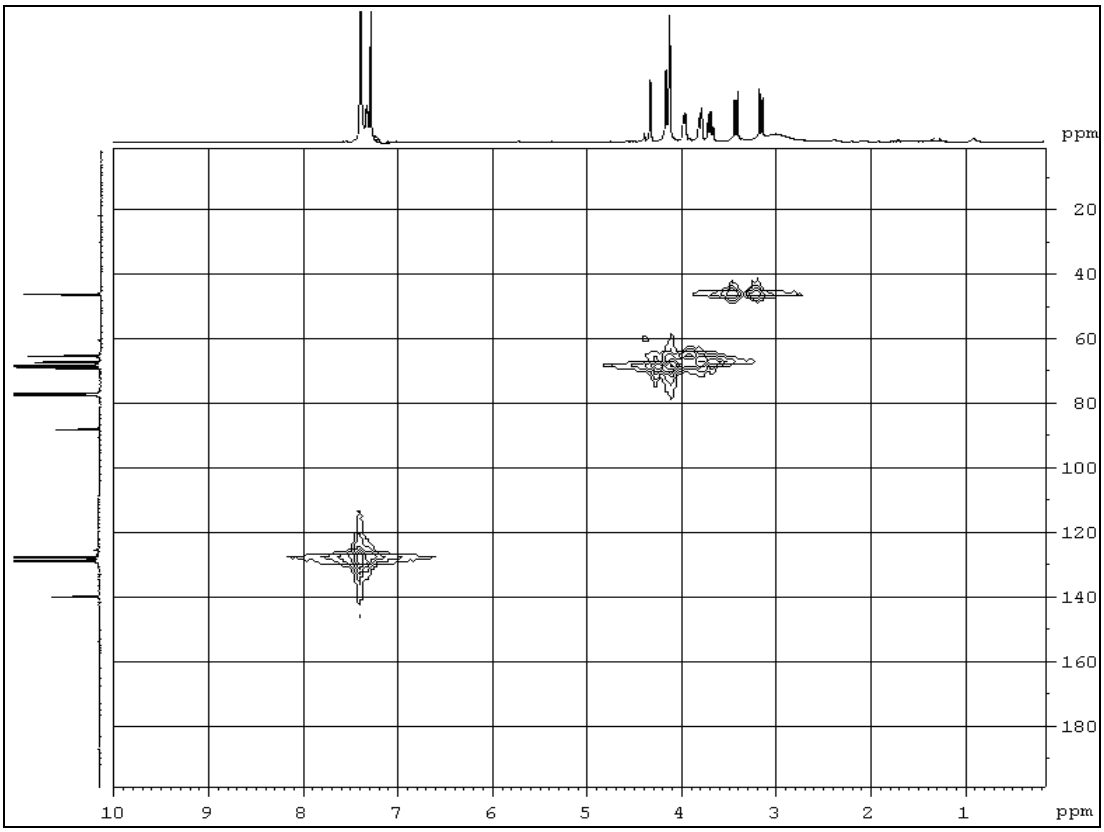
Spektrum 6 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-benzil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



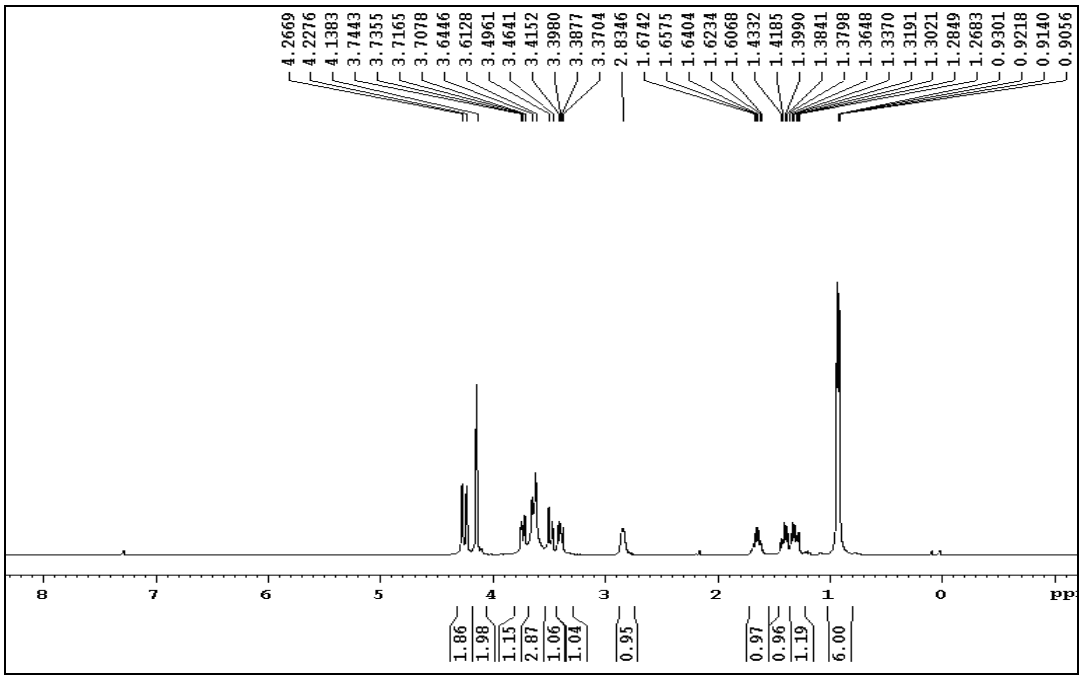
Spektrum 7 Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



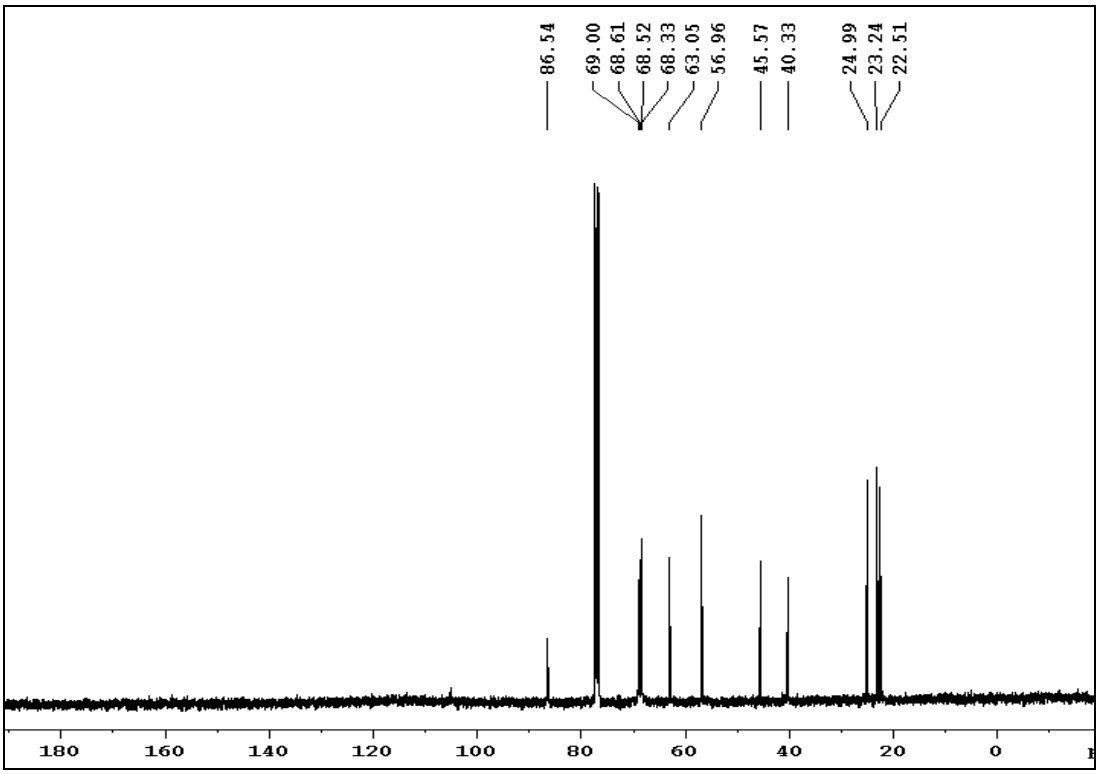
Spektrum 8 Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



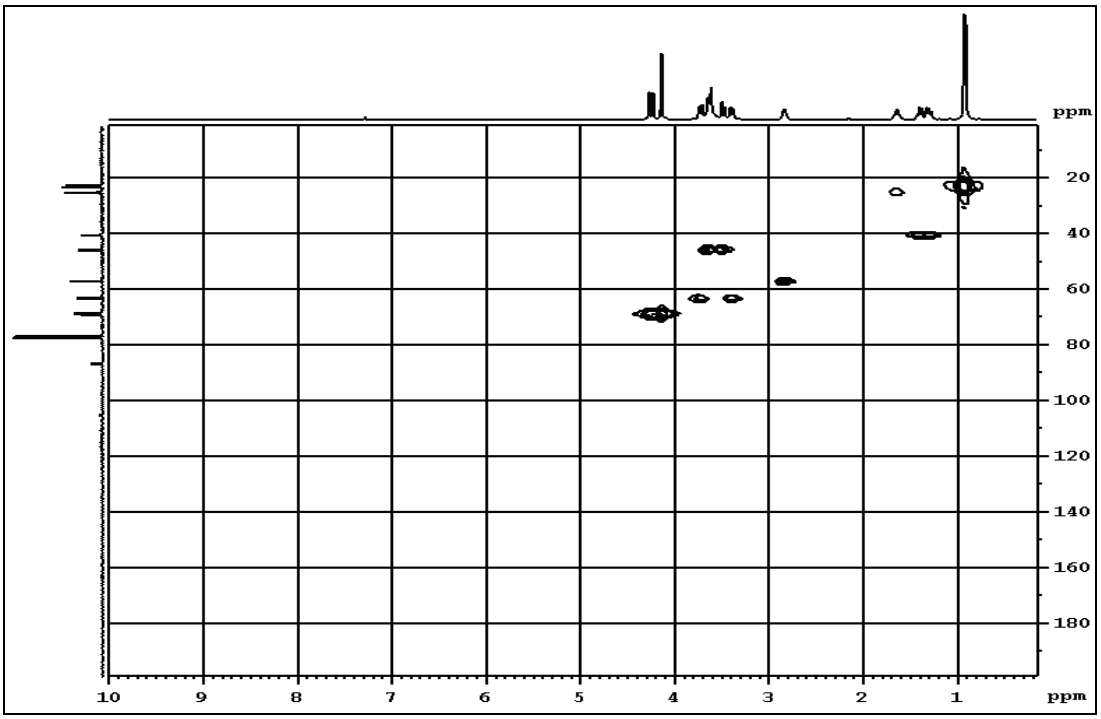
Spektrum 9 Bis[*(1S)*-*N*-(2-hidroksi-1-fenil)etil]-N,N′-(1,1′ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



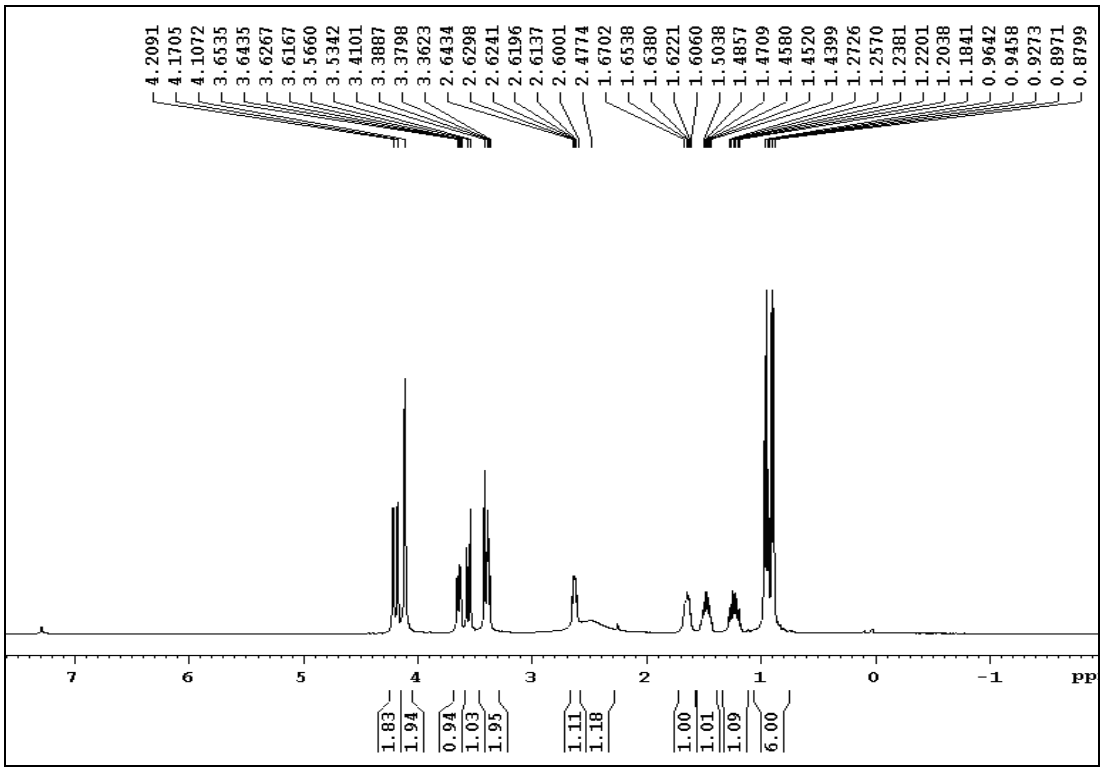
Spektrum10 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



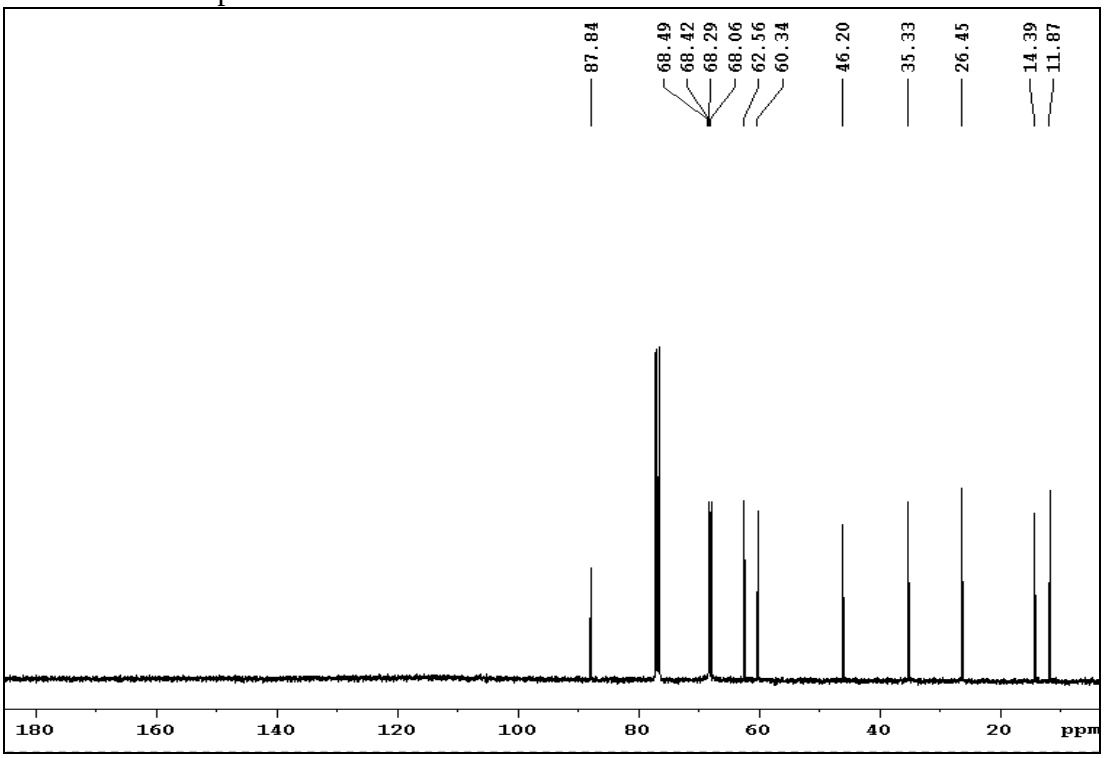
Spektrum11 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



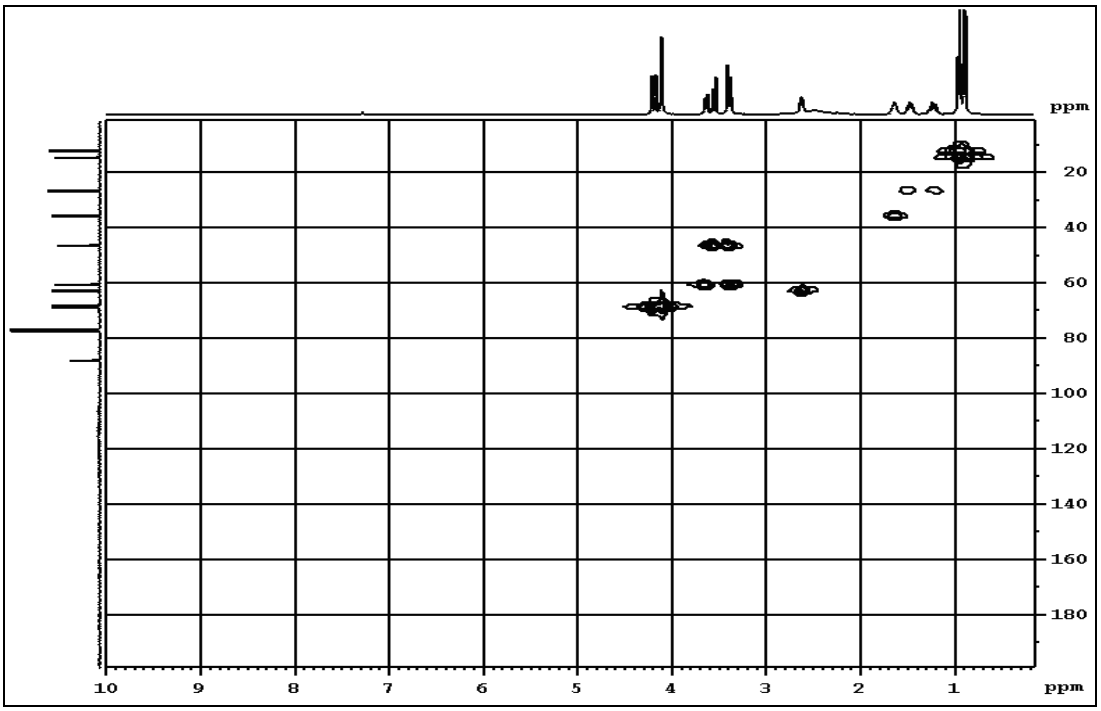
Spektrum12 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-izobütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



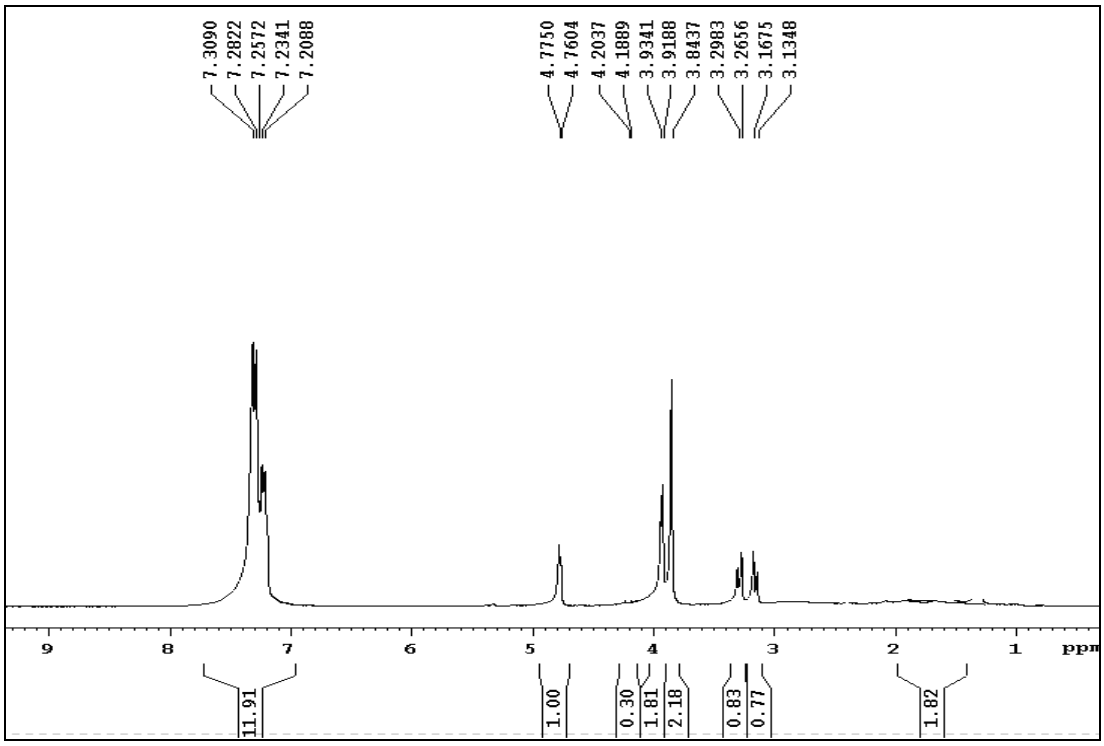
Spektrum13 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H-NMR spektrumu



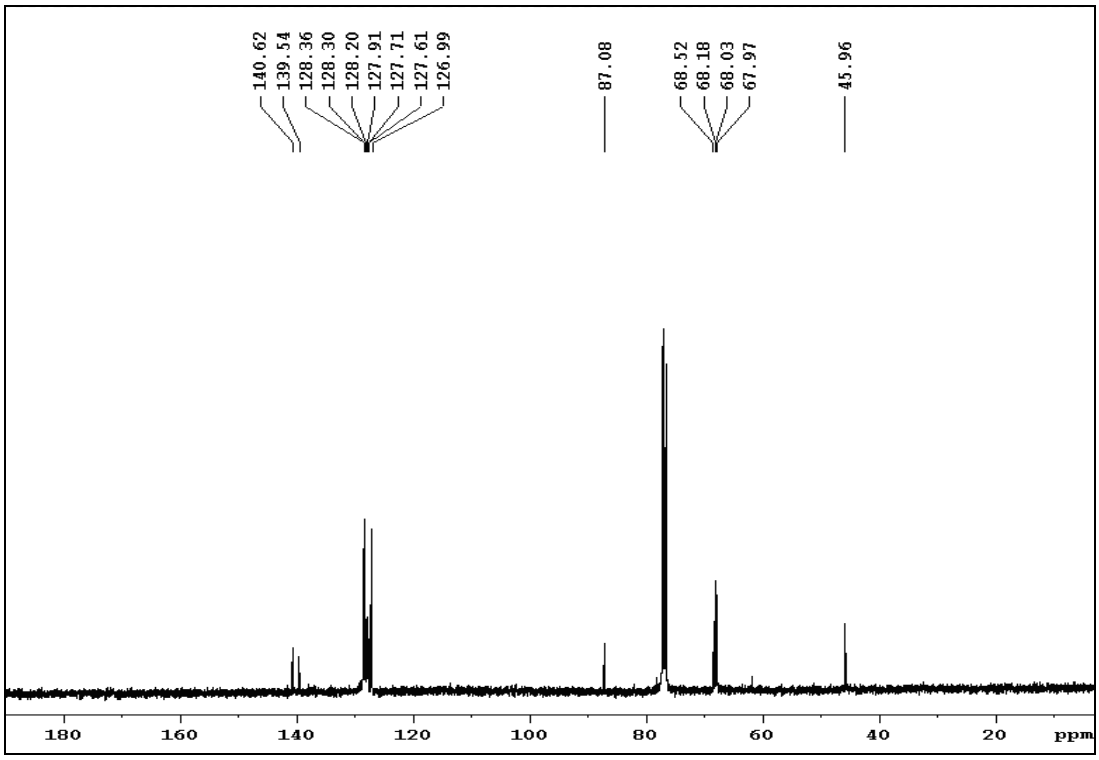
Spektrum14 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C-NMR spektrumu



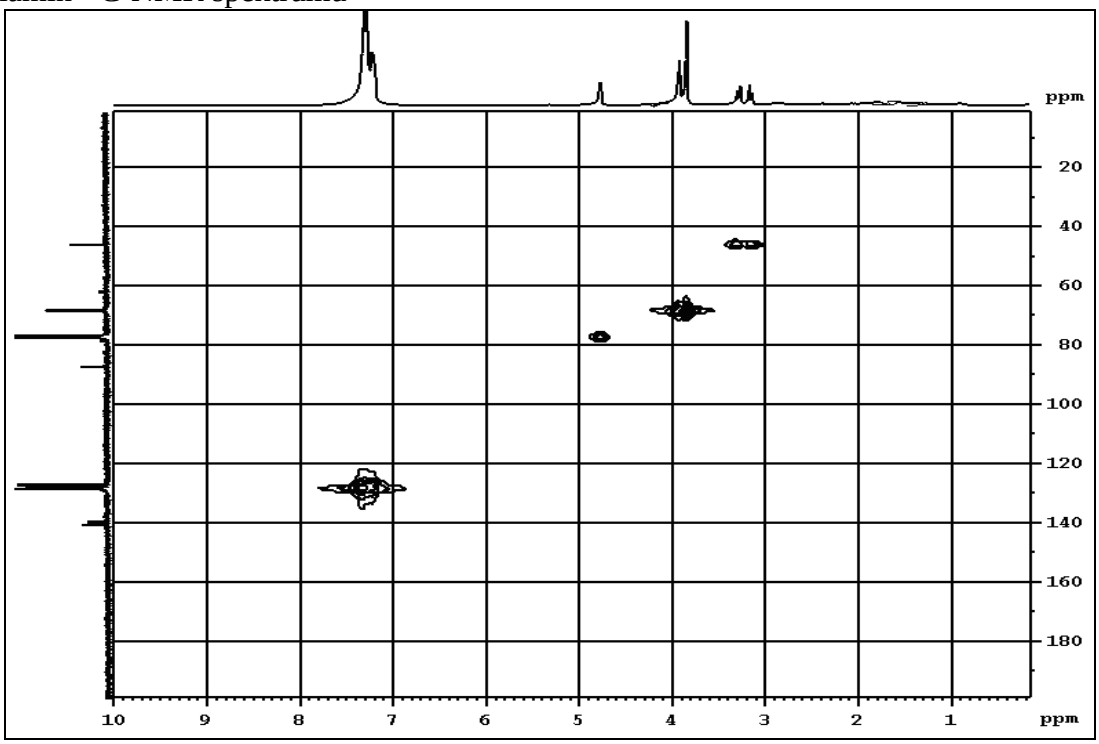
Spektrum15 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



