T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ ORGANOFOSFOR LİGANTLARININ SENTEZİ BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Lütfiye SİRKA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

ARALIK-2011

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Lütfiye SİRKA tarafından yapılan "Yeni Organofosfor Ligantlarının Sentezi Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması Ve Özelliklerinin İncelenmesi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan : Prof. Dr.Bahattin Gümgüm

Üye : Prof. Dr. Kemal Güven

Üye : Doç.Dr. Osman Akba (Danışman)

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 29/12/2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

29/12 /2011

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda emeği geçen Kimya Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr Berrin ZİYADANOĞULLARINA, çalışma esnasındaki olumlu yönlendirmelerinden, vermiş oldukları her türlü destekten dolayı, bilgi ve tecrübelerini paylaştıklarından ötürü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e teşekkür ederim.

Bu çalışma süresince benden desteğini esirgemeyen, danışman hocam sayın Doç. Dr. Osman AKBA'ya teşekkür ederim.

Çalışma esnasında yakın desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Doç. Dr. Nermin BİRİCİK'e, Doç. Dr. Akın BAYSAL'a, Doç.Dr. Murat AYDEMİR'e, Arş. Gör. Nermin MERİÇ'e, Doktora öğrencileri Duygu ELMA ve BÜNYAMİN AK'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim. NMR spektrumlarının alınmasındaki katkılarından dolayı Uzman Cezmi KAYAN'a, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuarı çalışanlarına ve emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

DÜAPK-11-FF-34 nolu projeye vermiş oldukları maddi destek nedeniyle de DÜAPK'ye ayrıca teşekkür ederim

Beni yetiştirip bugünlere getiren anneme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEŞEKKÜR…….	I
İÇİNDEKİLER.....	I I
ÖZET.....	III
ABSTRACT…….	IV
KISALTMA ve SİMGELER……..	V
1.GİRİŞ……	1
2.GENEL BİLGİ. ……	3
2.1.Organofosfor Kimyası İle İlgili Genel Bilgiler……...	3
2.1.1. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılması (UIPAC)……...	4
2.1.2.Organofosfor Bileşiklerinin Koordinasyon Sayıları ve Bağ Sayılarına Göre Sınıflandırılmaları……	5
2.2.Fosfinler…….…….	7
2.2.1.Fosfinlerle Aminlerin Karşılaştırılması……...	7
2.2. 2.Fosfin Sentez Yöntemleri……..	10
2.2.2.1.Halojenli Fosfor Bileşiklerinden Fosfin Eldesi……	10
2.2.2.2..Metal Fosfitlerden Fosfin Eldesi…….……	10
2.2.2.3. Fosforil veya Diğer Dört Koordinasyonlu Bileşiklerden Fosfin Eldesi……...	10
2.2.2.4.Fosfinlerden Organofosfin Eldesi...……..	11
2.3.Halofosfinler…….……...	12
2.3.1.Halofosfinlerin Önemli Reaksiyonları…….……	13
2.3.1.1.Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları……..…….	13
2.3.1.2.Dört Koordinasyonlu Türevlerin Eldesi…….……...	15
2.3.1.3.Halkalaşma Reaksiyonları…….……	16
2.3.1.4.HX Ayrılma Reaksiyonları……	17
2.3.1.5.Fosifnlerin Alkoksi ve Amino Türevleri……...	17
2.3.1.6.Fosfinöz Klorürler ve Fosfinöz Diklorürlerin Türevleri……...	17
2.4.Aminofosfinler……...	17
2.4.1.Bisfosfinoaminler……	18
2.4.1.1.Bisfosfinoaminleri Sentezi……..	20
2.4.1.2.Bisfosfinoaminlerin Genel Özellikleri……	21
2.5.Fosfinitler……..	23
2.6.Kataliz ile İlgili Genel Bilgiler……...	23

2.6.1.Kataliz Olgusuna İlişkin Genel Kavramlar……..... 25
2.6.1.1.Homojen Kataliz……... 26
2.6.1.2. Heterojen Kataliz 26
2.6.2.Organometalik Kataliz……. 27
2.6.2.1.Heck Kapling Reaksiyonu……..……... 31
2.6.2.2.Suzuki Kapling Reaksiyonu…….. 37
2.7.Organofosfor Bileşiklerinin Katalitik Uygulamaları……... 39
2.7.1.Fosfin Türü Ligantların Katalitik Uygulamaları…….. 39
2.7.2.Aminofosfin Türü Ligant Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları……... 46
2.7.3.Bisfosfinoamin Türü Ligant Komplekslerinin Katalitik Uygulamaları……... 49
2.7.4.Fosfinit Türü Ligantların Katalitik Uygulamaları…… 52
3. MATERYAL ve METOT…… 55
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler……. 55
3.2.Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar……. 56
3.3.Deneysel Çalışmalar…….. 56
3.3.1. Dikloro (1,5-siklooktadien)paladyum (II) $Pd(COD)Cl_2$ Hazırlanması…….. 56
3.3.2.N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen
$[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi…… 56
3.3.2.1 N,N,N',N'tetrakis (difenilfosfinil) α,α'1,3-diaminoksilen
$[((Ph_2P(O))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi……..……. 57
3.3.2.2.N,N,N',N'tetrakis(difeniltiyofosfinil)α,α'1,3-diaminoksilen
$[((Ph_2P(S))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi…… 57
3.3.2.3.N,N,N',N'tetrakis(difenilselenofosfino)α,α'1,3-diaminoksilen
$[((Ph_2P(Se))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi…….. 58
3.3.2.4.Dikloro,N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen Palladyum(II)
$[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ Sentezi…… 59
3.3.3. 4-aseto N,N bis(difenilfosfino)anilin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ Sentezi…… 60
3.3.3.1. 4-aseto N,N bis(difenilfosfinil)anilin $[(Ph_2P(O)_2NC_6H_4COCH_3]$ Sentezi. 61
3.3.3.2.Dikloro 4-aseto N,N bis(difenilfosfino)anilin paladyum (II) Sentezi…….. 61
3.3.4.N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilinin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]$ Sentezi…… 63
3.3.4.1. N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilin Palladyum (II) Sentezi……. 63
3.4.Spektrumlar…… 65
4.BULGULAR ve TARTIŞMA……. 71
5. KAYNAKLAR…… 73
ÖZGEÇMİŞ…… 80

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ ORGANOFOSFOR LİGANTLARININ SENTEZİ BAZI GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Lütfiye SİRKA

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2011

Artan kullanım alanları sebebiyle fosfor azot bağı içeren ligantların sentezine olan ilgi son yıllarda oldukça artmıştır.P-C-P iskeletine sahip difosfinlerle kıyaslandığında P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino)aminler çok yönlü özelliklere sahip olmalarının yanı sıra P ve N atomlarının üzerindeki sübstitüentlerin değiştirilmesi P-N-P açısını ve fosfor atomunun çevresindeki konformasyonu değiştirebilmesi yönünden oldukça önemlidir.Bu tür ligantlarda yapılacak küçük değişiklikler oluşacak kompleksin koordinasyon davranışlarında büyük değişikliklere neden olmaktadır. Fosfor-azot bileşikleri önemli yapısal farklılıklar sergilerler ve bağ oluşumları ile ilgili varolan detaylı teorik bilgi bu alanın güçlenmesine katkıda bulunmuşlardır.

Geçiş metal komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılan bis fosfin türü ligantlar organik dönüşümlerdeki yaygın kullanımlarından dolayı oldukça ilgi çekmiştir.

Bu çalışmada α,α' m-ksilen,3-metil fenil aseton,3-4 di metil anilin bileşikleri ile mono kloro difenil fosfin (PPh_2Cl) reaksiyonundan elde edilen P-N-P iskeletine sahip ligantlar sentezlendi. Bunların P^v tipi kalkojenleri (O,S,Se)ve paladyum kompleksleri hazırlandı. Ayrıca sentezlenen Pd komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Elde edilen tüm ligantların ve komplekslerin karakterizasyonu NMR ve IR ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Organofosfor bileşikleri, Aminofosfin (AMP), Bis(fosfino)amin, Kalkojen, Suzuki kapling, Heck reaksiyonu, Kataliz.

SUMMARY

MSc THESIS

THE SYNTHESIS OF NEW ORGANOPHOSPHOROUS LIGANDS PREPARATION OF SOME TRANSITION METHAL COMPLEXES and REWIEW OF PROPERTIES

Lütfiye SİRKA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF DICLE

Synthesis of ligands containing phosphorus and nitrogen, with direct bonds between the two elements, has been known for many years, but continues to attract considerable attention, with applications in increasingly diverse fields.

Compared to diphosphines with the P-C-P linkage, bis(phophino)amines with P-N-P skeletons have proved to be much more versatile ligands, and varying the substituents on both the P- and N-centres gives rise to changes in the P-N-P angle and the conformation around the P-centres. Small variations in these ligands can cause significant changes in their coordination behaviour and the structural features of the resulting complexes. Phosphorus, nitrogen compounds exhibit immense structural diversity and detailed structural information combined with theoretical rationalisation of their bonding, has helped to consolidate the field. Synthesis of new chelating bis(phosphines) to stabilize transition metals in low valent states is considered to be a most challenging task in view of their potential utility in a variety of metal-mediated organic transformations.

Present work describes synthesis of three new bis(phosphino)amine ligand by the reaction of α,α'-diamino-m-xylene, 3-methyl phenyl acetone, 3,4- dimethyl aniline with monochlorodiphenylphosphine (Ph_2PCl). Then $P^{(V)}$ type chalcogen derivatives (O, S, Se) and Pd(II) complexes of these ligands were prepared. Furthermore, catalytic effects of the palladium complexes were explored in Suzuki and Heck coupling reactions.

All of the ligands and their complexes were characterised by NMR and IR.

Keywords. Organophosphorus compounds, Phosphinite, Aminophosphine (AMP), Bis(phosphino)amine, Chalcogen, Suzuki Coupling, Heck Reaction, Catalysis.

KISALTMALAR

AMP	Aminofosfin
AMPCP	Aminofosfinkarboksifosfinit
AMPP	Aminofosfin-fosfinit
BAMP	Bisaminofosfin
BINAP	Bis-naftilfosfin
BINOL	Bis-naftol
COD	1,5-siklooktadien
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
dk	Dakika
DMSO-d_6	Dötero-dimetilsülfoksit
$CDCl_3$	Dötero-kloroform
Et_3N	Trietilamin
Et_2O	Dietileter
IR	Infrared
J	Ayrışma sabiti
Me	Metil
MeCN	Asetonitril
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Nbd	Norbornadien
Ph_2PCl	Monoklorodifenilfosfin
$PhPCl_2$	Diklorofenilfosfin
ppm	Part Per Million (milyonda bir)
Py	Piridin
Ar	Aril
R	Alkil
s	Saat
THF	Tetrahidrofuran
δ	Kimyasal Kayma
δ(P)	Fosforun Kimyasal Kayması
υ	Frekans (cm^{-1})

Δ	Isı
σ	Sigma
π	Pi
β	Beta
α	Alfa
η	Eta
δ	Delta
tbp	Trigonal bipramit geçiş hali
HX	Hidrojen Halojenür
TON	Dönüşüm sayısı
TOF	Dönüşüm frekansı

1.GİRİŞ

Fosfor ve azot arasında doğrudan bağ bulunduran bileşikler 1964 yılından beri bilinmektedir. Bu yapılar metal iyonlarına direkt bağlanacak yumuşak veya sert donör atomlar içerdiklerinden özellikle son yıllarda çok sayıda çalışmaya konu olmuşlardır. Bis(fosfino) aminler organometalik kimyada, katalizde ve anti kanser araştırmalarda kullanılmaktadır.

Kimyanın en önemli reaksiyonları arasında gösterilen karbon karbon bağ oluşumu reaksiyonları oldukça basit moleküllerden çıkılarak karmaşık yapıdaki bileşiklerin sentezine olanak sağlamaktadır. Karbon karbon bağ oluşum reaksiyonları için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında seçici ve çok çeşitli kullanım alanlarından dolayı Pd(0) katalizli reaksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır(Diderich ve Stangh,1998). Palladyumun katalizör olarak kullanımı ile ilgili çalışmaların ise özellikle 20.yüzyılın ortalarına doğru hız kazandığı görülmektedir. Bu gibi paladyumun katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlar arasında en dikkat çekeni Suzuki (Miyaura, 1979; Suzuki, 1999) ve Heck (Moritani ve Fijiwara, 1967; Heck, 1979) kapling reaksiyonlarıdır.

Bidendat fosfor ligandları, her iki fosfor atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiflleri ile metale kolayca koordine olabilme ve değişik bağlanma türlerine sahip olmaları (monodendat, bidendat ve köprülü) nedeniyle günümüze kadar bu tür ligandlar ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Difosfin ligandlarını içeren metal komplekslerinin başlıca kullanım alanı homojen katalizdir. Willkinson' un alkenlerin hidrojenasyon reaksiyonları için keşfettiği "$Rh(PPh_3)_3Cl$" (Jardina, Osborn, Young, Wilkinson, 1966) katalizörünü takiben, çok sayıda yeni fosfin kompleksi sentezlenerek karbonilasyon, hidroformülasyon, izomerizasyon ve diğer birçok organik sentez reaksiyonlarında kullanılmaya başlanmıştır (Kahn ve Martell, 1974; Masters, 1981).

Fosfin klorürlerin, amin ve alkollerle reaksiyonundan genellikle $RNHPR'_2$, $RN(PR'_2)_2$ veya $ROPR'_2$ gibi hedef ligandlar yüksek verimle oluşmaktadır. Aminofosfin, bis(fosfino)amin ve fosfinit türü bileşiklerin sentezi, reaksiyon koşulları, klorofosfin ve organik giriş maddelerinin doğasına göre farklılık gösterir.

Bu çalışmanın birinci aşamasında ligant olarak kullanılmak üzere 3 yeni aminofosfin bileşiği sentezlenmiştir. Bu ligantların öncelikle P^v tipi kalkajenleri (O,S,Se) sentezlenmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen N-P-P türü ligantlarınPd(0) komplekslerinin Suzuki ve Heck kapling reaksiyonlarındaki katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen tüm bileşiklerin yapıları IR ve NMR ile karakterize edilmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Organofosfor Kimyası İle İlgili Genel Bilgiler

Organofosfor kimyası, inorganik fosforlu asitlerin organik türevleri veya fosfor-karbon bağı içeren çok sayıda kararlı fonksiyonel grupların varlığına dayanır. Çok geniş ve şimdilik oldukça aktif olan bu alana, akademik ve endüstriyel kimyacılar yoğun ilgi duymaktadırlar. Organofosfor bileşiklerinin çok sayıda ticari uygulama alanının olması ve bu bileşiklerin fosforsuz organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanılmaları, organofosfor kimyası üzerine olan ilgiyi canlı tutmaktadır.

Organik kimyanın çoğunda olduğu gibi organofosfor kimyasındaki çalışmalar da on dokuzuncu yüzyılda başlamıştır. İlk birkaç sentez P. E. Thenard ve özellikle A. W. von Hofmann tarafından yapılmıştır. Fakat öncül olan çalışma 1874-1916 yılları arasında Almanya Rostock Üniversitesi'nden Karl Arnold August Michaelis laboratuarında yapılmıştır. Ayrıca, Rusya'da Aleksander Ermingel'dovich Arbuzov okulunda yapılan çalışmalar fosfor kimyasının gelişmesinde büyük bir öneme sahiptir. Fosfor kimyası ile ilgili aktiviteler uluslararası düzeydedir. Bu konuda öne çıkan iki ülke ise Almanya ve Rusya'dır. II. Dünya savaşı sonraki dönemde bazı fosforik ve fosfonik asit esterlerinin güçlü insektisidal etkilerinin keşfi bu alandaki önemli gelişmelerin başlangıcı olmuştur.1970'lere kadar yaklaşık 100.000 organofosfor bileşiği bulunmuş ancak, sözü edilen bu bileşiklerin çoğu II. Dünya savaşı sonrası dönemde bulunmuştur. Daha sonraki dönemde organofosfor bileşiklerinin aktiviteleri üzerine olan çalışmalar hızla devam etmiş ve bunun sonucunda da çok sayıda kullanım alanı keşfedilmiştir. Bu kullanım alanlarını şöyle özetleyebiliriz;

- Bitki büyüme düzenleyicileri ve herbisit, insektisit içeren zirai kimyasallar,
- Kemik hastalıkları tedavisi için kullanılan reaktifler ve antikanser, antibakteriyel ve antiviral reaktifler içeren tıbbi bileşikler,
- Birçok endüstriyel işlemde (oksohidroformilasyon, olefin hidrojenasyonu, Reppe olefin polimerizasyonu, asimetrik sentez, vb) kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında ve de optikçe aktif fosfin ligandlarını içeren metal katalizörleri biçiminde asimetrik sentezde,
- Kumaş ve plastiklerde yanmayı geciktirici,
- Plastik endüstrisinde plastikleştirme ve kararlılaştırma reaktifi,

- Maden cevherlerinden metal tuzlarının özellikle uranyumun seçici ekstraktanı,
- Petrol ürünlerinde katkı maddesi,
- Korozyon önleyici (Quin ve Szakal Quin, 2000).

2.1.1. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılmaları (IUPAC)

Fosfinler ve kalkojenitleri fosfora bağlı grupların alfabetik sırayla ifade edilmesiyle başka bir yorum gerektirmeden kolaylıkla adlandırılır. R_2P- için dialkilfosfino, $R_2P(O)$- için dialkilfosfinil, $R_2P(S)$- için dialkiltiyofosfinil öneki vb kullanılabilir.

Fosfonyum tuzları da sübstitüentlerin alfabetik sırayla söylenmesiyle basit bir şekilde adlandırılır. Trialkilfosfino öneki kullanılabilir. Fosfonyum tuzları, heteroatomları ile aynı şekilde adlandırılırlar.

Fosfor kimyasındaki ana asitlerin adlandırılması, bağlı olan karbon sayısına (bir C-P bağı–on, iki C-P bağı –in takısı ile belirtilir) ve oksidasyon basamağına (yüksek oksidasyon basamağında –ik, düşük oksidasyon basamağında –öz takısı) bağlı olarak ifade edilir.

Tablo2.1. Bazı Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılması

Kimyasal Formül	**Adı**
$MeP(O)(OH)_2$	Metil fosfonik asit
$Me_2P(O)(OH)$	Dimetil fosfinik asit
$MeP(OH)_2$	Metil fosfonöz asit
$Me_2P(OH)$	Dimetil fosfinöz asit
$MeP(O)Cl_2$	Metil fosfonik diklorür
$MeP(O)(OR)_2$	Dialkil metilfosfonat
$MeP(O)(NHR)_2$	Metilfosfonik di(alkil)amit
$MePCl_2$	Metilfosfonöz diklorür veya diklorometil fosfin
$MeP(OR)_2$	Dialkil metilfosfonit
$Me_2P(OR)$	Alkil dimetilfosfinit
$MeP(NHR)_2$	Metil fosfonöz, bis alkil amit veya metil bis(alkil amino)fosfin

Asitlerin birçok türevi sübstitüentlerin bir karışımı ile bilinmektedir. Bu nedenden ötürü gerekli olan yerlere alfabetik sırayla son ekler getirilir. Yaygın olarak

bilinen son eklere amit veya amido-, hidrazid(o), flor(o), klor(o), brom(o), siyano, tiyo, seleno vb örnek verilebilir. Bunlar oksidasyon basamağı takısının tam öncesinde ismin içinde yer alır (Hartley, 1990).

Tablo2.2. Fosfor Kimyasında Ana Asitler ve Asit Türevlerinin Adlandırılması

Kimyasal Formülü	**Adı**
MeP(O)Cl(OR)	Alkilmetil Fosfonoklorat
$Me_2P(O)(OR)(NR_2)$	O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonoamidat
MeP(OR)(NHR)	O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonoamidit
MePCl(SEt)	Etil metilfosfonokloroztiyoit
$P(O)(OMe)_2Cl$	Dimetil Fosforoklorat
$P(O)(OMe)Cl_2$	Metil Fosforodiklorat
$P(OMe)Cl_2$	Metil Fosforodikloridit
$P(O)(OMe)(RHN)_2$	O-metil (N,N'-dialkil)fosforodiamidat
P(O)Cl(OMe)(RHN)	O-metil (alkilamino)fosforamidoklorat
P(S)BrCl(OMe)	O-metil tiyofosforobromokloridat

Beş koordinasyonlu PH_5 ve türevleri olan yapılar fosforan diye adlandırılırlar ve sübstitüentleri alfabetik sırayla verilir.(Quin ve Szakal Quin, 2000) Organofosfor bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler aşağıda şematize edilmiştir.

Tablo 2.3. Bazı Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılması

$P(OH)_2R$ Fosfonöz asit	$OP(OH)_2R$ Fosfonik asit	$P(OH)_3$ Fosforöz asit	$OP(OH)_3$ Fosforik asit
P(OH)(OR')R Monoalkil fosfonit	OP(OH)(OR')R Monoalkil fosfonat	$P(OH)_2OR'$ Monoalkil fosfit	$OP(OH)_2OR'$ Monoalkil fosfat
$P(OR')_2R$ Dialkil fosfonit	$OP(OR')_2R$ Dialkil fosfonat	$P(OH)(OR')_2$ Dialkil fosfit	$OP(OH)(OR')_2$ Dialkil fosfat
		P(OR') Trialkil fosfit	$OP(OR')_3$ Trialkil fosfat
PR_3 Fosfin	OPR_3 Fosfin oksit	$P(OH)R_2$ Fosfinöz asit	$OP(OH)R_2$ Fosfinik asit
		$P(OR')R_2$ Alkil fosfinit	$OP(OR')R_2$ Alkil fosfinat

2.1.2. Organofosfor Bileşiklerinin Koordinasyon Sayıları ve Bağ Sayılarına Göre Sınıflandırılmaları

Organofosfor kimyası çalışmaya başlarken birçok yapısal olasılığı bu element üzerine bir araya getirmek ve çok yaygın fonksiyonel grupları adlarıyla tanımlamak önemlidir. Bu bölümde uygun bir sınıflandırma şeması verilmiştir. Bu sınıflandırma bağlı olan atomların ve çoklu bağların sayısı ile fonksiyonel grupların açıklanmasına dayandırılarak sunulabilir. Koordinasyon sayısı fosfinlerde (σ^3) olduğu gibi σ ile de

gösterilmiştir. λ (lamda) ise toplam bağların sayısını (π bağlarını da kapsar) ve sonuç olarak fosforun değerliğini gösterir. Yaygın olarak fosfinler σ^3 ve λ^3 şeklinde gösterilirler. Bununla beraber fosforla çift bağ yapan fosfinler ($R\text{-}P{=}CH_2$) bilinmektedir. Bunlar 2 koordinasyonlu toplam 3 bağ ile σ^3 λ^3 ile gösterilirler. Benzer bir örnekte fosfinik asitin alkil esteri ($(RO)(OH)_2P{=}O$))alkil fosfotta fosfora 4 atom bağlanmış ve 4 koordinasyonlu olmasına karşın oksijenin çoklu bağından dolayı σ^4, λ^5 şeklinde gösterilir. Organofosfor bileşiklerinin koordinasyon sayısı ve bağ sayısına göre sınıflandırılmaları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo. 2.4. Yaygın birkaç organofosfor türünün koordinasyon ve bağ sayılarına göre sınıflandırılması (Quin ve Szakal Quin, 2000)

Dizaynı	Yapısı	Sınıf İsmi
	A.Koordinasyon Sayısı:1	
á´,λ´	R-P	Fosfinidinler
ó´ʎ^3	R-C≡P	Fosfoalkinler
	B.Koordinasyon Sayısı:2	
ó ^{2},λ^3	$R_2C{=}PR$	Fosfoalkenler
	RO-P=O	Oksofosfinler
	R-P=S	Tiyooksofosfinler
	R-N=P	İminofosfinler
	RP=PR	Difosfenler
	R_2P^+	Fosfenyum Katyonları
	C.Koordinasyon Sayısı:3[a]	
	R_3P	Fosfinler
ó ^{3},λ^3	RPX_2	Alkilfosfonöz dihalojenürler
	R_2PX	Dialkilfosfinöz halojenürlerler
	$RP(OR)_2$	Dialkil fosfonitler
	$(RO)_3P$	Trialkil fosfitler
ó ^{3},λ^5	$R\text{-}PO_2$	Dioksofosforanlar
	$RO\text{-}PO_2$	Alkil metafosfatlar
	$RP(O)(=CH_2)$	Metilenoksofosforenler
	$RP(=CR_2)_2$	Bis(metilen)fosforenler
	D.Koordinasyon Sayısı:4[a]	
ó ^{4},λ^4	R_4P^+	Fosfonyum İyonları
ó ^{4},λ^5	$RP(O)(OH)_2$	Fosfonik Asitler
	$R_2P(O)(OH)_2$	Fosfinik Asitler
	$R_3P(O)$	Fosfin Oksitler
	$RO\text{-}P(O)(OH)_2$	Alkil Fosfatlar
	$(RO)_2P(O)(OH)$	Dialkil Fosfatlar
	$(RO)_3P(O)$	Trialkil Fosfatlar
	E.Koordinasyon Sayısı:5[b]	
ó ^{5},λ^5	R_5P	Fosforanlar
	E.Koordinasyon Sayısı:6[h]	
ó ^{6},λ^6	R_6P^-	Yaygın İsmi Yok

2.2. Fosfinler

İlk basit fosfin türevleri bu işin öncüleri olan A. W. von Hofmann ve K. A. A. Michaleis tarafından 1870'li yıllarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu bileşiklerin kullanımı atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirli (özellikle küçük alkil grupları içeren türevleri) olmaları sebebiyle oldukça zordur. İlk çalışmacıların izledikleri yol günümüzde kullanılan sentez yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Fosfin kimyası 1970'den sonra Maier tarafından Kosolapoff-Maier serilerinde tamamen özetlenmiştir. Binlerce bileşik ve özellikleri sentezlerde kullandıkları çok sayıda metotla birlikte bu serilerde listelenmiştir. (Quin, Szakal Quin; 2000) Maier'in sentez yöntemlerini belirlemesinden sonra çok sayıda yeni fosfin ligandları sentezlenmiştir. Bununla birlikte çeşitli metal komplekslerinin güçlü katalitik aktivitelerinin keşfine paralel olarak, tersiyer fosfinlerin de katalitik etkilerinin farkına varılmıştır. Bunun sonucunda günümüze kadar fosfin ligandlarının katalitik etkilerinin incelendiği çok sayıda ticari uygulaması keşfedilmiştir. Fosfin katalizli kiral hidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarındaki uygulamalarından dolayı 2001 yılında William S.Knowless ve Riyoji Noyori Nobel Kimya Ödülünü almaya hak kazanmıştır.

Fosfin ligandları içeren metal komplekslerinin temel uygulması homojen kataliz alanındadır. Wilkinson'un $Rh(PPh_3)_3Cl$ kompleksinin hidrojenasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktivitesi üzerine yaptığı çalışmadan sonra birçok fosfin kompleksi geliştirilip karbonilasyon, hidroformülasyon, izomerleşme ve diğer organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmıştır. Fosfin komplekslerinin katalitik aktiviteleri üzerine olan ilgi günümüzde optikçe aktif gruplar içeren kiral komplekslerin asimetrik sentez reaksiyonları üzerinde yoğunlaşmıştır.

Fosfin kimyası geniş pratik öneme sahip olmasına rağmen, daha çok ortaklanmamış elektron çifti ve fosfor ile oluşabilecek yeni bağlarla ilgilidir.

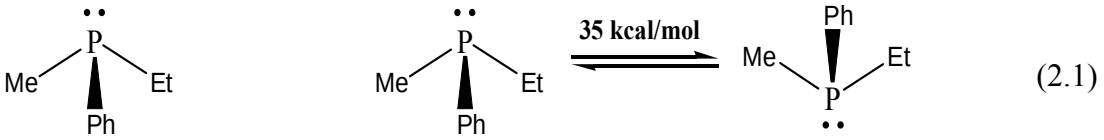
2.2.1. Fosfinler ile Aminlerin Karşılaştırılması

Fosfinler aminlerle karşılaştırıldığında oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Fosforun elektronegatifliği azota göre daha düşüktür (P: 2.2, N: 3.0) ve dolayısıyla fosfor karbon bağı (1.84 A^o), fosfor azot bağına (1.70 A^o) göre daha uzun olmaktadır. Bu durum ise atomların çevresinin sterik açıdan farklı olmasına yol açar. Fosfor atomu azot atomu ile karşılaştırıldığında, en önemli farklılık oksijen atomu ile çift bağ

oluşturabilme yeteneğidir ki,bu da fosfor bileşiklerinin amin bileşiklerine göre kolay yükseltgenmesi ve oluşacak fosfinoksit bileşiğinin daha kararlı olması anlamına gelir.

