

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMİNAL OLMAYAN KİRAL FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELEMESİ

ORÇUN BALKANER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMİNAL OLMAYAN KİRAL FOSFAZEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELEMESİ

ORÇUN BALKANER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE

2019

T.R
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF
CATALYTIC PROPERTIES OF NON-GEMINAL
CHIRAL PHOSPHAZENE COMPOUNDS

ORÇUN BALKANER
A THESIS SUMMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISER
PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE

2019

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 2019/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Orçun BALKANER'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Aylin USLU



ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT



ÜYE

: Prof. Dr. Şaziye ABDURRAHMANOĞLU



ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

İnorganik hetero halkalı sistemler için önemli bir yere sahip olan siklofosfazenler, kolay süstitüe edilebilmelerinden dolayı sentez reaksiyonlarında sıkça tercih edilen yapılar arasındadır. Siklofosfazenler, süstitüe edilen yapıların özelliklerini de taşıyabildiklerinden dolayı farklı özelliklere sahip fosfazen türevlerini elde etmek mümkündür. Fosfazenler, azot atomu bulunduran gruplar ile süstitüe edildiklerinde geçiş metalleri ile kolaylıkla koordinasyon bileşikleri verebilmelerinden dolayı çoğu uygulamalarda ligand olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca, fosfazen bileşikleri, kiral merkez bulundurabilirler ya da kiral gruplarla süstitüe edilerek yeni tip kiral türevler oluşturabilirler.

Bu çalışmada, fosfazenlerin halkalı üyesi olan heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_3$) bileşiğinin çeşitli gruplarla süstitüe edilerek kiral türevlerinin elde edilmesi ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda kiral halkalı fosfazen bileşikleri elde edilip, elde edilen bu bileşikler rutenyum (II) p-cymen ile kompleksleştirilerek oluşan yeni türevlerin asimetrik dönüşüm reaksiyonlarındaki katalitik özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, Heksaklorosiklotrifosfazen, Kiral, Katalizör, Kompleks.

SUMMARY

Cyclophosphazenes, which are very important position for inorganic heterocycle systems, are often preferred structures in the synthesis reaction because of their easily substitution. Phosphazene derivatives having different properties can be obtained since phosphazenes can also carry the properties of substituted structures. Phosphazene can be used as ligands in most applications because they can easily give coordination compounds with transition metals when substituted with groups containing nitrogen atoms. In addition, the phosphazene compounds may have a chiral center or may be substituted with chiral groups to form new types of chiral derivatives.

In this study, the goal was to synthesis of chiral derivatives of by substituting hexachlorocyclotriphosphazene ($N_3P_3Cl_3$) with various groups and to investigate their catalytic activities. For this purpose, chiral cyclic phosphazene compounds were obtained and these compounds were complexed with ruthenium (II) p-cymene and the catalytic properties of the new derivatives in asymmetric transformation reactions were investigated.

Key Words: Phosphazene, Hexachlorocyclotriphosphazenes, Chiral, Catalysis, Complex.

TEŞEKKÜR

İlk olarak yüksek lisans eğitimim boyunca maddi, manevi ve akademik desteklerini benden esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Aylin USLU' ya Teşekkürlerimi sunarım.

Beni yüksek lisans hayatıma başlarken cesaretlendiren ve eğitimim boyunca maddi, manevi yanımda olan sevgili annem ve babama varlıklarıyla beni mutlu eden insanlara sonsuz teşekkür ederim.

Tekrar yüksek lisans hayatımda yanımda olan desteğini hiçbir zaman esirgemeyen hem hocalık hem de arkadaşlık yapan Elif Özcan' a, sürekli yan yana olduğum ve arkadaşlıklarını her zaman hissettiğim Sergen YILMAZ ve Gizem DEMİR'e ve son olarak varlığıyla beni mutlu eden ve her zaman yanımda olan Ceyda BAYRAKTAR'a teşekkür ederim.