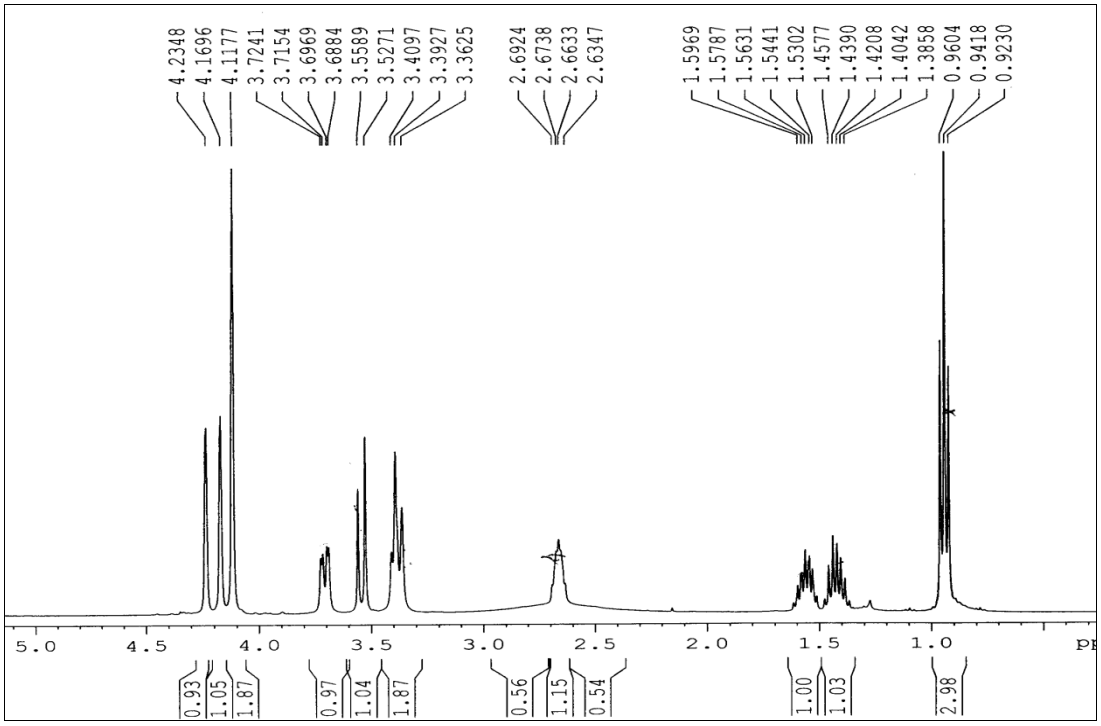
Spektrum16 Bis[(*1S-2R*)-*N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H-NMR spektrumu



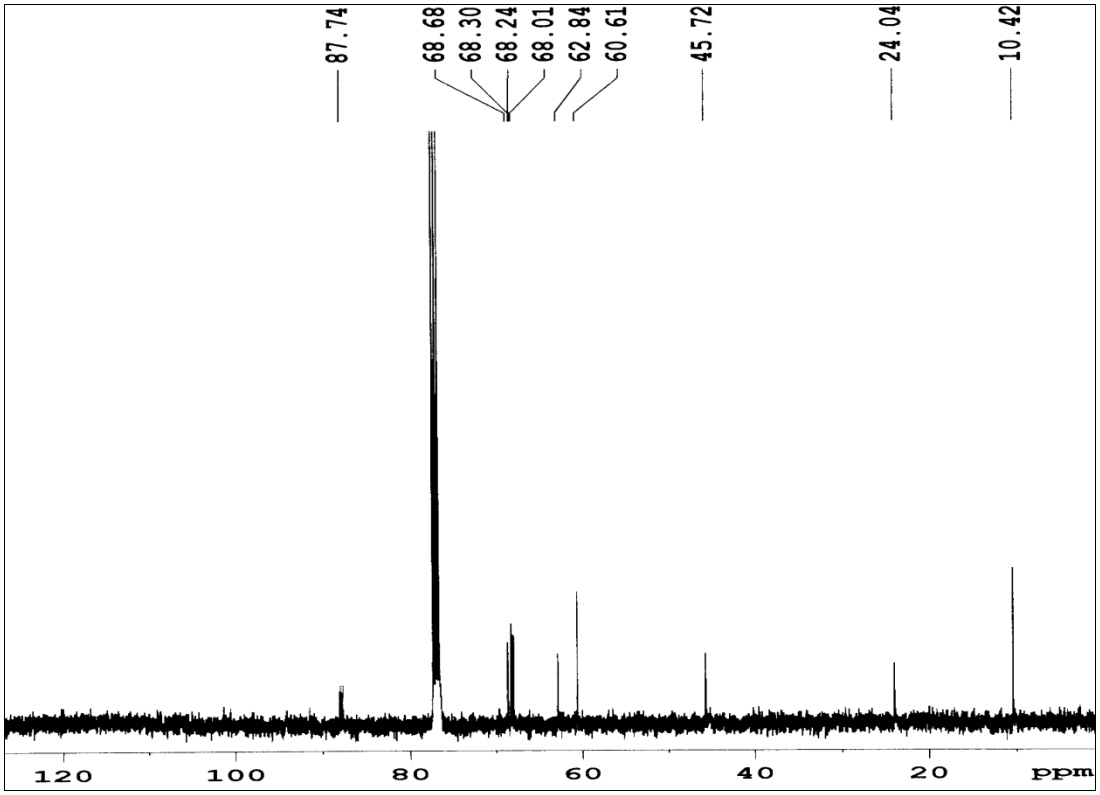
Spektrum17 Bis[(*1S-2R*)-*N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C-NMR spektrumu



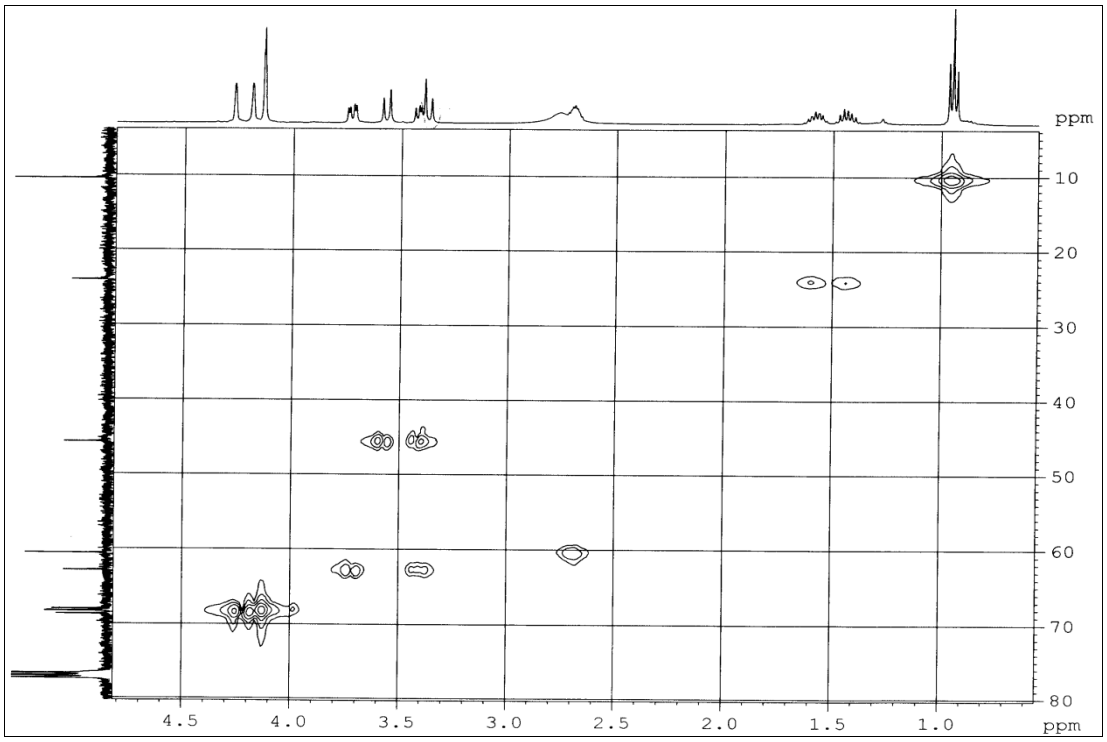
Spektrum18 Bis[(*1S-2R*)-*N*-(2-hidroksi-1,2-difenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



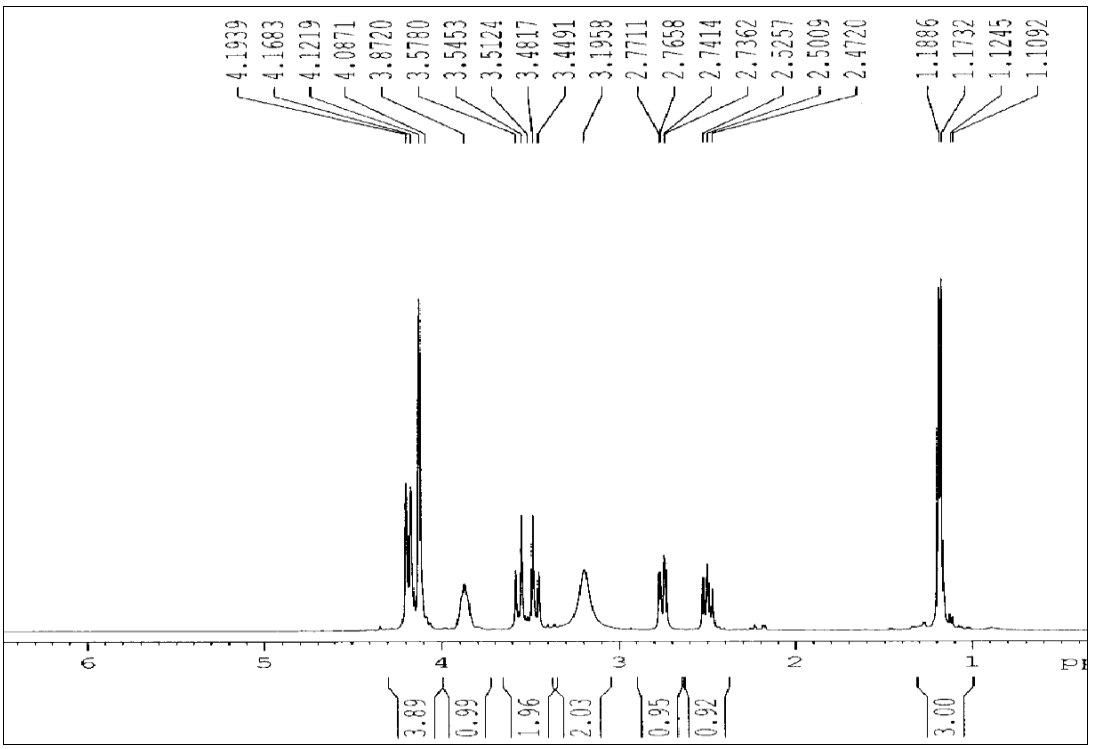
Spektrum19 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



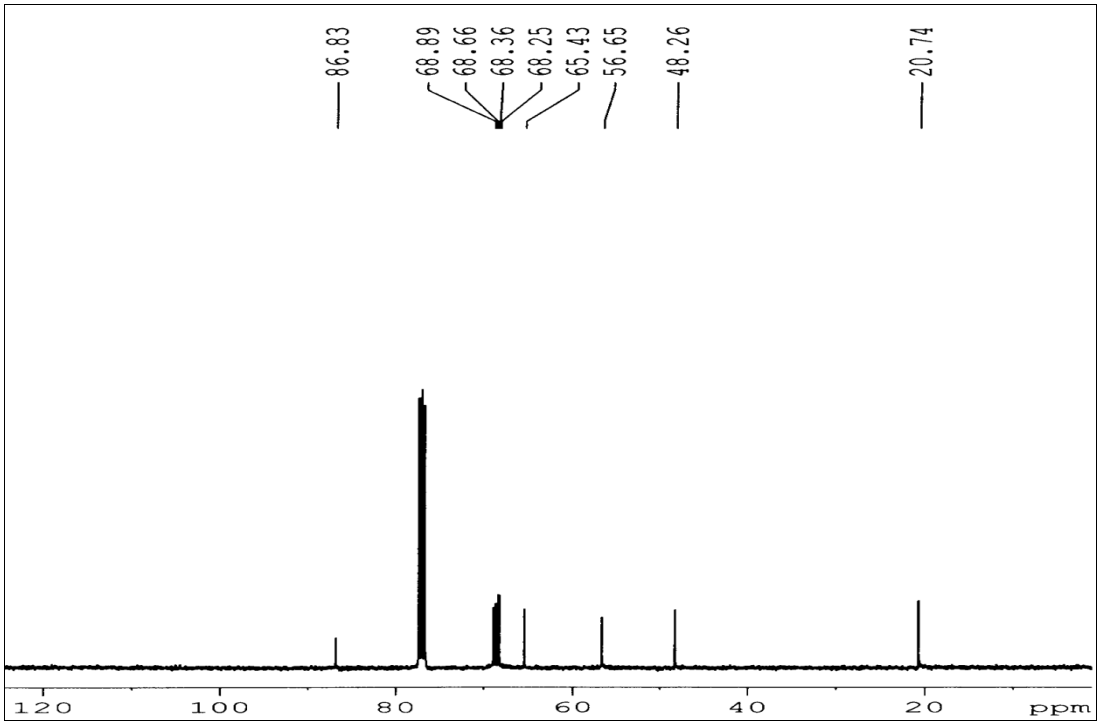
Spektrum20 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



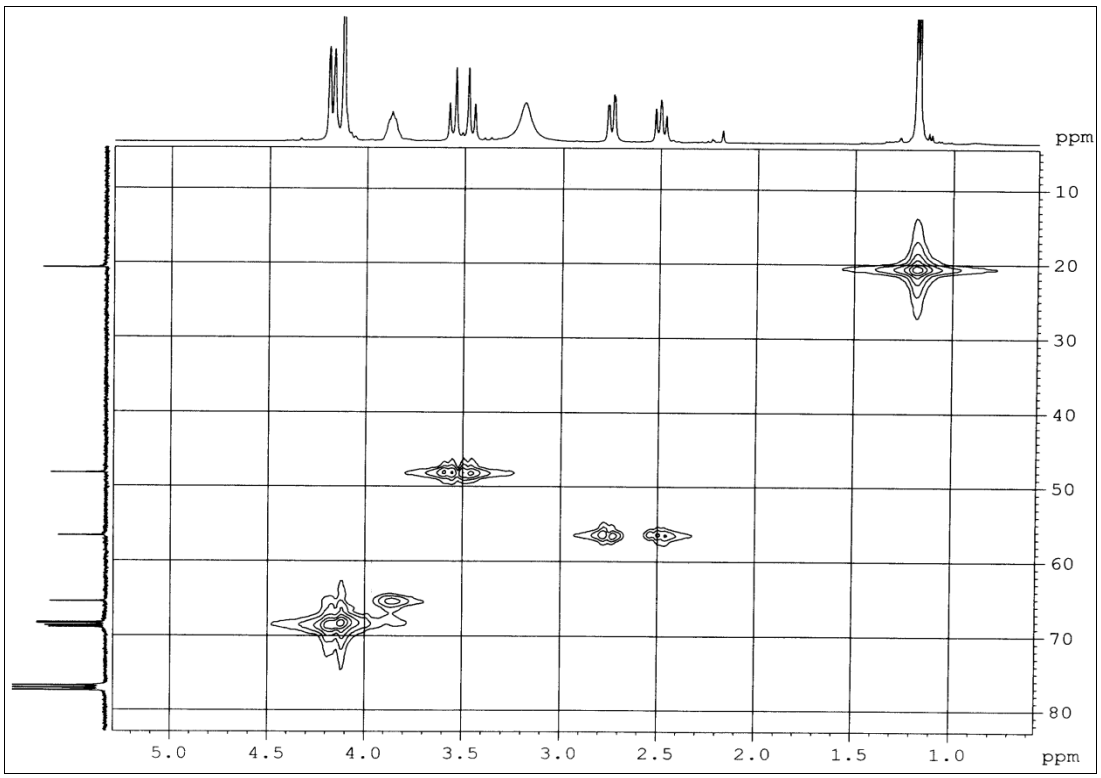
Spektrum21 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi)-butil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



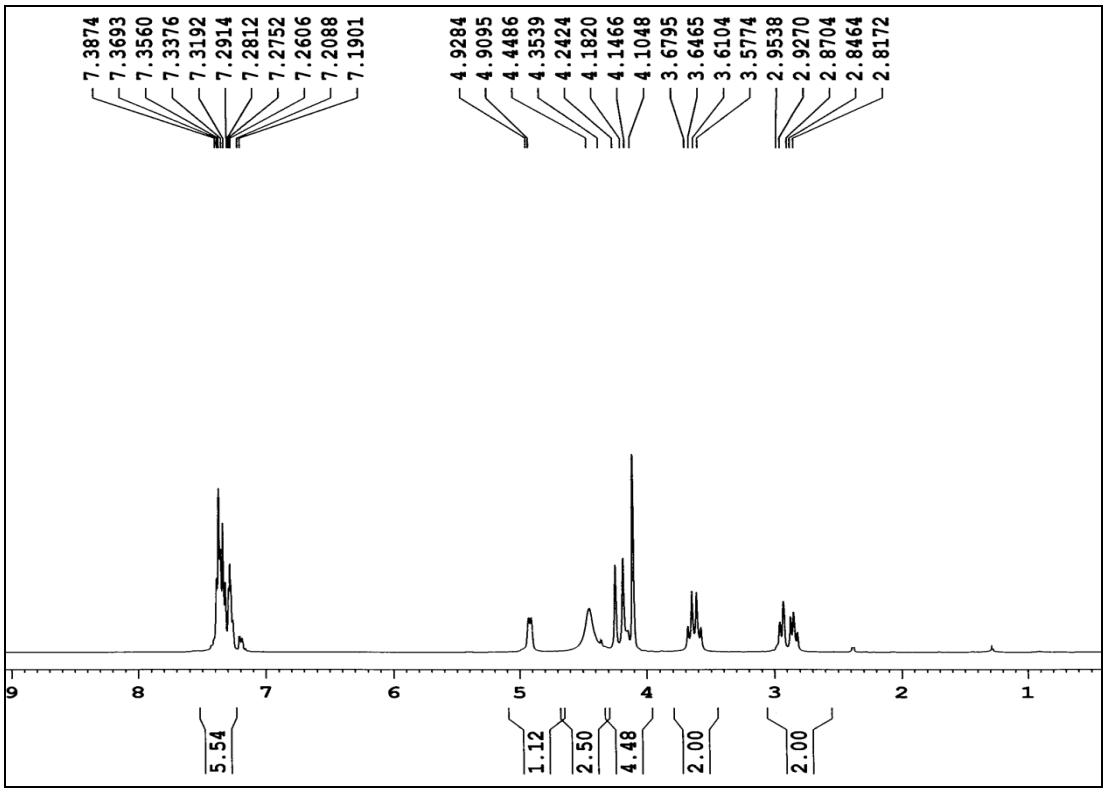
Spektrum22 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



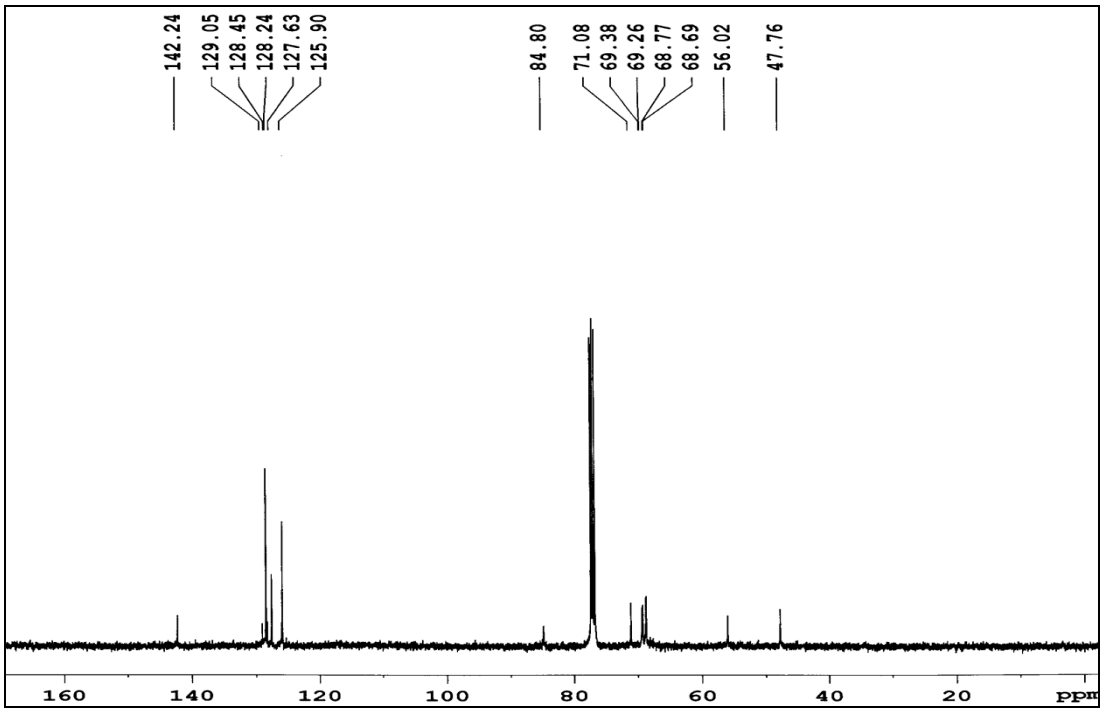
Spektrum23 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



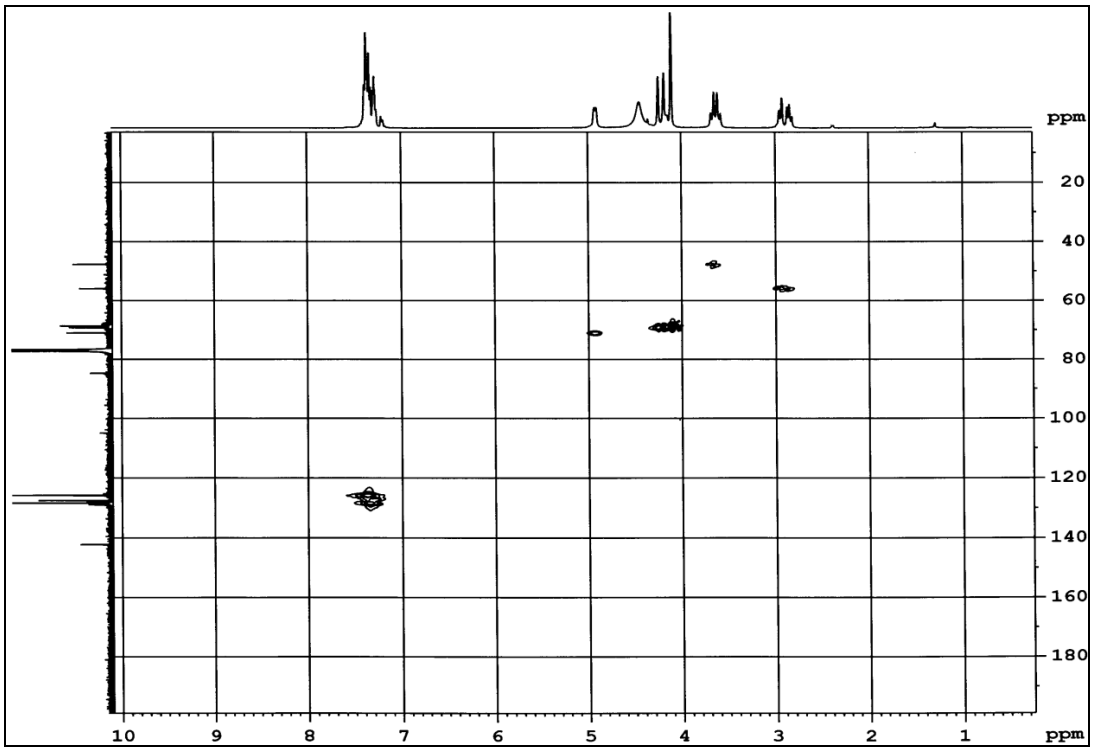
Spektrum24 Bis[(1*S*)-*N*-(2-hidroksi)-propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



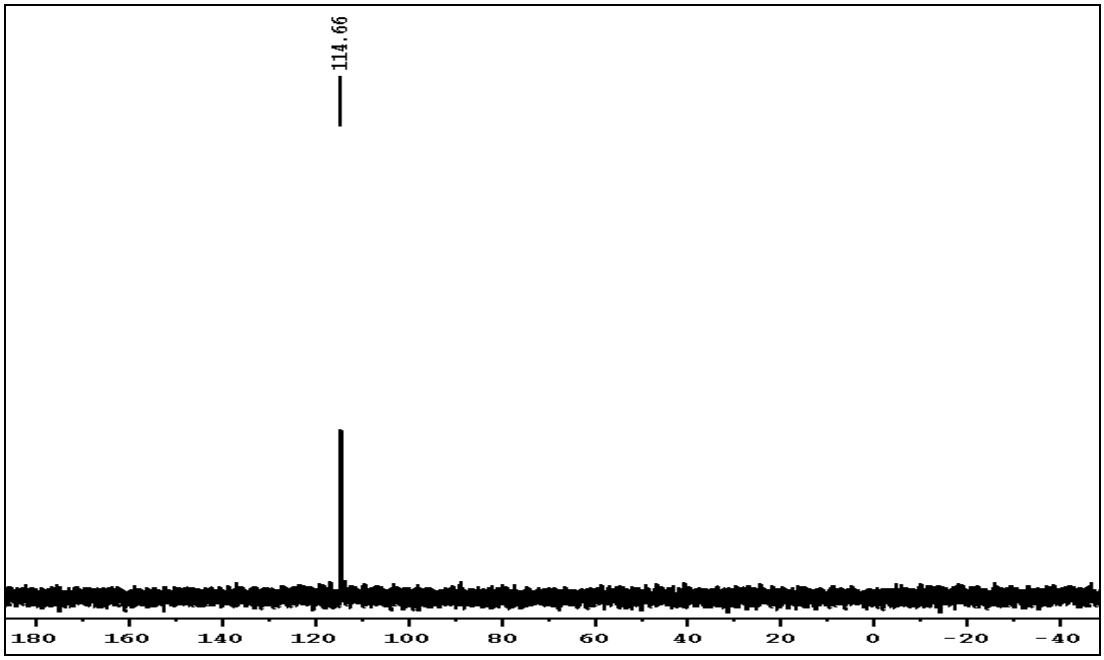
Spektrum25 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H-NMR spektrumu