Fosfinler kararlılık ve bazik özellik bakımından aminlere benzemekle birlikte primer sekonder ve tersiyer formları mevcuttur. Fosfinler aynı zamanda aminler gibi iyi nükleofildirler. Fosfin ve aminlerin her ikisi de piramidal yapıya sahip olmasına rağmen, aralarında temel bir farklılık vardır Üç farklı sübstitüent içerdiği durumlarda ve siklik sistemlerde fosfordaki sübstitüent altı üyeli halkada aksial ve ekvatoryal gibi pozisyonları içeren yapılarda uygun konumda sabit tutulduğunda fosfinler optikçe aktiflik gösterebilirler. Bilindiği gibi tersiyer fosfinlerdeki C-P-C bağ açıları bağlı olan grupların büyümesi ile artmaktadır. En küçük değer 98,6^{o} ile trimetilfosfine aittir, en büyük açılı bileşik ise 109,7^{o} ile trimesitilfosfin ve 109,9^{o} tritert-butilfosfine aittir.

(Quin ve Szakal Quin, 2000) H-P-C açısı primer ve sekonder fosfinlerde 95^{o} ile 97^{o} arasındadır. Piramidal dönüşüm oda sıcaklığında aminlerde çok hızlı olmakla birlikte, fosfinlerde (35 kcal/mol) oldukça yavaştır. Bu durum stereokimya açısından oldukça önemlidir. Üç farklı sübstitüent bağlı fosfin optikçe aktiftir.



1 **1a** **1b** (2.1)

Fosfinler ve aminler arasındaki bir diğer önemli farklılık da ortaklanmamış elektron çiftinin doymamış gruplarla olan etkileşimidir. Aminler çift bağlara, üçlü bağlara, aromatik halkalara, karbonil gruplarına konjuge olduğu zaman delokalizasyon özelliği oldukça önemli olmasına rağmen fosfinlerde bu elektron çiftinin delokalize olması o kadar da kolay değildir. Bu özellik çok sayıda farklı yapıda fosfin bileşiklerinde incelenmiş ve büyük fosfor atomundaki ortaklanmamış elektron çiftinin, bitişik konumda yer alan daha küçük karbon atomundaki "p" orbitali ile overlap yapmasının çok zor olduğu görülmüştür. Daha etkili bir overlap için piramidal yapıda olan fosfin bileşiğinin düzlemsel yapıya dönüşerek "p" karakterinini artırması gerekmektedir. (Quin ve Szakal Quin, 2000)

Fosfinler genellikle kendilerine karşılık gelen aminlere nazaran daha zayıf bazdırlar. Basit tersiyer fosfinler için pKb: 4,5-6,0 arasında değerler alırlar. Trietilfosfin pKb: 5,4 değerine sahip iken, trietilamin için bu değer pKb: 3,2' dir. Sübstitüe aril grupları fosfinlerin bazlığını azaltır, ancak bu etki aminlerde olduğundan daha zayıftır. Buna sebep olarak aminlerdeki etkin rezonans etkileşimi gösterilebilir. Örneğin, $PhMe_2P$'nin pKb değeri 7,7 iken $PhMe_2N$'nin pKb değeri 8,9'dur. Ph_3P'nin pKb değeri 11,2 iken Ph_3N'nin değeri 19'dur. Bu durum aminlerdeki azot atomu üzerindeki elektron çiftinin rezonansa girebilme özelliği ile ilgilidir. Fosfinlerde hidrojen alkil grubu ile yer değiştirdiğinde bazlık özelliği önemli derecede azalır. Sekonder alkil fosfinler pKb: 9,5-10,5 değerine sahiptirler. Primer fosfinlerde de pKb: 13,5-14,0 arasında değişmektedir. (Quin ve Szakal Quin, 2000). P-H bağı ne fosfinlerde proton alıcısı olarak ne de protonlanmış formda bir proton vericisi olarak hidrojen bağı oluşturmaya karşı yatkın değildir.

Fosfinler, daha polar C-N bağına ve fosfinlerdeki H-bağının oluşma zorluğuna rağmen kaynama noktaları bakımından aminlere benzer özellik gösterirler. Örneğin $MePH_2$' nin kaynama noktası -14 ^{o}C iken, $MeNH_2$' nin kaynama noktası ise -7 ^{o}C' dir. Ayrıca fosfinlerin hidrojen bağı oluşturabilme yeteneğinin düşük olmasından dolayı suda çok az çözünürler.

Fosfinler Lewis bazı olarak sınıflandırılırlar ve çeşitli Lewis asitleri ile (BF_3, bor türevleri ve $AlCl_3$ gibi) katılma ürünleri verirler. Fakat bilinen en önemli bileşikleri iyonik ve sıfır yükseltgenme basamağındaki metallerle (Lewis asiti) oluşturduğu bileşiklerdir. Büyük yapısal farklılıklarda binlerce fosfin kompleksi bilinmektedir ve bunların birçoğu katalizde büyük bir öneme sahiptir. Primer ve sekonder fosfinler zayıf asit olmalarına rağmen aminlerden daha kuvvetli asittirler. Bu durum özellikle sodyum ve potasyum gibi metalik türevlerinin oluşmasını mümkün kılar(Quin ve Szakal Quin, 2000).

Tersiyer fosfinler birçok reaksiyonda güçlü nükleofil olarak davranırlar. Nükleofillik trialkilfosfinlerde en fazla olmakla birlikte, elektron salıcı alkil grupların sayısı azaldıkça sekonder ve primer fosfin sırasında nükleofillik de azalır. Fenil grupları da nükleofilliği azaltır. Buna rağmen trifenilfosfin, trifenilamin gibi güçlü nükleofil özellik gösterir. Henderson ve Buckler fosfinlerin alkil halojenürlerle olan reaksiyonlarını kapsamlı biçimde çalışmışlardır (Quin, Szakal Quin; 2000).

2.2.2. Fosfin Sentez Yöntemleri

Fosfor içerikli başlangıç materyallerine bağlı olarak fosfin sentezinde çok yönlü metotlar geliştirilmiştir. Bunları şöyle özetlemek mümkündür.

2.2.2.1. Halojenli Fosfor Bileşiklerinden Fosfin Eldesi

Fosfonöz dihalojenürler R_3P ve RR_2P formundaki tersiyer fosfinlerin sentezinde kullanılan başlangıç materyalleridir. Bunlar 2:1 oranındaki bir organometalik bileşikle her iki halojenini değiştirerek basit bir şekilde reaksiyon verirler. Bu reaksiyonlar genelde ekzotermiktir ve oda sıcaklığında gerçekleştirilirler. Alkil grupları yaygın olarak Grignard reaktiflerine katılırlar, aril grupları ise kolaylıkla lityum reakrifleri ile oluşturulurlar.

$$PhPCl_2 + 2MgBrCH_2CH_2CH_2NMe \longrightarrow PhP(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2 \qquad (2.2)$$

Fosfonöz halojenürlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonu ile $RR_2'P$ tipi fosfinlerin sentezi için hala kullanılmaktadır.

2.2.2.2. Metal Fosfitlerden Fosfin Eldesi

PPh_3, primer ve sekonder fosfinlerin anyon formları çok iyi nükleofil ve oldukça reaktif alkilasyon giriş maddeleridir.(Reaktif) Gerekli anyonlar genellikle fosfinin amonyak içerisinde metal (sodyum, potasyum veya kalsiyum) ile reaksiyonu yoluyla hazırlanır. Diğer bir yöntem ise bütillityum kullanmaktır. Fosfin ürünleri iyi nükleofildir tüm sentezlerde 1:1 oranıyla aşırı alkilasyondan kaçınılmalıdır.

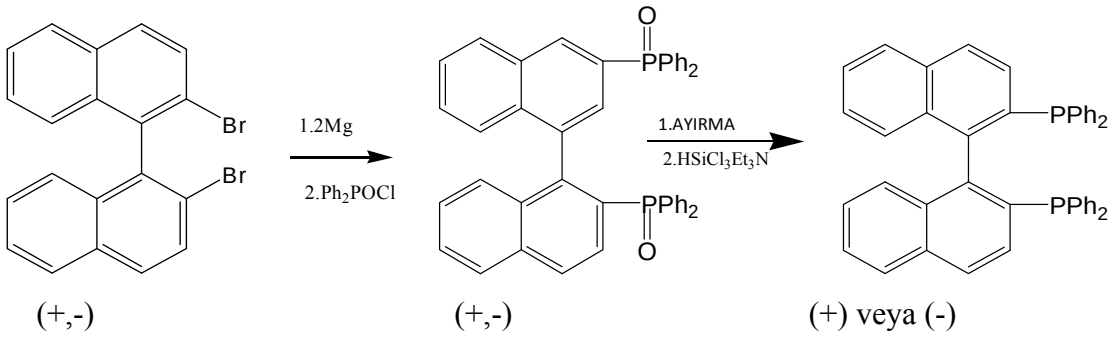
$$KPPh_2 + ClCH_2CH_2NHCH{=}CH_2 \longrightarrow Ph_2PCH_2CH_2NHCH{=}CH_2 \qquad (2.3)$$

2.2.2.3. Fosforil veya Diğer 4-Koordinasyonlu Bileşiklerden Fosfin Eldesi

Tersiyer fosfin oksitler fosfinlerin eldesinde başlangış maddesi olarak kullanılan önemli 4 koordinasyonlu türlerdir. Ayrıca fosfinik asit esterleri $LiAlH_4$ ile primer fosfinlere indirgenebilir. Bu bileşiklerin fosfine dönüşmesinin genel bir metodu yoktur. Metal hidrürler (özellikle $LiAlH_4$) organik kimyada faydalı sentezlere neden olurlar. Diğer organik indirgeme reaktiflerin ise fosfin oksitler üzerine etkisi yoktur. Bunlar daha çok katalitik hidrojenasyonda kullanılırlar.1964 yılında Fritzche ve çalışma

arkadaşları fosfin oksitlerde etkili indirgeme reaktifi olarak silikon hidrürlerin kullanılabileceğini saptamışlardır. İndirgemeler uygun koşullarda yüksek verimle gerçekleşmekte ve silikon türevleri substrattaki diğer fonksiyonel gruplar üzerine etki etmemektedir. Günümüzde spesifik olarak triklorosilan (Cl_3SiH) ve fenil silanlar ($PhSiH_3$,Ph_2SiH_2,Ph_3SiH gibi…) bileşikleri kullanılmaktadır. Silan indirgeme yöntemi ile elde edilen ligantların sentezi katalitik sistemler için hala önem taşımaktadır.

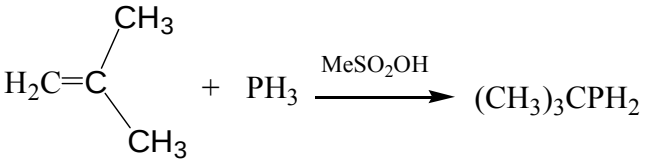
Aşağıda kısaca BINAP olarak bilinen optikçe aktif ligantın sentez yolu görülmektedir.



Şekil 2.1. Kısaca BINAP Olarak Bilinen Optikçe aktif Ligantın Sentezi

2.2.2.4. Fosfinlerden Organofosfin Eldesi

Fosfinler karbon karbon çoklu bağlarına ya bir radikal ya da bir iyonik mekanizma ile katılabilirler ve bu katılma yeni fosfinlerin sentezinde üçüncü bir yöntemi oluşturur. Fosfin bir asitin (sülfonik asitler, sıvı HF,BF_3) varlığında alkenlerin çift bağına katılarak bir primer fosfin tuzunu oluştururlar. Katılma Markovnikov kuralına uyar ve benzer şekilde nükleofilik fosfin saldırısından sonraki alken üzerinden bir karbokatyonun oluşumunu içerir. Primer fosfin ürünü asit tuzu gibi bağlanır bu da oluşan ürün üzerinde daha çok alkilasyonu engeller. Fosfinlerin karbon-karbon çoklu bağına katılması 2.4 reaksiyonuyla temsil edilebilinir.



(2.4)

2.3. Halofosfinler

RPX_2 ve R_2PX gibi halofosfinler organofosfor ailesinin önemli üyelerindendir. Diğer üç koordinasyonlu halojenürler gibi özellikle nükleofillere karşı çok reaktiftirler ve sentezlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Gerçekte çok rastlanan birçok fosfor grubunu halofosfinlerden yola çıkarak sentezlemek mümkündür (Quin, Szakal Quin; 2000).

Halofosfinler nükleofillere karşı dört koordinasyonlu fosforil halojenürlere göre daha reaktiftirler ve belirtmek gerekir ki bu sentezlerde önemli bir avantajdır. Çünkü yer değiştirme reaksiyonundan sonra oluşan üç koordinasyonlu ürün kolaylıkla oksitlenerek fosforil forma dönüştürülebilir. Bromofosfinlerin önemli uygulamaları olmasına rağmen klor türevleri diğer halojenlerden daha çok bilinir ve kullanılır. Klorofosfinlerin iki çeşidi vardır; alkildiklorofosfinler veya arildiklorofosfinler ($RPCl_2$, fosfonöz diklorür olarak bilinir çünkü alkil fosfonöz asitlerin asit klorürleri olarak düşünülürler) ve dialkilklorofosfinler veya diarilklorofosfinler olmak üzere. Fosfonözdikorürler yüksek molekül ağırlığına sahip olmadıkça destillenebilir sıvılardır. Metil fosfonözdiklorür 81^{o}C'de ve fenil fosfonözdiklorür 222^{o}C'de kaynar. Me_2PCl ve Ph_2PCl gibi fosfinözklorürler sırasıyla 72-75^{o}C ve 320^{o}C kaynama noktasına sahiptirler. Tüm üç koordinasyonlu halojenler gibi halofosfinler de suya karşı çok duyarlıdırlar ve kolaylıkla oksitlenirler, bunların atmosfere karşı korunmaları gerekir. Bu nedenden ve kötü kokusundan dolayı, bunlar kullanılması güç maddelerdir(Quin ve Szakal Quin; 2000).

Fosfor triklorürdeki (PCl_3) klorların tümünün veya bir kısmının alkol veya amino grupları ile yer değiştirmesinden kaynaklanan çok sayıda yapısal olasılıklar vardır. Sübstitüentlerin çeşitli kombinasyonlarında fosfor triklorürün 3-koordinasyonlu yer değiştirme ürünleri etrafında çok zengin bir kimya gelişmektedir. Bu geniş alanı her detayıyla açıklamaya imkân yoktur (Quin ve Szakal Quin; 2000).

2.3.1. Halofosfinlerin Önemli Reaksiyonları

Halofosfinler için dört değişik reaksiyon türü saptanmıştır. (Quin ve Szakal Quin; 2000)

1. Birçok nükleofilik reaktife karşı çok güçlü elektrofil olarak davranabilirler.

2. Ortaklanmamış elektron çiftlerini 4-koordinasyonlu bileşikler oluşturmak üzere verebilirler.

3. Dienler ve diğer α, β doymamış sistemler ile halkalaşma reaksiyonlarında bir elektron çifti alabilir veya verebilirler.

4. Baz kullanarak P-Cl bağından bir HCl eliminasyonu ve P=C bağı (genellikle kararsız) üzerinden bir α-CH bağı oluşabilir.

2.3.1.1. Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları

Üç koordinasyonlu fosfor bileşiklerinde, özellikle fosfinlerde nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının meydana gelebileceği nükleofilik bir merkez mevcuttur. Halofosfinler üzerinde sayısız nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir ve üç koordinasyonlu fosfor bileşiklerinin sentezi için temel bir yöntemdir.

$$RPCl_2 + R'OH \xrightarrow{baz} RP(OR')_2 \qquad \text{Dialkil alkilfosfinit} \qquad (2.5)$$

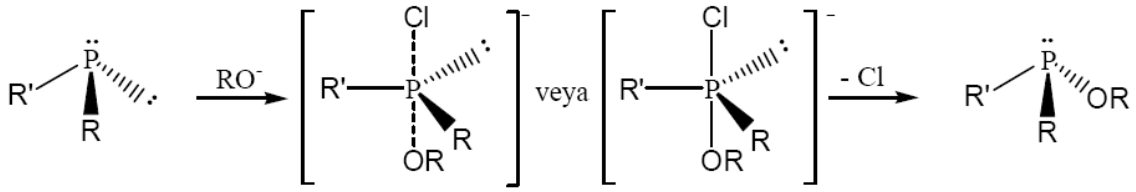
$$RPCl_2 + R'_2NH \xrightarrow{baz} RP(NR'_2)_2 \qquad \text{Alkilfosfonamitit} \qquad (2.6)$$

$$RPCl_2 + R'SH \xrightarrow{baz} RP(SR')_2 \qquad \text{Dialkil alkilfosfonoditiyoit} \qquad (2.7)$$

Fosfonöz diklorürler heterosiklik bileşiklerin sentezinde önemli rol oynarlar. Ortamda diol, diamin veya aminoalkol olursa aşağıdaki gibi bir reaksiyon gerçekleşebilir.

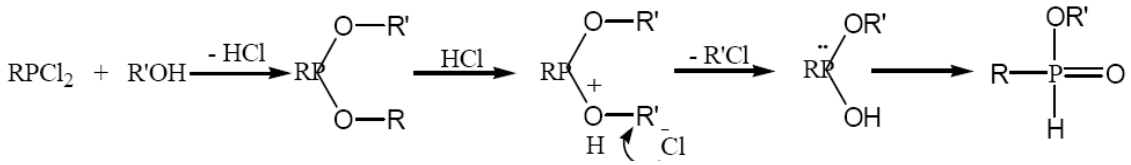
$$RPCl_2 + HO(CH_2)_2OH \xrightarrow[-HCl]{} \text{(2-R-1,3,2-dioksafosfolan)} \qquad (2.8)$$

Dialkil fosfinözklorürler ve aril türevlerinin her iki halofosfinleri için benzer sübstitüsyon reaksiyonları bilinmektedir. Bu sübstitüsyon mekanizması iki türlü düşünülebilir. Olası durumlardan birinde nükleofil ortaklanmamış elektron çifti ürüne giden dört farklı grubu içeren trigonal bipramit geçiş halini (tbp) içerir. Bu reaksiyon S_N2 mekanizmasına göre meydana gelir ve fosfor bileşiğinde konfigrasyon devrilmesine yol açar. Geçiş halinde alternatif bir görüş ise fosfaranid denilen bir başka ara ürün oluştuğu şeklindedir.



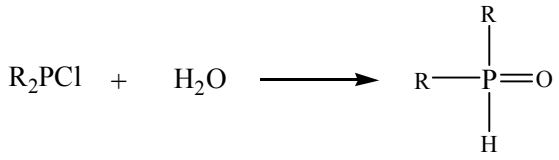
Şekil 2.2. Dialkil Fosfinözklorürler Ve Aril Türevlerinin Halofosfinlerinin Sübstitüsyon Reaksiyonları

Halofosfinler büyük bir sterik etkiye 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. Özellikle alkol reaktif olarak kullanılmışsa HCl' in tutulması çok daha fazla önem kazanır. Çünkü HCl başlangıçta bulunan estere etki eder ve P-O-C bağını kırar.



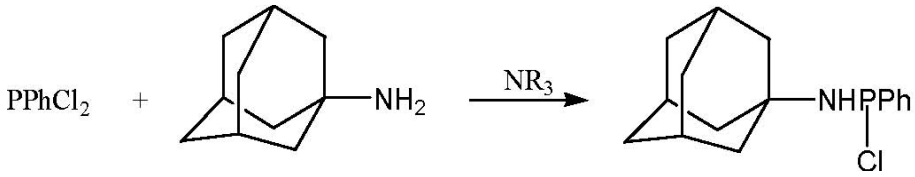
Şekil 2.3. Halofosfinlerin Alkollerle Reaksiyonu

Su nükleofil olarak kullanıldığında ürün alkil fosfonöz asit veya dialkil fosfinöz asit olur. Dört koordinasyonlu hale dönüşürler. Hidroliz sonucu alkil H-fosfinatlara ve sekonder fosfin oksitlere dönüşürler (1.5).



Şekil 2.4. Dialkil Fosfinöz Asitlerin Hidrolizi

Fosfonöz diklorürde yalnız bir klor atomun yerinin değiştirilmesi reaksiyonunu kontrol etmek oldukça güçtür. Yapılan birçok sentez disübstitüe ürün vermeyi amaçlar. Eğer sterik engel varsa mono sübstitüe ürün oluşabilir. Çünkü ikinci yer değiştirme reaksiyonunda sterik engelden dolayı yer değiştirme zor oluşur.



Şekil 2.5. Klor Atomunun Yer Değiştirmesi

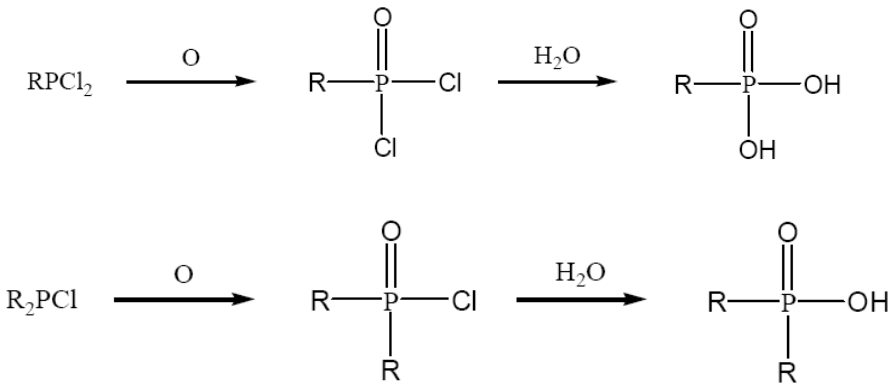
Birçok organometalik bileşik özellikle Grignard ve lityum reaktifleri halofosfinlerle nükleofilik reaksiyon verebilirler. Bu yöntem tersiyer fosfinlerin ve özellikle farklı sübstitüentlere sahip bileşiklerin sentezinde kullanılan başlıca yoldur.

2.3.1.2. Dört Koordinasyonlu Türevlerin Eldesi

Oksidasyon dört koordinasyonlu türevlerin oluşumunu içeren reaksiyonların en önemlisi olarak kabul edilir. Halofosfinleri fosforil türevlerine dönüştürmek için sınırlı sayıda oksitleme reaktifleri kullanılmaktadır. Reaktifler susuz olmalı ve oksijen içermelidir. Bunlara N_2O_4 (NO_2), kükürt trioksit vb bileşikler örnek verilebilir. Fosfonöz diklorürlerden elde edilen oksoklorürler büyük oranda fosfonik asitler, onların ester ve amit türevlerini oluşturur. Aynı şekilde fosfinöz klorürler de fosfinik asit ve türevlerini oluştururlar(Quin ve Szakal Quin; 2000).

Tiyofosforil ve selenofosforil türevleri ise sırasıyla kükürt veya selenyumun

halofosfine katılmasıyla oluşur. Bu işlem bazen ortama alüminyum triklorür ilavesiyle daha da hızlandırılır.

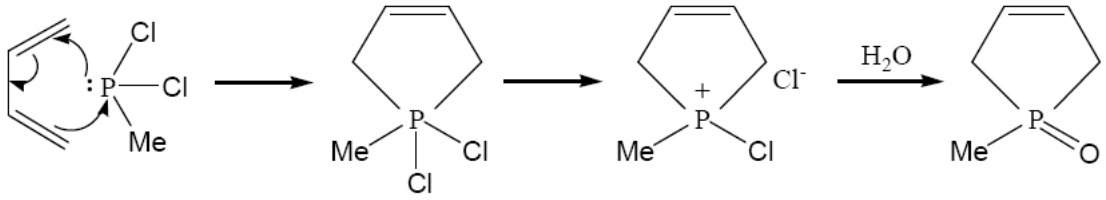


Şekil 2.6. Halofosfinden Fosforil Eldesi

Tiyofosforil ve selenofosforil türevleri kükürt veya selenyumun halofosfine katılması sonucunda oluşur.

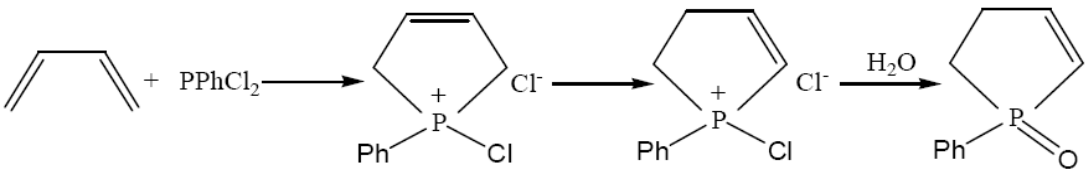
2.3.1.3. Halkalaşma Reaksiyonları

Fosfonöz dihalojenürler dienlerle hem elektron çifti alabilecekleri hem de verebilecekleri elektrosiklik reaksiyonlara katılırlar ki, sonuç olarak fosforun beş koordinasyona sahip olabileceği beş üyeli bir halka oluşur.



Şekil 2.7. Fosfonöz dihalojenürler dienlerle Reaksiyonu

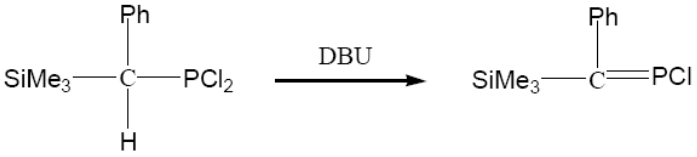
Pratikte siklo katılma genelde fosfin oksite yukarıdaki gibi hidrolizlenmesine rağmen halofosfonyum iyonunun diğer tipik reaksiyonları içerisinde katılma da olabilir. Fosfonöz diklorürler katılma verirken çift bağın yeri ilk katılmada bağ iki sübtitüentle kararlı hale gelmemişse değişebilir. Fosfonöz dibromür ile katılma reaksiyonunda çift bağın yeri değişmez.



Şekil 2.8. Halofosfonyum iyonunun siklo katılması

2.3.1.4. HX Ayrılma Reaksiyonları

Prensip olarak bir mol HX' in, halofosfin üzerinden bir baz yardımıyla ayrılabileceği bilinmesine rağmen, bu işlem uzun bir süre yapılamamıştır. 1978 yılında karbon-fosfor çift bağının fosfonöz halojenürlerle bir bazın reaksiyonu sonucu oluşabileceği gösterilmiştir. Bu gerçekte C=P bağının ilk başarılı sentezi olmuştur. (Klebach ve Ark. 1978)



(2.9)

2.3.1.5. Fosfinlerin Alkoksi ve Amino Türevleri

Halofosfinler veya fosfor trihalojenürlerdeki halojenlerin, alkol veya aminlerle yer değiştirme reaksiyonu fosforun üç koordinasyonlu türevlerini verir. Bugüne kadar bu tür binlerce uygulama yapılmıştır. Bu iş için uygun olan üç önemli başlangıç materyali vardır. Bunlar R_2PX, RPX_2 ve PX_3' dür. Bunlardan kolay elde edilen basit alkoksi ve amino türevi bileşikler, karmaşık moleküllerin yapıların anlaşılmasında model olarak kullanılmaktadırlar (Quin ve Szakal Quin, 2000).

2.3.1.6. Fosfinöz Klorürler ve Fosfonöz Diklorürlerin Türevleri

Bir alkoksi türevinin sentezi, halofosfinin bir alkol ile reaksiyonundan ve açığa çıkan HCl' i tutması için ortama bir ekivalent baz (genellikle trietil amin) ilavesiyle gerçekleştirilir. Asitin uzaklaştırılması son derece önemlidir. Çünkü HCl, R-O-R

formunda C-O bağını kırarak alkil halojenür ayrılmasına neden olur. Sonraki basamakda da "–OH" grubunu taşıyan yapının tautomerleşme ile fosforil formunun oluşumuna yol açar (1.12). Reaktif olarak fenol kullanılmışsa HCl ile parçalanma ürünü oluşmaz. Çünkü aril-O bağının kopması daha zordur (Aril-O bağının kopması için derişik HBr veya HI ile geri soğutucu altında ısıtılması gerekir) (Quin ve Szakal Quin; 2000). Fosfinöz klorürün primer veya sekonder aminlerle reaksiyonu, klorürü amino türevine dönüştürür ve bu ürünler aminofosfinler olarak bilinirler.

İki tane değişebilir klor atomuyla fosfonöz diklorürlerin çok sayıda yapısal türevleri vardır. Bu tür yapılarda azot bağlı yalnızca bir alkil veya hidrojen grubu olabilir. Bu yapılar genellikle kararsızdır. Fakat sterik olarak kalabalık sübstitüentler bozunma reaksiyonlarına engel olurlar.[örn. t-Bu$P(NH_2)_2$].

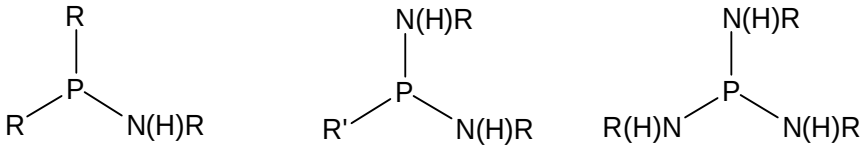
2.4.Aminofosfinler

P-C ve P-O (doğal birçok fosfor bileşiği direkt olarak bu bağı içerdiğinden) bağlarını içeren bileşiklerin kimyası geçmişte çok daha fazla gelişmiş iken, günümüzde P-N bağını içeren bileşiklerin kimyası daha yaygındır. Özellikle P-N bağının yapısal özelliği ve moleküle kazandırdığı yapısal farklılıklar bu tür fosfor bileşiklerine olan ilgiyi artırmıştır (Hartley, 1990; Greenwood ve Earnshaw, 1984).

Fosfor azot bağı daha çok tek bağ üzerinden gelişmiştir. P=N çift bağları ve P =N üçlü bağları içeren bileşikler kararsız oldukları için daha az ilgi görmektedir. P-N tek bağı içeren bileşiklere aminofosfin ya da fosfazan, P=N çift bağı içeren bileşiklere iminofosfin ya da fosfazen, P-N üçlü bağı içeren bileşiklere de fosfor nitriller ya da fosfazinler denir.

Aminofosfindeki azot protonu asidiktir ve kolayca koparılabilir. Bu durumda fosfinoamitler oluşur.

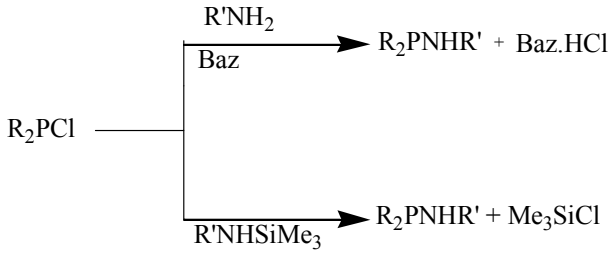
Aminofosfinler fosfora bağlı amin gruplarının sayısına göre sınıflandırılırlar ve genel olarak fosfora bağlı amin grubu sayısı arttıkça aminofosfinin kararlılığı azalmaktadır.



monoaminofosfin bisaminofosfin trisaminofosfin

Şekil 2.8. Aminofosfinlerin Adlandırılmaları

Monoaminofosfinler diğer aminofosfinlerden kararlıdırlar ve genelde daha kolay hazırlanırlar. Bir klorofosfinin aminle reaksiyonundan meydana gelen **aminoliz reaksiyonu** aminofosfin bileşiği hazırlamada kullanılan en yaygın yöntemdir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan HCl'in tutulması için ortama trietil amin gibi bir organik baz ilavesi yapılmalıdır. Amin yerine amino silan kullanıldığında ise baz ilavesine gerek yoktur. Ancak silan bileşikleri hem pahalı hemde bu yöntemle düşük verim elde edildiğinden tercih edilmemektedir.



Şekil 2.9. Aminofosfinlerin sentez yöntemleri

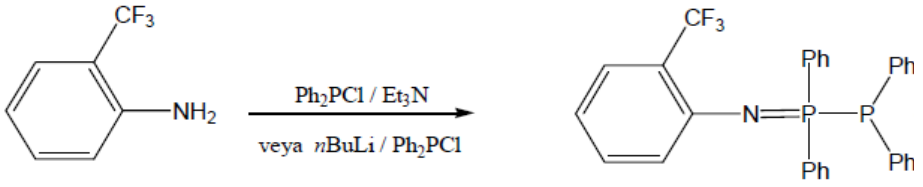
Aminofosfin bileşiklerinin başka sentez yöntemleri de vardır. Örneğin, organik bazın yerine bir organometalik baz kullanılır. Bu reaksiyonda metallenmiş amit ara ürünleri (M(RNH), R:Alkil veya aril , M:Li, Na, ve K) oluşur.Metal amitlerin güçlü baz olması hızlı bir şekilde P-N bağının oluşmasını sağlar bu yöntem özellikle hacimli sübstitüent taşıyan aminler için uygundur.

$$RNH_2 \xrightarrow{\text{n-BüLi}} Li(RNH) \xrightarrow{R_2PCl} R_2PNHR \qquad (2.10)$$

Özellikle koordinasyon kimyasındaki uygulamalarından dolayı çeşitli fonksiyonel grup içeren çok sayıda aminofosfin ligandı sentezlenmiştir. Son zamanlarda asimetrik katalizde kullanılmak üzere kiral aminofosfin ligandlarının sentezi

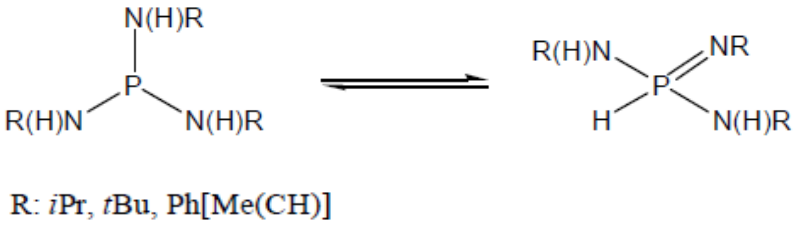
hızlanmıştır. Genellikle halkalı aminofosfinler düz zincirli aminofosfinlere göre daha kararlıdırlar.

Elektron çekici grupların varlığında, reaksiyon ister aminoliz isterse de amid ara ürünü üzerinden olsun amaçlanan aminofosfininin hazırlanması çok zordur. Oluşan ürün ise diiminofosfindir (iminodifosfin veya bisfosfinoimin) (Fei ve ark. 2003)



Şekil 2.10. Diiminofosfin Oluşumu

Trisaminofosfinler $P\{N(H)R\}_3$ (R:alkil veya aril) yaklaşık 100 yıl önce Michaelis tris(n-propilamin)fosfin ligandını sentezlenmiş ve sonuçta tris(alkilamino)fosfinlerin kararsız olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen önemli sonuç oluşan ürünün durdurulması oldukça zor olan kondenzasyon ürününe dönüşümüdür.



Şekil 2.11. Trisaminofosfinlerin Kondenzasyon Ürününe Dönüşümü

2.4.1. Bis(fosfino)aminler

Bis(fosfino)aminler iki fosfor atomunun bir hetero atom yada grup üzerinden birbirine bağlandığı difosfin ligantlarının ilk örneğidir. İlk difosfinin 1960'lı yıllarda sentezlenmesinin ardından diğer hetero atom ya da hetero köprülere oranla bis(fosfino) aminlerle ilgili daha çok çalışma yapılmıştır. Çünkü bis(difenilfosfino)aminler koordinasyon kimyasında ligand olarak çok kullanılan bis(difenilfosfino)metan ile izoelektroniktir (Appleby ve Woolins, 2002).

Fosfor atomuna bağlı hacimli gruplar bis(fosfino)aminlerin daha kararlı yapıda olmalarına neden olur. Bis(difenilfosfino)anilin bileşikleri fosfor atomuna bağlı hacimli gruplar içerdiğinden genelde daha kararlıdır. Sentezleri de daha kolay olduğundan araştırmalarda yoğun olarak kullanılırlar. Bütün bu avantajlı özelliklerinden dolayı ticari olarak satılan anilin türevlerinden birçok bis(difenil fosfino)anilin bileşiği sentezlenip reaktiflikleri incelenmiştir (Biricik ve ark. 2003). Anilin üzerindeki fonksiyonel gruplar oluşacak ürünün ne tür bir bileşik olacağını etkilemektedir. Anilin üzerinde alkil gibi elektron salıcı gruplar varsa yalnızca P(III)-N-P(III) türü bis(fosfino)amin bileşikleri oluşmaktayken nitril yada triflorometil gibi elektron çekici grupların varlığında ise iminobifosfin P(III)-P(V)=N bileşikleri oluşmaktadır (Fei ve ark. 2003).

Bis(fosfino)aminlerin yükseltgenmiş halleri olan kalkojen türevleri $RN(P(E)R_2$ (E=O,S,Se) de özellikle küçük üyeli halka sistemlerinin sentezinde kullanılan önemli bileşiklerdir. Bis(fosfino)aminler genellikle aminofosfinlerden daha kararlı olduklarından amino fosfinlerin elementel kükürt veya selenyum ile reaksiyonları oda sıcaklığında gerçekleşirken bis(fosfino)aminlerin reaksiyonu için yüksek sıcaklıklar gereklidir. (Fei ve ark., 2000; Fei ve ark., 2003)

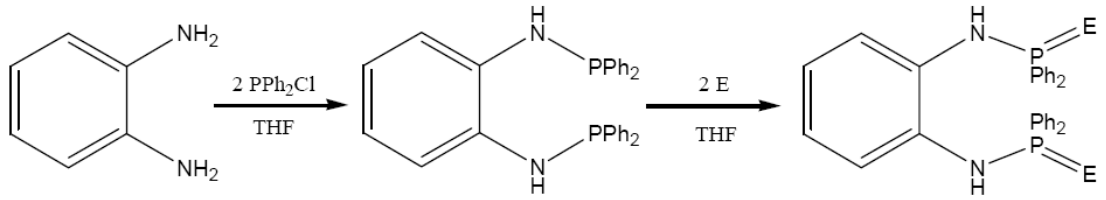
Bisaminofosfinler üzerlerinde serbest hidrojen olmadığı için aminofosfinlerden daha kararlıdır. Aminofosfinler üzerinde serbest hidrojen bulundurdukları için, protropizme (azottan fosfora hidrojen göçü) uğrayıp iminofosfine dönüşürler. İminofosfinler de çok kararsız olduklarından hemen bozunma ürünlerine dönüşürler (Fei ve ark. 2003).

2.4.1.1.Bis(fosfino)aminlerin Sentezi

P-N bağı içeren bileşiklerin sentezinde en çok kullanılan yöntem aminoliz,yani bir fosfin klorürün bir aminle reaksiyonudur.bu reaksiyonun etkinliği fosfin klorürün reaktifliğine bağlıdır. Elektronik etkilerden dolayı bir nükleofile karşı klorodifenilfosfinler klorodialkilfosfinlerden daha reaktifdir. Birincil bir aminin monoklorodifenin fosfinle reaksiyona girmesiyle $Ph_2P\text{-}NR\text{-}PPh_2$ türü bileşikleri oluşturur.

$$2PPh_2Cl + RNH_2 \longrightarrow Ph_2PN(R)PPh_2 \text{ (R:Alkil ya da aril)} \qquad (2.11)$$

Woolins ve arkadaşları fosfor atomu ve aromatik halka arasında amin grubu içeren bidendat aminfosfin ligandları sentezlemişlerdir. Bu amaçla 1,2-bis(difenilfosfinoamino)benzen ve karşılık gelen kalkojen türevleri sentezlemiştir.



E = O,S,Se

Şekil 2.12. Kalkojen Sentezi

Benzer biçimde bir naftalin türevi olan 1,8-bis(difenilfosfinoamino)naftalin ligandının kükürt, selenyum ve kükürt-selenyum türevleri de hazırlanmıştır. Bu bileşikler ile ilgili ^{31}P-{H}-NMR ve IR değerleri Tablo 2.1' de verilmiştir. Ayrıca, 3,4-bis(difenilfosfinoamin)toluen ve 1,2-bis(difenilfosfinoamino)etan ligandlarını da oldukça yüksek bir verimle sentezlemişlerdir (Ly ve ark. 1997).

Tablo 2.5. 1,2-Bis(difenilfosfinoamino)benzen ve 1,8-bis(difenilfosfinoamino)naftalin ligandları ile karşılık gelen kükürt ve selenyum türevlerine ait ^{31}P-{H}-NMR ve IR değerleri.

Bileşik	**^{31}P-{H}- NMR(δ, *J*)**	**υ(NH, cm^{-1})**	**υ(PN, cm^{-1})**	**υ(P=E, cm^{-1})**
86 $C_6H_4(NHPPh_2)_2$	32.5	3328	904	
94 $MeC_6H_3(NHPPh_2)_2$	33.3, 30.4 [^2J(PP) 0]	3329, 3320	887	
87 $C_6H_4(NHPPh_2S)_2$	56.7	3312	930	639
88 $C_6H_4(NHPPh_2Se)_2$	53.9 [^2J(PSe) 764]	3308	923 551	
89 $C_6H_4(NHPPh_2)$-S,Se	56.8 [^5J(PP) 13], 53.4 [^5J(PP) 13, ^1J(PSe) 764]	3310	929	638, 556, 524
91 $C_{10}H_6(NHPPh_2S)_2$	57.9	3147	893	629
92 $C_{10}H_6(NHPPh_2Se)_2$	53.3 [^1J(PSe) 792]	3127	892 551	
93 $C_{10}H_6(NHPPh_2)$S,Se	56.1 [^5J(PP) 22], 53.0 [^5J(PP) 22, ^1J(PSe) 792]	3143	892	645, 555
95 $C_2H_4(NHPPh_2S)_2$	60.4	3368	1083	633, 627

2.4.1.2.Bis(fosfino)aminlerin Genel Özellikleri

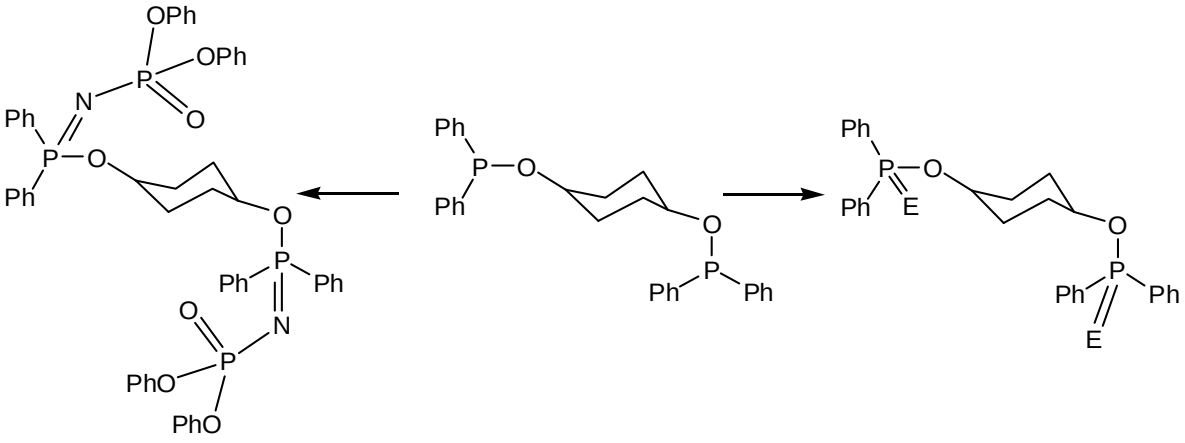
Bis (difenilfosfino aminler) reaksiyonlarının çoğunda difosfin olarak davranırlar. Ozon ya da mangan dioksit ile reaksiyonları dioksit türevlerini verirken kükürtle reaksiyonları disülfür ve selenyumla reaksiyonları diselenür türevlerini verir. İki fosfor atomunun N-alkil (veya aril) grubuyla birbirinden ayrılması bu fosfor atomlarının birbirinden bağımsız olarak reaksiyona girmesini gerektirmez. Bis(difenilfosfino)aminlerin alkil iyodür ile reaksiyonu 1:1 katılma ürünü verir.1:1 katılma ürününün oluşması üç değerlikli P-N sistemindeki pπ-dπ bağı nedeniyle delokalizasyon meydana geldiğini ileri süren teorileri destekler.

2.5.Fosfinitler

Bugüne kadar çok sayıda bis(fosfin) türü ligand sentezlenmiş ve bunların geçiş metal komplekslerinin katalitik etkileri çalışılmıştır.(Balakrishna ve ark. 1994; Katti ve ark. 1995) Buna karşı bis(fosfin) türü ligandların bir benzeri olan bis(fosfinit) ligandları ise, oldukça yüksek aktivite göstermelerine rağmen nispeten daha az çalışılmıştır.(A) (Cuny ve Buchwald, 1993; Huttenloch ve ark., 2000)

M. S. Balakrishna ve ekibi siklohekzan-1,4-diol temelli yeni fosfinit ligandı[$Ph_2PO(C_6H_{10})OPPh_2$] **181** ve kalkojen türevlerini sentezleyerek, çeşitli geçiş

metalleriyle olan koordinasyon özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca fosforil azid [$N_3P(O)(OPh)_2$] ile reaksiyona sokarak karşılık gelen fosfinimin türevi **185** [δ 20.8 ppm, 2P, d, ^{2}JPP= 36 Hz; δ -12.6 ppm, 2P, d,] elde edilmiştir. Siklohekzan-1,4-diol' ün trietilamin varlığında ve toluen içinde klorodifenilfosfin ile reaksiyonu karşılık fosfinit ligandını [$PPh_2PO(C_6H_{14})OPPh_2$] **181** oldukça yüksek bir verimle vermiştir. (Balakrishna ve ark. 2005)



E:O **182**; S **183**; Se **184**

Şekil 2.13. Siklohekzan-1,4-Diol Temelli Yeni Fosfinit Ligandı Ve Kalkojen Türevlerinin Sentezi

^{31}P-{H}-NMR spektrumunda **181** için [δ 106.4 ppm]' de singlet gözlenmiştir. **181** ligandı asetonitril içinde H_2O_2 ile reaksiyona sokulduğunda ise karşılık gelen oksit türevi **182** [δ 20.9 ppm] elde edilmiştir. Ayrca **181** ligandının sırasıyla elementel kükürt ve selenyum ile reaksiyona sokulması ile de tiyo [δ 79.4 ppm] **182** ve seleno [δ 82.4 ppm, ^{1}JPSe=794.6 Hz] **183** türevleri elde edilmiştir. Monokalkojen türevleri sentezleme çabaları ise sonuçsuz kalmıştır. Ayrıca **183** ve **184** kalkojen türevlerini yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

181 ligandın $Mo(CO)_6$ ile reaksiyonu beklenen tetrakarbonilmolibdenyum(0) kompleksi yerine, kübik yapılı tetramolibdenyum(V)okso kompleksini **186** vermiştir (2.31). Buna sebep olarak da **181** ligandındaki P-O bağının hidrolitik kırılmaya uğrayarak Ph_2POH molekülünü oluşturduğunu ve daha sonraki basamakta da yükseltgenme sonucu $Ph_2P(O)OH$ molekülünün meydana gelmesi gösterilmektedir.

Böylece in situ olarak oluşan " $Ph_2PO_2^-$ " iyonunun molibdeni daha yüksek yükseltgenme basamağına kararlı kılması bunun sonucunda da beklenmeyen **186** kompleksinin oluşmasıdır. ^{31}P-{H}-NMR spektrumunda **186** için [δ 42.0ppm]' de singlet gözlenmiştir. Ayrıca **186** 'nın yapısı X-ışınları ile de aydınlatılmıştır.(Balakrishna ve ark.2005)

2.6. Kataliz ile İlgili Genel Bilgiler

2.6.1. Kataliz Olgusuna İlişkin Temel Kavramlar

1.Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine **kataliz**, bu işlemde kullanılan maddelere ise **katalizör** adı verilmektedir. Tersine, tepkime hızını düşürmek için kullanılan maddelere **inhibitör** ya da **negatif katalizör** denilmektedir. Deneyler, katalizde kullanılan katalizörün fiziksel değişikliğe uğrasa bile kimyasal olarak değişmediğini göstermektedir. Çoğu metaller ve iyonlar yanında moleküler ve iyonik yapıdaki kimyasal bileşikler katalizör olarak kullanılmaktadır. (Sarıkaya, 1997).

Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre **homojen katalizör** ve uygulanan işleme **homojen kataliz**, tepkime karışımında ikinci bir faz olarak bulunan katalizöre ise **heterojen katalizör** ve yapılan işleme **heterojen kataliz** denir.

Katalizörler kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesine yol açarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak denel yoldan bulunur. Çoğu katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizlemektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna **katalizör seçiciliği** bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise **katalizör aktifliği** denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği denel yoldan belirlenmektedir.

Katalizör aktivasyon enerjisini düşürerek $k=Ae^{-E\#/RT}$ şeklindeki Arrhenius denklemine göre tepkime hız sabitinin ve dolayısıyla da tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Örneğin hidrojen peroksidin oda sıcaklığındaki sulu çözeltisine homojen katalizör olarak az ölçüde eklenen Br^- iyonları aktivasyon enerjisini 76 $kJmol^{-1}$

değerinden 57 kJmol^{-1} değerine düşürerek tepkime hızının 2000 kat yükselmesine neden olmaktadır. Sabit sıcaklıktaki tepkime hızı tepkimeye giren maddelerin molariteleri yanında toplam tepkimede yer almadığı halde basamak tepkimelerinde yer alan katalizörün molaritesine de bağlıdır. Katalizör denge konumunu değiştirmediği halde homojen kataliz sırasında denge sabiti aynı kalmak üzere denge bileşimi değişmektedir. (Sarıkaya, 1997.)

2.6.1.1.Homojen Kataliz

Gaz fazında ve çözeltide yürüyen çoğu tepkimelerde homojen katalizör kullanılmaktadır. Ara basamaklarda yer alan homojen katalizör toplam tepkimede yer almaz. Tepkimeye giren maddeler yanındaki miktarı oldukça az olan bir homojen katalizör " K " bu katalizörün de yer aldığı bir ara ürün ise " I " ile gösterildiğinde iki basamaklı bir tepkime için basamak tepkimeleri ve toplam tepkime sırayla

1.basamak : **A+K** $\longrightarrow$ **Y+I**

2. basamak : **B+I** $\longrightarrow$ **Z+K**

Toplam : **A+B** $\longrightarrow$ **Y+Z** (2.12)

şeklinde yazılabilir. Açıkça görüldüğü gibi, birinci basamakta harcanan homojen katalizör ikinci basamakta yeniden ortaya çıkmaktadır. Homojen katalizlenen tepkimeler iki yada daha çok basamaklı da olabilmektedir (Sarıkaya, 1997).

2.6.1.2. Heterojen Kataliz

Çoğu endüstriyel kimyasal tepkimeler, sistemde ikinci bir faz olarak bulunan ve **heterojen katalizör** adı verilen katılar yanında yürütülmektedir. Örneğin, sülfürik asit üretimi sırasında kükürt dioksidin kükürt triokside yükseltgenmesi Pt ya da V_2O_5, molar kütlesi oldukça yüksek olan hidrokarbonların **kraking** adı verilen işlem ile benzine dönüşümü SiO_2/Al_2O_3, alkenlerin polimerizasyonu katı haldeki kiselgura emdirilmiş sıvı H_3PO_4, karbon monoksit ile hidrojenden metanol oluşumu ise ZnO tarafından

heterojen katalizlenmektedir.

Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. Metal katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğu d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla kimyasal olarak adsorplayabilen geçiş metalleridir. En çok kullanılan metal oksidi katalizörlerinden bazılarınıAl_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5, ZnO, NiO ve Fe_2O_3 şeklinde, asit katalizörleri ise H_3PO_4 ve H_2SO_4 şeklinde sıralayabiliriz.

Temas yüzeyini artırmak için çoğu katalizörler gözenekli bir katı içinde dağıtılırlar. Katalizör desteği ya da katalizör taşıyıcısı adı verilen bu gözenekli katıların başında killer, silikajel (SiO_2), alumina (Al_2O_3), aktif karbon, zeolitler ve kiselgur gelmektedir. Destek katısı inert olabildiği gibi katalik etkinliğe katkıda da bulunabilir. Önce katalizör, sonra da destek yazılarak destekli katalizörler Pd/Al_2O_3, $CuCl_2/Al_2O_3$, $Co\text{-}Mo/Al_2O_3$, ZnO/SiO_2 ve H_3PO_4/kil gibi şekillerde gösterilir. Destekli katalizörler her tepkime için özel olarak hazırlanır. Örneğin, Pt/Al_2O_3 katalizörünü hazırlamak için önce, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri belli olan alumina bir platin çözeltisi ile iyice doyurulur. Süzülerek kurutulan katı içinde dağılmış platin iyonları H_2 ya da CO gazı ile indirgenerek metalik hale dönüştürülür.

Heterojen katalizörlere çok güçlü bir şekilde bağlanarak küçük miktarları bile katalitik etkinliğin azalmasına yol açan bazı maddelere inhibitör ya da katalizör zehiri denir. Katalizör zehirleri ya tepkimeye giren ürünlerin içinde safsızlık olarak bulunmakta ya da tepkime sırasında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaklaşmamış elektron çifti bulunan H_2S, CS_2, HCN, PH_3 ve CO gibi S, N, C ya da P içerikli bileşikler yanında Hg, Pb ve As gibi metaller katalitik zehir olarak etkimektedir (Sarıkaya, 1997).

2.6.2. Organometalik Kataliz

Günümüzde kullanılan birçok işlem insan sağlığı ve çevre için potansiyel olarak tehlikeli olan kimyasalların kullanımını içermektedir. (Paliakoff ve ark. 2002) Bu bakımdan sadece hedef ürünlerin sentezlendiği, atık ve yan ürünlerin mimimum olduğu, basit, güvenli ve çevre dostu ideal işlemler için çaba göstermenin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. (Anastas ve Kirchoff, 2002),

Kimyasal reaksiyonlar genellikle organik çözücülerde gerçekleştirilir. Organik sentezlerde kullanılan birçok çözücünün alev alıcı, uçucu ve toksik yani çevre ve insan sağlığı için potansiyel bir tehlike yarattığı bilinmektedir. Bu yüzden özelikle son yıllarda tehlikeli organik çözücülerin alternatif çözümlerle yer değiştirilmesi üzerine giderek artan çabalar ortaya çıkmıştır. Bu alternatif çözümlere su, süper kritik ortamlar (karbondioksid) perflorinli çözücüler ve iyonik sıvılar örnek olarak verilebilir. Alternatif çözümler özellikle çevresel yönden bakıldığında sentezlenme işlemleri açısından bir çok avantajı içermesinin yanısıra ürünün atık maddelerden kolaylıkla ayrılması yönüyle de oldukça avantajlıdır (Anastas ve Kirchoff, 2002; Tzscucke ve ark., 2002).

Modern kimyada bütün kimyasalların yaklaşık % 80' i bir veya daha fazla basamakda katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlar sonucunda üretilirler. Katalizörlerin kullanımı bazı reaksiyonları önemli derecede hızlandırırken, aynı zamanda seçicilik sağlamaktadır (Cornils ve ark. 2000**)**. İdeal bir katalizör reaksiyon hızını arttırır ancak tükenmeden ortamda varlığını sürdürür (Bond, 1987).

Geçiş metal komplekslerini içeren homojen katalizli reaksiyonlar modern kimyada büyük öneme sahiptir. Özellikle yüksek seçicilik (kemo, regio ve enantiyoseçicilik) (Diderich ve Stangh, 1998) gerektiren organik dönüşümlerde oldukça yaygın kullanılırlar. Bunun sonuçlarından birisi 2001 Nobel kimya ödülünün Sharpless, Noyori ve Knowles tarafından asimetrik homojen kataliz reaksiyonları konusundaki çalışmaları sonucunda kazanılması ile görülmüştür. Bu keşifleri özellikle kiral seçici ilaç ve materyallerin üretimi ile ilgili çalışmalara ivme kazandırmıştır (The Nobel Prize Homepage; 2003).

Kimyasal ve ilaç endüstrisinde özellikle üretim safhasında amaçlanan ürüne göre 25-100 kat ve yağ rafinerizasyon işlemine göre ise 1000 kat daha fazla atık madde üretilmektedir (Sheldon, 1994). Bu sonuçlar çevre dostu katalitik yöntemlerin geliştirilmesini kaçınılmaz kılımıştır. Özellikle yüksek seçicilik gösteren ve uzun süre dayanıklı olabilen katalizörlerin sentezlenmesine yönelik çalışmalar da ivme kazanmıştır. Ham maddelerin kullanımında atık miktarını minimum ve atom ekonomisini maksimum duruma getirmek metotda kullanılan çözücü ve katalizör birincil derecede önemlidir. Bu yüzdendir ki atık üretimini minimum hale getirmek adına ister küçük ister büyük olsan yapılan her katkı 'Green Kimya'nın gelişmesine yardımcı olacaktır.

Organometalik bileşikler metal ile karbon atomları arasında, polar veya daha az polar, bağlar içeren bileşikler olarak tanımlanır (Elschenbroich ve Salzer, 1992). 19. yüzyılın başlarında ürenin sentezini (Solomons, 1992) takiben 1887 yılında Reformatsky tarafından ilk organometalik bir bileşik olan organoçinko bileşiğini sentezlemiştir (Reformatsky, 1887). Daha sonra Barbier 20 yüzyılın başlarında organomagnezyum kimyası üzerinde çalışmalar yapmıştır. Ardından Barbier' in öğrencisi Grignard ise organomagnezyum halojenürlerin reaksiyonları üzerine detaylı çalışmalar yapmıştır (Barbier, 1899, Blomberg ve Hartog, 1977). Ayrıca organolityum reaksiyonları üzerine de bir takım çalışmalar yapılmıştır (Schlosser, 1994).

Geçiş metalleri katalitik çevrim süresince oksidasyon basamaklarını kolaylıkla değiştirebilme ve katalitik reaksiyonun aktivasyon enerji bariyerini meydana getirdiği düşük enerjili ara ürün oluşumlarıyla düşürebilmeleri nedeniyle katalizör olarak oldukça uygundurlar. Homojen katalizde yaygın olarak kullanılan geçiş metallerine Ru, Co, Rh, Ni, Pd ve Pt örnek olarak verilebilir.