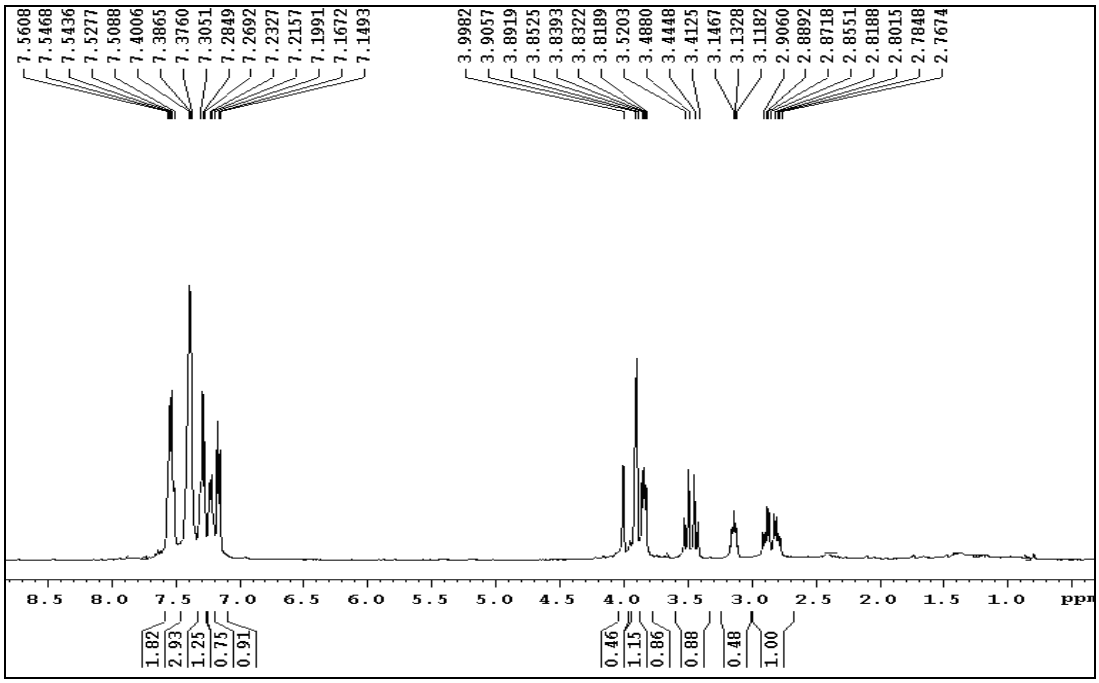
Spektrum26 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C-NMR spektrumu



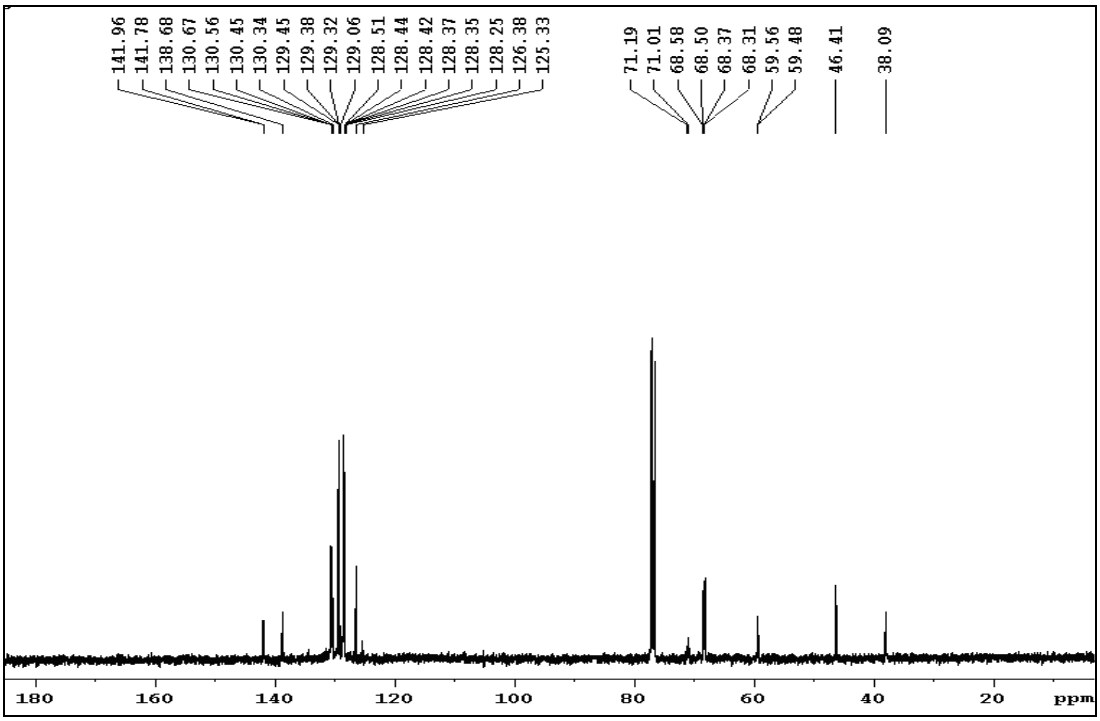
Spektrum27 Bis[(1*R*)-*N*-(1-hidroksi-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



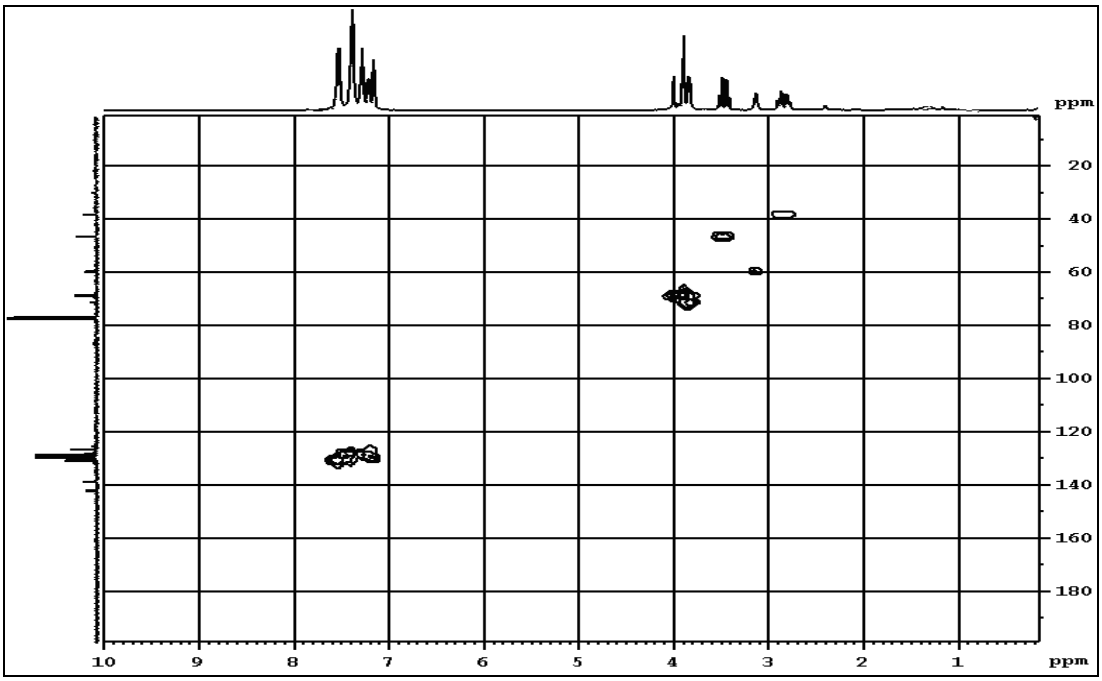
Spektrum28 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



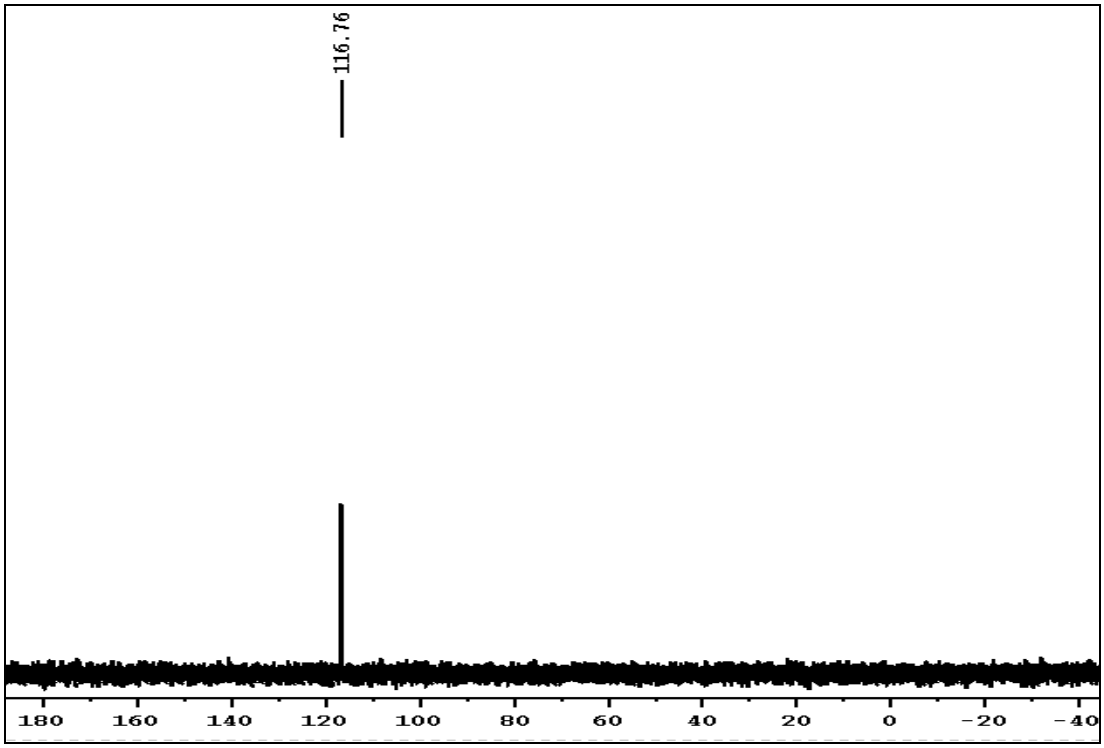
Spektrum29 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H NMR spektrumu



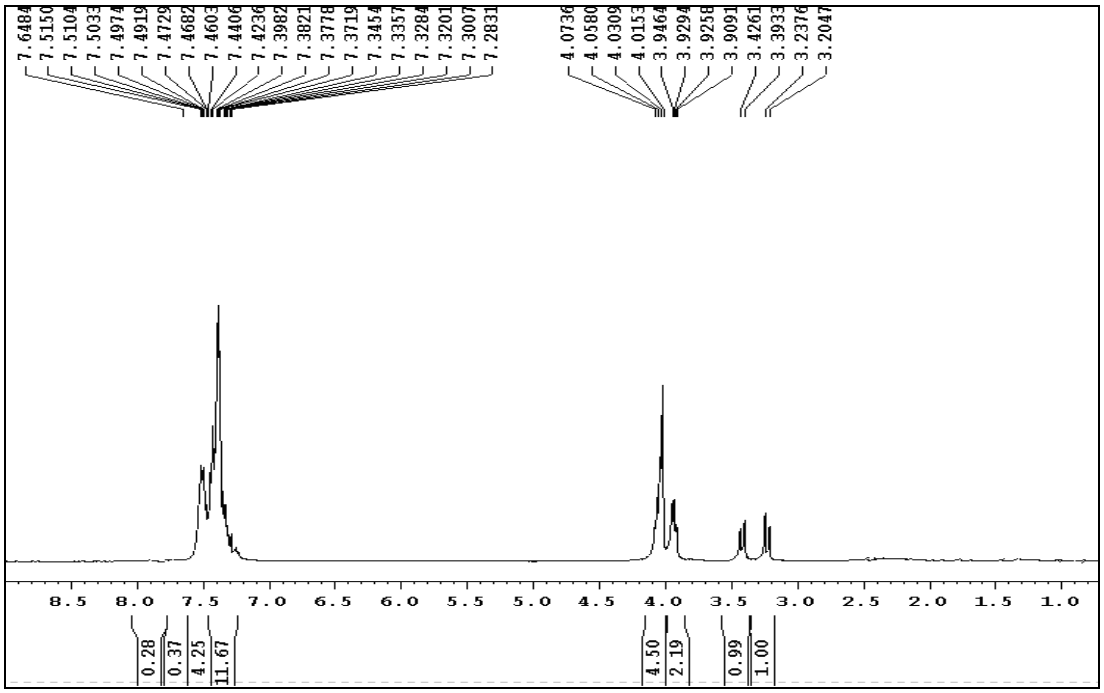
Spektrum30 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



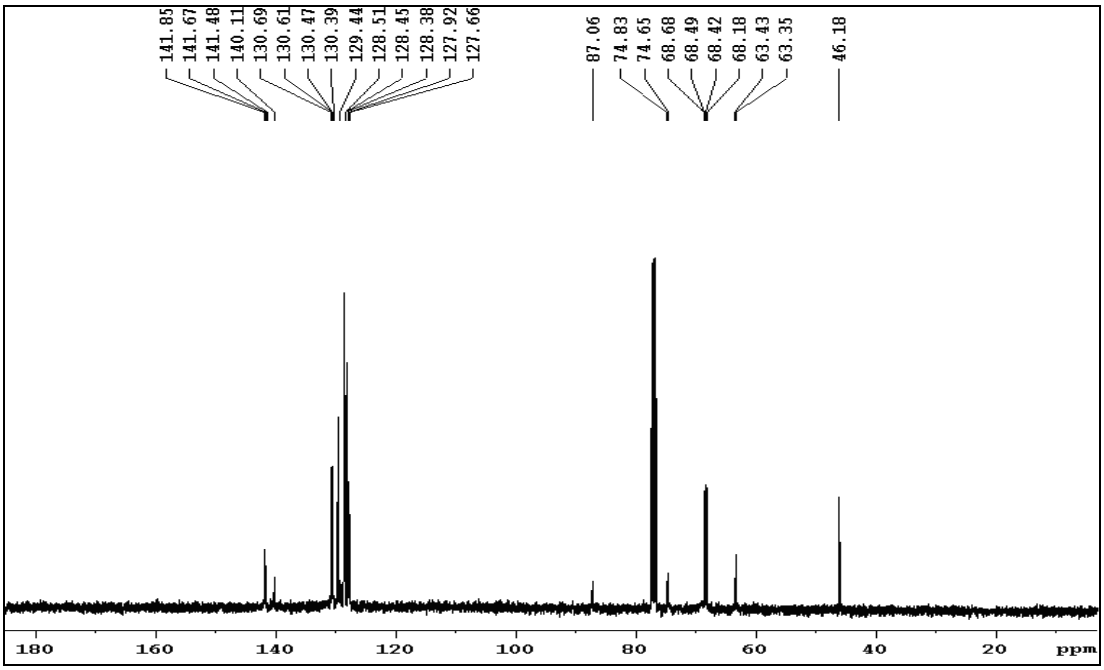
Spektrum31 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



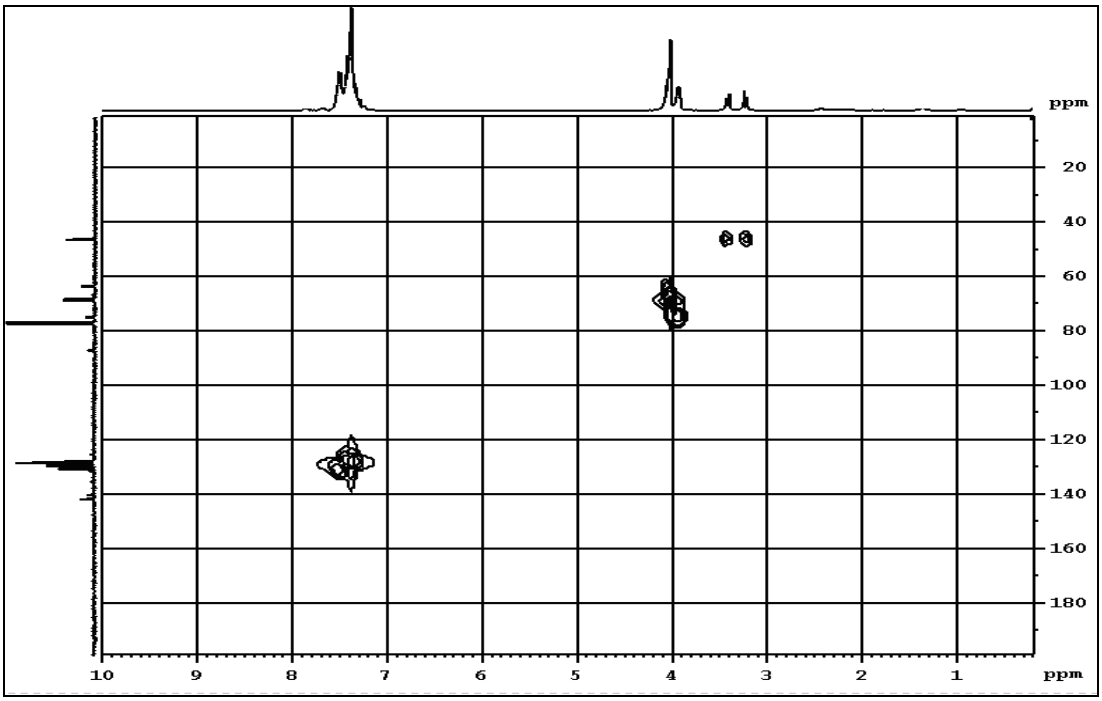
Spektrum32 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



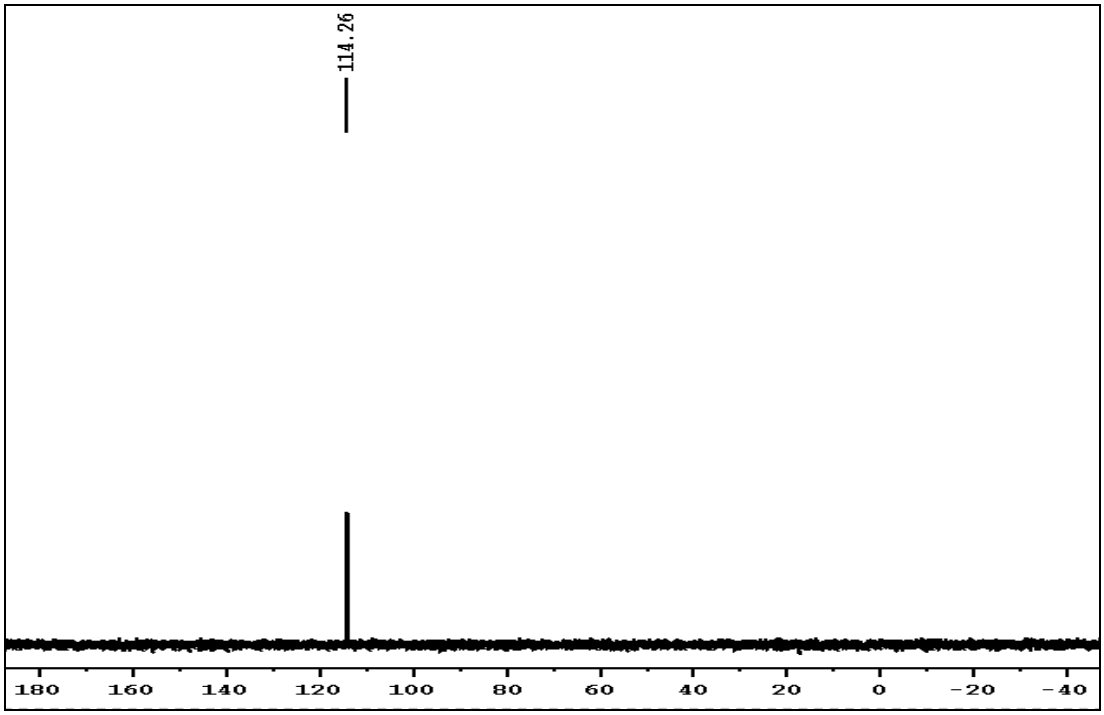
Spektrum33 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H NMR spektrumu



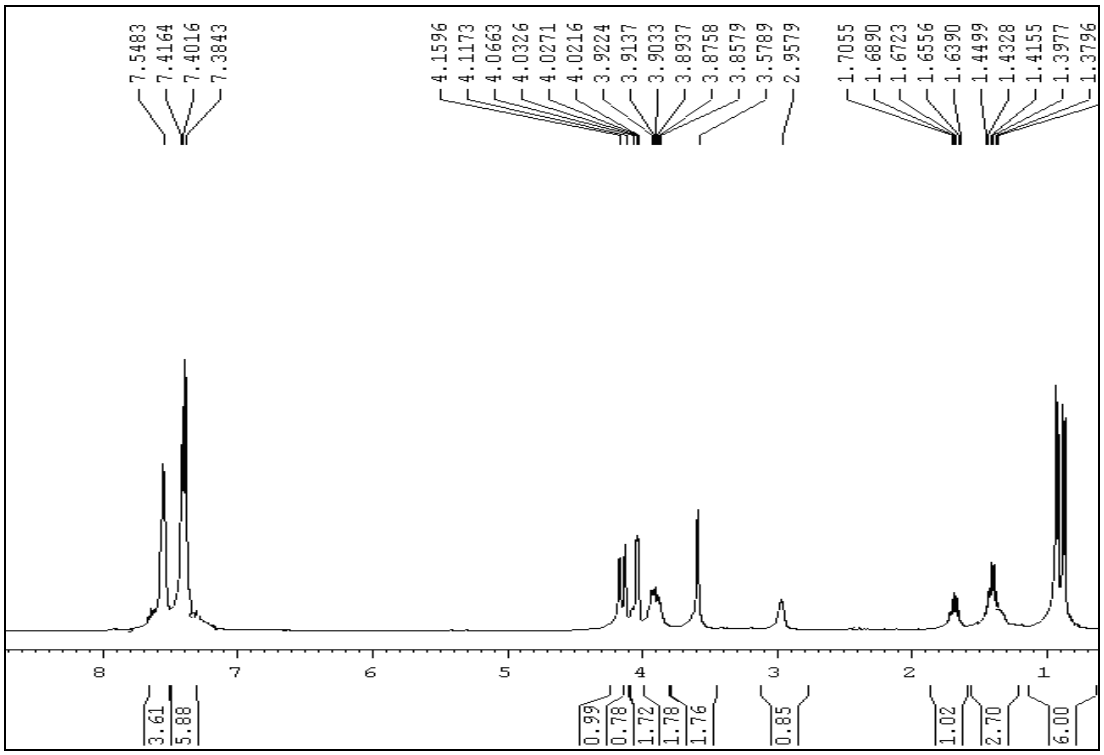
Spektrum34 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



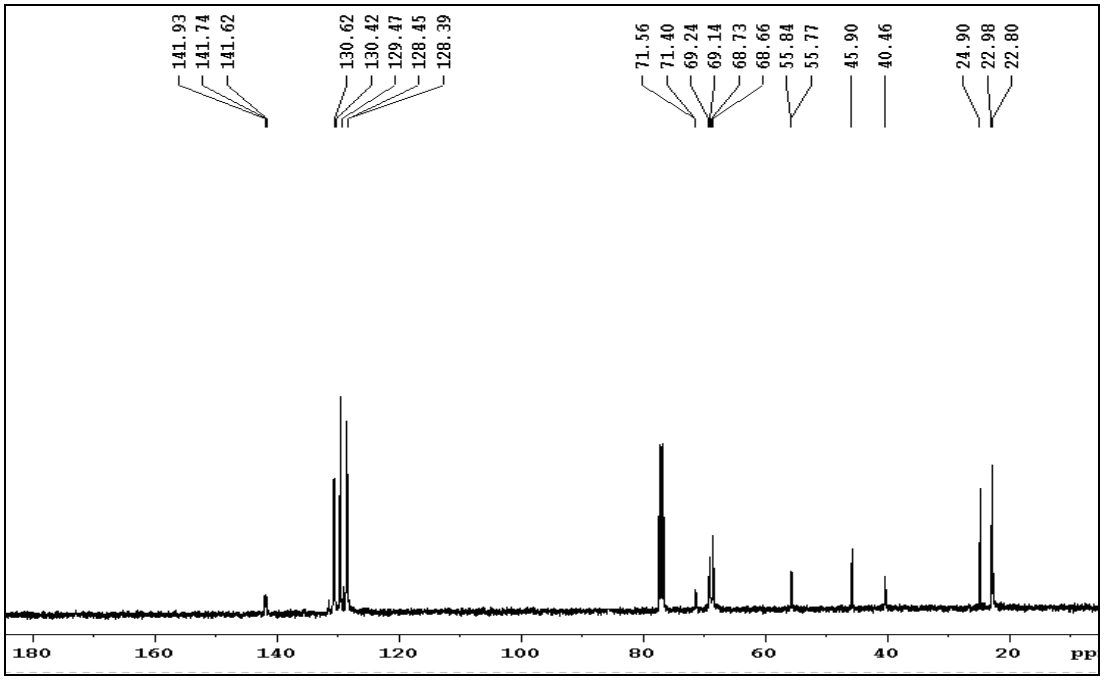
Spektrum35 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