Modern palladyum kimyası (Livingstone, 1973), palladyumun güçlü bir endüstriyel katalizör olarak kullanıldığı 1959 yılında keşfedilen Wacker prosesiyle ($CuCl_2$ ve $PdCl_2$ varlığında, alkenlerin oksijen ile aldehitlere yükseltgendiği işlemi) başlamıştır (Smidt ve ark. 1959; Backwall ve ark.1979). 20. yüzyılın ortalarından itibaren palladyumun katalizör olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar ivme kazanmıştır. Palladyumun özellikle karbon karbon bağ oluşum reaksiyonlarındaki katalitik etkileri bu yoğun çalışmaların sonucunda bulunmuştur (Davies, 1982, Heck, 1995, Tsuji, 1995). Palladyumun katalizör olarak yaygın olarak kullanılmasının dört temel sebebi vardır (Tsuji, 1995, Negishi, 2002).

Bunlar;

1. Nikel grubunun ikinci üyesi olarak periyodik tabloda yer alır. Palladyum atomunun ölçüleri (atom büyüklüğü) kararlılık ve reaktiviteyi; daha reaktif ve seçici olmayan organonikel ve sentetik açıdan çok kararlı olan organoplatin bileşikleri ile kıyaslandığında daha ılımlı bir şekilde ayarlayabilmektedir.
2. Paladyum nispeten, " 0 " ve " +2 " yükseltgenme basamakları arasındaki küçük enerji farkı nedeniyle her iki basamakta da bulunabilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik palladyumun tek elektronlu veya radikalik reaksiyonlar

üzerinden yürümesini engeller. Böylece istenmeyen yan reaksiyonları minimum hale getirilerek oldukça seçici katalizörler dizayn edilebilir.

3. Pd-C bağları nispeten apolar karakterlidir. Keton, ester, amit ve nitro bileşikleri gibi polar fonksiyonel grup içeren bileşiklere karşı düşük reaktiflik gösterirler. Bu özellik ise oldukça arzulanan bir durum oluşturur. Örneğin Grignard ve organolityum bileşikleri karbonil gruplarına karşı oldukça reaktiftirler.
4. Palladyum kompleksleri çalışılması ve kullanılması kolay, nispeten daha az toksik, oksijen ve neme karşı duyarlı değildir. Palladyum nadir bulunur ama Rodyum, Iridyum, Osmiyum ve Platin ile kıyaslandığında daha ucuzdur (Cornils ve ark. 2000).
5. Palladyum kompleksleri farklı reaktivite ve geometrilerinden dolayı {Pd(0) kompleksleri ve Pd(II) kompleks veya tuzları olmak üzere} iki farklı kategoriye ayrılırlar. Doymamış Pd(II) katalizörleri elektrofilik özellik gösterirler ve bu yüzden elektronca zengin organik bileşiklere koordine olurlar (Negishi, 2002). Pd(0) türleri aktif katalizörler olarak kabul edilirler. 18 elektron kuralına uymak için dört ligand bağlarlar. Ayrıca son zamanlarda yapılan bazı katalitik uygulamalarda Pd(IV) türlerinin oluştuğu önerilmiştir (Shaw, 1998, Canty ve ark. 1999).

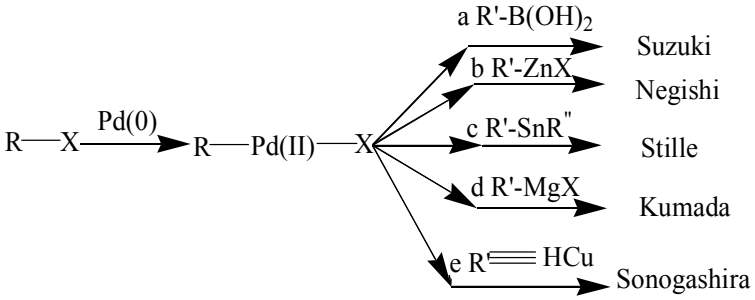
Tablo.2.6. Yükseltgenme Basamağına Göre Pd Komplekslerinin Geometrileri

Yükseltgenme basamağı	Elektronik Konfigrasyonu	Geometri
0	d^{10}	Tetrahedral
+2	d^{8}	Karedüzlem
+4	d^{6}	Oktahedral

Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonları kimyanın en önemli reaksiyonları arasındadır ve oldukça basit moleküllerden yola çıkarak karmaşık bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında kullanılan farklı yöntemler içinde, seçici ve çok çeşitli uygulamalarından dolayı Pd(0) katalizli reaksiyonlar yaygınca kullanılmaktadır (Diderich ve Stangh, 1998).

Periyodik tabloda bulunan yaklaşık 85 metalden çok azı yaygınca crosskapling reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Bunların en popüler olanları arasında Suzuki

reaksiyonlarında kullanılan toksik olmayan olan bor (Miyaura ve ark.1979, Kotha ve ark. 2002), negishi reaksiyonlarında kullanılan çinko (King ve ark., 1977; Fauvarque ve Jutand, 1977) örnek verilebilir. Ayrıca Stille (Milstein ve Stille, 1978; Kosigi ve Fugami, 2002), Kumada (Tamao ve ark., 1972; Negishi, 2002**)** ve Sonogashira (Sonigashira ve ark., 1975; Sonigashira, 2002) reaksiyonlarında da sırasıyla Kalay, Magnezyum ve Bakırın organometal bileşikleri kullanılmaktadır.

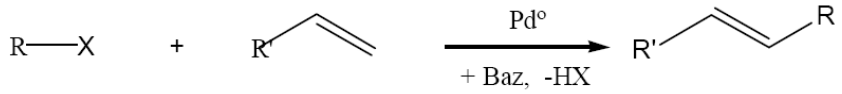


Şekil 2.14. Bazı Metallerin Crosskapling Reaksiyonlarında Kullanımı

2.6.2.1. Heck Reaksiyonu

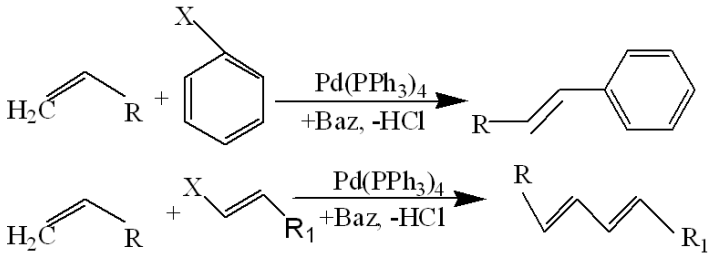
Bu reaksiyon türü 1960' lı yılların sonuna doğru birbirinden bağımsız olarak çalışan Japon Moritani-Fujivara (Moritani ve Fijiwara, 1967) ve Amerikalı Heck (Heck, 1968) tarafından keşfedilmiştir. Ancak Pd(0) katalizli çevrimin açıklanması ayrıntılı olarak Richard Heck ve ekibi tarafından yapılmıştır (Mizoroki ve ark. 1971; Heck, 1979). Son 25 yıldır palladyum katalizli dönüşümleri içine alan Heck reaksiyonları yaygınca kullanılmıştır. Reaksiyon için oldukça ılımlı koşullar gerektiğinden hidrokarbonların, polimerlerin, ilaçların, zirai kimyasalların, boyaların ve enantiyoselektif ürünlerin sentezinde yaygınca kullanılmaktadır (Daves ve Hallberg, 1989; Larhed ve Hallberg, 2002).

Heck reaksiyonu (Mizoroki-Heck reaksiyonu olarak da adlandırılır) doymamış bir alkil halojenürün (veya triflat), bir sübstitüe alken oluşturmak üzere, bir alken ile baz ve palladyum katalizörü eşliğinde gerçekleşen bir reaksiyon çeşididir (Mizoroki ve ark., 1971; Heck ve Nolley, 1972).



(2.13)

Heck kapling reaksiyonda vinilik hidrojen atomu vinil, benzil veya aril grupları ile yer değiştirir (3.4). Oksidadif katılma basamağından sonra oluşan ara ürünün β-eliminasyonu ile hızlı bir şekilde bozunmasını önlemek için halojenüre bağlı gruplar sadece aril-, benzil- veya vinil-olmalıdır.



(2.14)

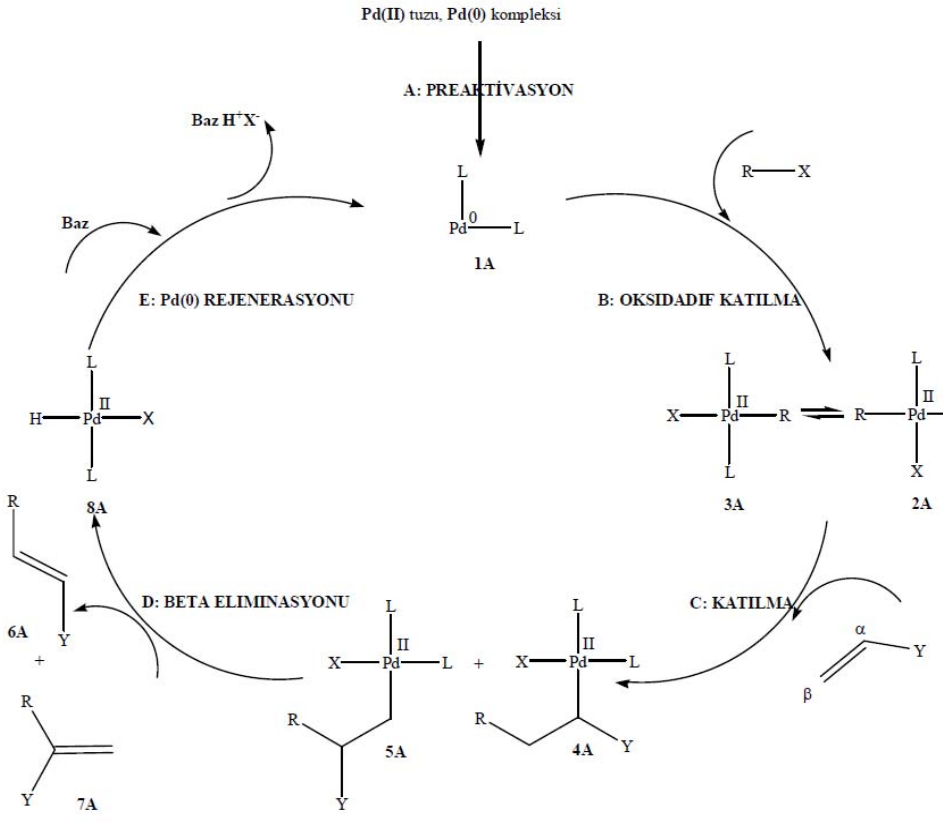
X: I, Br, Cl, OTf (triflat); **R_1:** aril, vinil, benzil.

Heck reaksiyonu bir organometalik palladyum katalizörü tarafından katalizlenir. Katalizör tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0), palladyumklorür veya palladyum asetat olabilir. Ligand trifenil fosfin veya BİNAP, baz ise trietiamin, potasyum karbonat, sezyum karbonat ve ya sodyumasetat olabilir. Terminal alkenler Heck reaksiyonu için iyi substratlardır ve daha az sübstitüe karbondan reaksiyona girerler. 1,2-disübstitüe alkenler daha çok karışık ürünler verir. Doğru aminin seçilmesi de Heck reaksiyonunu reaktivitesi ve seçiciliği üzerinde önemlidir. Heck kapling reaksiyonu trans ürünü oluşturması yönünden stereoseçici bir reaksiyon türüdür. Heck kapling reaksiyonunda genellikle DMF, metanol, asetonitril gibi polar çözücüler kullanılmakla birlikte reaksiyon sıcaklık aralığı ise 50-160 ^{O}C aralığında değişmektedir. Bununla birlikte elektron çekici ve sterik faktörler rijioseçicilik üzerinde oldukça etkilidirler.

Heck reaksiyonunun makanizması palladyum katalizörü ekseninde meydana gelen bir seri dönüşümü içerir. Palladyum(0) kompleksi genellikle reaksiyon ortamında palladyum(II) kompleksinden in situ olarak hazırlanır.(Ozawa ve ark., 1992) Aşağıda verilen palladyum katalizli çevrim günümüzde de kabul gören genel bir mekanizmadır. İlk basamakta "**A"** palladyum (II) tuzunun veya palladyum(0) kompleksinin 14 elektronlu katalitik yönden aktif palladyum(0) türlerine **1A** dönüştürülmesidir. "**B**"

basamağında ise katalitik yönden aktif palladyum(0) kompleksine, R-X' in oksidadif katılması sonucunda Pd(II) türlerinin **2A**, **3A** oluşması ile sonuçlanır. Sonraki basamakda "**C"** palladyum(II) kompleksi olefinin "π" koordinasyonuna maruz kalır ve devamında göç ederek (migratory insertion) katılma sonucunda Pd atomu karbon atomlarından biri ile σ bağı oluşturur ve R grubu vicinal karbon atomuna syn pozisyonda göç ederek **4A** veya **5A** türlerini oluşturur. "**D"** basamağında ise "β" eliminasyonu sonucu kapling ürünleri **6A**, **7A** meydana gelirken aynı zamanda bir hidrido palladyum(II) kompleksi **8A** oluşur. Son basamakda ise **"E"** baz hidrido palladyum(II) kompleksinden HX eliminasyonuna yol açarak tekrar aktif Pd(0) türlerinin oluşumuna yol açar. Bu beş basamak "**A-E**" palladyum katalizli Heck reaksiyonunun mekanistik ifadesidir.

Katalitik açıdan Pd(0) kompleksleri 14 elektrona sahip olduklarından kararsızdırlar. Bu bakımdan aktif Pd(0) kompleksleri **1A** genellikle in situ olarak daha kararlı ve kolayca elde edilebilen palladyum(II) tuzlarından [$Pd(OAc)_2$, $PdCl_2$], palladyum(II) komplekslerinden [$PdCl_2(PPh_3)_2$] veya daha az kararlı palladyum(0) komplekslerinden [Pd_2dba_3, $Pd(PPh_3)_2$] (Brase ve Meijere, 1998) hazırlanırlar. Katalitik açıdan aktif $Pd(0)L_2$ kompleksleri öncelikle Palladyum(II) tuzlarının yaygınca kullanılan fosfin ligandları ile indirgenmesi sonucu elde edilirler (Ozawa, ve ark., 1992; Amatore ve ark., 2001). Fosfinden bağımsız durumlarda ise indirgenme tercihen amin (Mccrindle ve ark., 1983) tarafından, ancak olefin,(Trost ve Murphy, 1983), çözücü (Carlström ve Frejd, 1992) veya reaksiyonda kullanılan substratlarda indirgenme işlemini sağlayabilir.

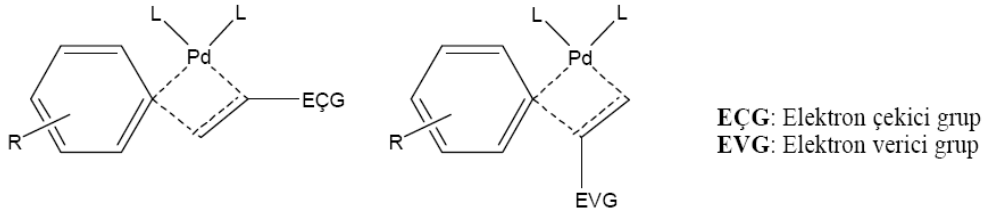


Şekil 2.15. Heck Reaksiyonunun Mekanistik İfadesi

Oksidadif katılma basamağı Palladyum katalizli Heck reaksiyonunun can alıcı basamağıdır. Tetrahedral Pd(0) kompleksi **1A** R-X bağına katılarak kare düzlem yapıda cis-RPd(II)XL_2 kompleksini **2A** oluşturur. Ancak **2A** ürünü termodinamik açıdan daha kararlı olan trans ürün **3A** ile denge halindedir (Stiie, Lau, 1977; Jutand, Mosleh, 1995). Oksidadif katılma basamağı, Heck reaksiyonunda R-X bağının kuvvetine bağlı olarak hız belirleyen basamaktır.

Heck reaksiyonlarında substrat seçiciliği yanında stereo- ve regioseçicilik göç ederek katılma basamağı tarafından yönetilir (Thorn ve Hoffmann, 1978; Samsel ve Norton, 1984). Palladyum metaline koordine olan bir ligand, ister anyonik ister nötral olsun, dissosiye olduğunda doymamış Pd(II) kompleksinde bir koordinasyon boşluğu yaratır. Alkenin palladyuma "π" koordinasyonunu takiben yeni bir karbon karbon bağı oluşturmak üzere syn pozisyonda göç ederek katılma işlemi gerçekleşir. Katılma sonucu internal **5A** (α saldırısı) ve terminal **4A** (β saldırısı) olmak üzere iki yeni σ-ürünü meydana gelir. **4A** ve **5A** ürünlerinden hangisinin oluşacağını, Pd(II) komplesinin,

olefinin ve çözücü özelliklerinin meydana getireceği elektronik ve sterik faktörler arasındaki hassas denge belirlemektedir (Heck, 1971). Elektronik ve sterik faktörlerin regioseçicilik üzerine olan etkisi üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Örneğin olefinin elektronik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda elektron çekici grupların terminal katılmayı, elektron verici grupların ise internal katılmayı sağladığı görülmüştür.



Şekil 2.16. Elektronik ve Sterik Faktörlerin Rigioseçicilik Üzerine Etkisi

Stereoselektif eliminasyon ile serbest olefin ürününü elde etmek için, alkil palladyum türleri internal dönüşüme uğrayarak β hidrojenini palladyum merkezine syn pozisyona getirerek β-hidrür eliminasyonuna olanak sağlarlar. β-hidrür eliminasyon basamağı tersinir bir basamak olup termodinamik açıdan daha kararlı olan trans izomer lehinedir (Brase ve Meijere, 1998; Heck, 1982). Ortamda bulunan baz palladyum(II) kompleksinden **8A** HX eliminasyonuna neden olarak aktif $Pd(0)L_2$ türlerinin oluşumuna yol açar. Yeniden oluşan aktif Pd(0) katalizörleri yeni bir R-X bağını aktive ederek katalitik döngünün yeniden başlamasını sağlar.

Ayrılan grubun doğası Heck reaksiyonu için birinci derecede önemli olmakla birlikte, oksidadif katılma basamağı hız belirleyen basamak olarak işlev görür (Fitton ve Rick, 1971; Kamikawa ve Hayashi, 1997). Yapılan çalışmalarda halojenürler iyi ayrılan gruplar olarak belirlenmişlerdir I>OTf>Br>Cl). Bunlardan iyodürler düşük aktivasyon enerjisi gerektirir ve kolaylıkla oksidadif katılmaya uğrarlar. Ayrıca oldukça labil, daha az yaygın bromür ve klorür türevleri ile kıyaslandığında daha pahalıdırlar. Aril veya alkenil triflat ile bromürler ise daha yaygın olmakla birlikte, oksidadif katılmaya uğramak için genellikle fosfin gibi ligandlara ihtiyaç duyarlar (Jeffery ve Liebesing, 1996). Organotriflatlar fenol ve keton türevlerinden sentezlenirken, organobromürler ise yaygın ticari maddelerden elde edilirler (Hendrickson ve Bergeron, 1993; Pal, 1995). Aril klorürler geçmişten beri, bu moleküllerdeki R-Cl bağının çok güçlü olmasından dolayı çok düşük reaktiflik gösterdiği bilinmektedir (Julia ve Duteil, 1973). Ancak aril

klorürlerin fiyatının düşük olması ve kolayca bulunabilmesi ilgiyi bu tür bileşiklere çevirmiştir. Bu amaçla aril klorürlerin düşük aktivitesini (özellikle elektronca zengin deaktive durumundaki aril klorürlerin) yenmek için elektronca zengin yeni ligandlar {$P(t\text{-}Bu)_3$ }(Netherton ve Fu, 2001) ve metodlar geliştirilmiştir.

Genellikle aril ve alkenil kısmında bulunabilecek elektron çekici gruplar (R=EÇG) Ar-X bağını zayıflatarak oksidadif katılma basamağının gerçekleşmesini kolaylaştırırlar (Beletskaya ve Cheprakov, 2000; Whitcome ve ark. 2001). Ayrıca R grubunu elektronik etkisi aynı zamanda regioseçiciliğide önemli derece etkiler (Anderson ve ark. 1987). Ayrıca elektron verici fosfin ligandlar Ar-X moleküllerinin elektronca zengin Pd(0) türlerine katılmasını daha da kolaylaştırmaktadır (Littke ve Fu, 2002). Çok kolay ayrılan bir grup içeren sistemde göç ederek katılma basamağının hız belirleyen basamak olması gerekir. Cabri bu amaçla elektronca fakir metil akrilat ve elektronca zengin bütil vinil eter terminal olefinler üzerinde araştırmalar yapmıştır. Elektronca fakir olefinlerin (güçlü π akseptör ve zayıf σ vericileri) lineer ürünü **6A** verdiğini gözlemlerken, elektronca zengin olefinlerin ise (zayıf π akseptör ve güçlü σ vericileri) öncelikle dallanmış olan ürünü **7A** oluşturduğunu gözlemlemiştir (Cabri ve ark. 1993).

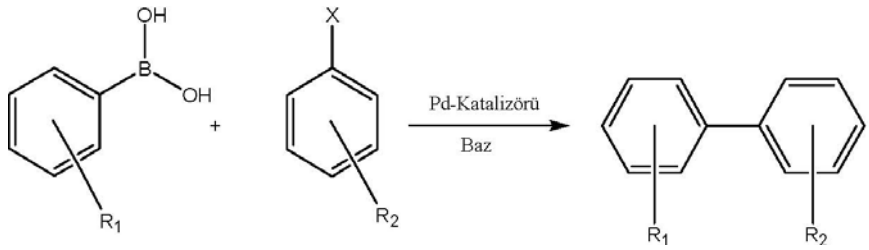
Ligand, baz, olefin ve çözücü faktörleri Heck reaksiyonunun seçiciliği ve aktivitesi üzerine birinci derecede etkilidirler (Brase ve Meijere, 1998). Ligandın etkisi Heck reaksiyonun bütün basamaklarında kendisini gösterir. Özellikle amaçlanan lineer ürünü **6A** elde etmek için genellikle monodendat fosfin ligandlar (PPh_3 veya $P(o\text{-}tol)_3$) kullanılması gerekirken, sterik açıdan zengin güçlü şelat bidendat ligandlar ise daha çok dallanmış ürünün **7A** oluşumunu sağlamaktadır (Beletskaya ve Cheprakov, 2000, Van Leeuwen ve ark.,2000). Cabri' nin daha önce ispatladığı gibi bütil vinil eter gibi elektronca zengin olefinler kullanıldığına regioseçicilik üzerinde son derece etkilidirler (Cabri ve ark., 1992; Cabri ve ark., 1991). Fosfin ligandlarının yokluğunda ise genellikle düşük dönüşüm ve regioseçicilik gözlenmiştir.

Heck reaksiyonunda kullanılan bazın asıl görevi hidridopalladyum(II) kompleksinin **8A** aktif palladyum(0) kompleksine **1A** dönüşümünü gerçekleştirmektir. (Beletskaya ve Cheprakov, 2000) Yaygın olarak kullanılan bazlara örnek Et_3N, PMP, K_2CO_3, Cs_2CO_3, $NaHCO_3$, KOAc ve ^{t}BuOK örnek olarak verilebilir (Cabri ve ark., 1991).

Özellikle "β" eliminasyon basamağında baz değişimi verim üzerinde son derece etkili olabilir. Heck reaksiyonlarında çok sayıda çözücü kullanılmasına rağmen, daha çok polar aprotik çözücüler kullanılır. Bunlardan en çok kullanılanı DMF ve ısıya dayanıklı çözücüler olan DMA ve NMP ile düşük sıcaklıkda kaynayan MeCN ve THF örnek verilebilir (Brase ve Meijere, 1998). Bu tür çözücüler palladyum komplekslerini düşük yükseltgenme basamaklarında kararlı kılabilme özelliğine sahiptirler. Özellikle asimetrik ve regioselektif Heck reaksiyonlarında DMSO seçicilik ve reaktiviteyi önemli ölçüde arttırır (Anderson ve Hallberg, 1989; Kagechika ve ark., 1993). Ayrıca son zamanlarda asimetrik Heck reaksiyonlarında hedeflenen ürünü yüksek aktivite ve seçicilikle veren benzen ve toluen gibi düşük polariteye sahip çözücülerde popüler hale gelmiştir (Shibasaki ve Miyazaki, 2002).

2.6.2.2. Suzuki Kapling Reaksiyonu

Palladyum katalizli C-C kapling reaksiyonları arasında Suzuki (Miyaura-Suzuki reaksiyonu olarak da adlandırılır) reaksiyonu amiral gemisi görevini üstlenmiştir. Suzuki reaksiyonu aril veya vinil boronik asitin, Pd(0) katalizörlüğünde aril veya vinil halojenürlerle olan reaksiyonu olarak tanımlanır (Miyaura, 1979; Miyaura ve Suzuki, 1979). Bu tip reaksiyonla özellikle poliolefin, sübstitüe bifenil ve stiren türevleri sentezlenir. Bu reaksiyon halojenürlerin yerine triflat (OTF) gibi psuodohalojenürler, boronik asit yerine de boron-esterleri ile de çalışılabilir. (Suzuki, 1991; Miyaura ve Suzuki, 1995; Suzuki, 1999)



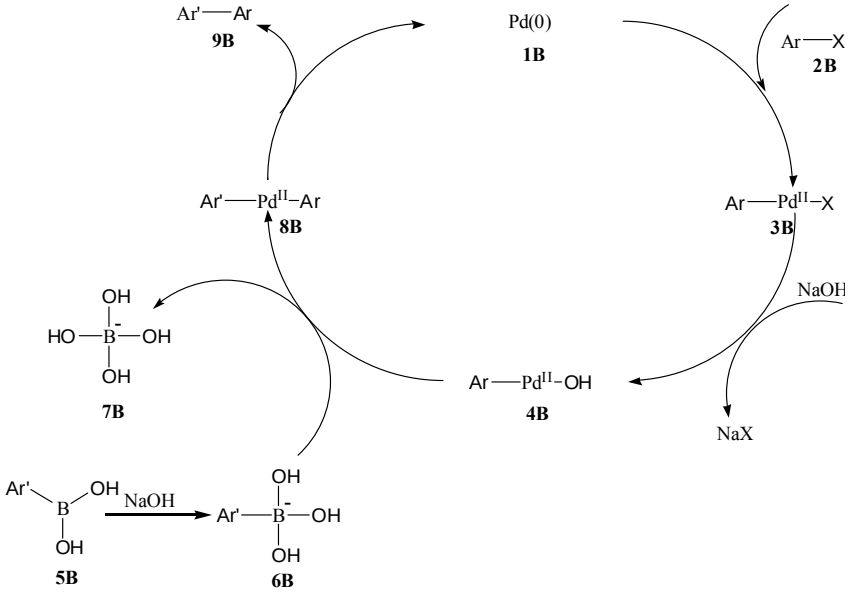
2.15

Akira Suzuki tarafından yapılan, Suzuki reaksiyonu ile ilgili ilk çalışma 1979 yılında yapılmıştır. Bu reaksiyonda organik bir kısım içeren boronik asit ile bir aril halojenürün reaksiyonunu içermiştir. Burada dönüşümü tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0) kompleksi sağlamıştır.

Suzuki kapling reaksiyonlarında kullanılan aril halojenürlerin aktivite sıralaması:

R_2-I > R_2OTf > R_2-Br > R_2-Cl şeklindedir. Daha düşük maliyetlerine ve oldukça kolay bulunabilme (Grushin ve Alper, 1994; Lovell ve Joule, 1997) özelliklerine rağmen klorür türevleri, benzer koşullarda iyodür, bromür ve OTf(triflat) türevlerine göre oldukça düşük reaktiflik göstermektedir (Lovell ve Joule, 1997) (Brandsma ve ark. 1998, Carson, 1986). Klorür türevlerinin düşük reaktiflik göstermesinin başlıca sebebi " C-Cl " bağının dissosiasyon enerjisinin nispeten daha büyük olmasıdır. Ph-Cl: 96 kcal/mol, Ph-Br: 81 kcal/mol ve Ph-I: 65 kcal/mol (Grushin ve Alper, 1994) bağ dissosiasyon enerjileri gözönüne alındığında aril halojenürlerin palladyum katalizli kapling reaksiyonlarında hız belirleyici basamak olan Pd(0) merkezine oksidadif katılmasındaki isteksizlik kolaylıkla açıklanmış olur (Fitton ve Rick, 1971; Grushin ve Alper, 1999).

Suzuki reaksiyonları, boronik asit türevlerin ısıya, neme ve havaya karşı kararlı olması, toksik olmayan doğası, çok çeşitli yollarla kolay elde edilebilmeleri, çok çeşitli fonksiyonal yapı içeren gruplara karşı toleranslı davranmaları, basit deney koşullarında kullanılabilmeleri ve oluşan ürünün reaksiyon karışımından kolayca ayrılabilmesi nedeniyle oldukça avantajlıdırlar. Endüstriyel açıdan oldukça fazla başvurulan reaksiyon çeşididir. Örneğin bir hipertansiyon ilacı olan Losartan Suzuki kapling reaksiyonuyla sentezlenmektedir (Smith ve ark. 1994).



Şekil 2.18. Suzuki Reaksiyonunun Mekanistik İfadesi

Suzuki reaksiyonunun mekanizması en iyi palladyum katalizörünün açısından bakıldığında anlaşılabilir (3.7). Birinci basamakta palladyum kompleksi halojenür bileşiğine **2B** oksidadif olarak katılarak bir organo-palladyum bileşiği olan **3B** kompleksini verir. İkinci basamakda ise oluşan bu ürün ile baz ara ürün **4B** oluştururlar ki, bu ürün sonraki basamakda borat kompleksiyle **6B** transmetalasyon yoluyla organopalladyum bileşiğinini **8B** oluşturur. Son basamakda ise oluşan ürün indirgenerek uzaklaştırma sonucu karşılık gelen bifenil türevi kapling ürününü **9B** ve başlangıçda kullanılan palladyum katalizörünü **1B** oluşturmuştur.

Suzuki reaksiyonunun mekanizması incelendiğinde ortaya çıkan önemli bir bulgu fenilboronik asitin baz ile aktivasyonudur. Bor atomunun aktive edilmesi organik ligandın polarizasyonunu arttırır ve transmetalasyonun gerçekleşmesini sağlar. Oksidadif katılma basamağında vinil halojenürler kullanıldığında stereokimya korunurken, allilik ve benzilik halojenürler kullanıldığında stereokimya korunmaz. Ayrıca mekanizmanını aydınlatılması için izotoplarla yapılan çalışmalar sonucu indirgeyerek uzaklaşma basamağında konfigrasyonun korunduğu gözlemlenmiştir. Suzuki reaksiyonlarında genellikle kullanılan palladyum kompleksinin çözünebileceği THF, eter, dioksan, DMF gibi organik çözücüler kullanılır.

2.7.Organofosfor Bileşiklerinin Katalitik Uygulamaları

2.7.1.Fosfin Türü Ligantların Katalitik Uygulamaları

Primer ve sekonder fosfinler organofosfor bileşiklerinin önemli bir kısmını oluşturur (Corbridge; 1990; Maier ve ark. 1972; Arbuzov, 1964). Bunlar doymamış türlere nükleofilik katılma reaksiyonları, asit holojenürlerle sübstitüsyon reaksiyonları, alkali metallerle reaksiyonları gibi birçok katılma reaksiyonu verirler (Gee ve ark. 1999; Petrov ve Parshina, 1968). Özellikle primer fosfinler, P-H bağının aldehitlerle formülasyonu sonucu hidroksialkilfosfinlerin [$Rx(CH_2OH)yP$] geliştirilmesinde başlangıç maddesi olarak rol oynarlar (Katti ve ark. 1999; Booth ve ark.1972). P-H bağının P-C bağına dönüştürülebilme kolaylığı sentetik açıdan çok önemli olmakla birlikte, hidroksimetillenmiş fosfor bileşikleri özellikle kimyasal, katalitik, biyolojik ve biyomedikal uygulamalarda yaygınca kullanılmaktadır (Daigle ve ark.1972; Daigle ve Frank, 1982). Ayrıca, hidroksialkil fosfinler tutuşmayı önleyici, çevreyi koruyucu gibi

özellikler gösterir. Hidroksimetil fosfinler ve fosfonyum tuzları geçiş metali kompleksleri biçiminde susuz organik iki fazlı ortamlarda kulanılmak üzere, suda çözünen katalizörlerin yapımında kullanılırlar (Prabhu ve ark. 2000).

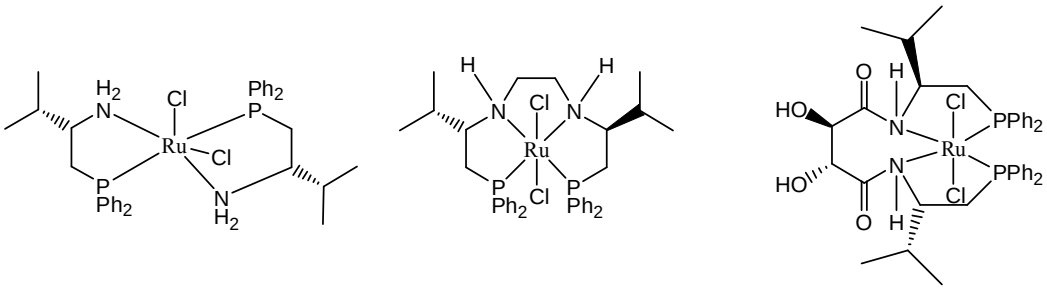
Fonksiyonel fosfin ligandlarının sentezi, homojen katalizdeki önemli uygulamaları (özellikle yüksek derecede seçici katalitik reaksiyonların keşfinden sonra) dikkate alındığında moleküler kimyada önemi giderek artan bir çalışma konusudur. Örneğin, geçiş metali komplekslerinin fosfin ligandları ile oluşturduğu kompleksler özellikle enantiyosaf maddelerin sentezinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir (Laurenti ve Santelli 1999).

Ligandların geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerin yapısı ve aktivitesi üzerine olan etkisi, homojen katalizde, koordinasyon ve organometalik kimyada önemli bir araştırma konusudur. Özellikle Wilkinson katalizörünün $RhCl(PPh_3)_3$ (alkenlerin alkanlara hidrojenasyonunu sağlayan katalizör) keşfi fosfin ligandlarının katalitik reaksiyonlarda kullanımına öncülük etmiştir (Young ve ark. 1965). Aromatik halkada meydana gelebilecek bir sübstitüsyon geçiş metali kompleksinin elektronik yapısını ve aktivitesini değiştirerek dönüşüm miktarını önemli ölçüde arttırabileceği görülmüştür. Bunu takiben çok sayıda fosfin ligandı sentezlenmiş ve birçok katalitik işlemde başarıyla kullanılmıştır.

Geçiş metali kompleksleri kullanılarak ketonların alkollere dönüşümünü sağlayan katalitik asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonları son yıllarda ilgi çeken bir çalışma konusu olmuştur [(Zassinovich ve ark., 1992; Gladiali ve Mestroni, 1998)]. Özellikle hidrojen kaynağı olarak hem ucuz 2-propanol kullanılması hem de yüksek basınç gerektirmemesi, katalitik asimetrik transfer hidrojenasyonunun oldukça ekonomik ve kolay uygulanabilir bir yöntem olarak kabul edilmesini sağlamıştır. Transfer hidrojenasyon yöntemi, moleküler hidrojenasyon kullanılarak yapılan hidrojenlenmeden mekanizma yönünden farklılık gösterir. Bu bakımdan bu yaklaşım göz önüne alınarak daha yüksek seçicilik ve verime ulaşılabilir. Özellikle son yıllarda transfer hidrojenasyon işlemini gerçekleştirecek katalizörlerin geliştirilmesi için yoğun çaba harcanmaktadır.

Armin Börner ve ekibi kiral bifonksiyonel OH grubu taşıyan fosfin ligandları sentezlemiş ve bunları rodyum komplekslerini yaparak transfer hidrojenasyon

reaksiyonlarında kullanmışlardır [(Börner ve ark. 1995; Borns ve ark.1995)] (Börner, 1998). Daha sonra Armin Börner ve ekibi OH grubunu taşıyan polifonksiyonlu fosfin ligandlarının Ru(II) komplekslerini sentezleyerek **31-33** koplekslerini transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır. Rutenyum katalizörlerini sentezlemek için başlangıç kompleksi olarak trans-$RuCl_2(DMSO)_4$ kullanılmıştır.



31 **32** **33**

Şekil.2.19. Rutenyum Katalizörlerinin Sentezinde trans-$RuCl_2(DMSO)_4$ Kullanılması

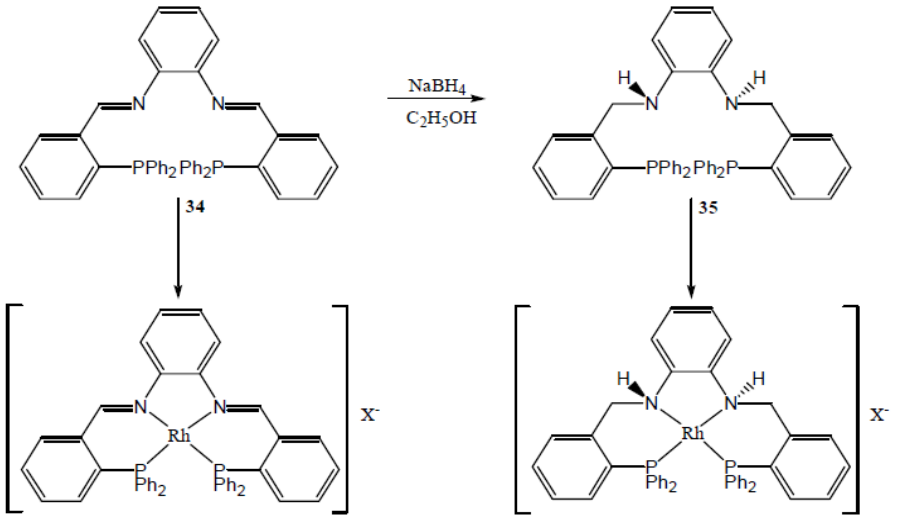
^{31}P-{H}-NMR'ından **31** için [δ 22.2 ve δ 32.8 ppm] kayma değerleri, **32** kompleksi için [δ51 ppm] ve **33** için ise kayma değeri [δ 47.6 ppm] olarak bulunmuştur. Bu üç kompleks de transfer hidrojenasyon reaksiyonunda iyi derecede dönüşüm sağlamıştır. **31** kompleksi (rasemik ürün karışımı vermiştir) dışındaki kompleksler kabul edilebilir derece enantiyoseçicilik göstermişlerdir. **33** kompleksinin kullanıldığı reaksiyonların çok yavaş yürümesi de (OH fonksiyonel grubunun metale bağlanarak bir ara ürün oluşturması ve metali koordinasyonca doyurması nedeniyle) gözlenen diğer bir sonuçtur (Börner ve ark.,1995; Borns ve ark.,1998).

Donör azot atomu taşıyan optikçe aktif ligandların asimetrik katalizde oldukça aktif oldukları bilinmektedir (Zassinvich ve ark.1992; Togni ve Venanzi, 1994). Bu tür ligandların Ir, Rh, Ru kompleksleri asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonuna başarıyla uygulanmaktadır (Müller ve ark.1991, Zassinovich ve ark. 1989). Kiral fosfin ligandını ve azot atomunu içeren yapılarda PN, NPN, PNP, PNNP tipi farklı özelliklere sahip ligandların sentezlenme şansı mevcuttur (Newkome, 1993; Jiang ve ark. 1996; Kless ve ark. 1995). Özellikle Jing-Xing Gao ve ekibi iki yumuşak fosfor atomu ve iki sert azot atomu içeren PNNP türü ligandlar üzerinde çalışmışlar ve bunların asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonundaki etkisini incelenmiştir (Wong ve ark.,1992; Gao ve ark.,1996). Aynı ekip Rodyumun sırasıyla dört koordinasyonlu kiral diimino **34** ve diamino **35** ligandları ile oluşturduğu katyonik komplekslerin **36** ve **37** asimetrik

transfer hidrojenasyon reaksiyonlarındaki uygulamalarını gerçekleştirmiştir.

Elde edilen sonuçlardan NH grubu içeren kompleksin **37** yüksek aktivite ve enantiyoseçicilik gösterdiği bulunmuştur. Buna sebep olarak da Rodyumun diaminofosfin kompleksinde bulunan NH grubunun katalitik geçiş halini kararlı kılmasıyla açıklanmaktadır (Gao ve ark. 1999).

Rene MATHİEU ve ekibi metale göre farklı bağlanma özellikleri gösteren [(P,N) ve/veya (P,O,N)] 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2-piridil)etan **38** ligandının koordinasyon özelliklerini çalışmışlardır. (Alvarez ve ark.1994) $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ başlangıç maddesi iki eşdeğer 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2piridil)etan ile etkileştiridiğinde $[RuCl_2($**38**$)]$ **39** elde edilmiştir ve ligandın P ve N atomları üzerinden bağlandığı görülmüştür. Ancak $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ başlangıç maddesi bir eşdeğer 1-(difenilfosfino)-2-etoksi-1-(2-piridil)etan ile etkileştirildiğinde ise $[RuCl_2(PPh_3)($**38**$)]$ **40**

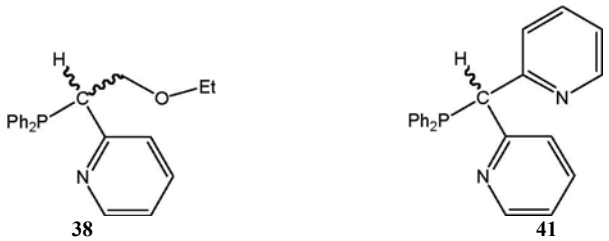


Şekil 2.20. Donör Azot Atomu Taşıyan Optikçe Aktif Ligandların Asimetrik Katalizde Uygulaması

elde edilmiş (eter iskeletinin varlığı ile ligandın artan hemilabil karakteri) ve bu komplekste ise ligandın P,O,N atomları üzerinden metale bağlandığı gözlemlenmiştir.

$[RuCl_2(PPh_3)($**38**$)]$ **40** kompleksi ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanılmış ve oldukça çarpıcı sonuçlar alınmıştır (Yang ve ark. 1995). Özellikle siklohekzanonun indirgenmesi işlemi 30 saniye içerisinde ve % 99' luk dönüşümle gerçekleşmiştir. Bu dönüşüm daha önce katalizör olarak kullanılan $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ ile

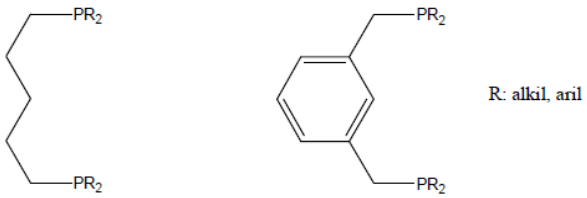
kıyaslandığında oldukça iyi bir sonuçtur. Ancak **40** katalizörünün propiyofenonun indirgenmesinde etkin bir aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür. Bu ligandın siklohekzanonun indirgenmesinde yüksek aktivite göstermesi hemilabil eter grubunun varlığı gösterilmektedir. Çünkü [$RuCl_2(PPh_3)$(**41**)] **42** kompleksi ile asetofenonun indirgenme işlemi yapıldığında ligand P,N,N üzerinden bağlandığı için eter içeren türevine göre oldukça düşük katalitik etki göstermiştir (Yang ve ark., 1995).



38 **41**

Şekil 2.21. Ligantın P,O,N Atomları Üzerinden Metale Bağlanması

Bernard SHAWS' ın fosfin temelli pincer kompleksleri ile ilgili öncül çalışmaları bir çok çalışmaya ilham kaynağı olmuştur (Krocker ve ark., 1979; Al-Salem ve ark., 1979; Li ve Hall, 1999). Pincer türü ligandların kompleksleri ile ilgili ilk çalışma yaklaşık 35 yıl önce yapılmasına rağmen bu konu halen ilk günkü güncelliğini korumaktadır.



43 **44**

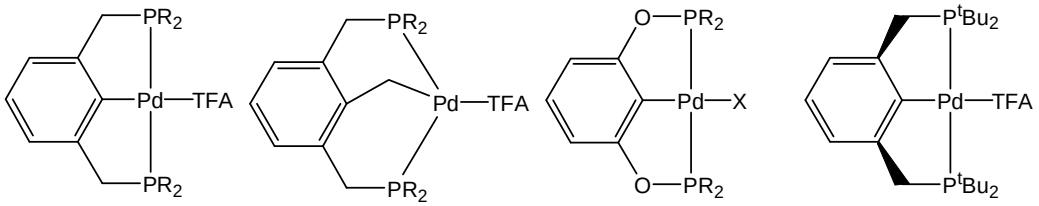
Şekil 2.22. Pincer Tipi Ligantlar

Son zamanlarda bu alanla ilgili çalışmalar artmış ve fosfin temelli pincer tipi komplekslerin elektronik ve yapısal özelliklerinin bu tür bileşiklerin fonksiyonelliği açısından son derece değerli olduğu saptanmıştır. Örneğin, güçlü C-C ve C-O bağlarını aktive etme, ara ürünleri ve bazı olağan dışı molekülleri hapsetme özeliğinden dolayı etkili dehidrojenasyon ve Heck katalizörü olarak kullanılmaktadırlar. Bundan dolayı bu tür komplekslerin katalitik, mekanistik, yapısal, sentetik ve koordinasyon özellikleri

inceleme altındadır. Bu tür kompleksler oldukça kararlıdır. Ligand modifikasyonu veya metal değişimi sağlanarak, bu tür komplekslerin aktivite ve seçiciliklerinin önemli oranda arttırılabilme imkânları mevcuttur (Van Der Boom ve Milstein., 2003).

PCP türü kompleksler metil izosiyanatoasetat (Gorla ve ark. 1994) ve aldehitlerin (Dani ve ark.2000) asimetrik aldol kondenzasyon reaksiyonlarında, hidrojen transferi ile ketonların indirgenmesinde (Thampson 1998), Suzuki kapling reaksiyonlarında (Bedford ve ark. 2000), fenilasetilenin polimerizasyonunda (Yao, Wong ve ark. 2000) ve Heck-olefin arilasyonu (Grisp, 1998) gibi çok sayıda homojen kataliz işleminde yaygınca kullanılmaktadır. **44** ligandının kullanıldığı tridendat PCP türü katalizörlerin rijid sağlam yapısı, yapısal modifikasyonları tolere eder ve reaksiyon seçiciliği ile katalizör kararlığını sağlar (Boom ve Millstein, 2003). Üstelik PCP iskeletinin rijid yapısı metal ile koordine olduğunda düzlemsellik sağlar ve aktivite ile kararlılık üzerine önemli derecede etki eder. Ayrıca bilgisayar destekli olarak yapılan mekanistik çalışmalar sonucunda alkanların C-H aktivasyonu ve C-C kapling reaksiyonları (arilbromür-klorür) gibi düşük reaktivite gösteren substratlarla yapılan katalitik işlemlerde olumlu sonuçlar alınmıştır (Boom ve Milstein, 2003).

Siklohalkalı "d^8" PCP palladyum kompleksleri **45-51** sentezlenmiş ve Heck kapling reaksiyonlarında oldukça başarılı sonuçlar vermiştir (Beletskaya ve ark. 2000).

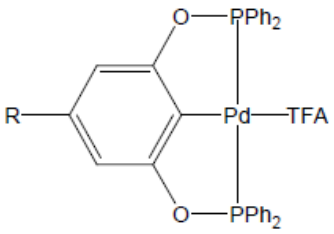


45 R= ^{i}Pr
46 R=c-C_5H_9
47 R= ^{i}Pr
48 R=^{t}Bu
49 R= 4-$MeOC_6H_4O$, X=I
50 R= ^{i}Pr, X=Cl
51

Şekil 2.23. Siklohalkalı "d^8" PCP Palladyum Kompleksleri

Arilhalojenürlerin fenilboronik asit ile reksiyonunda (Suzuki kapling reaksiyonu), mekanistik çalışmalar açısından Heck reaksiyonlarıyla benzer özellik gösterdiğinden PCP palladyum kompleksleri katalizör olarak kullanılmıştır. Özellikle **52** ve **53** kompleksleri Suzuki kapling reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir

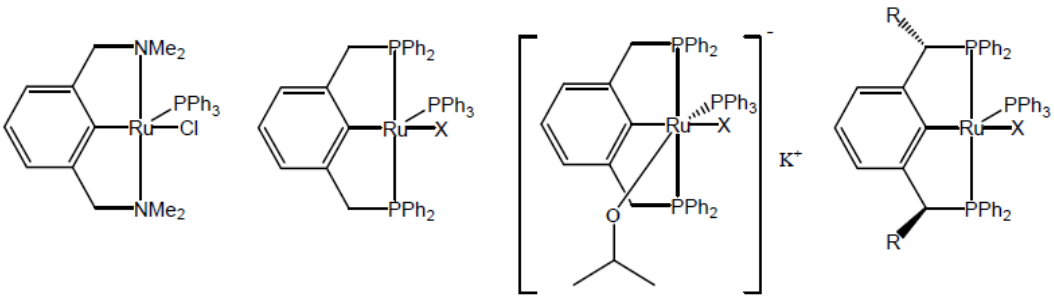
(Weissmann ve Milstein, 1999; Beller ve ark.,1995).



52 R=H **53** R=Me

Şekil.2.24. PCP Türü Palladyum Kompleksleri

PCP-Ru(II) komplekslerinin ayrıca ketonların, hidrojen kaynağı olarak izopropil alkol ve aktive edici KOH kullanılarak kendilerine karşılık gelen alkole indirgenmesinde katalizör olarak kullanımınlarına ilişkin uygulamalarda yapılmıştır. (Collman ve ark. 1987**)** PCP türü katalizörler **55-57**, NCN türü bir katalizör olan **54** ile kıyaslandığında, oldukça iyi sayılabilecek aktivite ve TOF değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Naota ve ark.1998). Ayrıca **58** ve **59** kiral rutenyum PCP kompleksleri de asimetrik transfer hidrojenasyon reaksiyonlarında kiral olmayan PCP-Rutenyum komplekslerine benzer yüksek katalitik aktivite göstermişlerdir (Dani ve ark.2000).



54 **55** X: C l **58** **59** R: Me,Et
56 X: OSO_2CF_3
57 X: H

Şekil 2.25. Kiral Rutenyum Kompleksleri

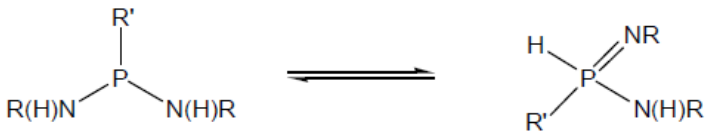
Asimetrik hidroformülasyon üzerindeki çalışmalar sadece kemoseçicilik (hidroformulasyon ve hidrojenasyon) ve rijioseçicilik (dallanmış veya basit aldehit) ile ilgili değil aynı zamanda stereoseçicilik ile de doğrudan ilgilidir. Aromatik viniller

genellikle dallanmış aldehitler verirler (Gladiali ve ark.,1995; Agbossou ve ark.). Kiral difosfin ligandları içeren rodyum kompleksleri, platin kompleksleri ile kıyaslandığında çok daha fazla aktivite ve rijioseçicilik göstermesine rağmen, ılımlı derecede " % ee" değerleri verirler. Ancak difosfit ve fosfin-fosfinit ligandları kullanıldığında çok daha yüksek " % ee" değerleri elde edilir (Dieguez ve ark., 2000; Sakai ve ark.,1993).

2.7.2. Aminofosfin Türü Ligand Komplekslerin Katalitik Uygulamaları

Özellikle koordinasyon kimyasındaki uygulamalarından dolayı çeşitli fonksiyonel grup içeren çok sayıda aminofosfin ligandı sentezlenmiştir. Son zamanlarda asimetrik katalizde kullanılmak üzere kiral aminofosfin ligandlarının sentezi hızlanmıştır.

Alkil sübstitüentleri içeren diaminofosfinler ise genellikle monoaminofosfinlerden çok daha kararsızdırlar ve bu ürünler kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonu vererek N=P(IV)-N tipi ürünü verirler.



66 **70**

Şekil 2.26. Alkil Sübstitüent İçeren Diaminofosfinlerin Kondenzasyon Reaksiyonu Sonucu N=P(IV)-N Ürün Vermesi

P ve N merkezine bağlı sübstitüentlerin hacminin artması " **66↔70** " dönüşüm sürecini yavaşlatmasına rağmen bu iki tautomerin çözelti ortamında dönüşümünü tamamen engeleyemez (Barlow ve ark.1966). Bu dengenin yönünü NH ve PH formlarının asitliği açıkca etkileyen en önemli faktörler; P ve N atomlarına bağlı sübstitüentler ve çözücüdür. Aril süsbtitüentleri içeren diaminofosfinler, fosfor atomu üzerindeki elektron çiftlerinin kısmi delokalizasyona uğraması nedeniyle kazandıkları kararlılıkdan dolayı, kondenzasyona uğrama eğilimleri daha düşüktür (Trishin ve Chistokletov,1979). Azot atomuna bağlı aril gruplarının varlığı da elektron

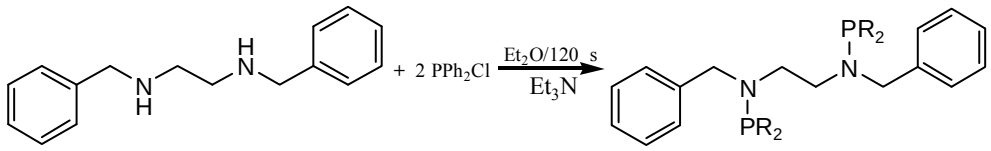
yoğunluğunun dağılmasına yol açar ve fosforun NH grubuna karşı olan nüklofilliğini kısmen azaltır.

Alkenlerin hidroformülasyonu endüstri alanında oldukça önemli bir reaksiyon türü olarak kabul edilmekle birlikte bu dönüşümü sağlamak için yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip katalizörlerin sentezlenmesine yönelik oldukça fazla çaba harcanmıştır (Miyano ve ark.,1984; Casey ve ark.,1999; Casey ve ark.,1992).

Metale bağlanan ligandın elektronik özellikleri, esnekliği ve ısırma açısının büyüklüğü gibi faktörlerin katalitik işlem üzerinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Bu tür faktörler substratın aktif katalizöre yaklaşım yönü ve dolayısıyla seçicilik üzerinde son derece etkilidir. (Unruh ve Christenson, 1982; Wink ve ark., 1990; Billing ve ark., 1990 , U.S.Patent 4.599,206, 1986).

J. Derek Woollins ve arkadaşları rodyum katalizli alken hidroformülasyonunda rijioseçici olarak davranan farklı elektronik özelliklere sahip farklı P-N ligandları sentezlemişlerdir (Zuburi ve ark., 2001; Aucott ve ark., 2001; Clarke ve ark,. 2001; Zhang ve ark., 2003).

Bu çalışmada farklı sterik ve elektonik özelliklere sahip potansiyel aktif katalizörler sentezlenerek hidroformulasyon reaksiyonlarında test edilmiştir (Zuburi ve ark. 2001). N,N'-dibenziletilaminin **120** iki eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonu sonucu sırasıyla **121** ve **122** ürünlerini vermektedir (2.16).

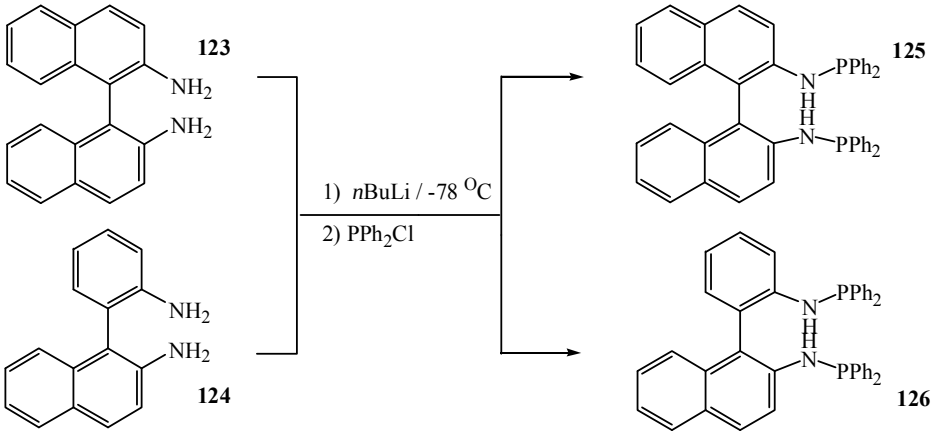


2.16.

120

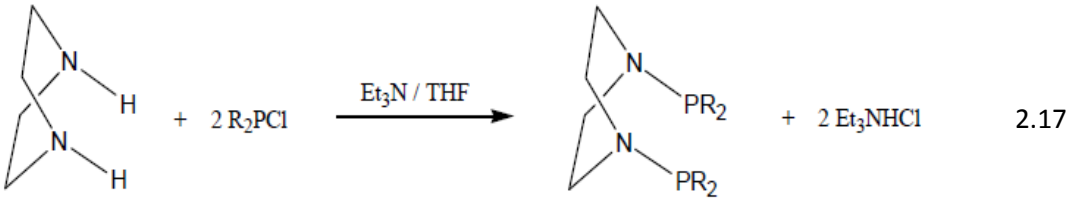
R = Ph **121**
R = ^{i}Pr **122**

121 ve **122** bileşiklerinin tahmini yapılarının doğruluğu, kütle spektroskopisinde beklenen moleküler kütle ve element analiz verileri ile uyum göstermiştir. Ayrıca, ^{31}P-{H}-NMR'ından **121** ve **122** için sırasıyla [δ 66.5 ve δ 89.1 ppm]' ler de sinyaller gözlenmiştir. **122** ligandının yapısı X-ışınları ilde aydınlatılmıştır.