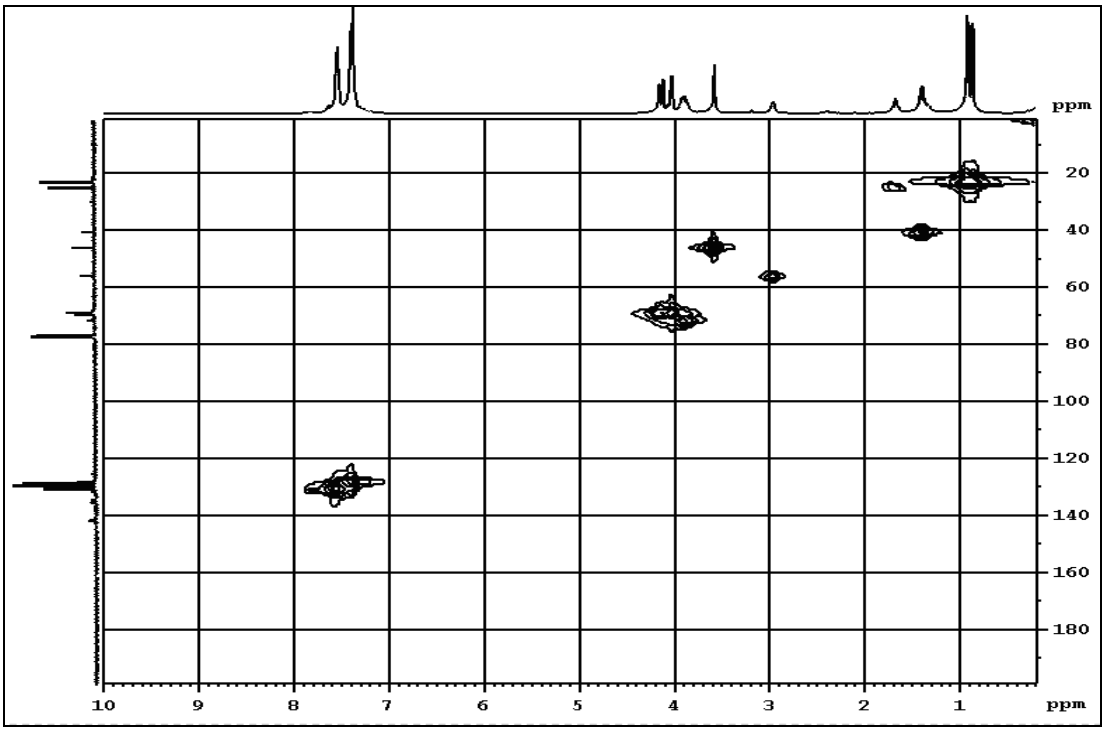
Spektrum36 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



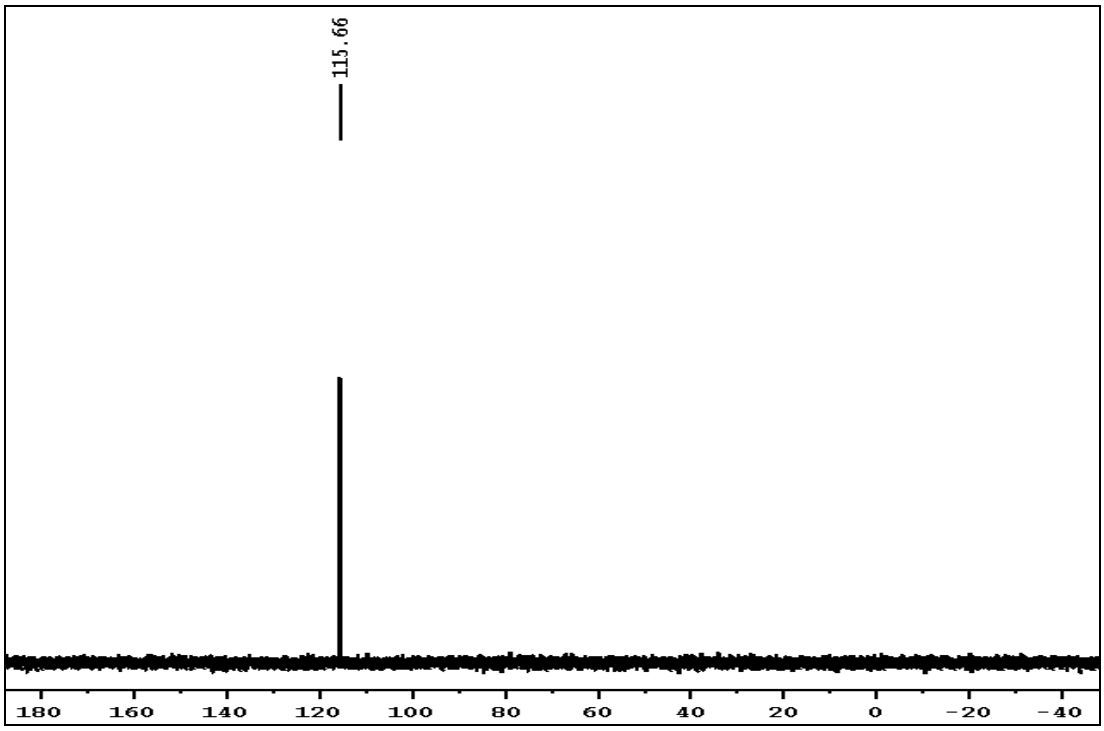
Spektrum37 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H NMR spektrumu



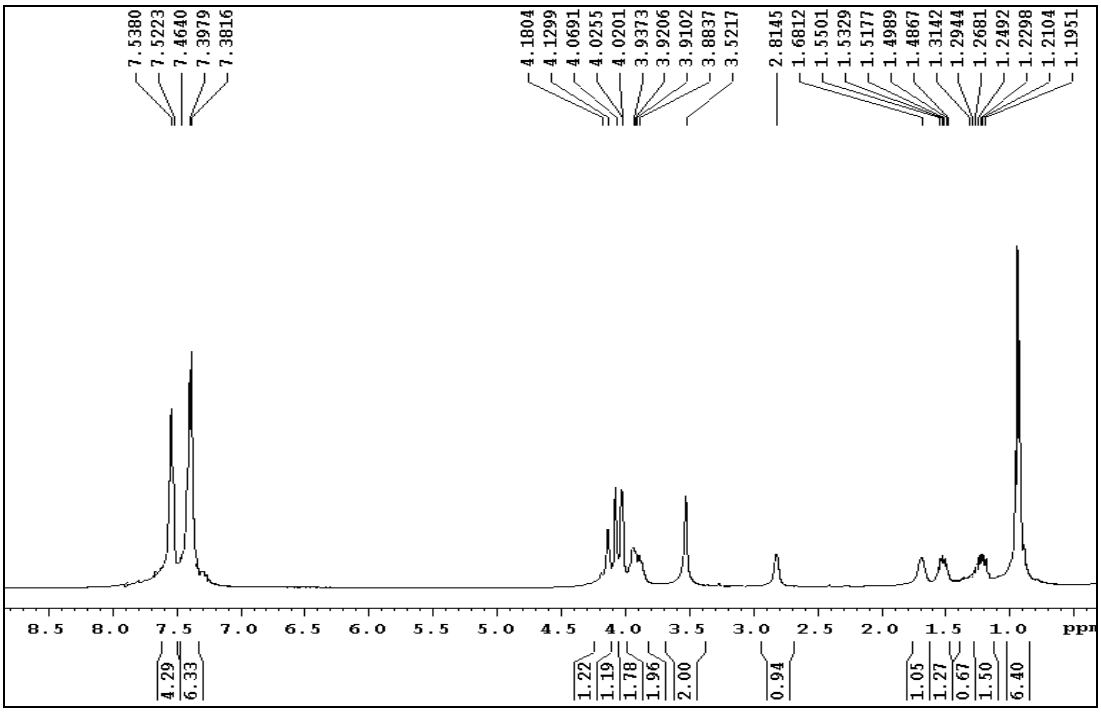
Spektrum38 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



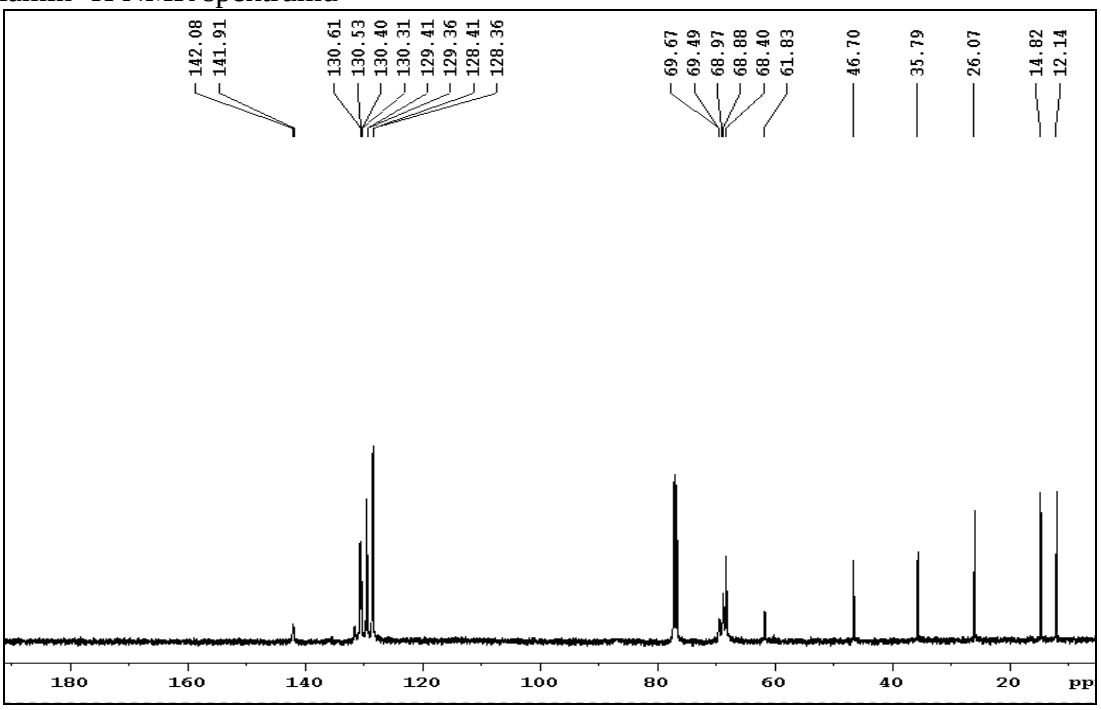
Spektrum39 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



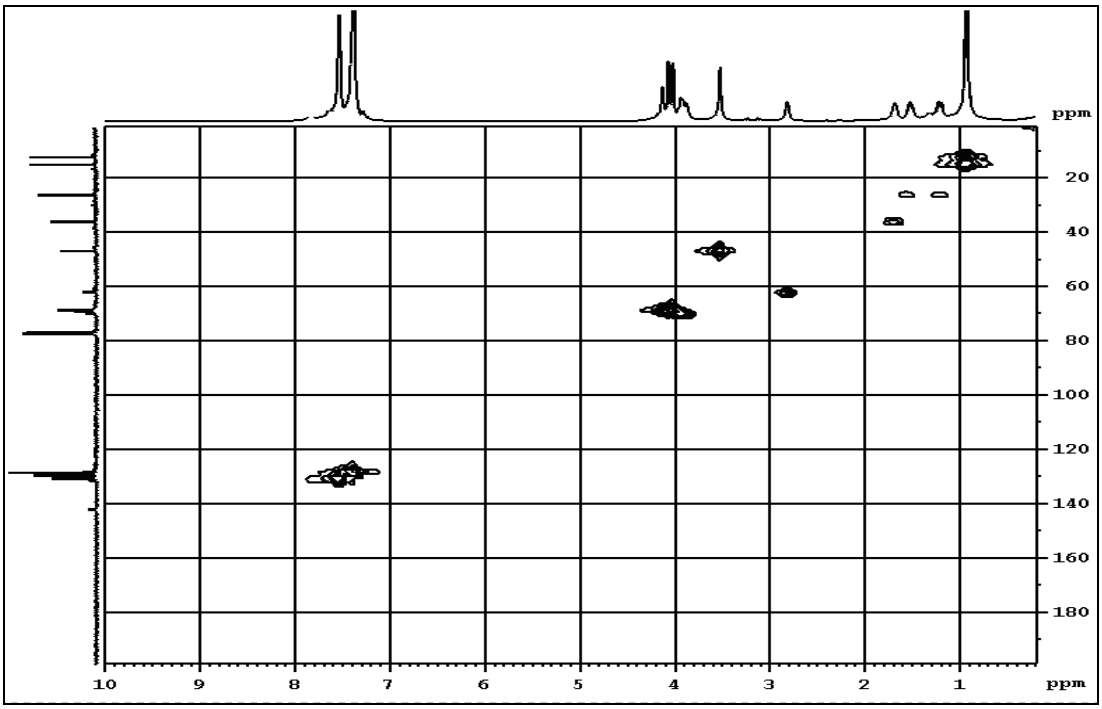
Spektrum40 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



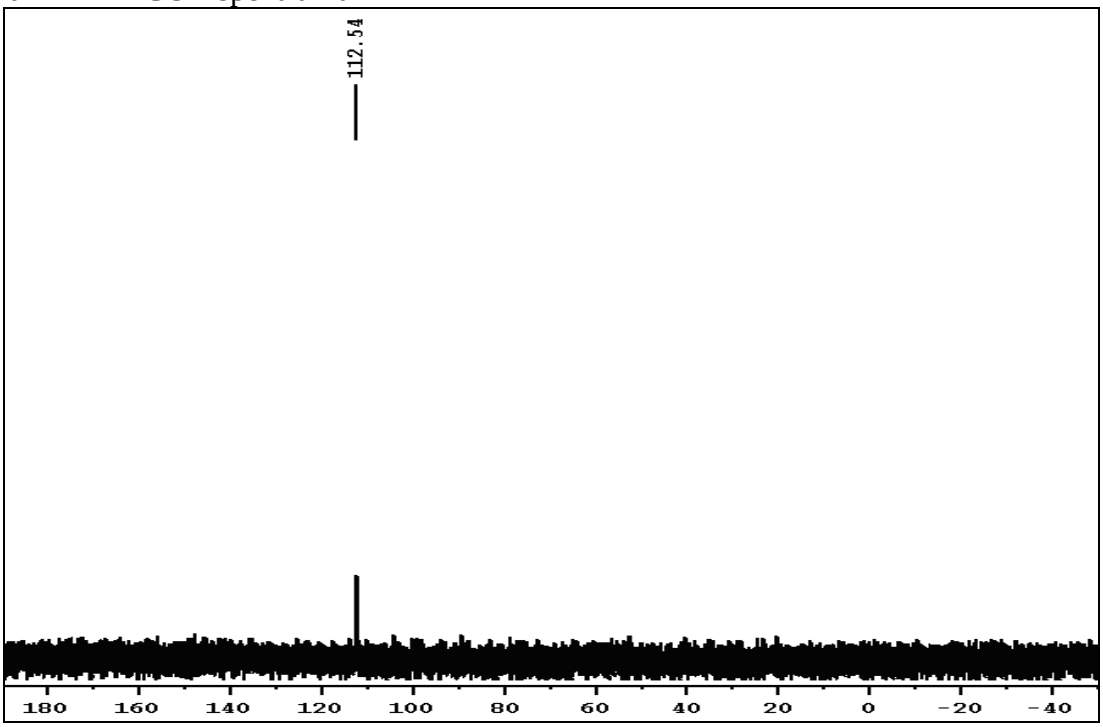
Spektrum41 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{1}H NMR spektrumu



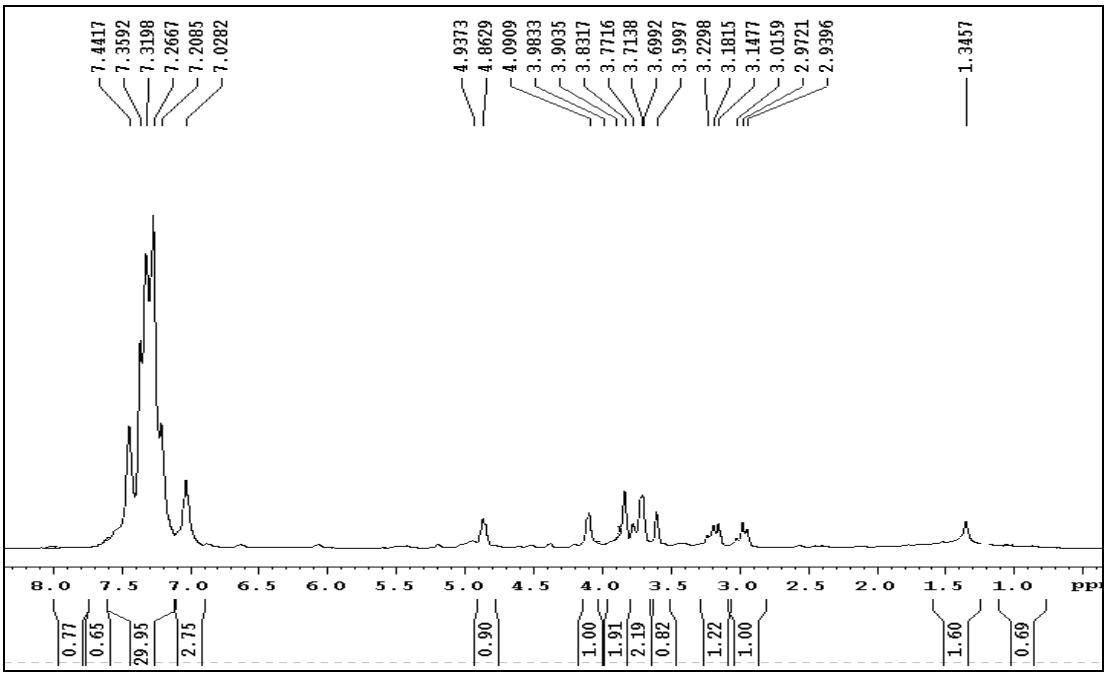
Spektrum42 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



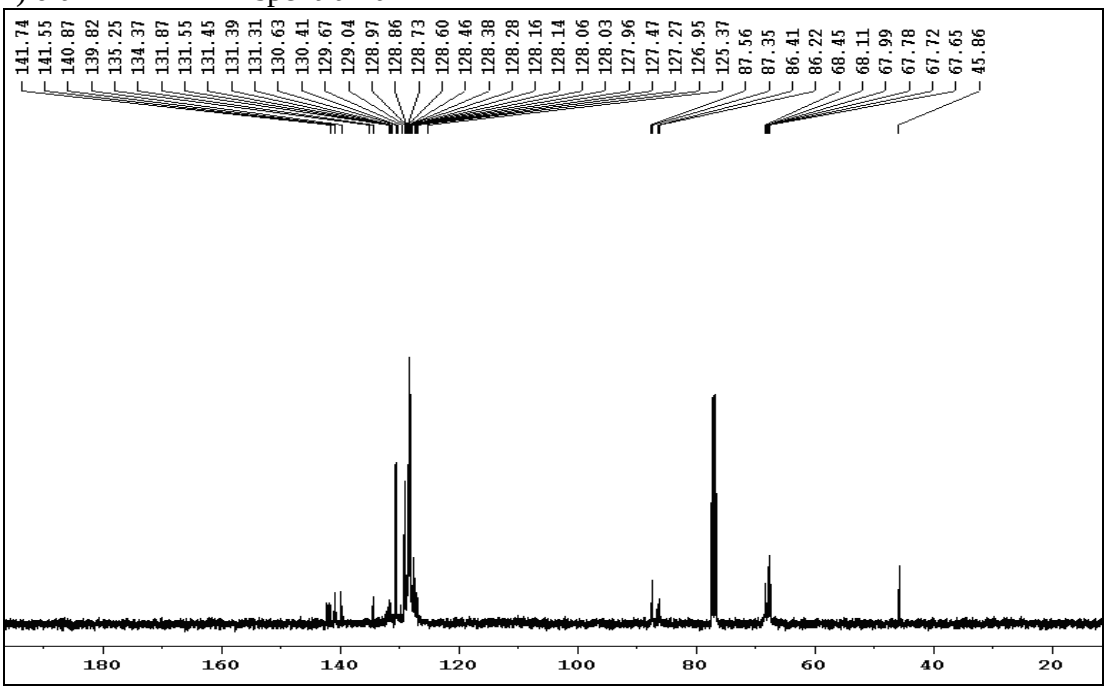
Spektrum43 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



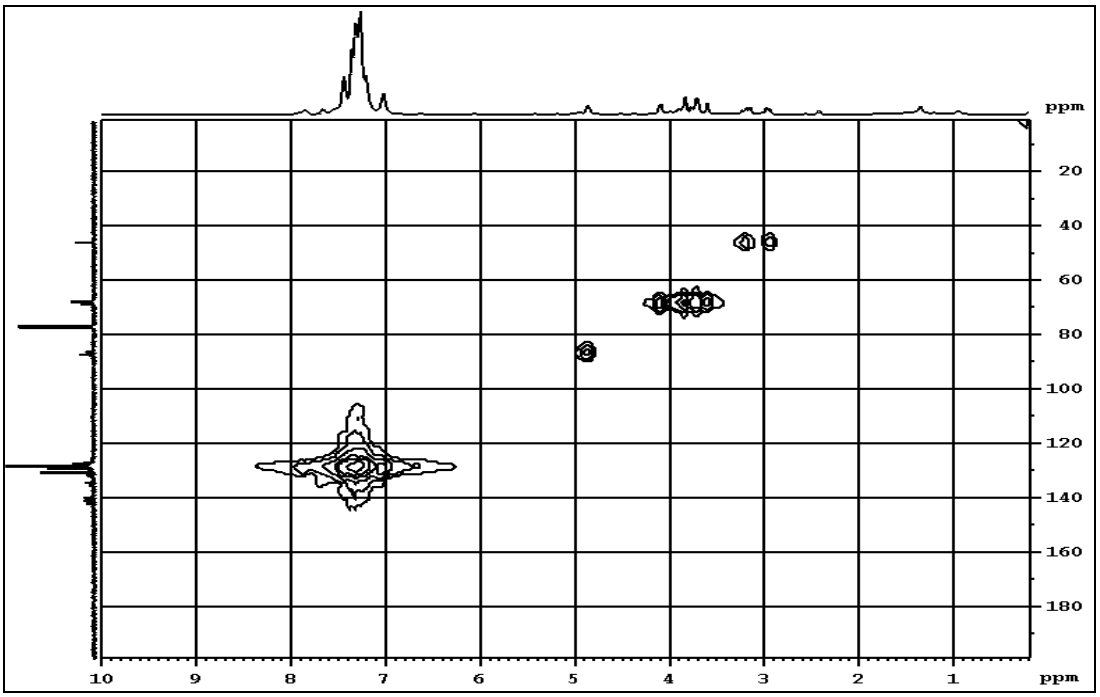
Spektrum44 Bis[(1*S*-*2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil en)diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



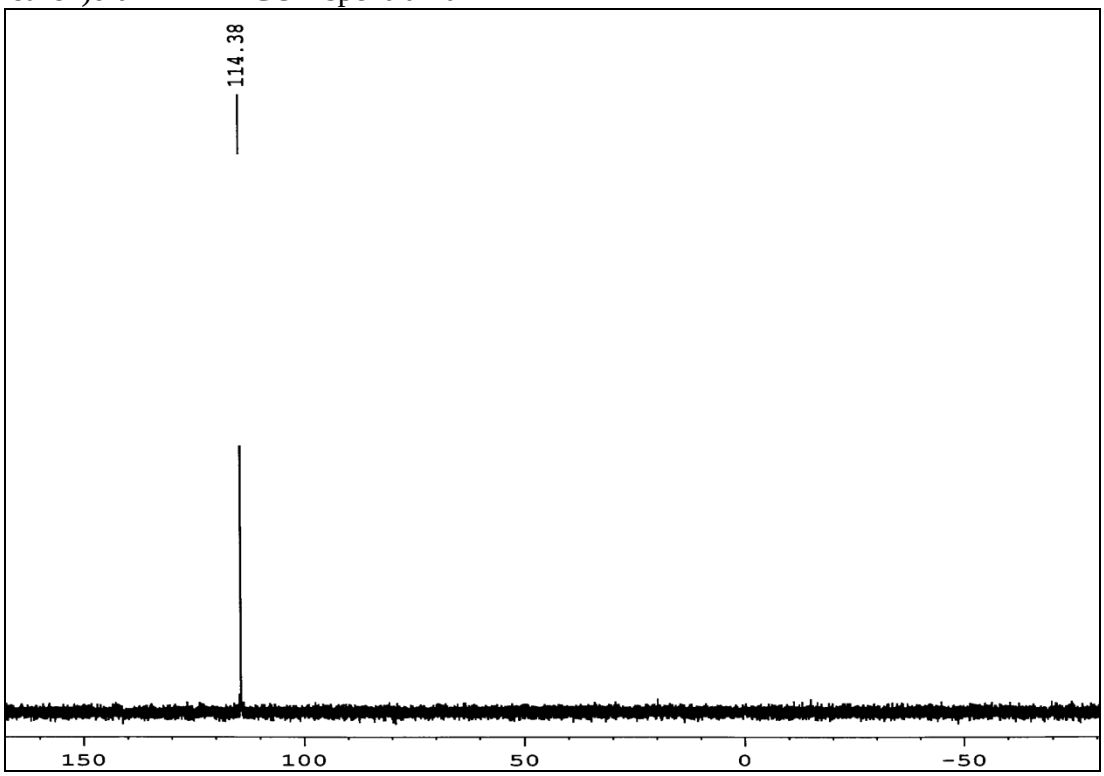
Spektrum45 Bis[(1*S*-*2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetil en) diamin ^{1}H NMR spektrumu