Şekil 2.27. Farklı Sterik Ve Elektonik Özelliklere Sahip Potansiyel Aktif Katalizörlerin Sentezlenmesi

Katalitik özelliğe sahip metal komplekslerindeki ligandların en önemli rollerinden bir de, katalitik yönden aktif kısımlara sterik açıdan koruma sağlamasıdır. Bu yaklaşımla elektronca zengin ve hemilabil özelliğe sahip çok sayıda kiral ligand sentezlenmiştir (Clarke, Cole-Hamilton ve ark., 2000; Aucott, Slawin ve ark., 1999; Zhang, Slawin ve ark., 2001). Örneğin polimerizasyon katalizörlerinde bu gereksinim ligand üzerindeki sterik gruplar tarafından reaktantların yaklaşması engellenerek yapılır. J. Derek Woollins ve çalışma arkadaşları bu tür yaklaşımları da göz önüne alarak, homopiperazin ve piperazin türü siklik aminleri farklıklorofosfinlerle etkileştirerek sentezlemişlerdir. Bu tür şelat difosfin ligandları metal etrafında şemsiye türü bir yapı oluşturarak ısırma açısının kontrolünü ve kayda değer önemli bir sterik engelleme sağlayabilmeleri açısından son derece önemlidirler (Zuburi ve ark.2001).



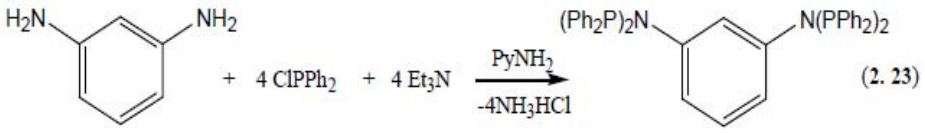
2.17

2.7.3.Bisfosfinoamin Türü Ligand Komplekslerin Katalitik Uygulamaları

Metale donör atomu ile bağlanarak halka kapanmasına yol açan çok sayıda bidendat ligand bilinmektedir. En çok kullanılan ligandlar karbon, azot, oksijen, kükürt ve fosfor atomlarını içeren ligandlardır. Bu tür ligandlar özellikle kataliz, metal ekstraksiyonu, biyoorganik kimya ve diğer alanlarda yaygınca kullanılırlar.

Wilkinson'un alkenlerin hidrojenasyon reaksiyonları için keşfettiği $Rh(PPh_3)_3Cl$ katalizörünü takiben yapılan çok sayıda çalışmada asimetrik asimetrik reaksiyonlar için optikçe aktif fosfin ligantlar içeren metal komplekslerinin sentezine eğilim artmıştır.

Tersiyer fosfinlerin katalitik amaçlı kullanımlarından dolayı, özellikle elektronca zengin nikel, rodyum, platinyum, palladyum ve molibdenyum geçiş metali komplekslerinin sentezlenmesine yönelik çalışmalar uzun zamandan beri bilinmektedir (Rauchfuss In ve Pignolet, 1983; Keim, 1990; Casas ve ark.1994). Evamarie Hey-Hawkins ve çalışma ekibi Woolins'in 1997 deki $1,2\text{-}(PPh_2NH)_2C_6H_4$ bidendat, (Ly ve ark.1997) bis(aminofosfin) ligandları ve bunların geçiş metali komplekslerinden esinlenerek N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)-1,3-diaminobenzen **138** ligandını sentezlemişlerdir (Majoumo ve ark. 2004). **138** 1,3diaminobenzenin trietilamin ve katalitik miktarda 4-(dimetilamino)pridin varlığında 4 eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonu sonucu kolayca ve yüksek verimle hazırlanmıştır. ^{31}P-{H}-NMR'ında **138** için [δ(P) 68.2 ppm]' de bir singlet gözlenmiştir.



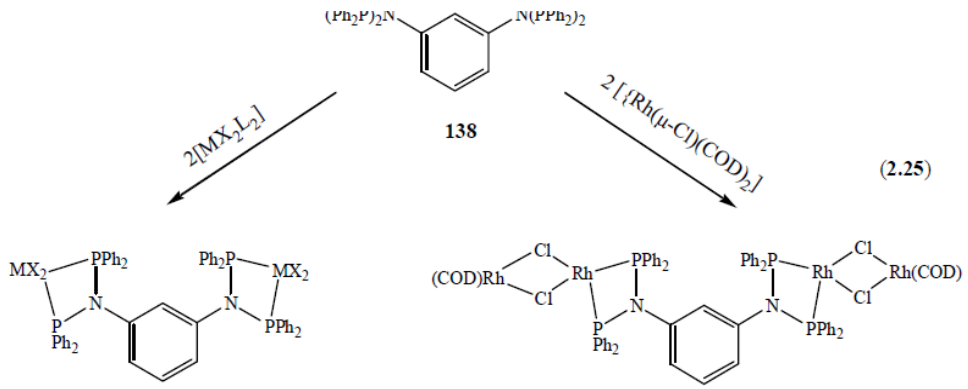
(2. 23) (2.17)

138

138 ligandının dinükleer molibden kompleksi [1,3{*cis*-$Mo(CO)_4(PPh_2)_2N\}_2C_6H_4$] **139** sentezlemişlerdir. **139** kompleksi için ^{31}P-{H}-NMR'ında [δ(P) 96.7 ppm]' de bir singlet gözlenmiştir. Ayrıca, **138** ve **139**' un yapıları X-ışınları ile aydınlatılmıştır.

Evamarie Hey-Hawkins ve ekibi **138** ligandının bazı geçiş metal komplekslerini [1,3{cis-$Rh(CO)_4(\mu\text{-}Cl\}_2Rh(PPh_2)_2N\}_2C_6H_4$] **140,** [1,3{cis-$NiBr_2(PPh_2)_2N\}_2C_6H_4$] **141,**

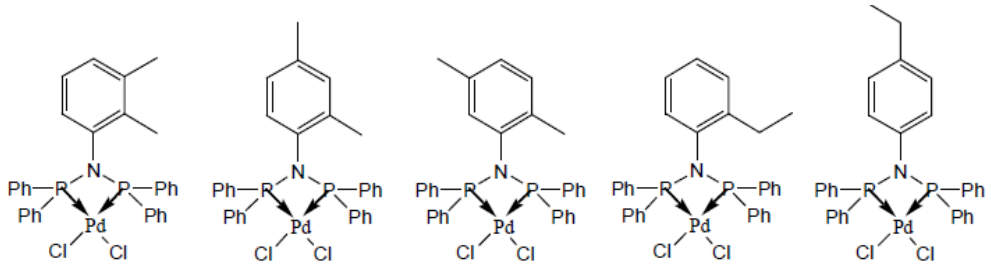
[1,3{cis$PdCl_2(PPh_2)_2N$}$_2C_6H_4$] **142** sentezlemişlerdir **140** kompleksini katalizör olarak stirenin hidrojenasyonunda kullanılırken, **142** kompleksini de karbonmonoksidin olefinlerle olan kopolimerizasyonunda kullanmışlardır.**140**, **141** ve **142** kompleksleri için ^{31}P-{H}NMR'ından sırasıyla [δ(P) 63.8 ppm (d), (^{1}JPRh:180.7 Hz), δ(P) 55.9 ppm ve δ(P) 37.7 ppm] değerleri elde edilmiştir (Majoumo-Mbe ve ark. 2005).



Şekil.2.28.[1,3{cis-$Mo(CO)_4(PPh_2)_2N$}$_2C_6H_4$] Ligantının Bazı Geçiş Metal Kompleksleri

Bu ligandların Mo(0) komplekslerinin sentezi de çalışmanın orjinalliği açısından oldukça önemlidir. Ayrıca (Ru, Rh, Pd) metalleriyle olan komplekslerinin katalitik amaçlı kullanılması ile ilgili çalışmalarda devam etmektedir. K. G. Gaw, M. B. Smith, J. W. Steed, **20** Alexandra M. Z. Slawin ve ekibi fosfora bağlanan ekzosiklik R gruplarının modifikasyonu üzerinde yoğunlaşmışlardır. Pendant O-donor fonksiyonlu türevlerin az çalışılmış olmasına rağmen, bis(fosfino) aminleri (Balakrishna ve ark. 1993; A) Xue ve ark.1999; B) Blin ve ark.1999) içeren ligandların kimyası (küçük ısırma açısına sahip) (Mague, 1995) önemli ölçüde açıklanmıştır. Özellikle tersiyer fosfinlere eter grubunun ilavesi ile oluşan fosfinler popüler konuların başında gelmektedir (Valls ve ark. 1999). Bu tür sistemlere olan ilgi, bu özellikteki ligandların hemilabil özellik göstereceği konusundaki görüşleri daha da güçlenmiştir. Hemilabil ligand yapısındaki P(III) merkezinin metale sıkıca bağlanmakla birlikte, homojen katalitik reaksiyonlarda substrat tarafından kolayca kırılabilecek zayıf M-O bağlarını içermesi yönünden oldukça önemlidir (Slone ve ark. 1999).

Heck reaksiyonu önemli bir karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonu olarak kabul edilir ve birçok kompleks yapıda doğal bileşiğin sentezinde kullanılmaktadır (Hudson ve Searle, 1967*;* Beletskaya ve Cheprakov, 2000; Shibasaki ve ark. 2004; Alonso ve ark. 2005). Arilhalojenür ve stiren türevlerinden stilben sentezlenmesi, genellikle yeni ligandların Heck reaksiyonunda katalitik aktivitelerinin değerlendirilmesinde model olarak kullanılır (Farina, 2004; Retz ve ark. 1997). Bahattin GÜMGÜM ve ekibi tarafından yapılan çalışmada aromatik halkada metil ve etil sübstitüentleri içeren N,N-bis(difenilfosfino)anilinpalladyum(II) komplekslerinin Heck reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmişlerdir. Bu amaçla N,N-bis(difenilfosfino)dimetilanilin **176-178** ve N,Nbis(difenilfosfino)etilanilinlerin **179, 180** palladyum kompleksleri sentezlenmiştir (Gümgüm ve ark. 2007) .



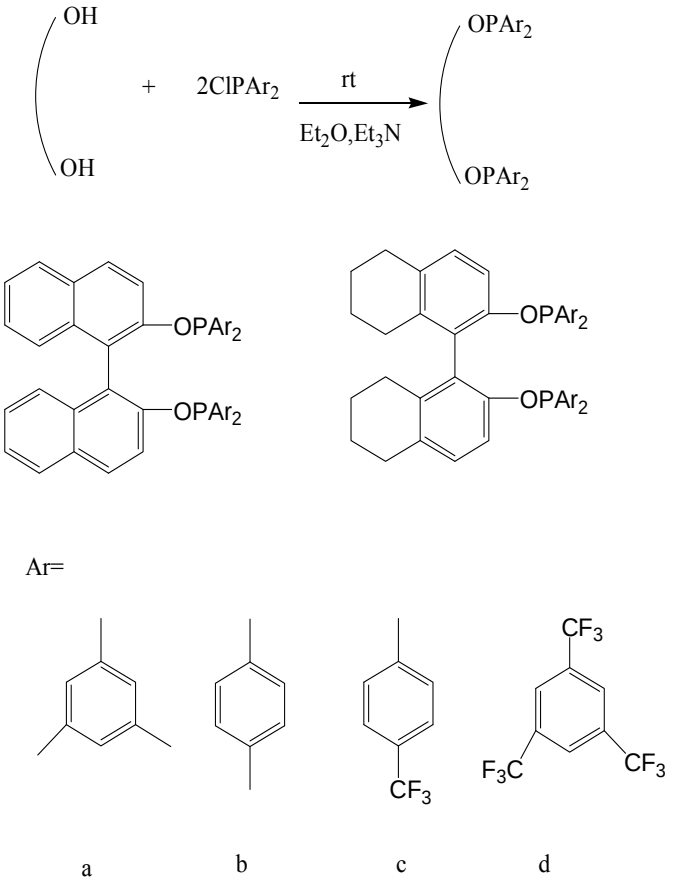
Şekil.2.29. N,N-bis(difenilfosfino)dimetilanilin ve N,Nbis(difenilfosfino)etilanilinlerin palladyum kompleksleri sentezlenmesi

Heck reaksiyonlarının disübstitüe olefinlerin hazırlanmasında mükemmel bir yöntem (Farina, 2004) olmakla birlikte kapling oranı bazı parametrelere (sıcaklık, çözücü, baz, katalizör gibi) bağlıdır. Yapılan optimum çalışmalarında en iyi dönüşüm 80 ^{o}C' da ve baz olarak da K_2CO_3 kullanıldığında elde edilmiştir. Elektron çekici ve verici grupların stiren ile olan kapling reaksiyonlarında katalizör olarak bu kompleksler kullanıldığında yüksek sayılabilecek verimler elde edilmiştir (Gümgüm ve ark. 2007).

Bu çalışma N,N-bis(difenilfosfino)anilinpalladyum(II) komplekslerinin Heck reaksiyonunda kullanımı açısından oldukça yararlı bir çalışmadır. Çünkü P-N-P türü ligandların Heck arilasyon reaksiyonlarında kullanımı yönünden yeni olmakla birlikte, ligand üzerinde meydana getirilebilecek küçük modifikasyonların aktivite üzerinde etkin rol oynayacağı sonucuna varılmıştır (Gümgüm ve ark. 2007).

2.7.4. Fosfinit Türü Ligantların Katalitik Uygulamaları

Fosfinit ligantları 1975'ten beri çoğunlukla rodyum katalizli hidrojenasyonda kullanılmaktadır. (Thampson, 1998) Asimetrik katalitik hidroformülasyon C=C çift bağının fonksiyonalizasyonunda en etkili ve geniş orandaki enantiyomerik saf bileşiklerin hazırlanması için güvenilir metotlardan biridir. Özellikle moleküler kiralitenin kontrolü kimyada önemli bir rol oynamaktadır. Asimetrik sentezde ideal bir katalizör yüksek aktivite, kararlılık, enzim benzeri stereo kontrol gibi özellikler taşımalıdır. Fosfor içerikli ligantlar ile modifiye edilmiş metal katalizörlerinin aktivitesini ve seçiciliğini kontrol eden iki önemli faktör vardır. Bunlar; sterik ve elektronik etkilerdir. Son yıllarda enantiyoselektif katalizörlerin hidrojenasyonda, hidrosiyonasyonda, dietil çinko katılmasında, epoksidasyonda ve hidroformülasyonda performansları ortaya çıkmıştır. Rodyum difosfinit katalizli asimetrik hidrojenasyondaki eletronik ve sterik etkiler araştırılmıştır. Elektronik v sterik olarak modifiye dilmiş bir seri S-BINOL ve S-H_8-BİNOL ligantları sentzlenmiş ve katalitik etkileri çalışılmıştır. (Bedford ve ark. 2000)



Şekil.2.30. S-BINOL ve S-H_8-BİNOL Ligantlarının Sentezlenmesi

Bu ligantların Rodyum kompleksleri hazırlanarak stirenin asimetrik katalitik hidroformülasyonunda kullanılmıştır. Bu ligantların rodyum komplekslerinin kullanıldığı stirenin asimetrik katalitik hidrojenasyonunda birçok parametre incelenmiştir. Bunlardan en önemlisi ligantın bazlığının katalizör aktivitesi üzerine olan etkisidir. Yapılan deneyler sonucunda genellikle fosfinitin bazlığının azalmasıyla reaksiyon aktivitesinde artış gözlenmiştir.

3.MATERYAL ve METOT

Tüm reaksiyonlarda kullanılan maddeler hava ve neme karşı duyarlı olduklarından kimyasal maddeler, cam malzemeler ve çözücüler kurutularak reaksiyonlar yüksek saflıktaki argon veya azot atmosferinde standart Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler (THF, dietil eter, toluen, dioksan, vb) sodyum-benzofenon ile diklorometan ise P_2O_5 (*di*-fosforpentaoksit) ile azot atmosferinde destillenerek kurutulmuştur. Trietilamin ise kullanılmadan önce CaH_2 (kalsiyum hidrür) ile destillenerek ve de metalik sodyum ile etkileştirilerek kurutulmuş ve saflaştırılmıştır. Palladyum komplekslerinin tüm katalitik test reaksiyonları inert argon atmosferinde yapılmıştır.

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monoklorodifenilfosfin	$C_{12}H_{10}PCl$
Trietilamin	$C_6H_{15}N$
Palladyum(II)klorür	$PdCl_2$
Der-hidroklorikasit	HCl
Dietileter	$C_4H_{10}O$
1,5-siklooktadien	C_8H_{12}
Etilalkol	C_2H_5OH
Amonyak(derişik)	NH_3
Diklorometan	CH_2Cl_2
Elementel Kükürt	S_8
Elementel Selenyum	Se
Hidrojenperoksit	H_2O_2
Tetrahidrofuran	C_4H_8O
Döterokloroform	$CDCl_3$
n-hegzan	C_6H_{14}

3.2.Karakterizasyon İçin Kullanılan Cihazlar

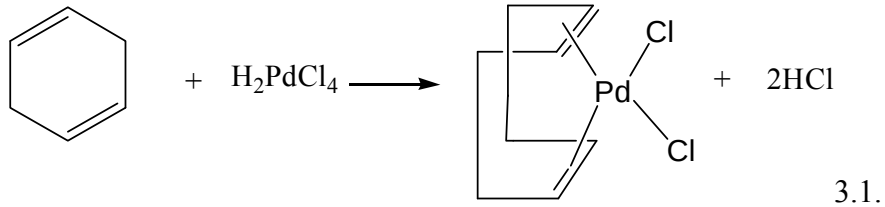
1. FT-IR Spektrometer (Mattson 1000 ATI UNICAM)
2. NMR Cihazı (Bruker Avance 400)
3. Erime Noktası Cihazı (Gallenkamp MPD 350 BM 2.5)

3.3.Deneysel Çalışmalar

3.3.1. Dikloro (1,5-siklooktadien)paladyum (II) $Pd(COD)Cl_2$ Hazırlanması

(0.5 gr, 2.825 mmol) $Pd(COD)Cl_2$ 1.25 mL der.HCl içinde ısıtılarak çözüldü.Soğuk çözelti yaklaşık 40 mL saf etanolle seyreltilip süzüldü. Daha sonra katı kısım 5 mL etil alkolle tekrar yıkandı (eğer çökelek varsa)Toplam süzüntüye 3.0 mL 1,5-siklooktadien ilave edildi. Sarı renkli ürün çöktü. Oluşan madde süzüldükten sonra yaklaşık 3 mL dietil eterle yıkandı.(Drew ve Doyle, 1972)

$$2HCl + PdCl_2 \longrightarrow H_2PdCl_4$$



3.1.

1,5-siklooktadien **$Pd(COD)Cl_2$**

3.3.2. N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminometaksilen $[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi

α,α´ Diamino *m*-ksilen (0.4 gr, 2.94 mmol, 136.2 gr/mol) ve 20 mL THF içinde 250 mL'lik schlenk tüpüne alınarak argon gazı altında çözüldü. Üzerine (1.184 gr, 1.62 mL Et_3N) ilave edildi. Karışıma PPh_2Cl (11.7 mmol, 2.592 gr, 2.23 mL) hızla ilave edildi ve karışımın 0 ^oC'de yaklaşık 1.5 saat karışması sağlandı. Bu sürenin sonunda ortamda PPh_2Cl'nin tükenip, istenen bisaminofosfin ligantının $[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$

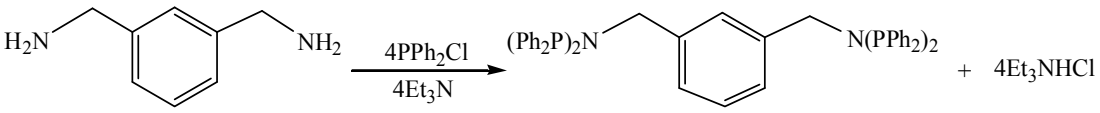
(**1**) (MA:810 gr/mol) oluştuğu ^{31}P-{^{1}H}-NMR ile tespit edildi ve reaksiyon sonlandırıldı. Vakumda süzme yapılarak maddenin çözücüsü uzaklaştırıldı. Beyaz renkli katı ligant elde edildi. (Verim: % 73; E.n: 152-153 ^{o}C)

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 60.75 (s), (Spektrum 1).

^{1}H-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 4.27 (t, 4H, *J*=10.4 Hz), 6.01(s, 1H), 6.60 (d, 2H, *J*=7.6 Hz) , 6.85(t, 1H, *J*=7.6 Hz), 7.23-7.34 (m, 40 H).

^{13}C-NMR (δ ppm $CDCl_3$):55.95 (t, $J_{31P\text{-}13C}$= 13 Hz), 127.02, 127.65, 128.06, 128.09, 128.73, 129.76, 132.9 (t, $J_{31P\text{-}13C}$=11.0 Hz), 139.4 (t, $J_{31P\text{-}13C}$=11.5 Hz).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) υ (PNP): 823; υ (PPh): 1433.



3.3.2.1. N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfinil)α,α'1,3-diaminometaksilen [((Ph$_2$P(O))$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$] Sentezi

(0.123 gr, 0.15 mmol) ligant, 15 mL THF içerisinde çözüldü. Üzerine (%30 w/w 0.01gr, 0.3 mmol) H_2O_2 damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra kirli beyaz ürün [((Ph$_2$P(O))$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$] (**1a**) elde edildi. (Verim: % 82; E.n (bozunma) >100^{o}C)

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 29.39 (s), (Spektrum 2).

^{1}H-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 4.15 (t, 4H, *J*=13.6 Hz), 7.06-7.79 (m, 44H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) υ (PNP): 841; υ(PPh): 1439; υ(PO): 1209.

3.3.2.2. N,N,N',N'tetrakis(difeniltiyofosfinil)α,α'1,3-diaminoksilen [((Ph$_2$P(S))$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$] Sentezi

0.15 gr, 0.123 mmol ligant 15 mL THF içinde çözüldü. Üzerine 0.246 mmol elementel kükürt ilavesinin ardından inert atmosferde 6 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözücüsü 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı. Ardından üzerine 15 ml *n*-hegzan ilave edilip çöktürüldü. Elde edilen kirli sarı ürün [((Ph$_2$P(S))$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_4$] (**1b**) süzülerek ayrıldı. (Verim: % 87.6; E.n (bozunma) >200.9 ^{o}C).

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 73.30 (s), (Spektrum 3).

^{1}H-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 4.24 (t, 4H, *J*= 20,5 Hz), 7.14-7.92 (m, 44H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) υ (PNP): 822; υ(PPh):1437; υ(PS): 649.

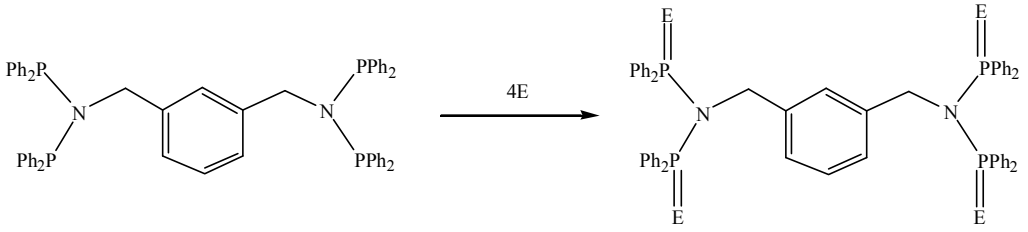
3.3.2.3. N,N,N',N'tetrakis(difenilselenofosfino)α,α'1,3-diaminoksilen $[((Ph_2P(Se))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ Sentezi

0.15 gr, 0.123 mmol ligant 15 mL THF içinde çözüldü. Üzerine 0.246 mmol elementel selenyum ilave edildi ve 3 saat inert atmosferde geri soğutucu altında karıştırıldı. Daha sonra çözücüsü 1-2 mL kalıncaya kadar vakumda uzaklaştırıldı. Üzerine 15 mL n-hegzan ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan koyu gri renkli ürün $[((Ph_2P(Se))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ (**1c**) vakumda süzülerek ayrıldı. (Verim: %81.2; E.n (bozunma) > 109 °C).

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 72.45 (s), $J_{(PSe)}$= 784.7 Hz, (Spektrum 4).

^{1}H-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 4.34 (t, 4H, *J*=15.0 Hz), 6.85-7.94 (m, 44H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) υ (PNP): 814; υ(P-Ph): 1436; υ(P-Se): 551.



3.3.

E:O,S,Se

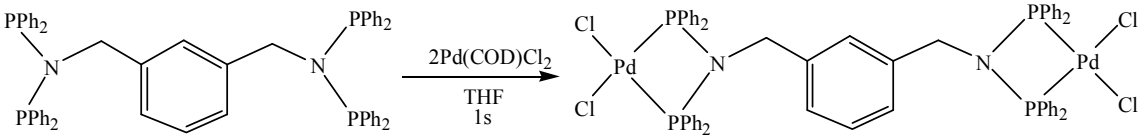
3.3.2.4.Dikloro,N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)-α,α'1,3-diaminoksilen Palladyum(II) $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ Sentezi

0.5 gr *N,N* bis(difenilfosfino) α,α´diaminometaksilen 0.221 gr $Pd(COD)Cl_2$ 20 mL CH_2Cl_2' de çözüldü. İnert atmosferde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra vakumda çözücünün hacmi 1-2 mL'ye indirildi. Daha sonra üzerine 15 mL eter ilave edilip çöktürüldü. Açık sarı ürün elde edildi. $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ **(1d)** (Verim: % 77; E.n (bozunma) > 157 °C

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 32.64 (s), (Spektrum 5).

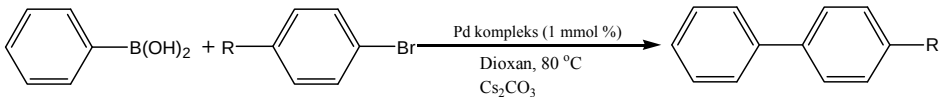
^{1}H-NMR(δ ppm $CDCl_3$):4.13 (t, 4H, *J*=13.0 Hz), 7.54-7.85 (m, 44H).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) υ (PNP): 816; υ(PPh): 1436.



3.4.

<u>Aril bromürlerin fenilboronik asit ile olan Suzuki kapling uygulamaları</u>

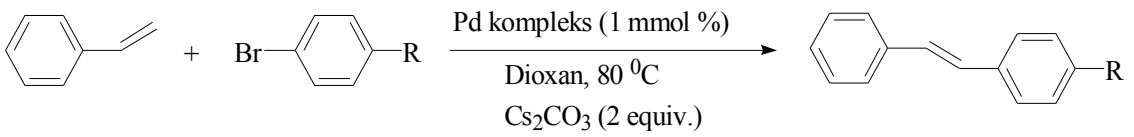


Tablo 3.1. Katalizör $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ (1d).

Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	1d	92
2	CHO	1d	73
3	H	1d	90
4	CH_3	1d	90
5	OCH_3	1d	71

Tepkime Şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 , % 1 mmol Pd kompleksi (**1d**) , dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 °C, 3 h.

Aril bromürlerin stirenle olan Heck kapling uygulamaları



Tablo 3.2. Katalizör $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ (1d).

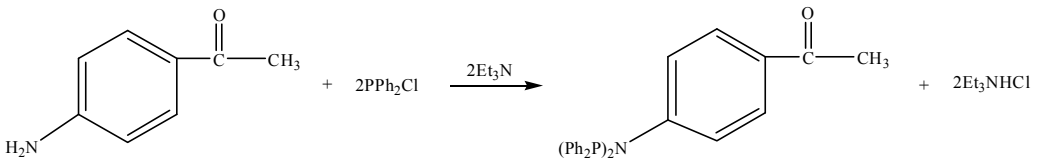
Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	1d	82
2	CHO	1d	78
3	H	1d	75
4	CH_3	1d	66
5	OCH_3	1d	59

Tepkime şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol stiren, 2 mmol Cs_2CO_3, , % 1 mmol Pd kompleksi (**1d**), dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 ^oC, 6 h.

3.3.3. 4-Aseto N,N bis(difenilfosfino)anilin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ Sentezi

4-(amino)asetofenon (0.1 gr, 0.74 mmol) 25 mL CH_2Cl_2'de çözüldü. Üzerine 0.3 mL trietilamin ilave edildi. Daha sonra PPh_2Cl (1.48 mmol, 0.344 gr, 0.288 mL) hızlıca eklendi. Reaksiyon inert ortamda oda koşullarında 2 saat devam ettirildi. Reaksiyon ortamından alınan örneğin ^{31}P-$\{^1H\}$ NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı gözlendi. Daha sonra çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Safsızlıkların giderilmesi için eterle yıkama yapıldı. Limon sarısı viskoz ürün $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ **(2)** elde edildi. (Verim: % 91)

^{31}P-$\{^1H\}$-NMR(δ ppm $CDCl_3$): 67.81 (s), (Spektrum 6).