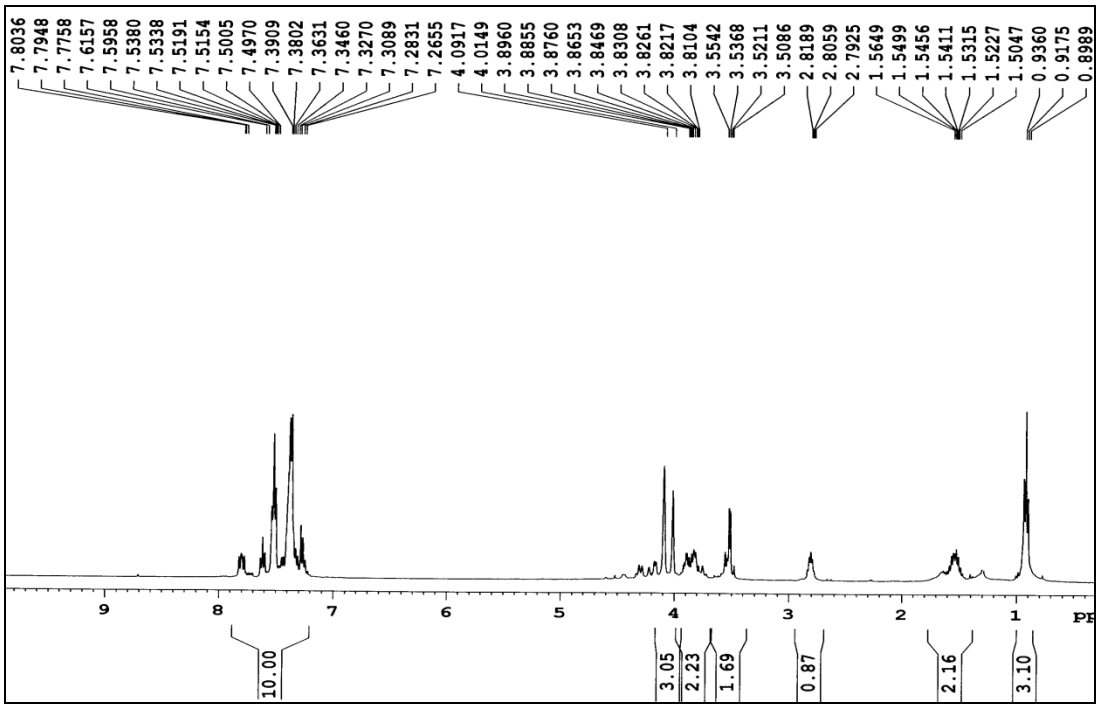
Spektrum46 Bis[(1*S*-*2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



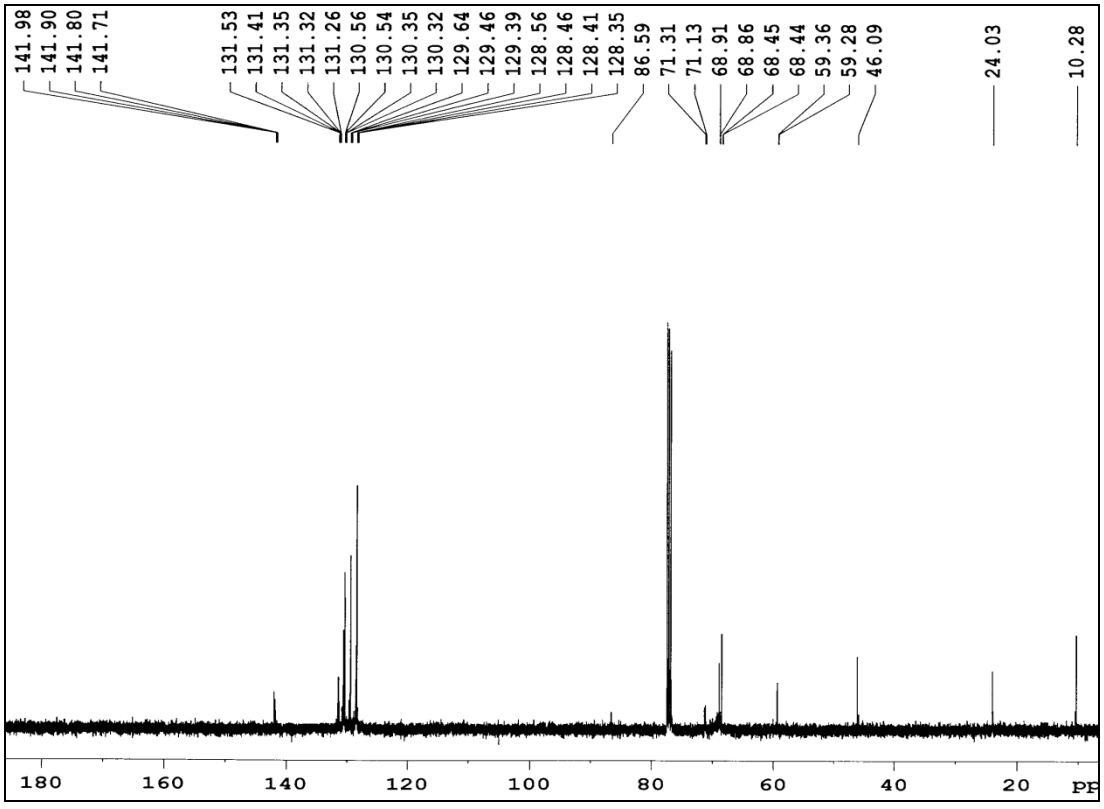
Spektrum47 Bis[(1*S*-*2R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil]-N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)diamin HETCOR spektrumu



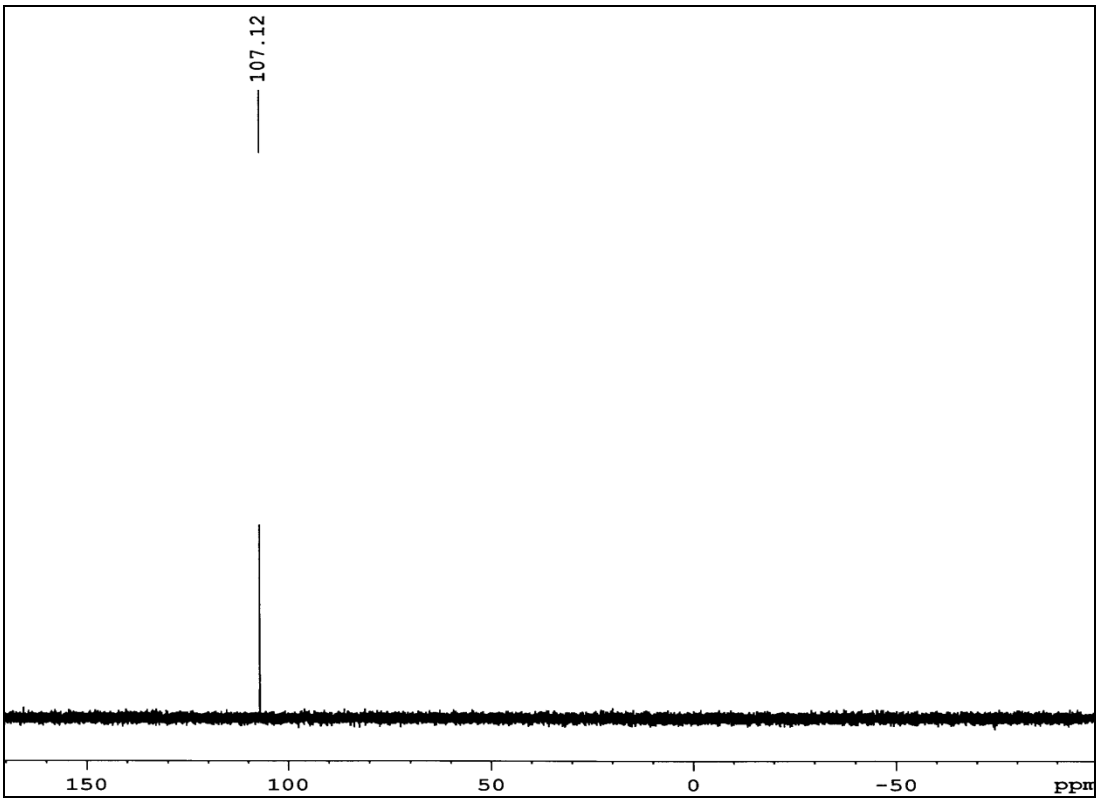
Spektrum48 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



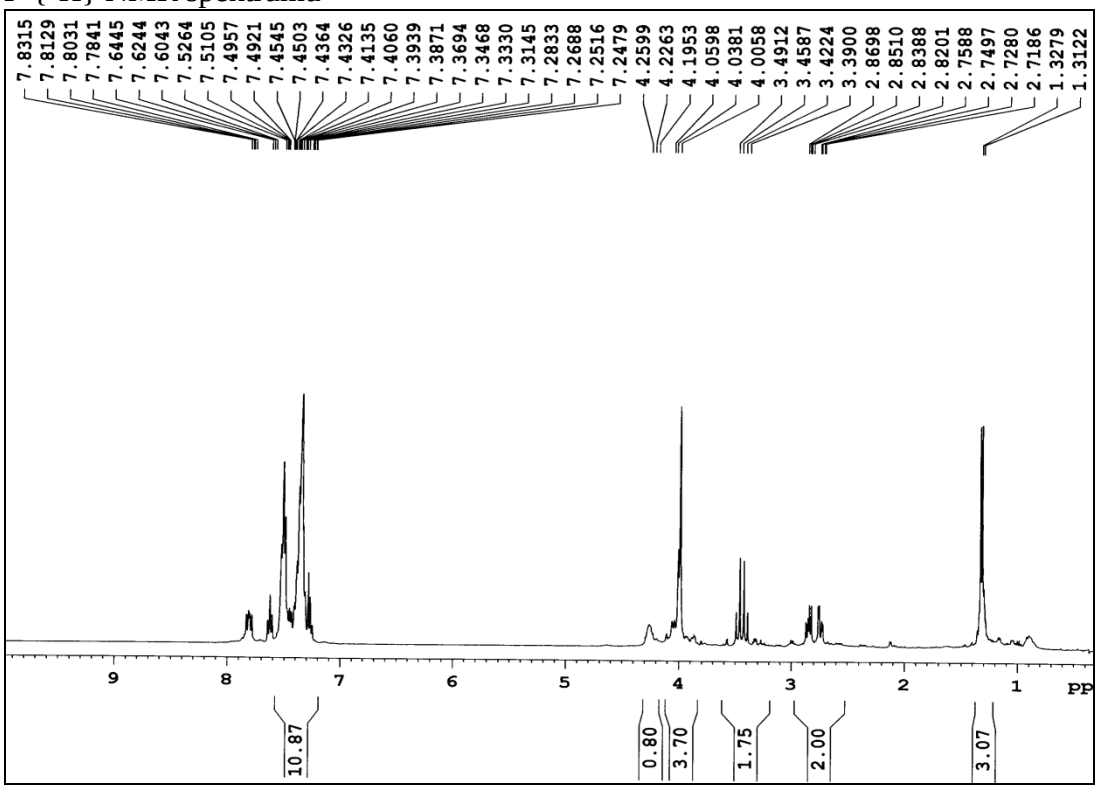
Spektrum49 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H NMR spektrumu



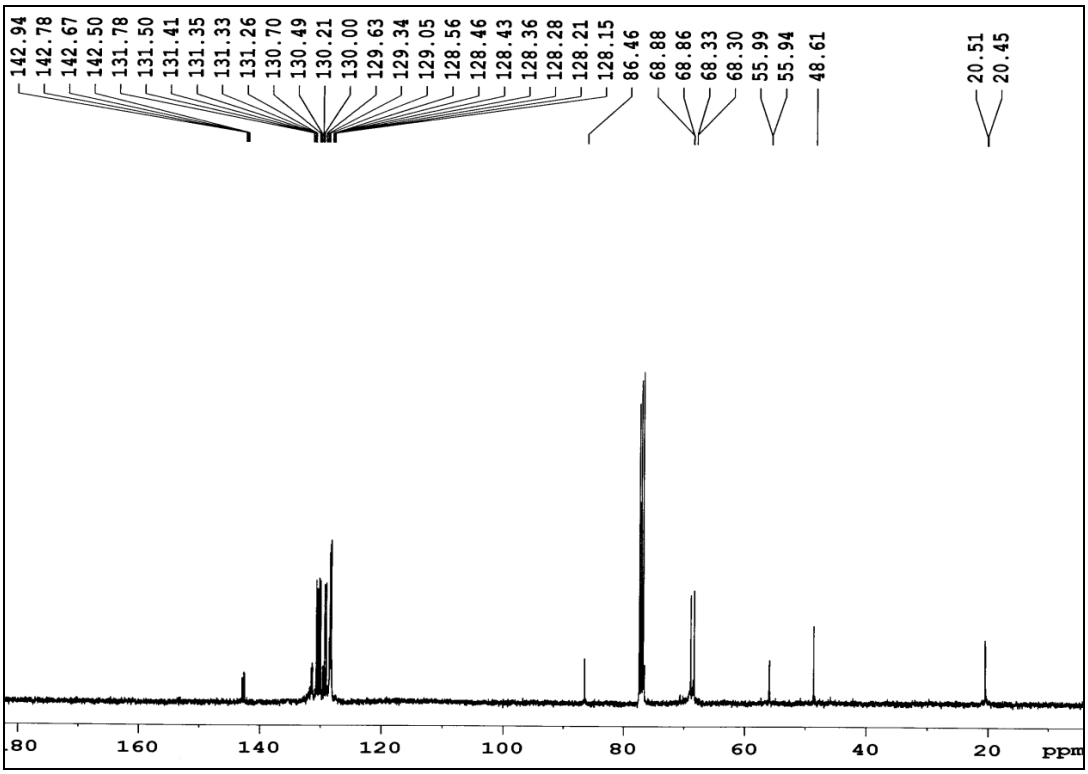
Spektrum50 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C NMR spektrumu



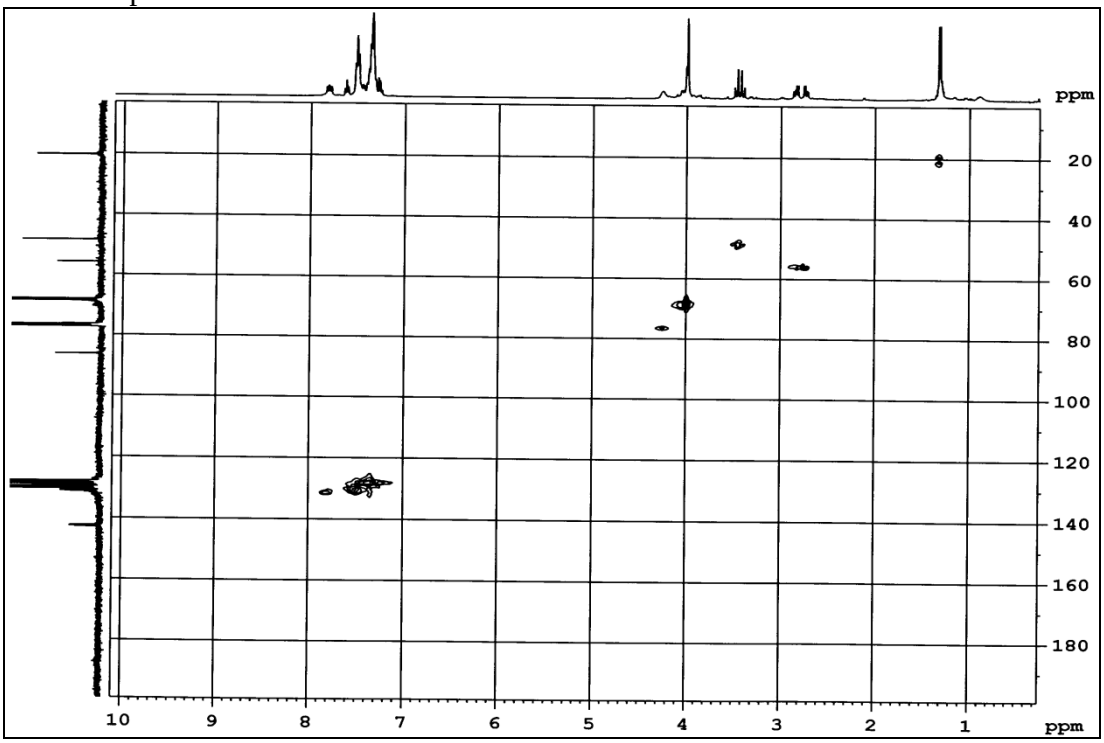
Spektrum51 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]-N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



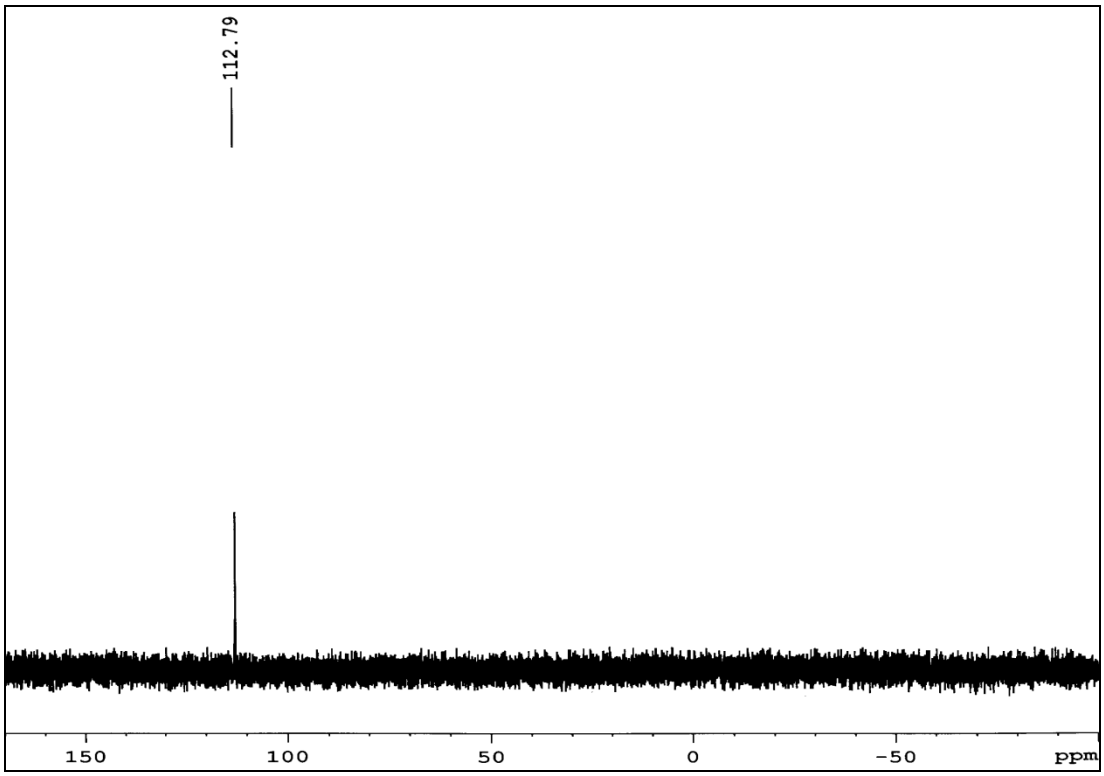
Spektrum52 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H NMR spektrumu



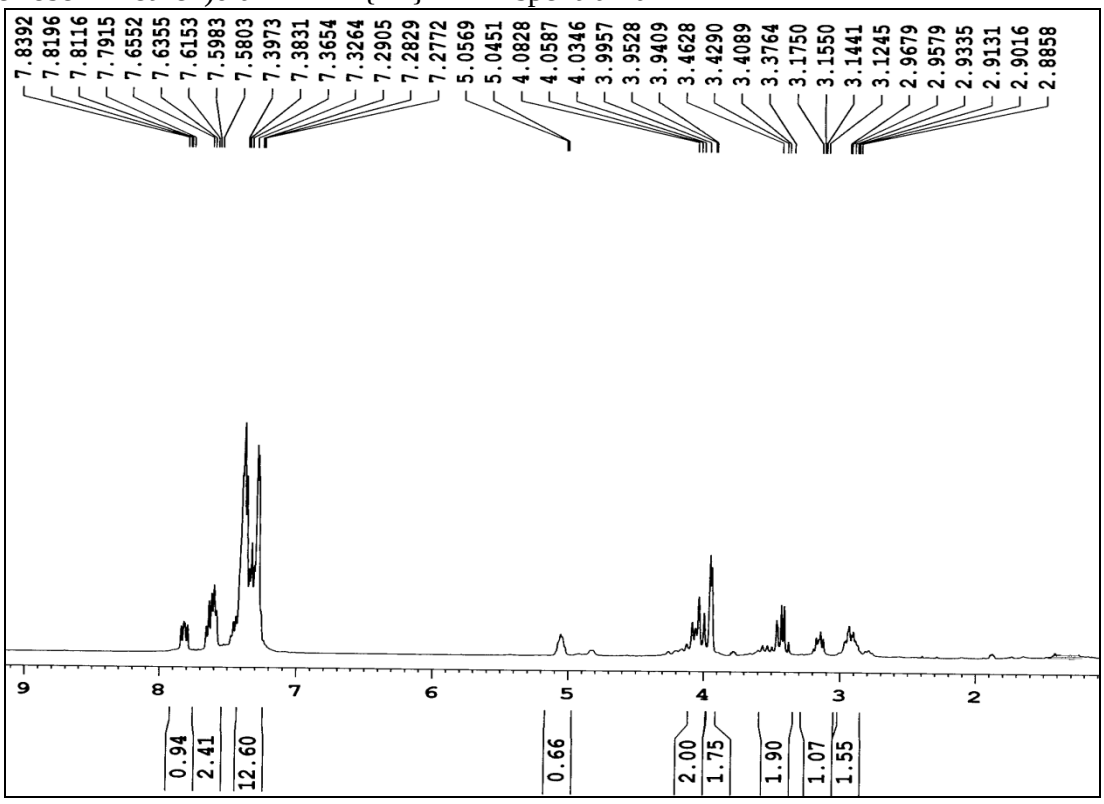
Spektrum53 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{13}C NMR spektrumu



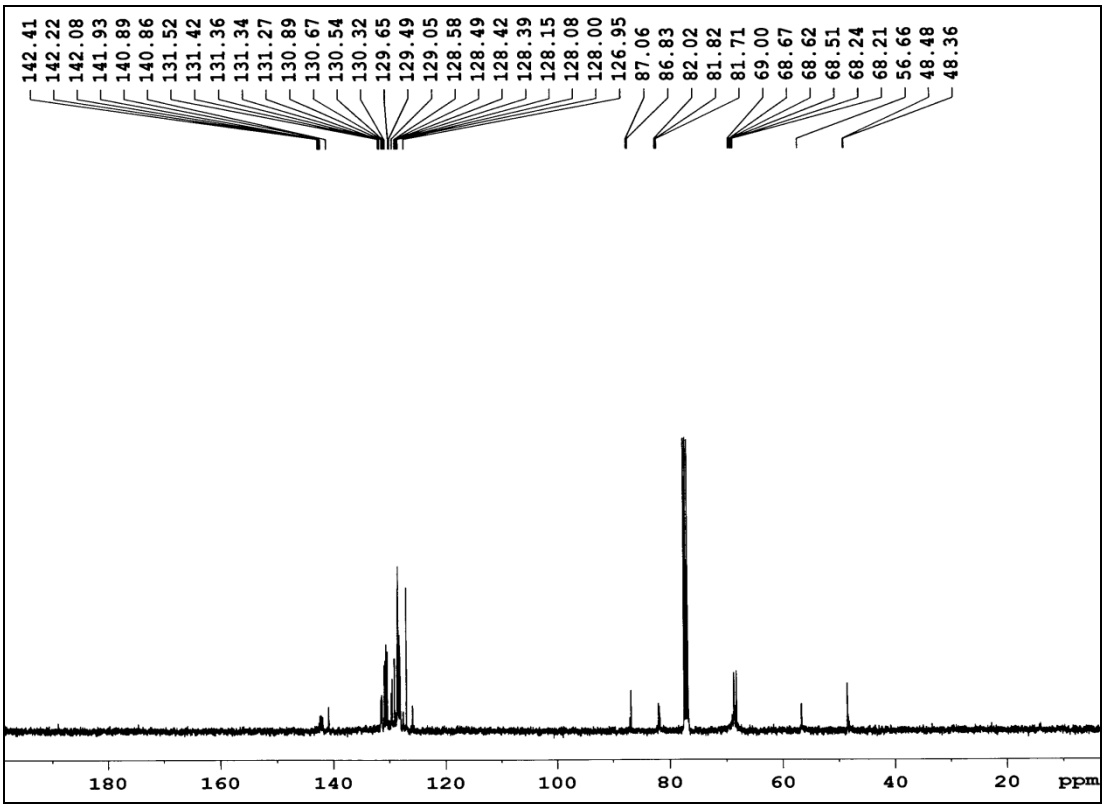
Spektrum54 Bis[(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin HETCOR spektrumu



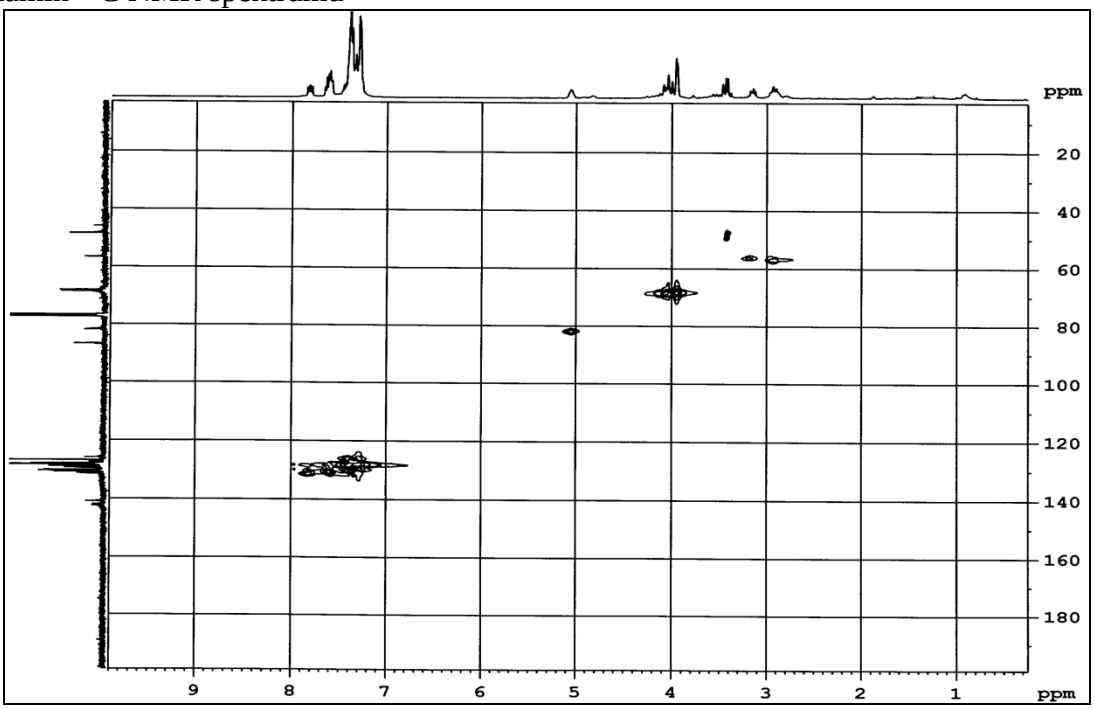
Spektrum55 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