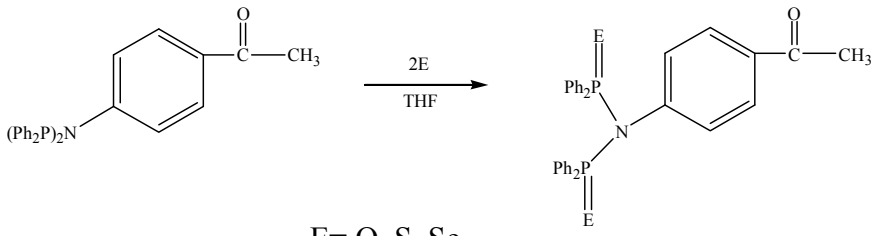
3.5.

3.3.3.1. 4-Aseto N,N bis(difenilfosfinil)anilin [$(Ph_2P(O)_2NC_6H_4COCH_3$] Sentezi

0.1 gr. 4-Aseto N,N bis(difenilfosfino)anilin 20 mL CH_2Cl_2'de oda sıcaklığında çözüldü. Üzerine 0.55 ml H_2O_2 (%30 w/w) damla damla 5dk'lık sürede ilave edildi. Reaksiyon oda koşullarında 1 saat devam ettirildi. Çözücü vakumda 1-2 mL kalıncaya kadar uzaklaştırıldı. Üzerine 15 mL *n*-hegzan ilave edilerek çöktürüldü. Kirli beyaz ürün **(2a)** elde edildi. (Verim: % 80.32; E.n (bozunma) >182 °C)

^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$) 27.18 ppm (s), (Spektrum 7).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : υ (PNP): 845.78; υ(P-Ph): 1434.22; υ(P-O): 1218.13.



E= O, S, Se.

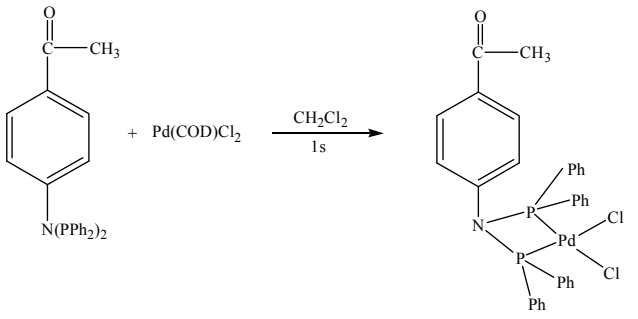
3.6.

3.3.3.2.Dikloro 4-aseto N,N bis(difenilfosfino)anilin paladyum (II) Sentezi

0.173 gr (0.34 mmol) ligant 20 mL CH_2Cl_2 içinde çözüldü. Üzerine 0.1 gr $Pd(COD)Cl_2$ ilavesi yapıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildi. Daha sonra vakumda reaksiyon çözücüsü 1-2 mL' ye indirildi. Daha sonra üzerine 15 ml dietileter ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen açık sarı ürün **(2b)** süzülerek alındı.

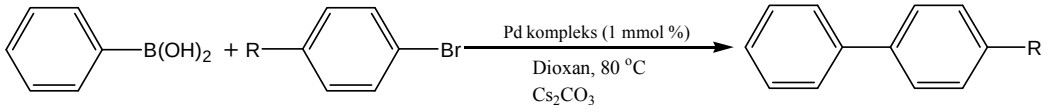
^{31}P-{^{1}H}-NMR(δ ppm $CDCl_3$) 36.62 ppm (s).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : υ(PNP): 802.89; υ(P-Ph): 1434.22.



3.7.

Aril bromürlerin fenilboronik asitle olan Suzuki kapling uygulamaları

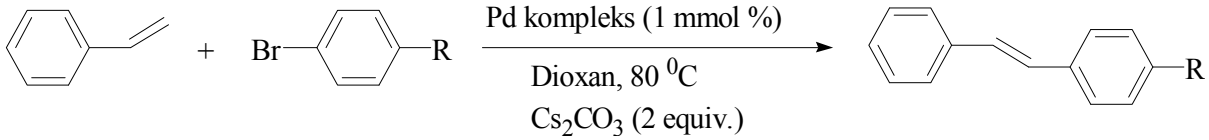


Tablo 3.3. Katalizör: $PdCl_2[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ (2b).

Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	2b	92
2	CHO	2b	75
3	H	2b	96
4	CH_3	2b	74
5	OCH_3	2b	84

Tepkime Şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 , % 1 mmol Pd kompleksi (**2b**), dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 ^oC, 3h.

Aril bromürlerin stirenle olan Heck kapling uygulamaları



Tablo 3.4. Katalizör: $PdCl_2[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ (2b).

Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	2b	79
2	CHO	2b	71
3	H	2b	74
4	CH_3	2b	68
5	OCH_3	2b	58

Tepkime Şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 , % 1 mmol Pd kompleksi (**2b**) , dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 ^oC, 3 h.

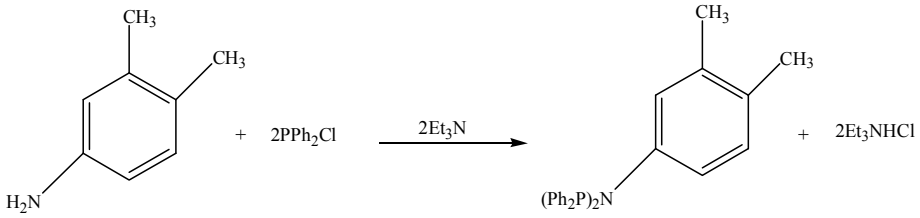
3.3.4. N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilinin

$[(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]$ Sentezi

0.1 gr (0.825 mmol) 3,4-dimetilanilin oda koşullarında inert atmosfer altında 20 mL THF içinde çözüldü. Üzerine 0.3 mL (0.167 gr,1.65 mmol) trietilamin ilave edildi. Daha sonra 0.383 gr (1.65 mmol) PPh_2Cl inert atmosfer altında birden bire eklendi. Reaksiyon bir saat süreyle devam ettirildi. Reaksiyon ortamından alınan örneğin ^{31}P-$\{^1H\}$ NMR ile yapılan kontrolünde reaksiyonun tamamlandığı gözlendi. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra üzerine 20 mL *n*-hegzan ilave edilerek kirli beyaz renkli ürün **(3)** çöktürüldü. Ürün vakumda süzülerek ayrıldı.(Verim: %78.2)

^{31}P-$\{^1H\}$-NMR(δ ppm $CDCl_3$) 69.09 ppm (s), (Spektrum 8).

IR (KBr tablet, cm^{-1}) : υ(PNP): 802.89; υ(P-Ph): 1434.22.



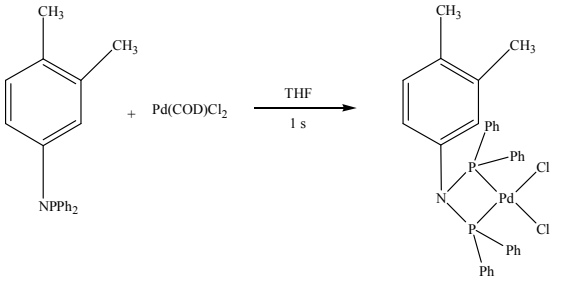
3.8.

3.3.4.1. N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilin Palladyum (II) Sentezi (3b)

0.1 gr 3, 4-dimetil bis(difenilfosfino)anilin alınıp 20 mlt THF'de çözüldü. Üzerine 0.058 gr $Pd(COD)Cl_2$ ilavesi yapıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 saat devam ettirildi. Daha sonra vakumda reaksiyon çözücüsü 1-2 mL' ye indirildi. Daha sonra üzerine 15 mL dietileter ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen açık sarı ürün **(3b)** süzülerek alındı. Ürün vakumda süzülerek ayrıldı.

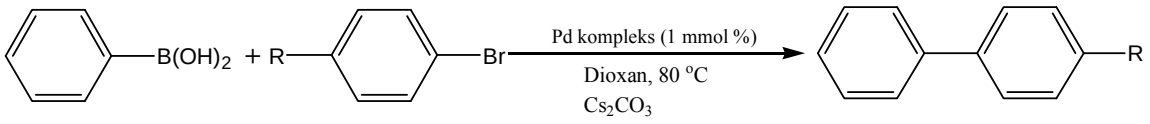
^{31}P-$\{^1H\}$-NMR(δ ppm CDCl3) : 27.91 ppm (s), (Spektrum 9).

IR (KBr tablet, cm-1) : υ (PNP): 808.67, υ (P-Ph): 1436.14.



3.9.

Aril bromürlerin fenilboronik asitle olan Suzuki kapling uygulamaları

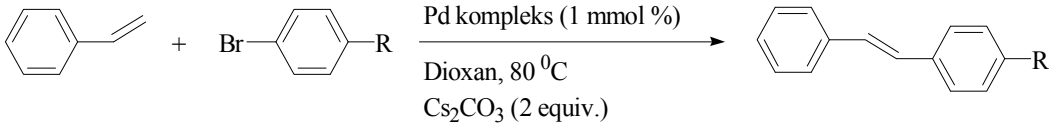


Tablo 3.5.Katalizör : N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilin Palladyum (II) (3b).

Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	3b	98
2	CHO	3b	92
3	H	3b	98
4	CH_3	3b	82
5	OCH_3	3b	85

Tepkime Şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 , % 1 mmol Pd kompleksi (**3b**), dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 ^oC, 3 h.

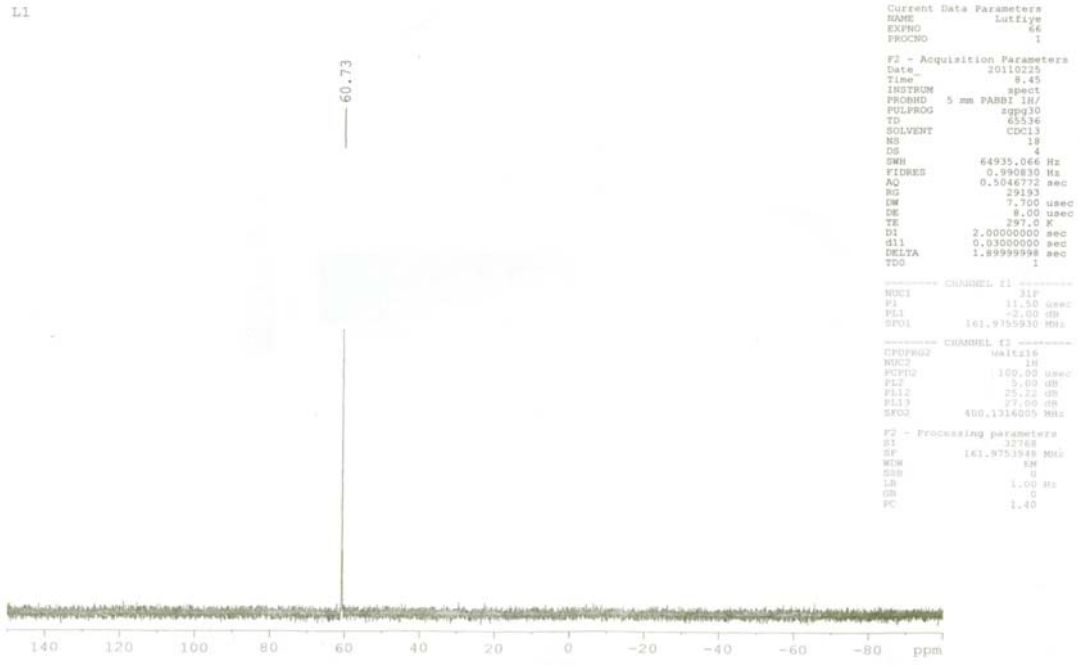
Aril bromürlerin stirenle olan Heck kapling uygulamaları



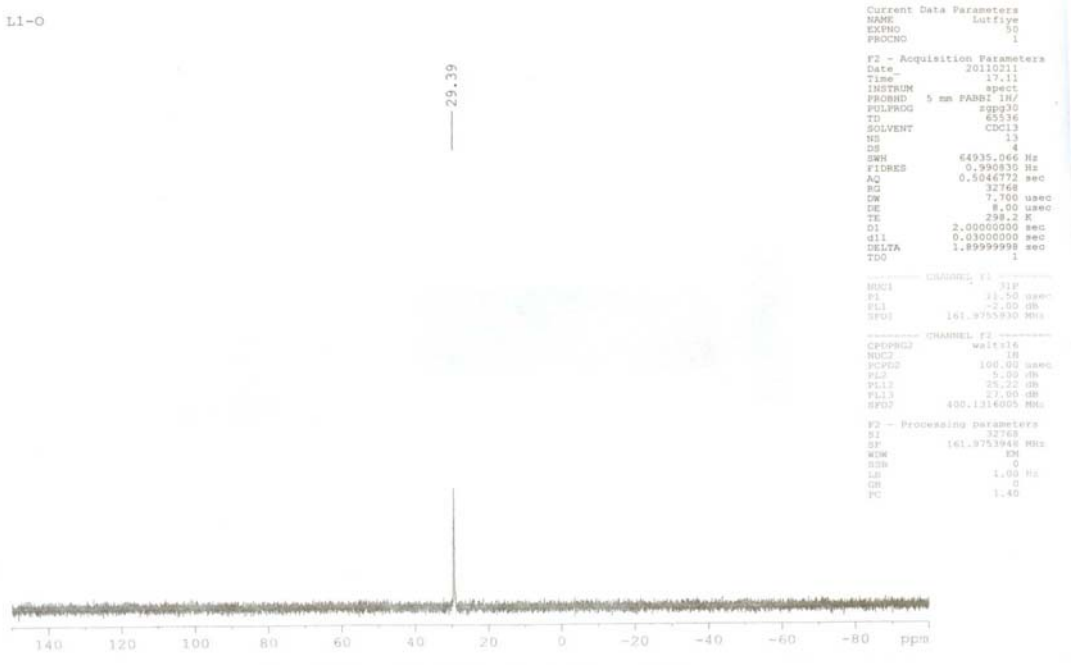
Sıra	R	Katalizör	Verim (%)
1	$COCH_3$	3b	88
2	CHO	3b	81
3	H	3b	83
4	CH_3	3b	67
5	OCH_3	3b	62

Tepkime Şartları: 1.0 mmol R-C_6H_4Br-*p*, 1.5 mmol fenilboronik asit, 2 mmol Cs_2CO_3 , % 1 mmol Pd kompleksi (**3b**), dioksan (3 mL), Ürünlerin saflıkları NMR ile kontrol edildi ve verimler aril bromüre göre hesaplandı. Tüm tepkimeler GC ile izlendi. 80 ^oC, 3 h.

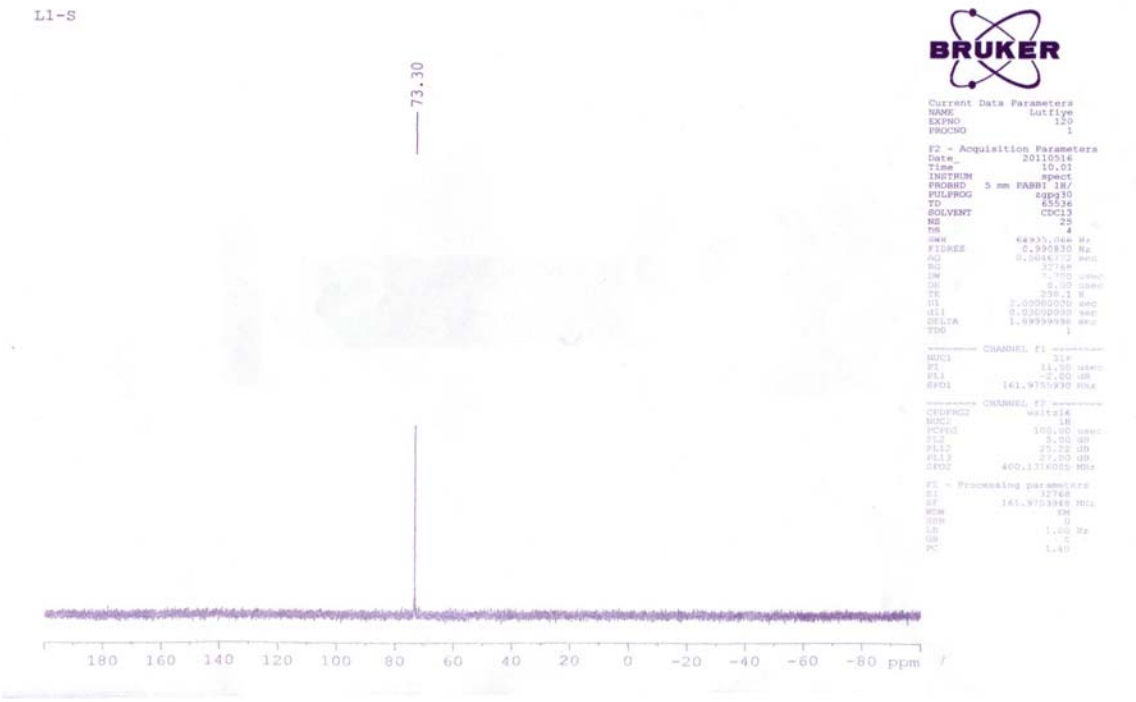
3.4.SPEKTRUMLAR



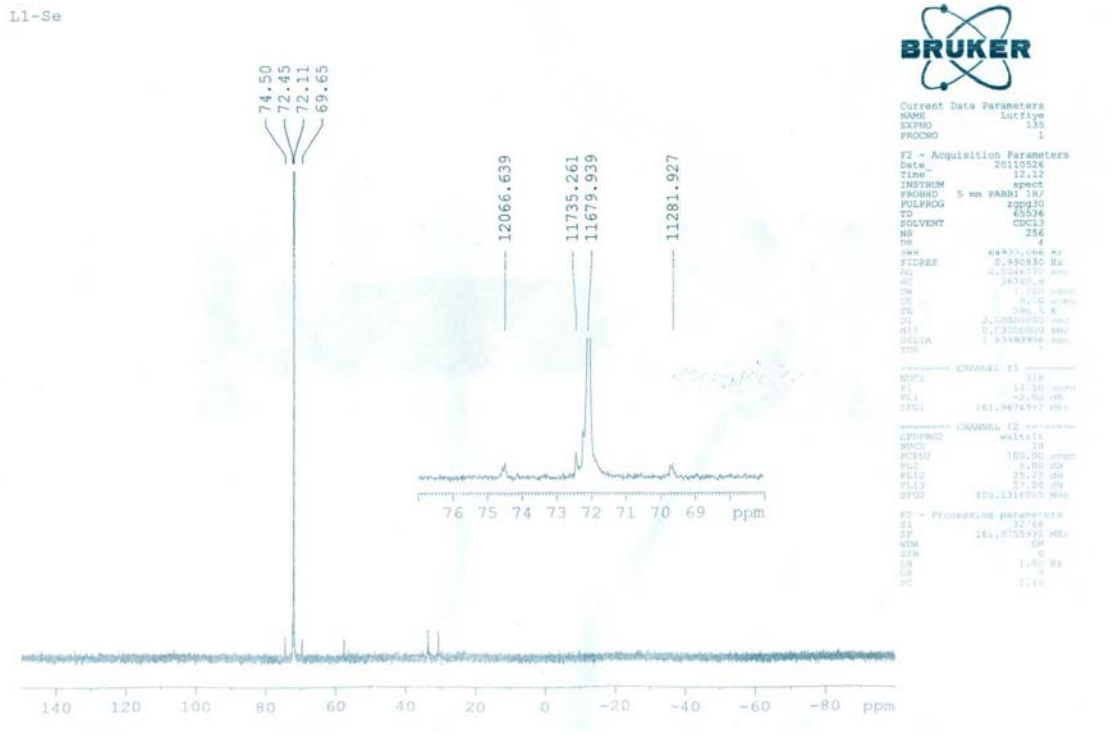
Sekil 4.1. N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen'in $[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR spektrumu



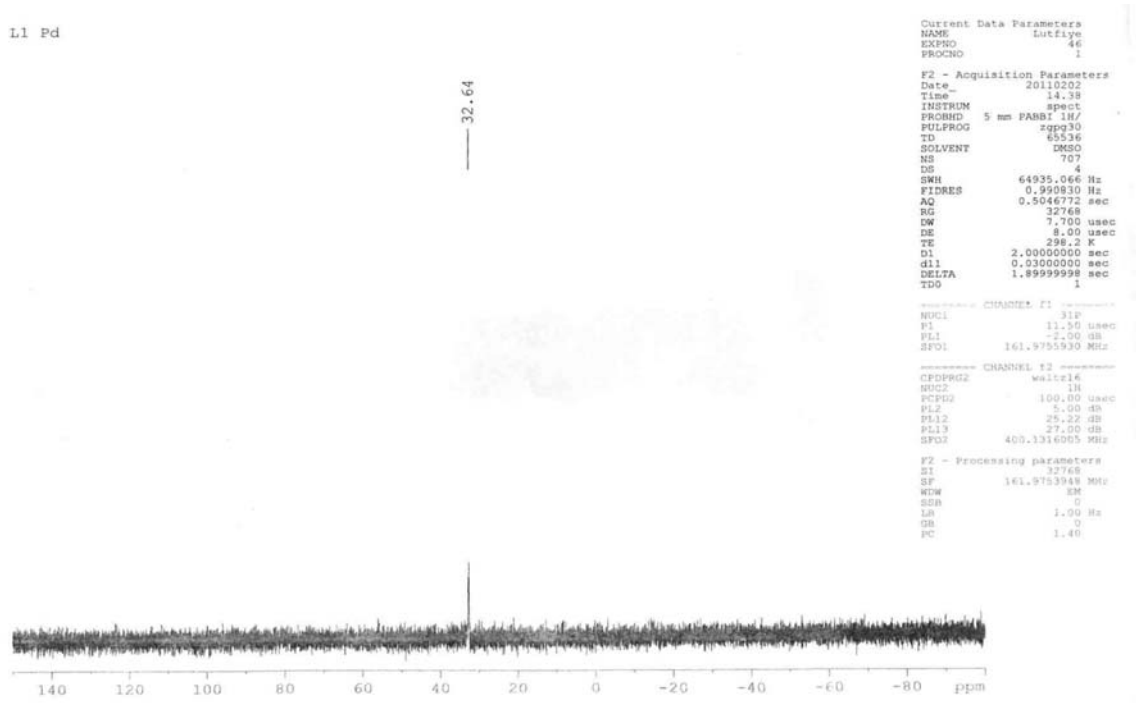
Sekil2. N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfinil)α,α'1,3-diaminoksilenin $[((Ph_2P(O))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu



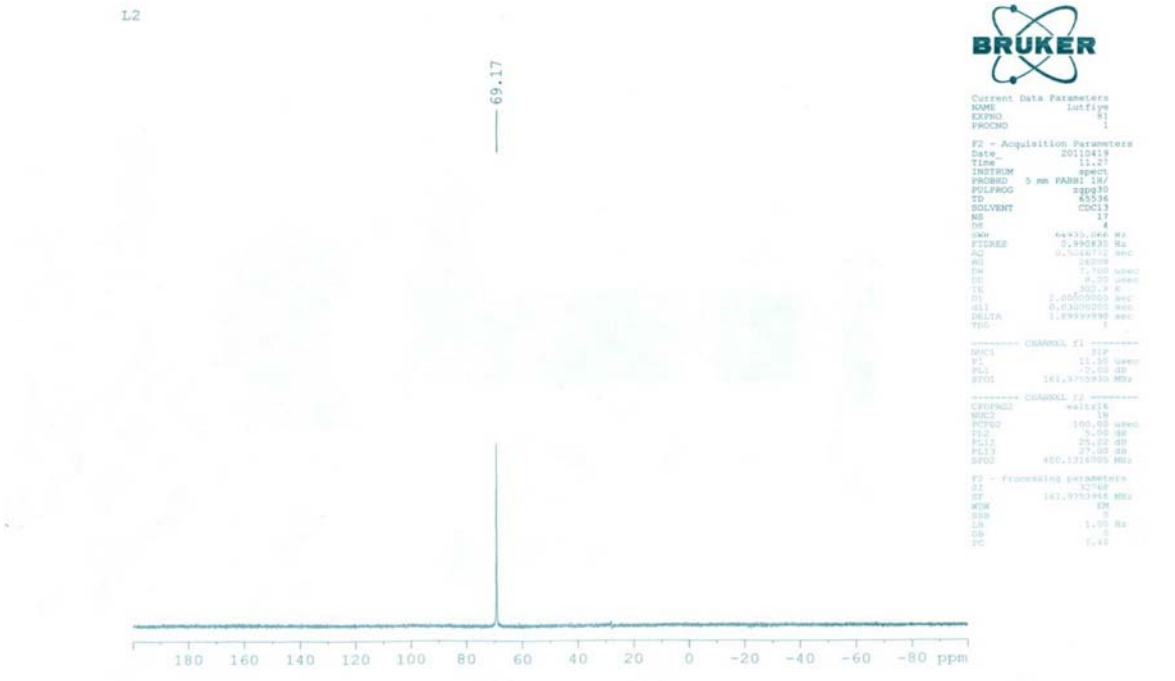
Sekil3.N,N,N',N'tetrakis(difeniltiyofosfinil)α,α'1,3-diaminoksilenin $[((Ph_2P(S))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu



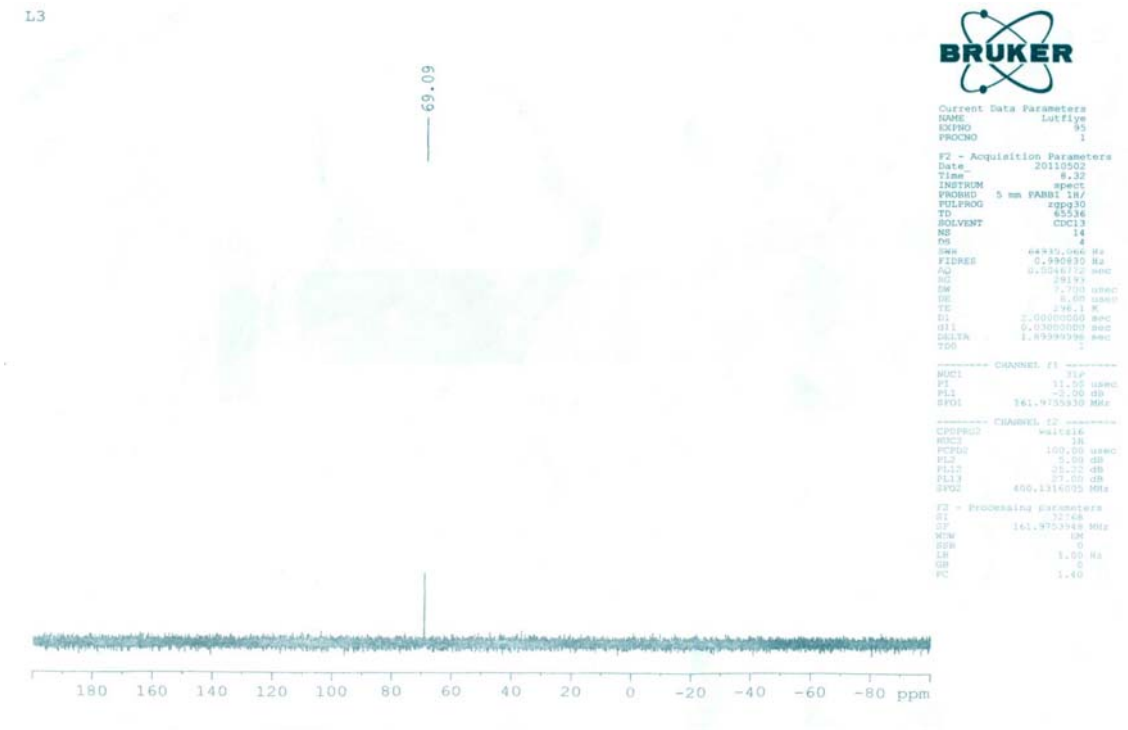
Sekil4. N,N,N',N'tetrakis(difenilselenofosfino)α,α'1,3-diaminoksilenin $[((Ph_2P(Se))_2NCH_2)_2C_6H_4]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu