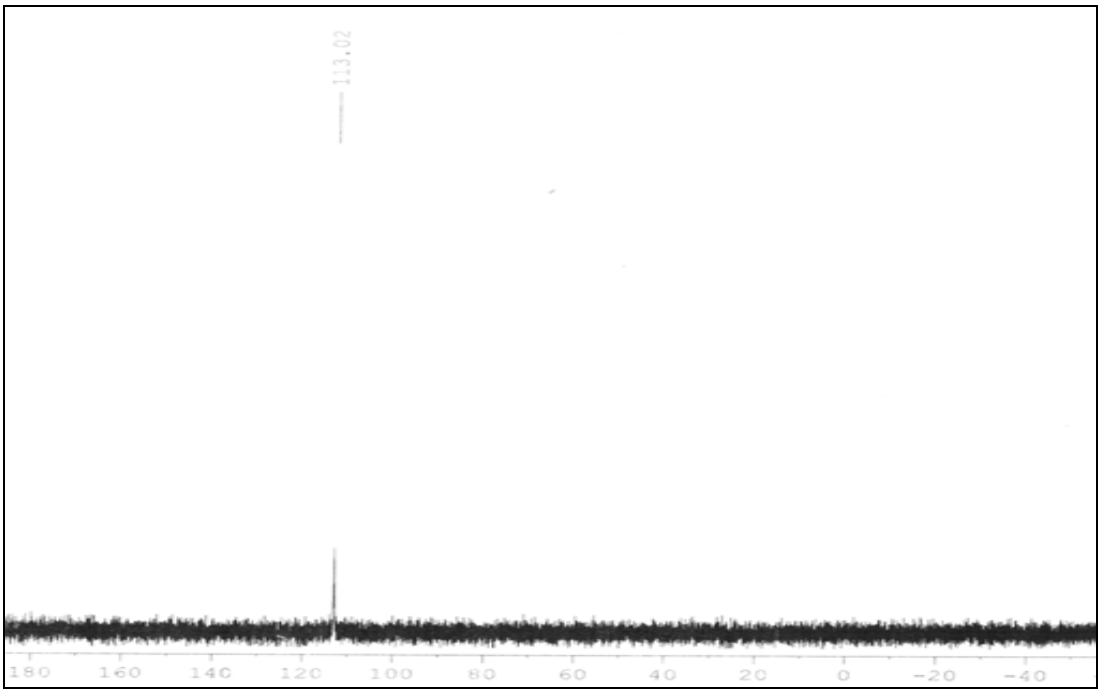
Spektrum56 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen)diamin ^{1}H NMR spektrumu



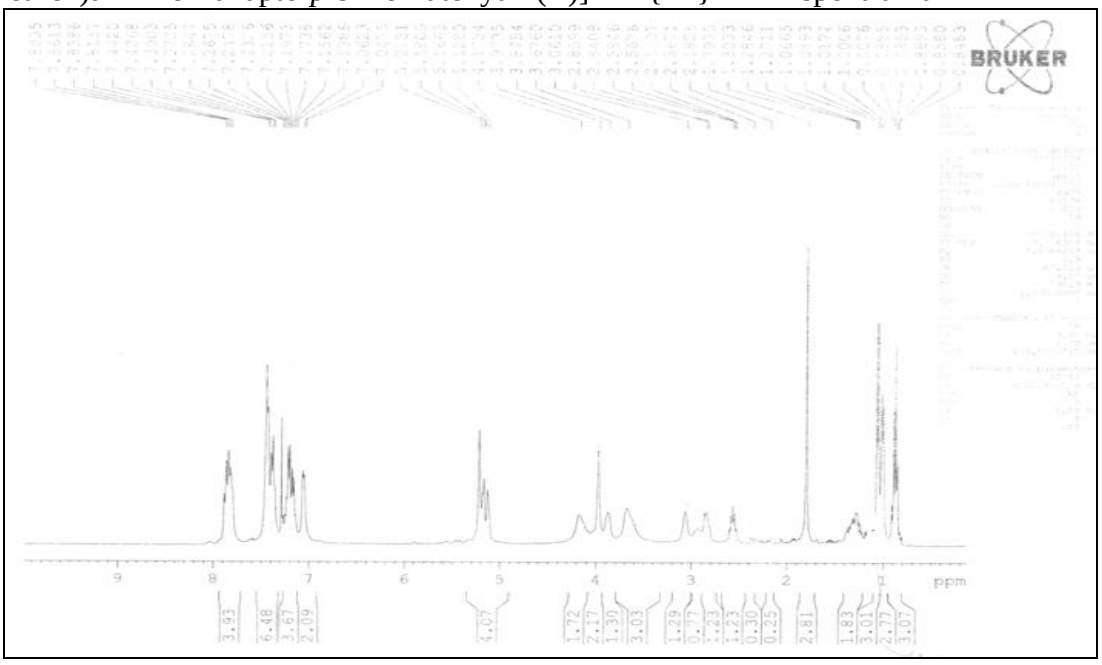
Spektrum57 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin ^{13}C NMR spektrumu



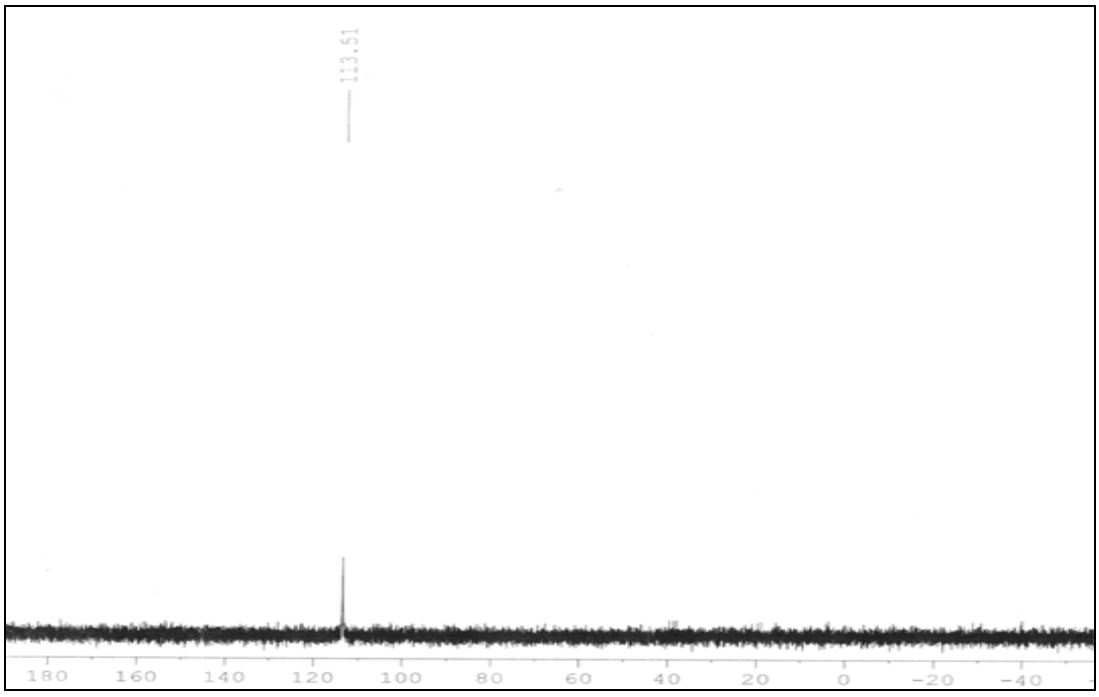
Spektrum58 Bis[(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil]- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) diamin HETCOR spektrumu



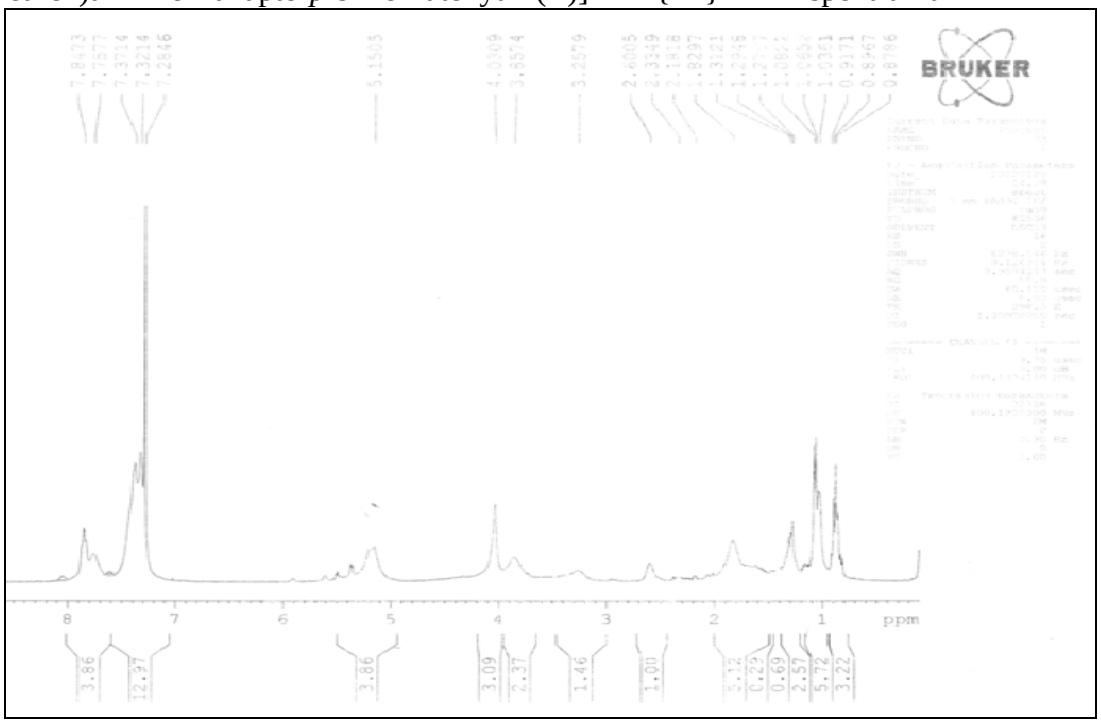
Spektrum59 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



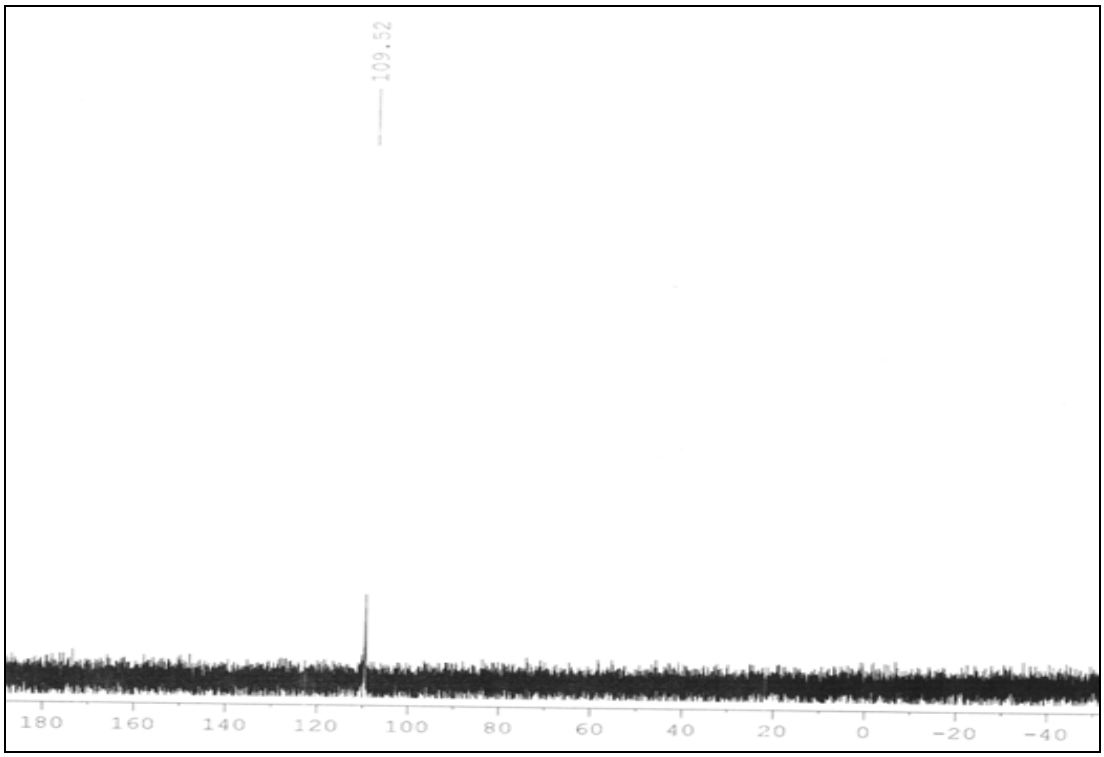
Spektrum60 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{1}H NMR spektrumu



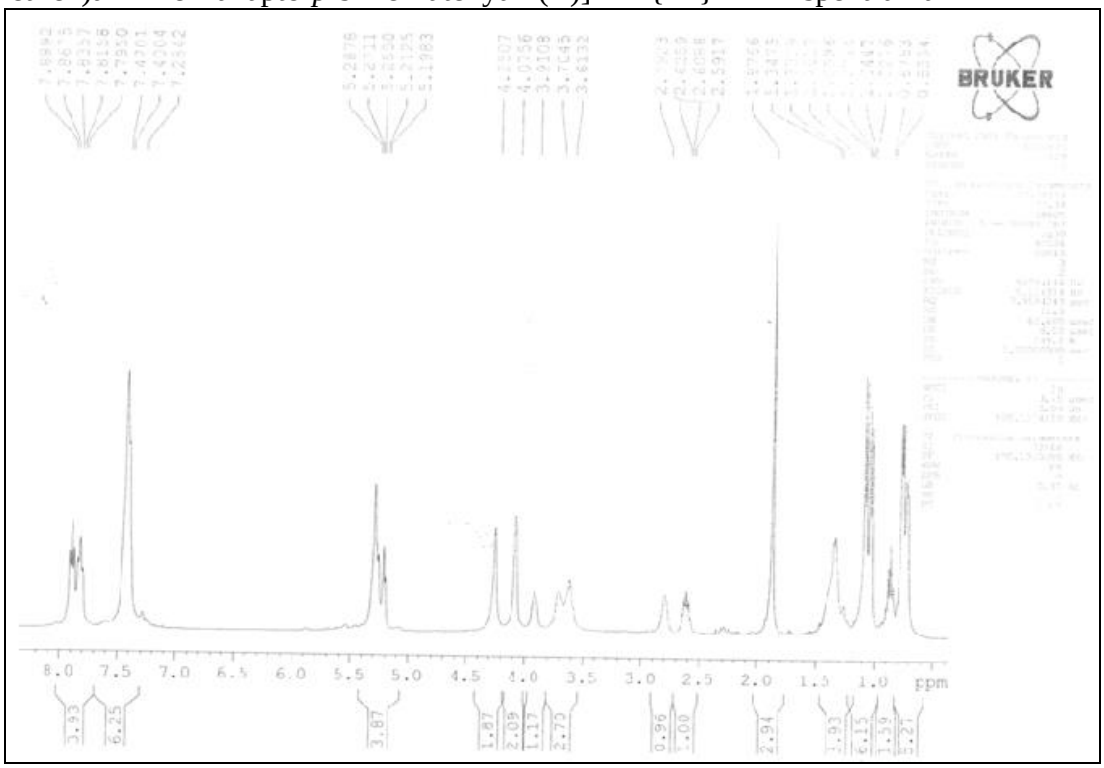
Spektrum61 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



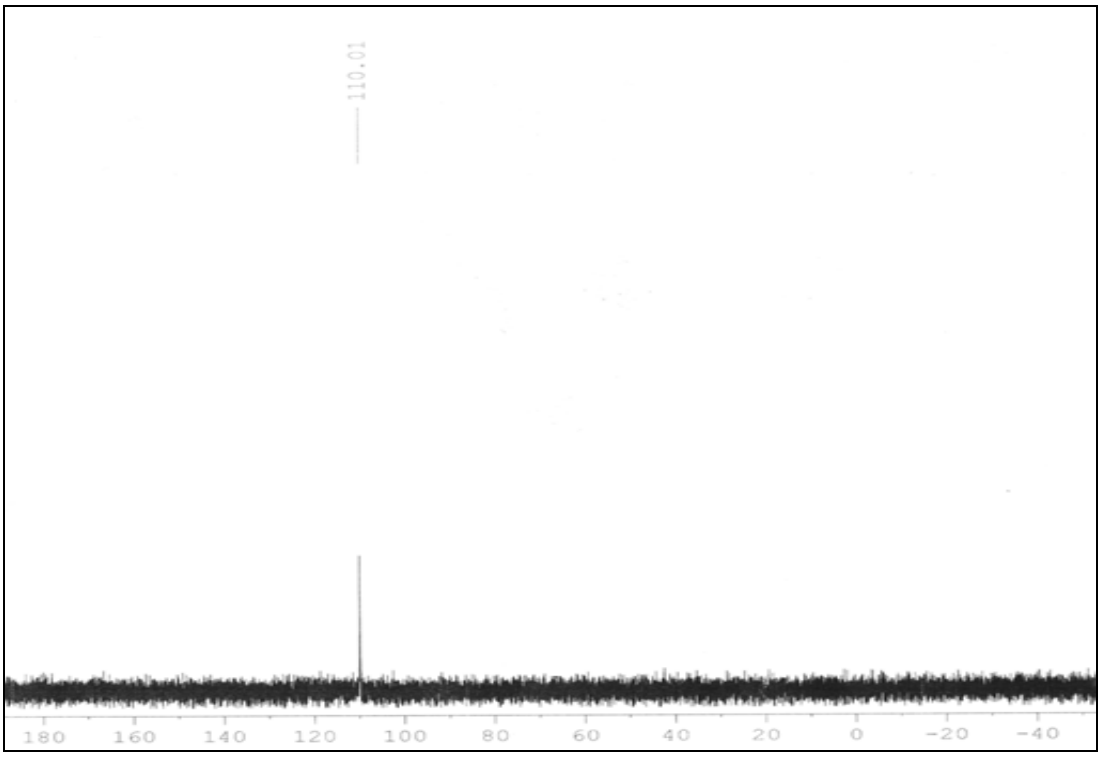
Spektrum62 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{1}H NMR spektrumu



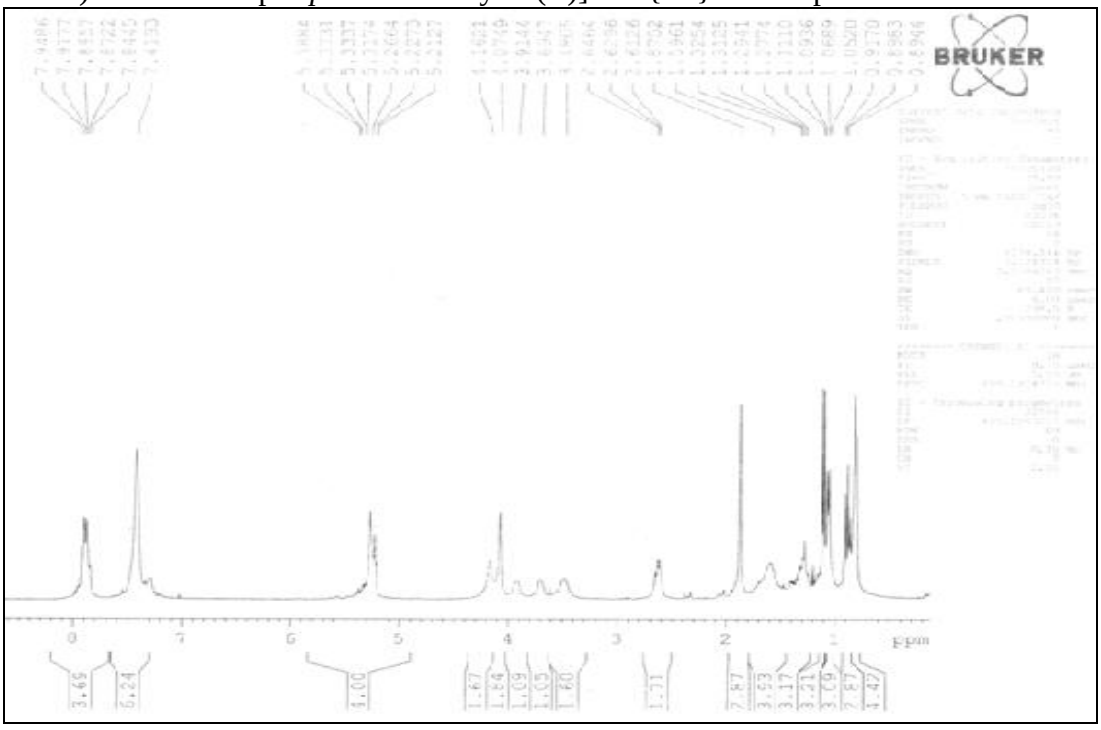
Spektrum63 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



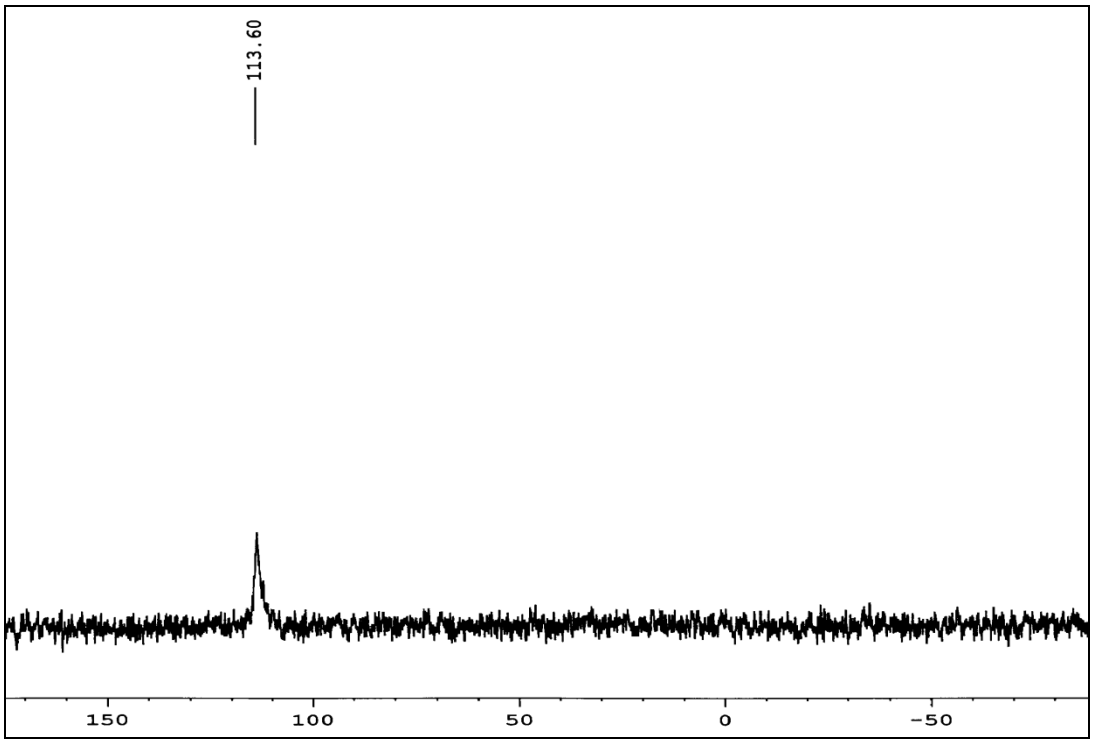
Spektrum64 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{1}H NMR spektrumu



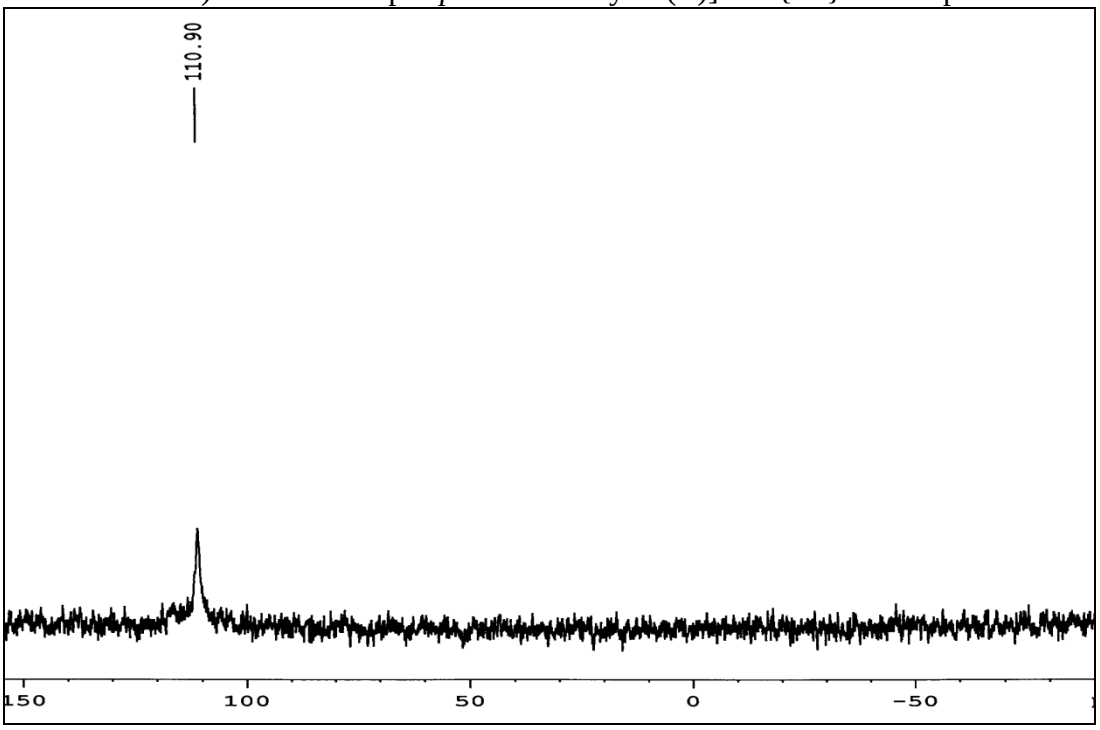
Spektrum65 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