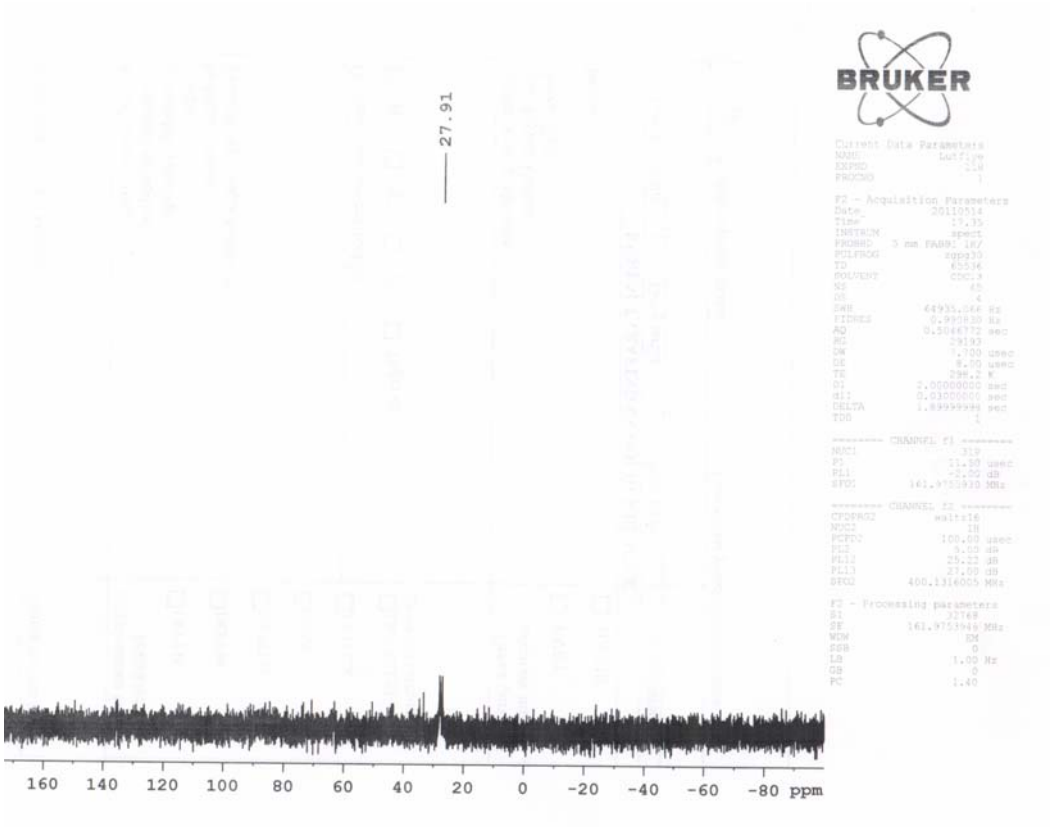
Sekil.5. Dikloro,N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen Palladyum(II) $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ nin ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu



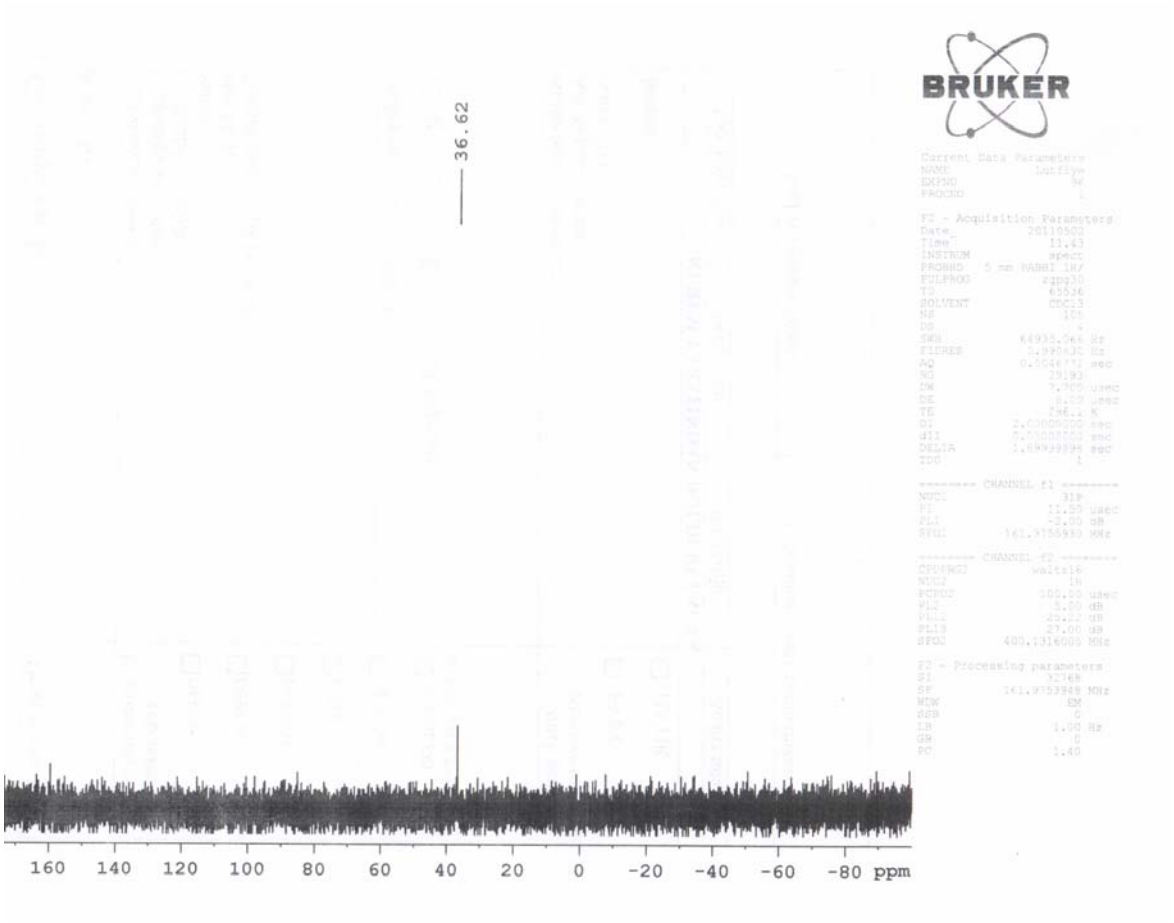
Sekil6. 4-aseto-N,N bisdifenil(fosfino) anilin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ Ligandının ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu



Sekil 7. N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilinin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spetrumu



Şekil 8. N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilinin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]Pd$ kompleksinin ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spetrumu



Şekil.9. 4-aseto-N,N bisdifenil(fosfino) anilin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]Pd$ Kompleksinin ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR Spektrumu

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

α, α'-diaminometaksilen bileşiğinin 4 eşdeğer PPh_2Cl ile reaksiyonu sonucu karşılık gelen N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen $[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$ (**1)** sentezlenmiştir.^{31}P-$\{^1H\}$-NMR spektrumundan δ=60.75 ppm'de (şekil 1) gözlenen singlet P-N-P tipi bağlanmanın gerçekleştiğinin kanıtıdır. ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR spektrumuna ilave olarak ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi verileri de ligandın oluşumunu desteklemektedir. IR spektrumundan elde edilen υ (P-Ph):1433 cm^{-1} bantları da ligantın oluştuğuna kanıt olarak gösterilebilir. 1 ligantının kalkojenleri (O,S,Se),1a-c THF içerisinde sırasıyla H_2O_2,elementel kükürt ve selenyum ile etkileştirilerek P^V tipi kalkojenlerin oluştuğu gözlenmiştir. ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR'ından 1a,1b ve 1c için sırasıyla δ=29.39 ppm,(s), δ=73.30 ppm,(s), δ=72.45 ppm,(s) 1J=(31P-77Se)=784.7 Hz sinyalleri ve IR spektrumlarından 1a için υ(P=O) 1209 cm-1, 1b için υ(P=S) 649 cm-1 ve 1c için υ(P=Se) 551 cm^{-1} bantları gözlenmiştir (şekil2,3,4).

N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen $[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4]$ ligandı $[Pd(COD)Cl_2]$ ile 1:2 oranında reaksiyona sokularak ilgili N,N,N',N'tetrakis(difenilfosfino)α,α'1,3-diaminoksilen paladyum(II) $[Pd_2[((Ph_2P)_2NCH_2)_2C_6H_4)Cl_4]$ ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR'ından Pd kompleksi için 1d δ=32.64 ppm,(s) (şekil 5),değeri elde edilmiştir.^1H NMR spektrumunda 4.13 ppm'de gözlenen triplet metilen gruplarına aittir. Aromatik bölge protonları ise 7.85-7.54 ppm aralığında multiplet olarak gözlenmiştir. Hazırlanan Pd(II) kompleksinin IR spektrumu, ligantın spektrumu ile karşılaştırıldığında υ(P-N-P) titreşim frekansının yaklaşık 7cm^{-1}lik daha düşük olduğu gözlenmiştir. υ(P-N-P)titreşim frekansında ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Pd (II) kompleksi kare düzlem yapıdadır.

4-aseto-N,N bisdifenil(fosfino)anilin $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]$ 2 ligantı diklorometan içinde 4-aminoasetofenon ile PPh_2Cl'nin trietilamin varlığında (1:2:2) oranında oda sıcaklığındaki reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.] ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR spektrumunda δ=69.17 ppm'de (şekil 6) gözlenen singlet PNP tipi bir bağlanmanın varlığını kanıtlamaktadır.

3,4-dimetil anilinin trietilamin varlığında 2 ekivalent monoklorodifenilfosfin ile reaksiyonu sonucu N,N-3,4 dimetilbis(difenilfosfino)anilin 3 ligantı sentezlenmiştir. ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR spektrumunda δ=69.09 ppm'de (şekil 7) gözlenen singlet önerilen yapının oluştuğunu göstermektedir.

4-aseto-N,N bisdifenil(fosfino) anilin 1:1 oranında $Pd(COD)Cl_2$ ile reaksiyona sokularak ilgili $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]Pd$ **(2a)** Kompleksi hazırlandı. $[(Ph_2P)_2NC_6H_4COCH_3]Pd$ kompleksi için $^{31}P-\{^1H\}$-NMR'ından δ=36.62 ppm,(s) (şekil 8),değeri elde edilmiş olup önerilen yapının oluştuğunu göstermektedir.

N,N-3,4 dimetil bis(difenilfosfino)anilinin 1:1 oranında $Pd(COD)Cl_2$ ile reaksiyona sokularak ilgili $[(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]Pd$ **(3a)** kompleksinin hazırlandı. $[([(Ph_2P)_2NC_6H_4(CH_3)_2]Pd$ kompleksi için $^{31}P-\{^1H\}$-NMR'ından δ=27.91 ppm,(s) (şekil 9),değeri önerilen yapının oluştuğunu göstermektedir.

Hazırlanan 1d, 2a, 3a Pd(II) kompleksinin Suzuki ve Heck reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerinin incelendi. Tablo (3.1., 3.3.,3.5.,) Suzuki denemelerini, tablo (3.2., 3.4., 3.6.,) Heck denemelerini göstermektedir.

Hazırlanan P-N-P iskeletine sahip bis(fosfino) amin içeren Pd(II) kompleksleri için katalitik çalışmalar yapılmıştır. Aril bromürlerin kullanıldığı durumlarda aromatik halkada elektron çekici grupların {HC(O)- ve $CH_3C(O)$-} varlığında oldukça yüksek katalitik aktivite gösterirken elektron verici grupların {CH_3O-, CH_3-} varlığında ise orta derecede katalitik aktivite göstermişlerdir.

P-N-P iskeletine sahip ve şelat olarak palladyum metaline koordine olan ligandları içeren katalizörler 1d, 2b, 3a Pd(II) komplekslerinin Suzuki kapling reaksiyonlarında 80 $^oC'$ de 1-3 saatlik süreler arasında maksimum dönüşüm sağlamışlardır. **1d,2a,3a** katalizörü Suzuki kapling reaksiyonlarında en yüksek dönüşümü gerçekleştirirken Heck kapling reaksiyonlarında orta derecede dönüşüm gerçekleştirmiştir. **1d, 2a, 3a** katalizörleri bromobenzen ve aromatik halkada elektron çekici grup içeren bromlu substratların kullanıldığı Suzuki Miyaura –Mizoroki Heck cross kapling reaksiyonlarında ise daha düşük derecede aktivite göstermişlerdir.

5. KAYNAKLAR

Alonso, Beletskaya, Yus, 2005; Tetrahedron., 61, 11771-11835.

Al-Salem, Empsall, Markham, Shaw, Goodfellow , 1979; J. Chem. Soc.,Dalton Trans.

Alvarez, Lugan ve Methieu ,1994 , Dalton Trans ,2755.

Amatore, Jutand,Thuilliez , 2001; Organometallics., 20,3241,3249.

Anastas, Kirchoff, 2002 , 'Origins, Current Status and Future Challenges of Gren Chemistry'.,35, 686-694.

Anderson, Hallberg, 1989; J. Org.Chem., 54,1502-1505.

Anderson, Hallberg, Daves , 1987; J. Org. Chem., 52,3529.

Appleby, Woolins 2002,Coord. Chem. Rev. 235 (2002) 121-140.

Arbuzov, 1964; Pure App. Chem., 9, 307.

Aucott, Slawin, Woollins, 1999; J. Organomet, Chemistry, 582,83.

Backwall, Akermark, Junggren 1979; 'The Wacker Process, J.

Balakrishna, George ve Mobin ,2005,Polyhedron, 24,475-480.

Balakrishna, Klein, Uhlenbrock, Pinkerton, Cavell, 1993;İnorg. Chem., 32,5676.

Balakrishna, Reddy, Krishnamurthy, Nixon, Burckett, Laurent, 1994 *Coordination Chemistry Reviews*,129, 1-90.

Barbier, 1899; Comp. Rend., 128, 110.

Barlow, Haszeldine, Higson, 1966; J. Chem. Soc., 1001.

Bedford, Draper, Scully, Welch, 2000; New J. Chem., 24, 745.

Beletskaya, Cheprakov, 2000; Chem.Rev.,100,3009-3066.

Beletskaya, Chuchutjukin,Dijkstra, Van Klink 2000; Tetrahedron Lett.41,1073.

Beller, Fisher, Herman, Ofele, Bromsmer, 1995; Angew. Chem., 34, 1847.

Bent, 1960; J. Chem. Edu., 37, 619-624.

Biricik, Fei,Scopelliti,Dyson, Helv. Chim. Acta, 86(2003)3281-3287.

Blin, Braunstein, Fischer, Kickelbick, Knorr, Morise, Wirth, 1999; J. Chem. Soc., 2159.

Blomberg, Hartog, 1977; The Barbier Reactions, 18-30.

Bond, 1987; 'Heterojen Catalysis: Principle and Appliciations'., clarendon pres: Oxford, UK.

Booth, Maier , Kosolapoff, Wiley ve His Sons ; 1972, 'In Organic Phosphorus Compounds'; chap. 3A,vol 1, pp,433-545.

Börner, Kless,Kempe, Heller, Holz, Baumann 1995; Chem.Ber., 128, 767-773.

Borns, Kadyrov, Heller, Bauman, Spannenberg, Kempe, Holz, Börner, 1998, Eur. J. Inorg. Chem., 1291-1295.

Brandsma, Vasilevsky,Verkruijsse 1998, 'Appliciations of Transition Metal Catalysts in Organic Synthesis.'., 150, 228-229.

Carson, 1986; 'Toxicology and Metal Bioligical Monitoring of Metals in Human'

Brase, Meijere, 1998, Palladium-Catalyzed coupling of Organyl Halides to Alkene-The Heck Reaction.,99,166.

Cabri, Candiani, Bedeschi, Penco, Santi, 1992; J. Org. Chem., 57, 1481-1486.

Cabri, Candiani, Bedeschi, Santi 1993; J. Org. Chem., 58, 7421-7426.

Cabri, Candiani, Debernadinis, Francalanci, Penco, Santo 1991, J.Org.Chem., 56,5796-5800

Cabri, Candiani, Debernadinis, Francalanci, Penco, Santo, 1991; J. Org. Chem., 54,1502-1505.

Canty, Hoare, Patel, Pfeffer, Skelton, White, 1999; Organometallics.,18,2660-2667.

Carlström, Frejd, 1992, Acta Chem.Scand.,46,163-171.

Casas, Castinerias, Haıduc, Sanchez, Sordo, Vazquez-Lopez, 1994; Polyhedron., 13,2873.

Casey, Paulsen, Beuttenmueller, Proft, Matter, Powell, 1999; *J. Am. Chem. Soc*., 121, 63.

Casey, Whiteker, Melwille, Petrovich, Gayney, Powel, 1992; J. Am. Chem. Soc., 114, 5535.

Clarke, Cole-Hamilton, Slawin, Wollins, 2000; J. Chem. Soc. 2065.

Clarke, Cole-Homilton,Wollins, 2001; JCS Dalton,, 2721.

Collman, Hegedus, Norton, Finke, 1987; ' Principles and Appliciations of Organometallic Chemistry University Science of Books'., 2nd Ed.

Corbridge; 1990; 'An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology' 4th edn.

Cornils, Herrmann,Schlöhl,Wong, 2000,Catalysis from A to Z.A Concise Encylopedia

Cornils,Hermann, 1996; 'Applied Homogeneous Catalyst withOrganometallic Compounds.',712.

Cuny, Buchwald, 1993; *J. Am. Chem. Soc.,* 115, 2066.

Daigle, Frank, 1982; Textile Res., 52,751.

Daigle, Perpperman,Drake vee Reeves, 1972; *Textile Res*., 42, 347.

Dani, Albrect,Van Klink, 2000; *Organometallics*.,19,4468.

Daves, Hallberg, 1989; Chem. Rev., 89, 1433-1445.

Davies, 1982, 'Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis.'

Diderich, Stangh, 1998, 'Metal Catalysis Croos Coupling Reactions'

Dieguez, Pamies, Ruiz, Castillon, Claver, 2000. *Chem. Commun.,* 1607.

Elschenbroich, Salzer, 1992, 'Organometallics: VCH Publishers.'

F. Agbossou, J. F. Carpentier, A. Mortreux, 1995; Chem. Rev., 95,2485.

Farina, 2004; Adv.Synth.Catal., 346,1553.

Fauvarque, Jutand, 1977; J. Organomet. Chem., 653,50-53.

Fei, Kocher,Mhorschladt, Ihmels, Stalk, Angew. Chem. 115(2003)807.;

Fei, Lu, Freytag, Jones, Schmutzler, 2000; Anorganic Allg. Chem., 626,969.

Fei, Scopelliti ve Dyson , 2003 , Dalton Trans. , 13,2772-2779.

Fitton, Rick, 1971; J.Organomet. Chem., 28,287-291.

Gao, Wan , Wong, Tse, Wong 1996; Polyhedron., 15,1241.

Gao, Yi, Xu, Thang, Wan, Ikariya, 1999; Journal of Organometallic Chemistry., 592,290-295.

Gee, Orpen, Hetmung, Prnigle ve Pugh 1999; J. Chem. Commun., 901-902.

Gladiali, Bayon, Claver, 1995; Tetrahedron Assymetry., 6,1453.

Gladiali, Mestroni, 1998; In Transtion Metals For Organic Synthesis., Vol2, pp 97-119.

Gorla, Togni, Venenzi, Albinati, Lianza, 1994; Organometallics., 13, 1607.

Greenwood ve Earnshaw, 1984; Pergomon Press., 619.

Grushin, Alper, 1994; Chem. Rev., 94, 1047-1062.

Grushin, Alper, 1999; 'Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis'.,203.

Gümgüm, Biricik, Durap, Özdemir, Gürbüz, Hang, Dyson, 2007, Applied Organometalic Chemistry, 21,711-715.

Hartley 1990; 'The Chemistry of Organophosphorus Compounds'., 1.

Heck, 1968; J. Organomet. Chem. Soc., 90,5535-5538.

Heck, 1971; J. Organomet. Chem. Soc., 6896-6901.

Heck, 1979; Acc.Chem.Res., 12,146-151.

Heck, 1982; Organometallics React., 27,345-390.

Heck, 1995; 'Palladium Reagents in Inorganic Synthesis.'

Heck, Nolley, 1972; J. Org. Chem., 37(14), 2320-2322.

Hendrickson, Bergeron, 1993, Tetrahedron Lett., 46, 4607-4610.

Hudson, Searle, 1967; Chem.Commun.,1249.

Huttenloch, Spieler, Waldman 2000; Chem. Eur. J., 6, 671.

Jardina, Osborn, Young, Wilkinson, 1966; *J. Chem. Soc. Sec.*, A, 1711.

Jiang, Plew, Murtuza, X.Zhang, 1996;Tetrahedron Lett., 17, 797.

Julia, Duteil, 1973; Bull. Soc. Chem., 2791-2797.

Jutand, Mosleh, 1995; Organometallics., 14,1810-1817.

Kagechika, Ohshima, Shibasaki, 1993; Tetrahedron lett., 49, 1773-1782.

Kahn, Martell, **1974**; "*Homojen Catalysis by Metal Complexes"*

Katti, Gali, Berning ve Smith , 1999;Acc.Chem. Res., 32, 9-17.

Katti, Reddy,Singh, 1995; Chem. Soc. Rev., 97.

Keim, 1990; Angew. Chem., 102,251.

King, Okukado, Negishi, 1977; J. Organomet. Chem. Soc., 94, 4374-4376.

Klebach, Laurens, Bickelhaupt; 1978; J.Am.Chem.Soc. 100,4886.

Kless, Kadyrov, Börner, Holz, Kagan, 1995; Tetrahedron Lett., 36,4061.

Kosigi, Fugami, 2002, J. .Organomet.Chem.,653, 50-53.

Kotha, Lahiri, Kashinath, 2002; Tetrahedron., 58, 9633-9695.

Krocker, Errington,Mcdanold,Odell, Shaw, Goodfellow 1979; J. Chem. Soc.Commun., 498.

Larhed, Hallberg, 2002;'In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'., 1, 1133-1178.

Laurenti ve Santelli, 1999; 'Synthesis of Polypodal Diphenylposphine Ligands'., 31(3), 245-294.

Li, Hall, 1999; Organometallics., 18,5682.

Littke, Fu, 2002; Angew. Chem. Int., 41,4176-4212.

Livingstone, 1973; Comp. Inorg. Chem., 3, 1163-1189, 1274,1329.

Lovell, Joule, 1997; Synth. Commun., 27, 1209-1215.

Ly, Salawin ve Woolins , 1997 , J.Chem.Soc.,1611-1616.

Mague, 1995; J.Cluster Sci.,6,217.

Maier, Kosolapoff , Wiley ve Oğulları 1972; 'In Organic Phosphorous Compounds' ; chap. 1, vol1, pp, 1-228.

Majoumo, Kühl, Hey-Hawkins, 2004; Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 305-308.

Majoumo-Mbe, Lönnecke, Novikova, Below,Hey-Hawkins, 2005; The Royal Society of Chemistry., 3326-3330.

Masters, **1981**; " *Homojen Catalyst*: *A Gentle Art, Chapman and Hall, Landon.*"

Mccrindle, Ferguson, Arsengault, Mcales ,1983; J. Chem.Soc.,571-572.

Milstein, Stille, 1978, J.Organomet.Chem.,100,3636-3638

Miyano, Nawa, Mori, Hashimoto, 1984; Bull. Chem. Soc., 57, 2171.

Miyaura, 1979; Tetrahedron Lett., 3437.

Miyaura, Suzuki, 1979; Chem. Commun., 866.

Miyaura, Suzuki, 1995; A.Chem.Rev.,95,2457-2483.

Miyaura, Yamada, Suzuki, 1979; Tetrahedron Letters., 3337-3440.

Mizoroki, Mori ve Ozaki , 1971;Bull.Chem.Soc.Jpn.,44,581.

Moritani, Fijiwara, 1967; Tetrahedron Lett., 1119-1222.

Müller, Umbrict, Weber, Pfaltz, 1991; Chem. Acta., 74,232.

Naota,Takaya, Murahashi, 1998; Chem. Rev., 98,2559.

Negishi, 2002; 'Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'., 1, 17-35.

Negishi, 2002; 'Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'

Netherton, Fu, 2001; Org. Lett., 3, 4295-4298.

Newkome, 1993; Chem. Rev.,93,2067.

Ozawa, Kuba, Hayashi, 1992; Chemistr Lett. 2177-2180.

Pal, 1995; Synthesis., 12, 1485-1487.

Paliakoff, Fitzpatrich,Farren, Anastas, 2002; 'Green Chemistry,Science and Politics 0f Change'., 297,807-810.

Petrov; Parshina, 1968; Russian Chem. Rev., 37, 532-543.

Prabhu, Kishore, Gali, Katti, 2000; Current Science Volume., 78,4.

Quin, Szakal Quin; 2000 'A Guide to Organophosphorous Chemistry' WILEY-INTERSCIENCE.

Rauchfuss İn, Pignolet, 1983; 'Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes., Chap 7.

Reformatsky, 1887; S.Ber.,20,1210.

Retz, Lohmer, Schwickardi, 1997; R.Angew. Chem., 36, 1576.

Sakai, Mano, Nozaki, Takaya, 1993; J. Am. Chem. Soc., 1543.

Samsel, Norton, 1984; J. Organomet.Chem. Soc., 106,5505-5512.

Sarıkaya, 1997., 'Fizikokimya'

Schlosser, 1994; Organoalchali Reagents.In Organometallics in synthesis.

Shaw, 1998; 'Speculation on New Mechanism for Heck Reactions'., 22,77-79.

Sheldon, 1994; CHEMTECH., 3,38-47.

Shibasaki, Miyazaki, 2002; In Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis'., 1,1283-1315.

Shibasaki, Vogl, Ohshima, 2004; Adv.Synth. Catal., 346, 1533.

Slone, Weinberger, Mirkin, 1999;Prog.Inorg.Chem.,48,223.

Smidt, Hafner, Jira, Sedlmeier, Sieber, Ruttinger, Lojer, 1959; 'Catalitic Reactions of Olefins on Compounds of Platinum Group, Angew. Chem., 71, 176-182.

Smith, Dezeny, Hughes,King,Verhowen, 1994; J.Organometallic Chem.,59, 8151-8156.

Solomons, 1992; Organic Chemistry.

Sonigashira, 2002, J. Organometallic Chemistry., 653, 46-49.

Sonugashira, Tohda, N.Gagihara, 1975; Tetrahedron Letters., 4467-4470.

Stiie, Lau, 1977; Acc. Chem. Ress., 434-442.

Suzuki, 1991; J.Organometallic Chem.,576,147-168.

Tamao, Simutani, Kumada, 1972; J. Organometallic Chemistry.,653, 46-49.

Thampson, 1998; Plat.Met.Rev.,42,71.

The Nobel Prize Homepage; 2003.

Thorn, Hoffmann, 1978; J.Organomet. Chem. Soc., 100,2279-2090.

Togni, Venanzi, 1994;Angel Chem. Int. Ed. Engl., 33,497.

Trishin Chistokletov,1979; Zh. Obsh.Khim., 49, 39-44.

Trost, Murphy, 1983; 'Organometallics., 4, 1143-1145.

Tsuji, 1995; 'Palladium Reagents and Catalysist.'

Tzscucke, Markert,Bannwarth, Roller, Habel, Haag, 2002; 'ModernSeperation Techinques For The Efficient Workup in Organic Synthesis. Angew Chem. Int. Ed'., 41, 3964-4000.

Unruh, Christenson, 1982; J. Mol. Cat., 14,19.

Valls, Suades, Mathieu, 1999; Organometallics., 18, 5475.

Van Der Boom, Milstein, 2003; Chem. Rev., 103, 1759-1792.

Van Leeuwen, Kamer, Reek, Diekers 2000; Chem. Rev., 100,2741-2769.

Weissmann, Milstein, 1999; Chem. Commun., 1901.

Whitcome, Hii ve Gibson , 2001, Tetrahedron Lett., 57,7449-7476.

Wink, Kwok, Yee, 1990; Billing, Abathjoglou, Bryant, Murray, Maher, U.S.Patent 4.599,206.

Wong, Gao, Zhou, Mark 1992; Polyhedron 11, 2965.

Xue, Kühn, Zhang, Herdtwech, Raudaschl-Sieber, 1999; J. Chem. Soc.,4103.

Yang, Alvarez, Lugan, Mathieu, 1995; J. Chem. Commun., 5/ 03275J.

Yao, Wong, Jia, 2000; J.Organometallic Chem., 598,228.

Young, Osborn, Wilkinson, 1965; J.Chem. Soc., 131-132.

Zassinovich, Bettella, Mestroni, Bresciani-Pahor, Geremia, Randoccio, 1989; J. Organomet. Chem.,370,187.

Zassinovich, Mestroni,Gladiali 1992; S.Chem.Rev., 92, 1051-1069.

Zhang, Slawin, Woolins, 2001; J.Chem.Soc.,3598.

Zhang, Hua, Bhattachharrya, Slawin, Wollins, 2003;J. Inorg. Chem.,2426.

Zhang, Slawin, Woolins, 2001; J. Chem. Soc., 3598.

Zuburi, Clarke, Foster, Coleohamilton, Slawin, Woollins,2001; J. Chem. Soc.,969.

Zuburi, Milton,Cole-Homilton,Slawin,Woollins, 2001; Polyhedron., 23,693-699.

5.KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Lütfiye SİRKA

Doğum Yeri : Elazığ

Doğum Tarihi : 01.06.1982

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Elazığ Balakgazi Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi / Elazığ – 2000

Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/- 2005

Tezsiz Yüksek Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.- 2007

Tezli Yüksek Lisans : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D.- 2011