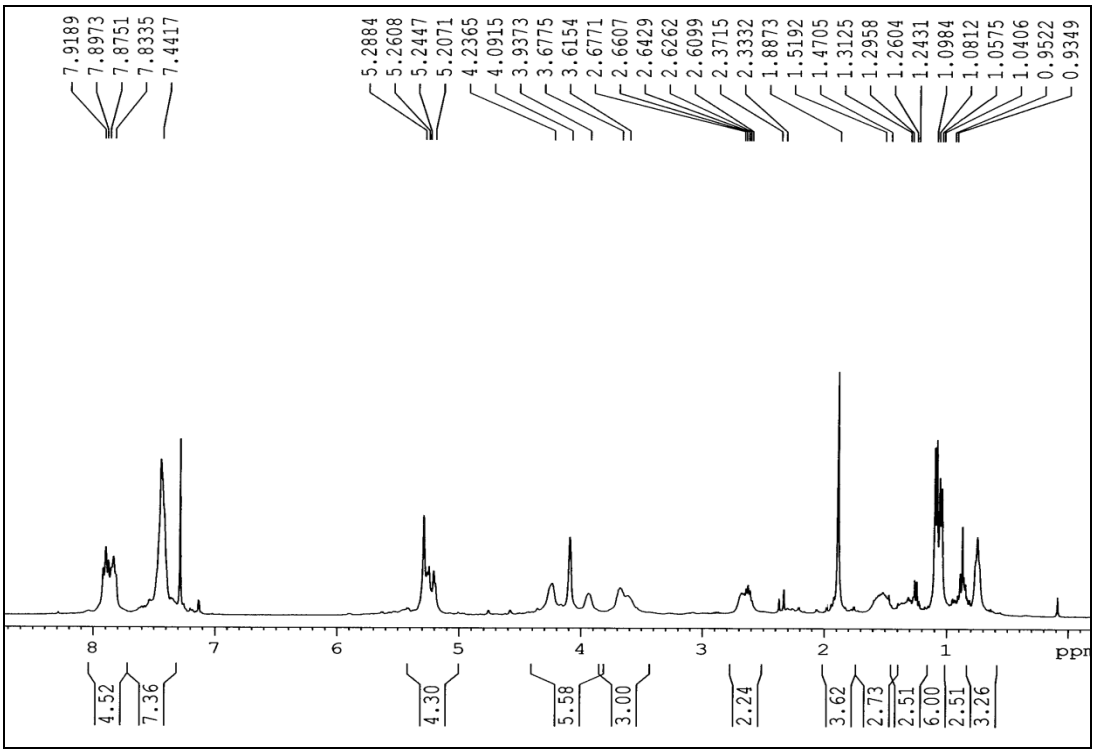
Spektrum66 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-sec-bütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{1}H NMR spektrumu



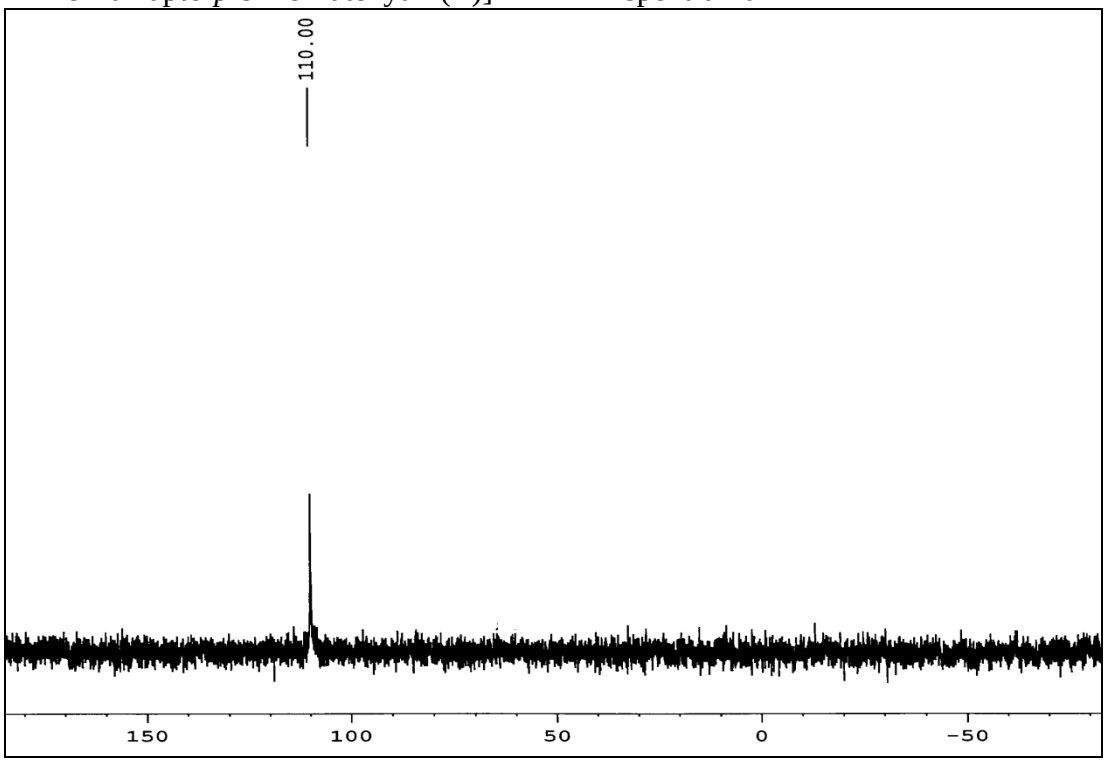
Spektrum67 Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



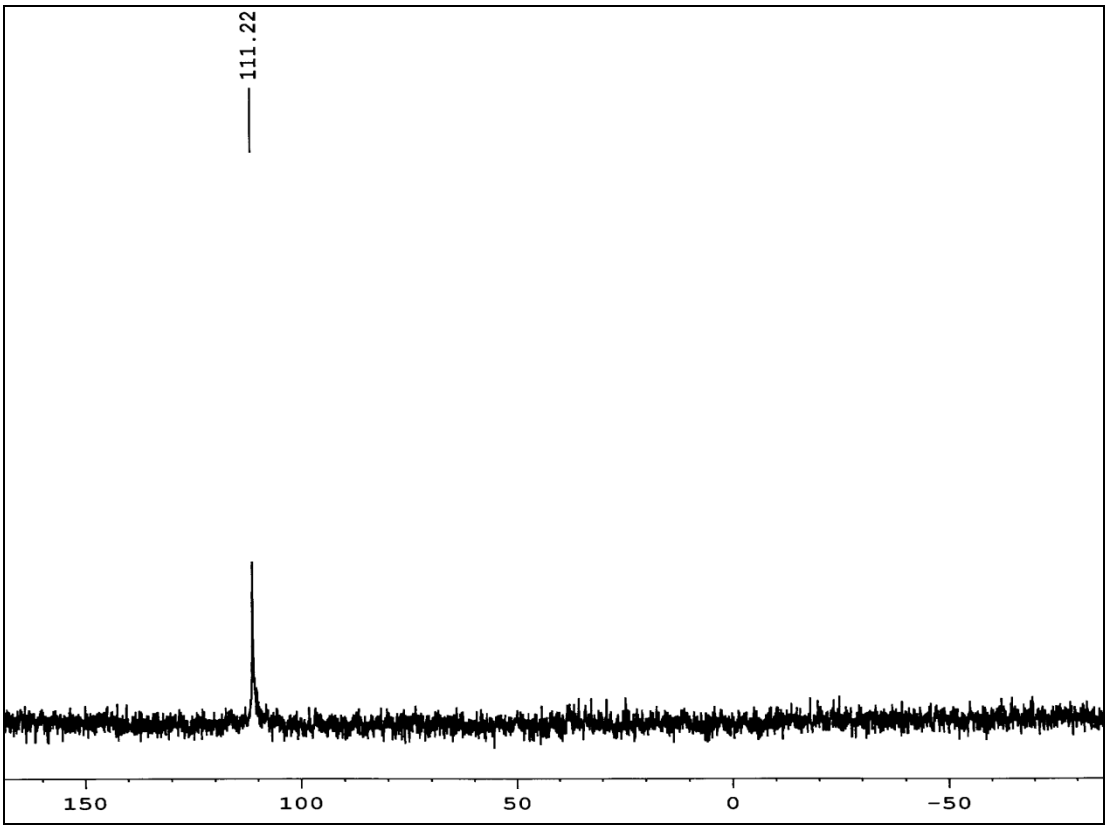
Spektrum68 Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekza hapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



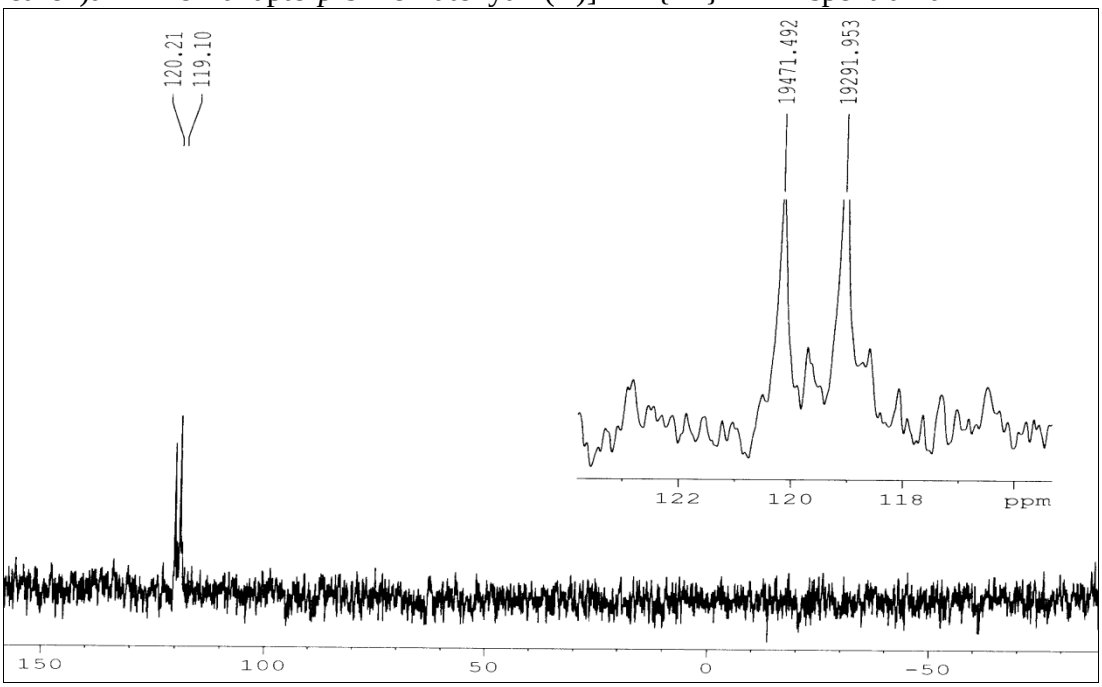
Spektrum69 Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekza hapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{1}H NMR spektrumu



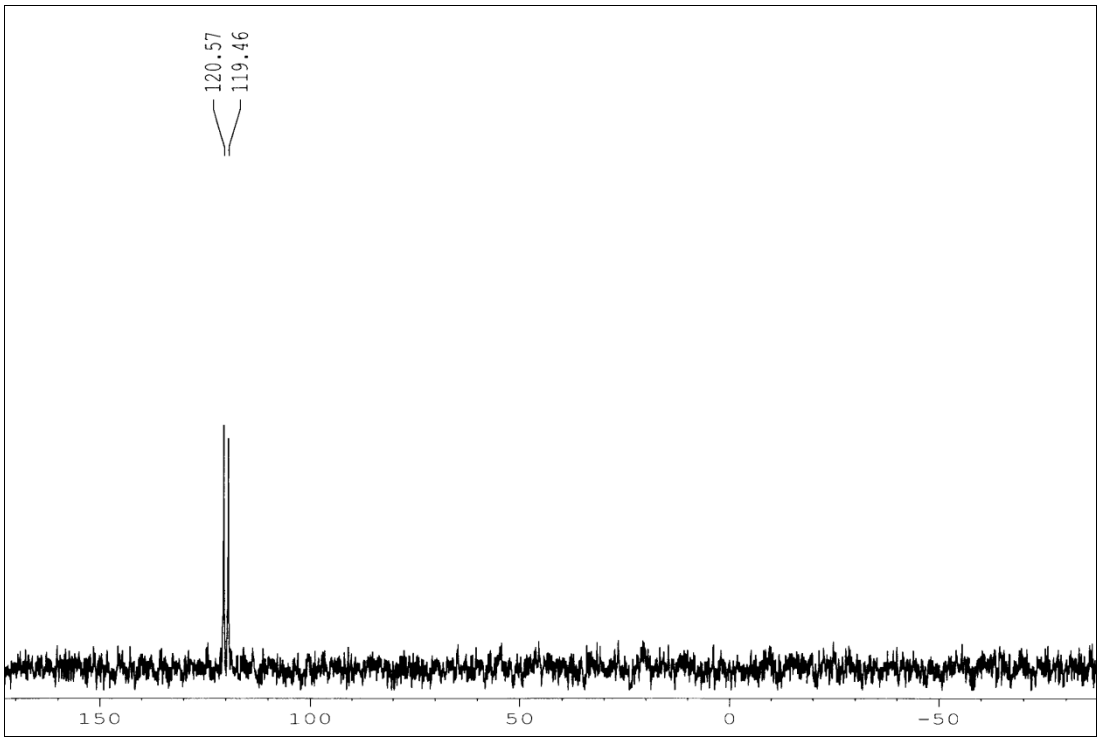
Spektrum70 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminhekza hapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



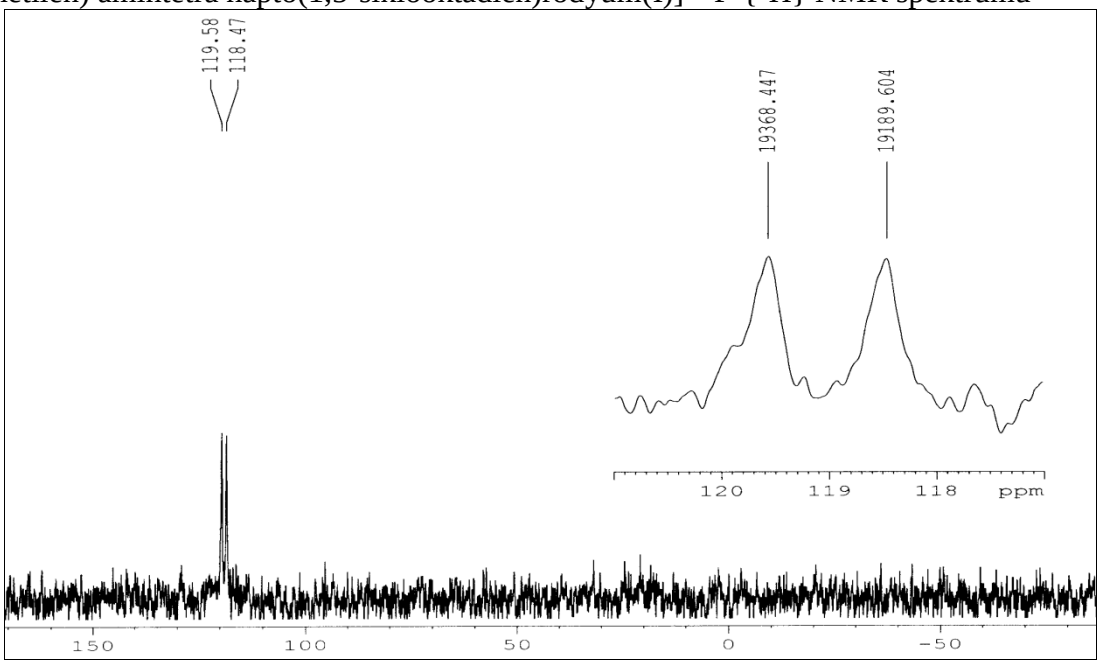
Spektrum71 Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amin hekzahapto-*p*-simenrutenyum(II)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



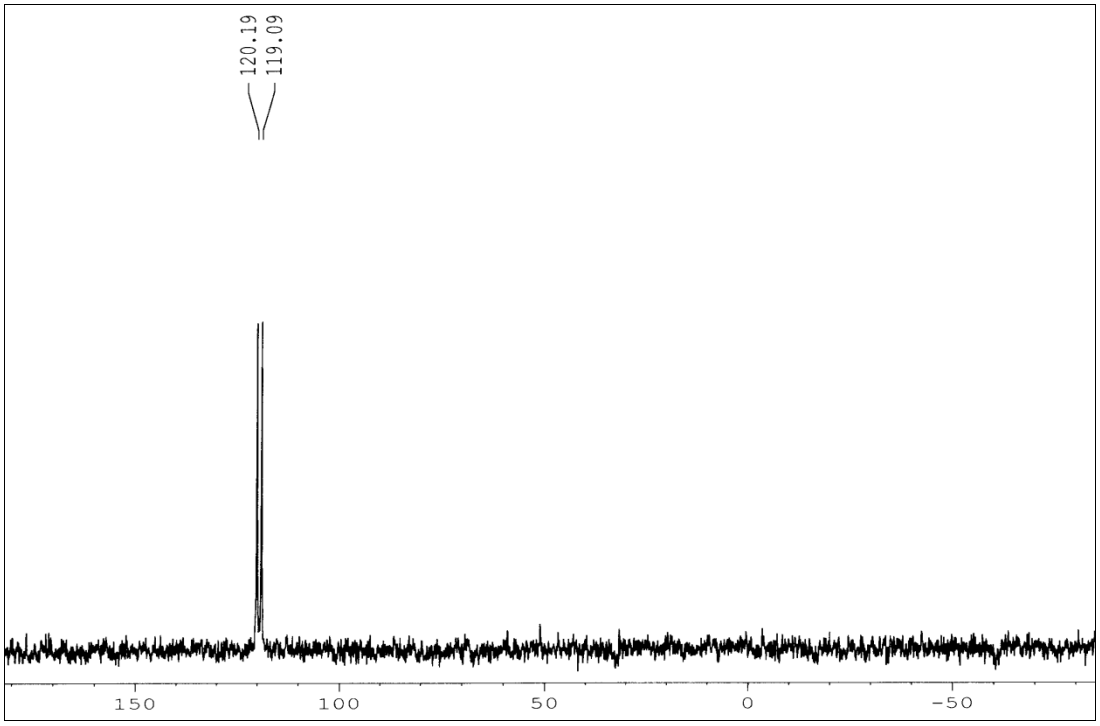
Spektrum72 Bis[kloro-*(1S)*-*N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) amintetra hapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)]^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



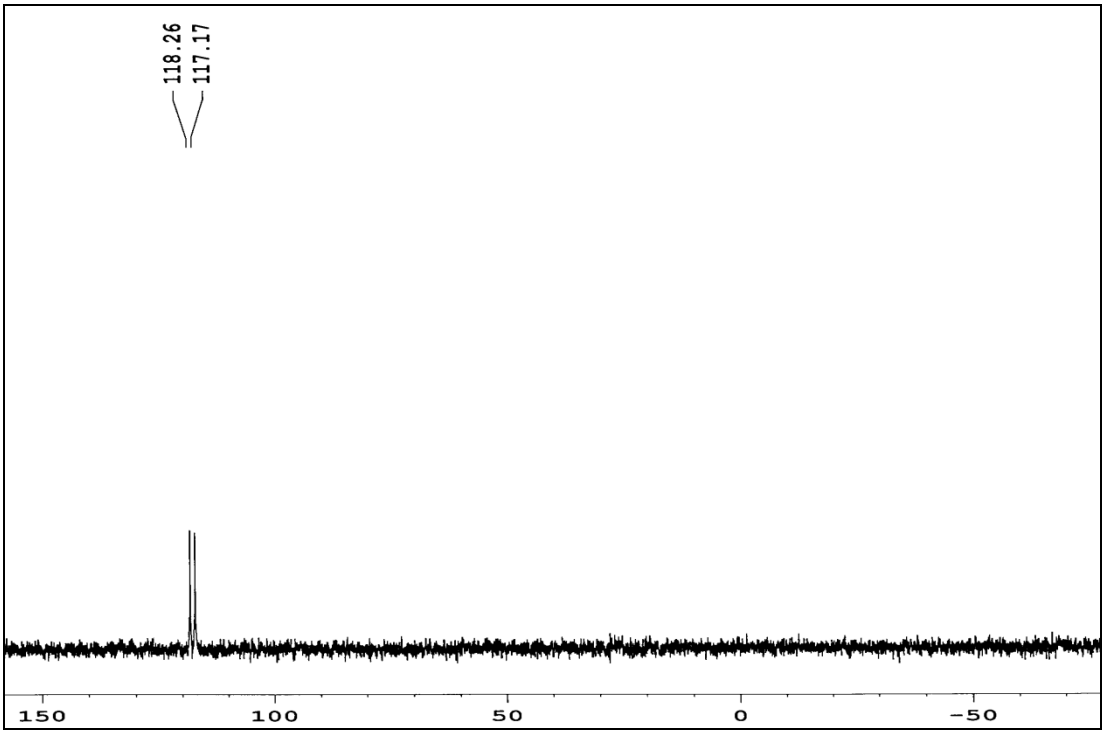
Spektrum73 Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) amintetra hapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



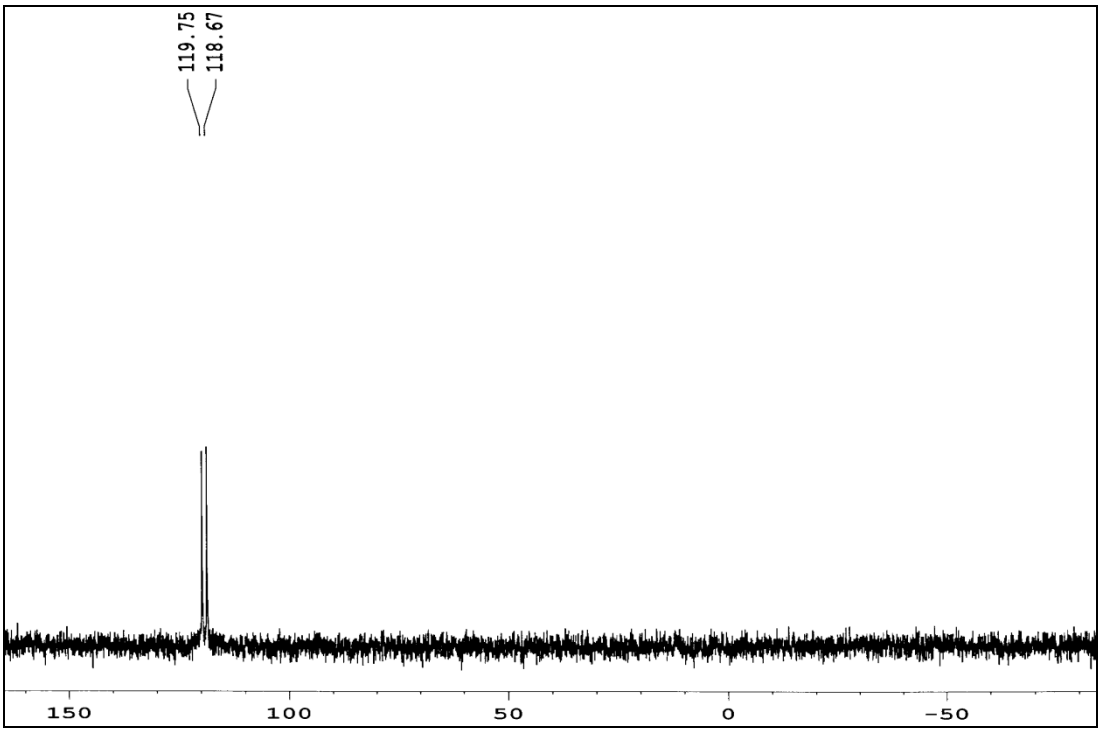
Spektrum74 Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) amin tetrahapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



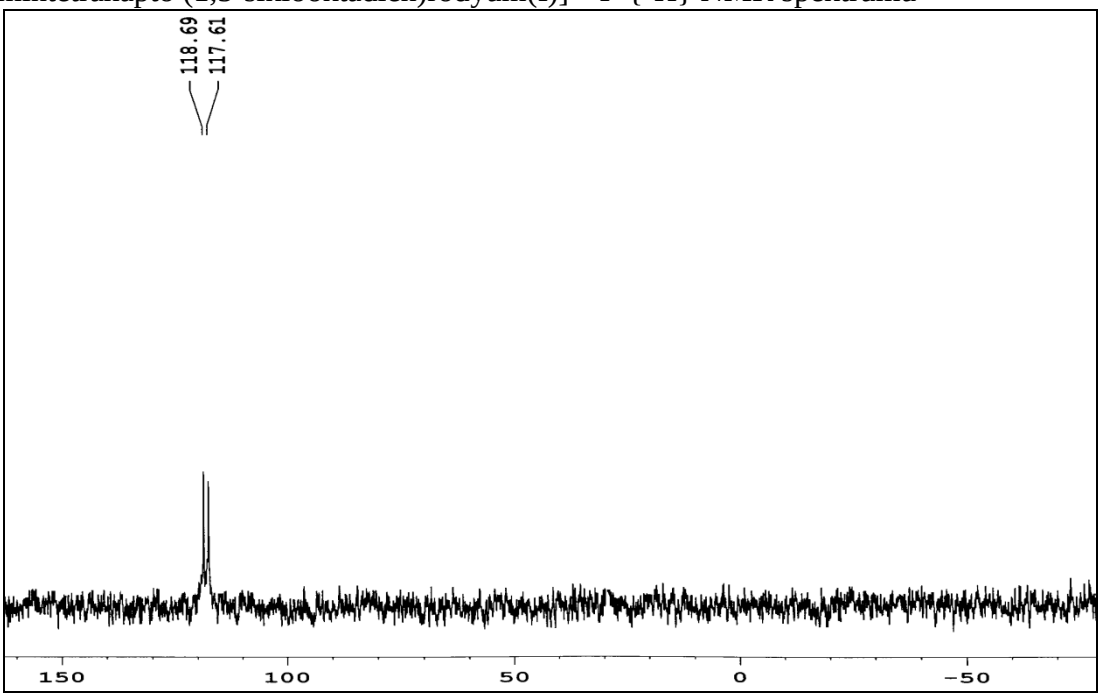
Spektrum75 Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen) amin tetrahapto (1,5-siklooktadien)rodyum (I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



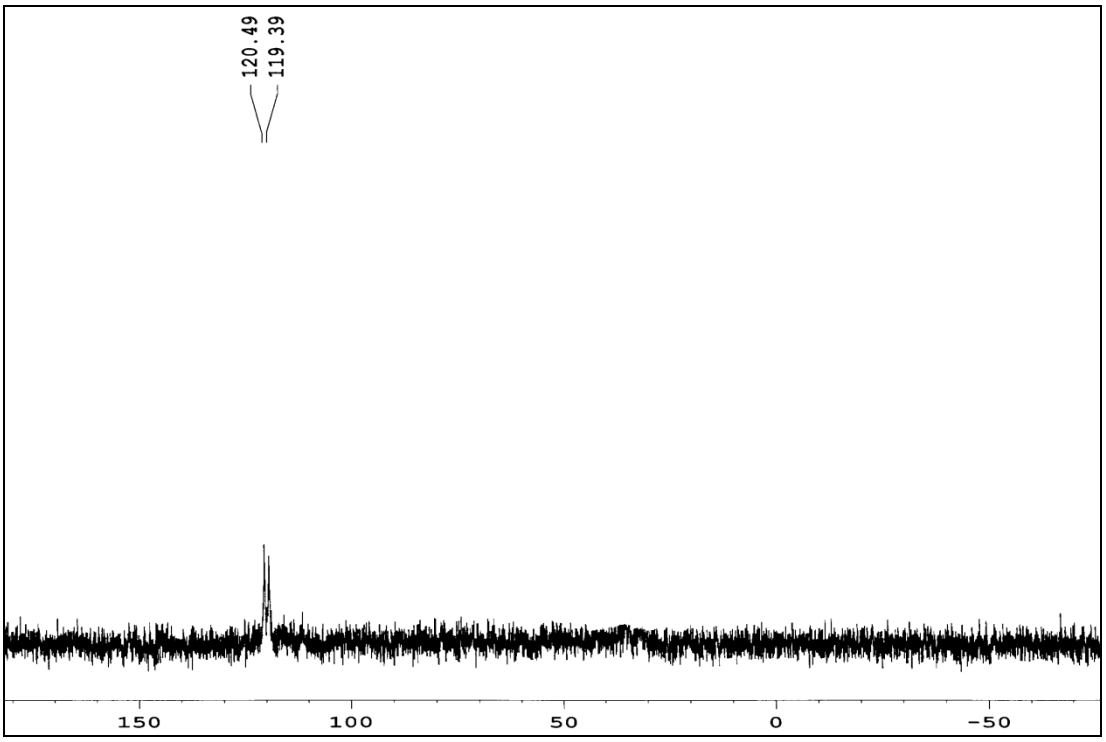
Spektrum76 Bis[kloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosen ilmetilen) amintetrahapto (1,5-siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



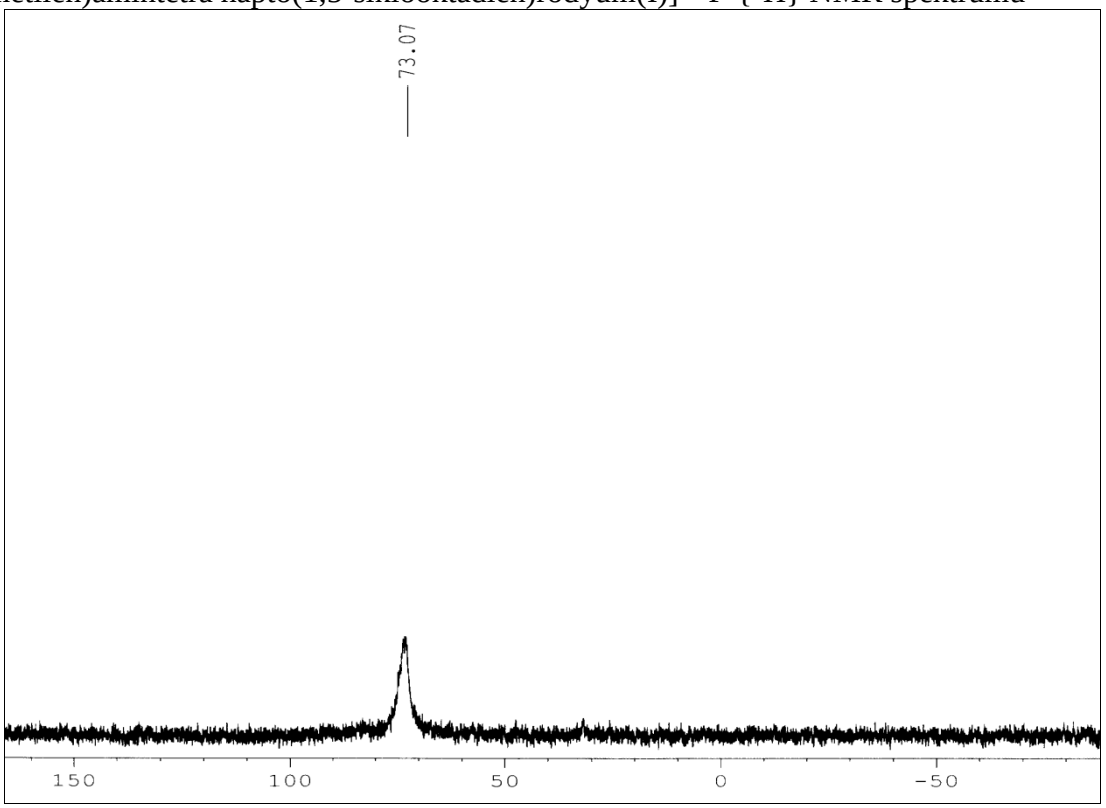
Spektrum77 Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto (1,5-siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



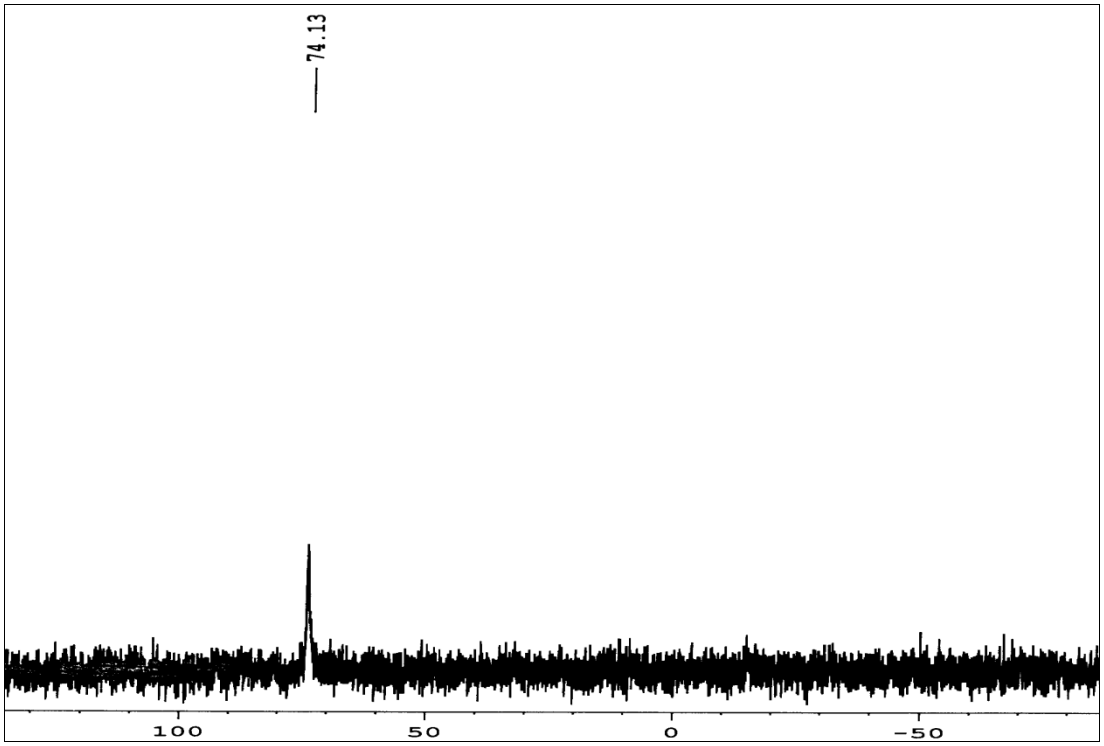
Spektrum78 Bis[kloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) amintetrahapto (1,5siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



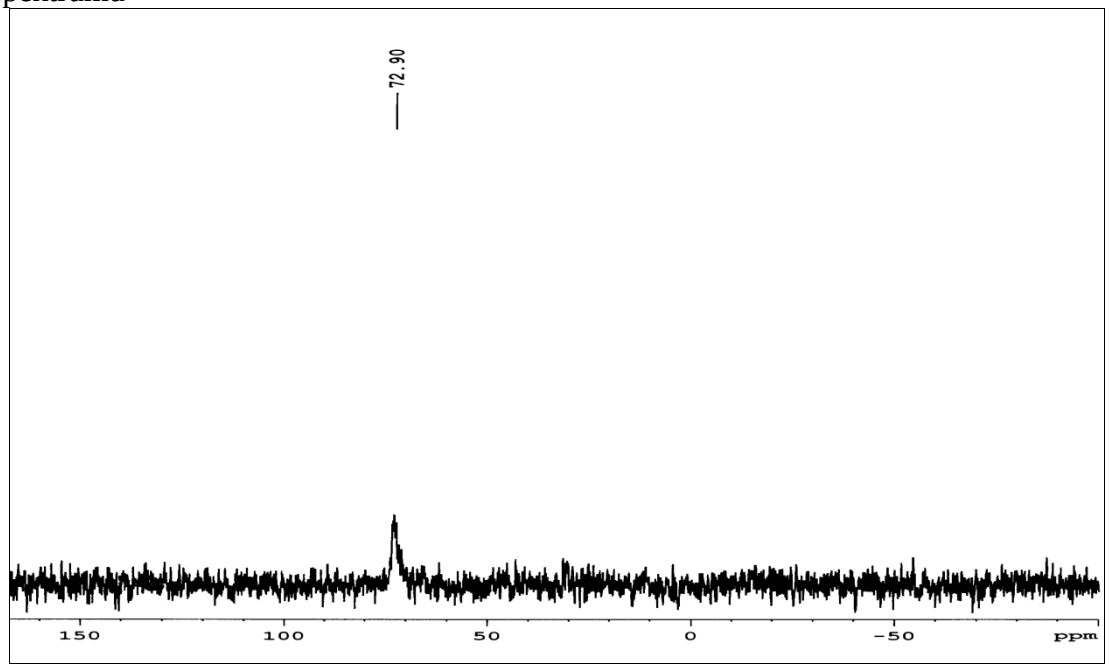
Spektrum79 Bis[kloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amintetra hapto(1,5-siklooktadien)rodyum(I)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



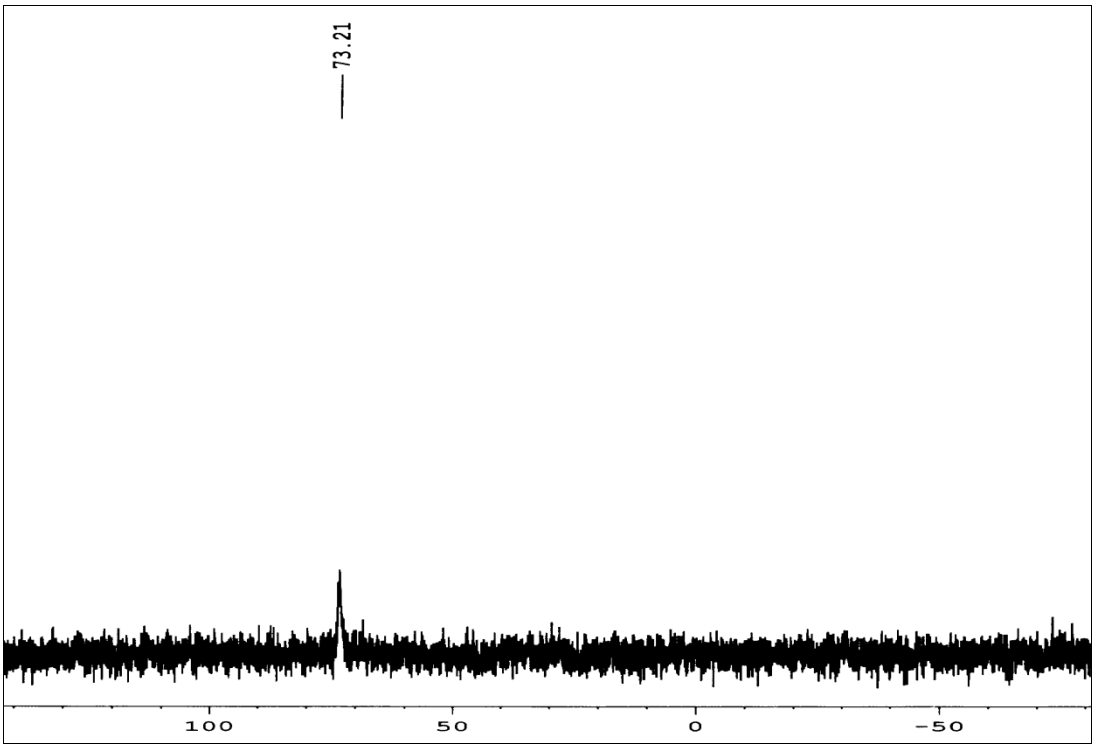
Spektrum80 Bis[dikloro-*(1S)-N*-(2-difenilfosfinit-1-benzil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amin pentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



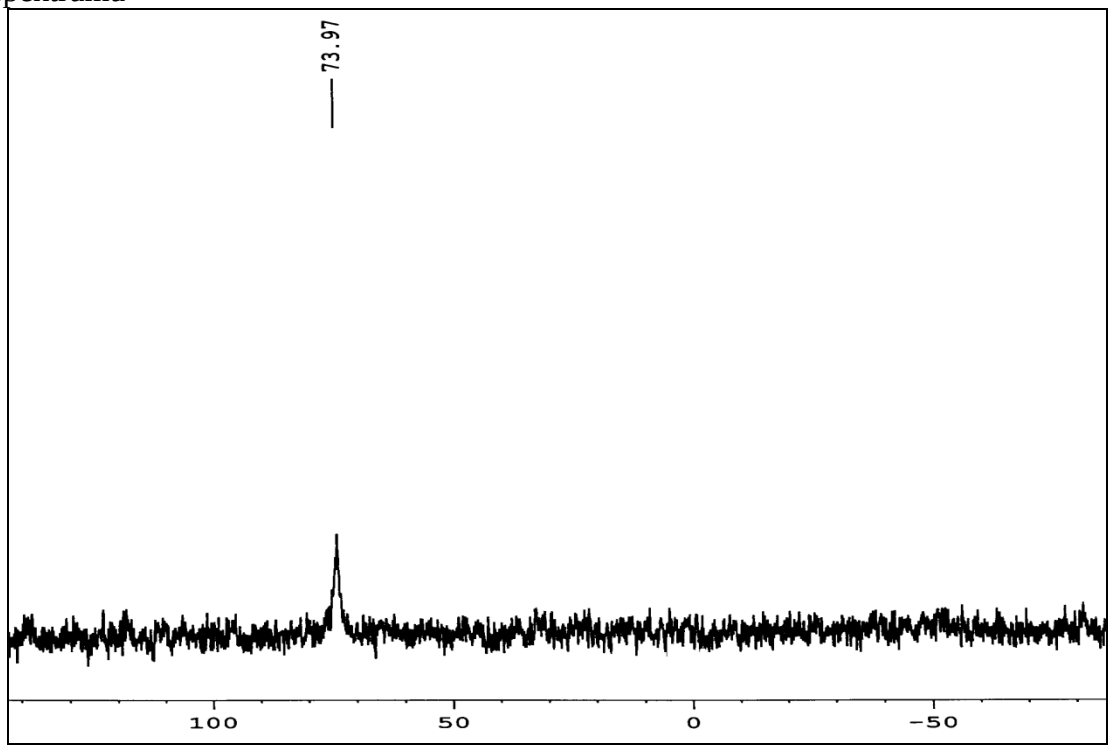
Spektrum81 Bis[dikloro-*(1S)-N*-(2-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amin pentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



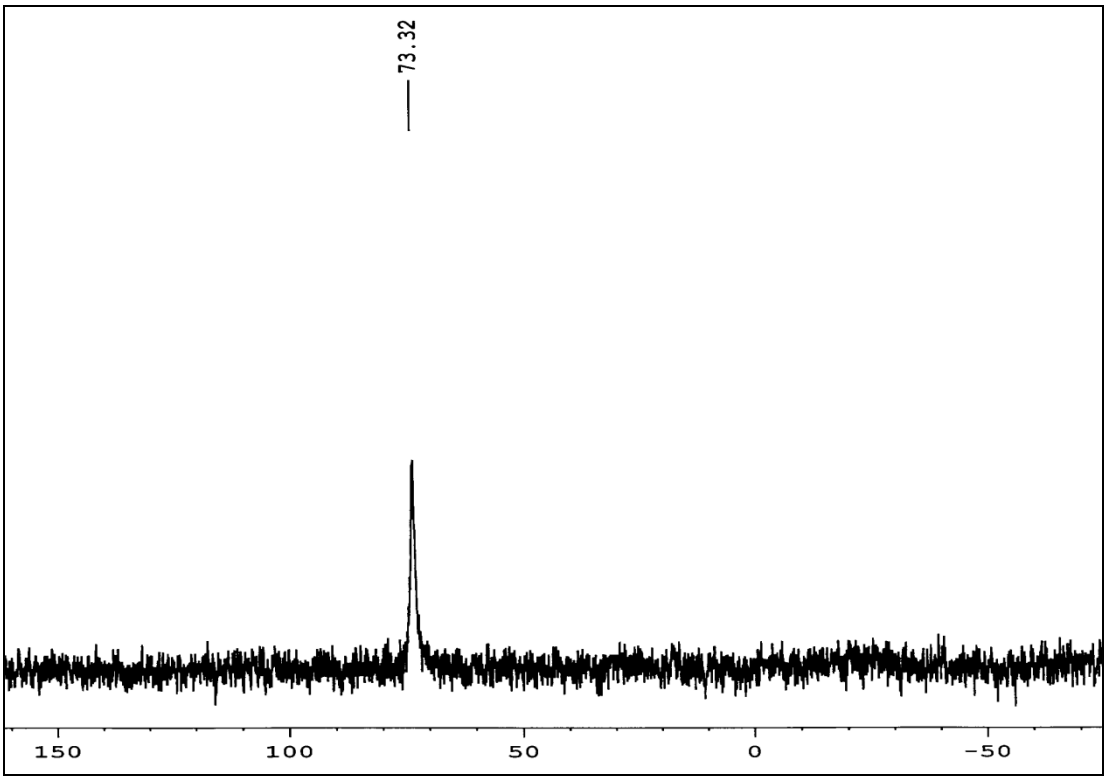
Spektrum82 Bis[dikloro-*(1S)-N*-(2-difenilfosfinit-1-izobütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amin pentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



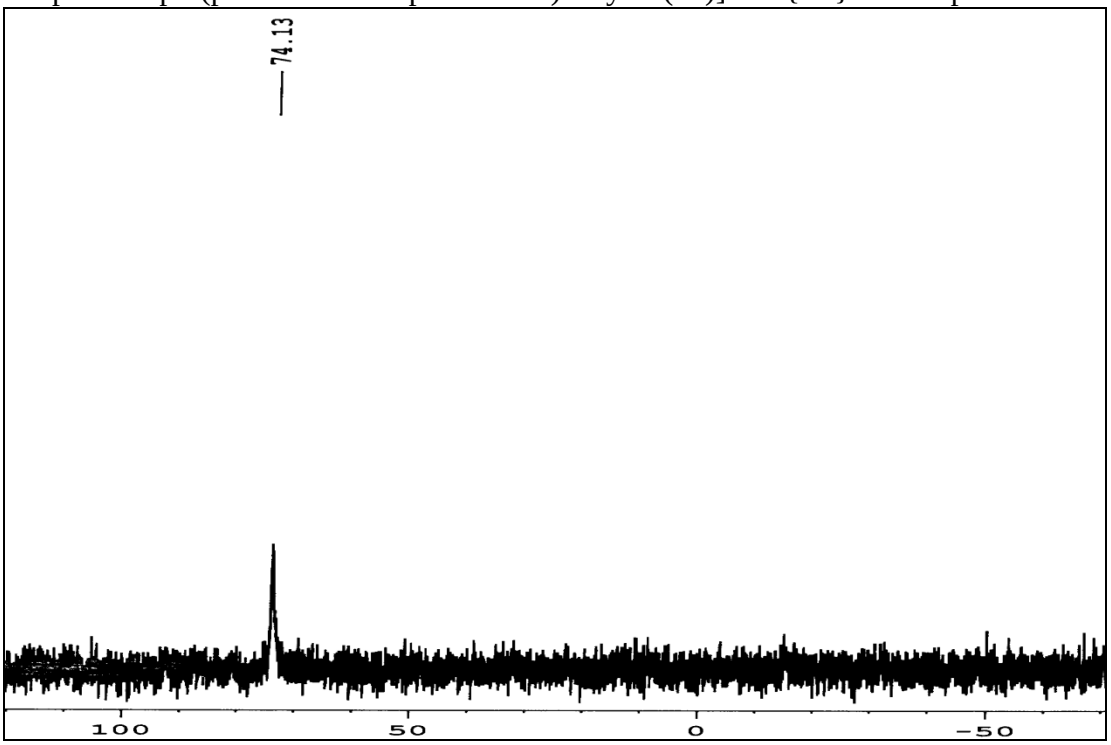
Spektrum83 Bis[dikloro-*(1S)-N*-(2-difenilfosfinit-1-*sec*-bütil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



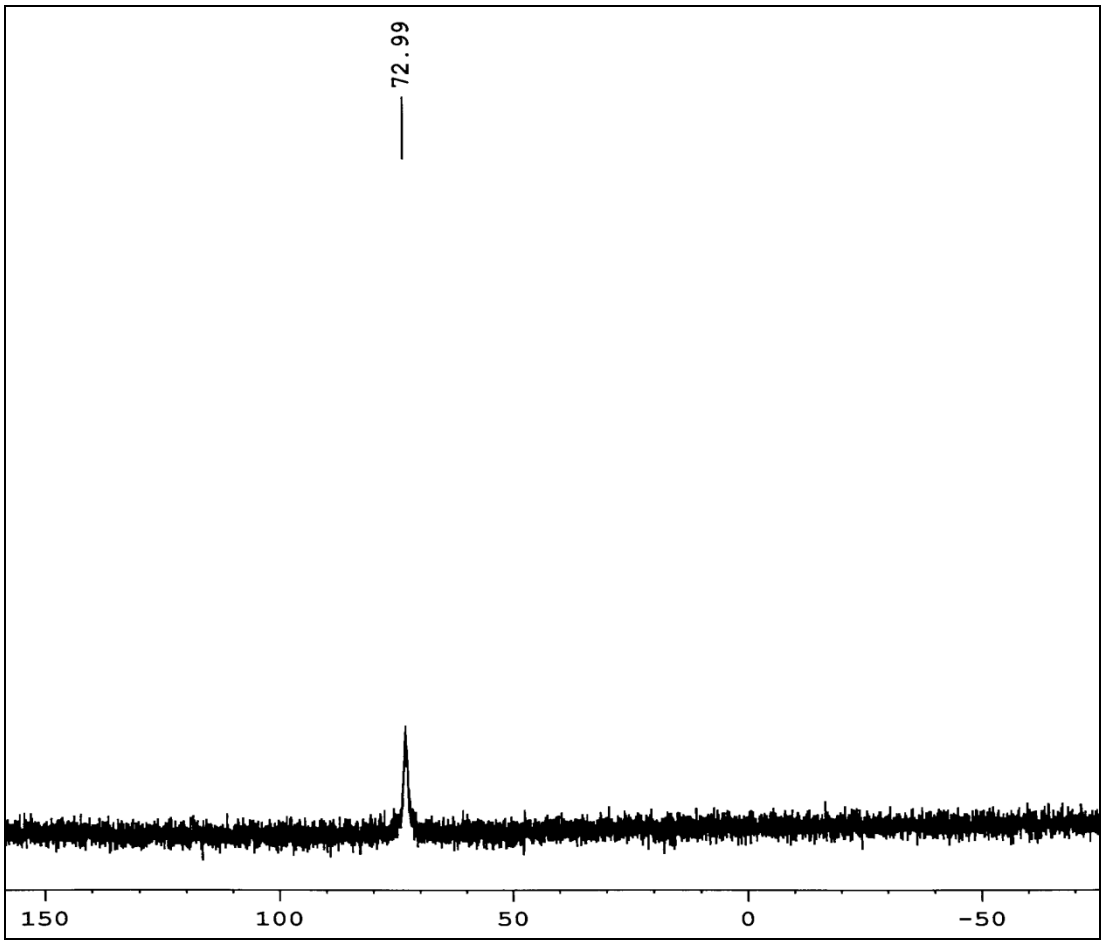
Spektrum84 Bis[dikloro-(1*S*,2*R*)-*N*-(2-difenilfosfinit-1,2-difenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



Spektrum85 Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit)bütil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpenta hapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



Spektrum86 Bis[dikloro-(1*S*)-*N*-(2-difenilfosfinit)propil- N,N′-(1,1′-ferrosenilmetilen) aminpenta hapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu



Spektrum87 Bis[dikloro-(1*R*)-*N*-(1-difenilfosfinit-1-fenil)etil- N,N′-(1,1′-ferrosenil metilen)amin pentahapto(pentametilsiklopentadienil)iridyum(III)] ^{31}P-{^{1}H} NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Bünyamin AK

Doğum Yeri : Ergani

Doğum Tarihi : 20/03/1981

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ergani Lisesi\ Diyarbakır 1996-1998.

Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2003-2007.

Yüksek Lisans : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2007-2010.

Doktora : Dicle üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D. 2010-2014.