Bu tezin oluşmasında maddi olarak desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a (Proje No:117Z372) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Fosfazenler	2
2.1.1. Fosfazenlerin Tarihi	2
2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı	3
2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elektronik Yapısı	4
2.1.4. Fosfazenlerin Alkoller ve Fenoller İle Reaksiyonu	4
2.1.5. Fosfazenlerde NMR Spektroskopisi	6
2.1.6. Fosfazenlerde Kirallik	7
2.1.7. Fosfazenlerin Binaftol Türevleri	9
2.1.8. Fosfazenlerin Kompleksleşmesi	10
2.2. Katalizörler	11
2.2.1 Katalizörlerin Özellikleri ve Çeşitleri	11
2.2.1.1. Kimyasal (chemo) seçicilik	12
2.2.1.2. Bölgesel (regio) seçicilik	13
2.2.1.3. Enantiyo seçicilik	13
2.2.1.4. Diastereo seçicilik	14
2.2.2. Asimetrik Hidrojenasyon	14
2.2.3. Konuyla ilgili yapılan çalışmalar	15
3. MALZEME VE YÖNTEM	17
3.1. Laboratuvarında Kullanılan Maddeler	17
3.2. Laboratuvarında Kullanılan Cihazlar	19

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
4.1. Bileşik 1'in Sentezi	23
4.2. Bileşik 2a ve 2b'nin Sentezi	23
4.3. Bileşik 3'ün Sentezi	24
4.4. Bileşik 4'ün Sentezi	25
4.5. Bileşik 5'in Sentezi	25
4.6. Bileşik 3A'nın Sentezi	26
4.7. Bileşik 4A'nın Sentezi	27
4.8. Bileşik 5A'nın Sentezi	27
4.9. Katalitik Özelliklerin İncelenmesi	28
4.9.1. Katalitik Çalışma	28
4.9.2. Hidrojenasyon Reaksiyonları İçin Genel Prosedür	28
5. KARAKTERİZASYON	30
5.1. Bileşik 1'nin Karakterizasyonu	30
5.2. Bileşik 2A'nin Karakterizasyonu	33
5.3. Bileşik 2B'nin Karakterizasyonu	37
5.4. Bileşik 3'ün Karakterizasyonu	39
5.5. Bileşik 4'ün Karakterizasyonu	42
5.6. Bileşik 5'in Karakterizasyonu	45
5.7. Bileşik 3A'nın Karakterizasyonu	48
5.8. Bileşik 4A'nın Karakterizasyonu	51
5.9. Bileşik 5A'nın Karakterizasyonu	55
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR	59
 KAYNAKLAR	 60
ÖZGEÇMİŞ	66
EKLER	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
mmol	milimol
°C	Celsius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	Kimyasal Kayma
^1H	Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
^{13}C	Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
Hz	Hertz
E.n	Erime Noktası
K.n	Kaynama Noktası
Ru	Rutenyum
BINAP	Binaftol
BN	Binaftol
MMR	Nükleer Manyetik Rezonans
	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş
MALDI-TOF	Zamanı Kütle Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
X-RAY	X-ışını kırınım spektroskopisi
NICS	Çekirdeğe Bağlı Kimyasal Kayma
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
NaH	Sodyumhidrür
TEA	Trietilamin
ee	Enantiyo seçicilik
KOH	Potasyumhidroksit
i-Propanol	İzo-propanol
PE	Petrol Eteri
EtOH	Etanol
EA	Etil Asetat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Fosfazen reaksiyon oluşumu.	2
2.2: Çeşitli fosfazen bileşikleri.	3
2.3: Trimerin x-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	3
2.4: Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları.	5
2.5: Trimer bileşiğine ait geminal, geminal olmayan, -cis, -trans izomer yapılar.	8
2.6: Dispiro fosfazen yapıları.	9
2.7: BN içeren fosfazen türevleri ve R/S konfigürasyonları.	10
2.8: Rutenyum kompleksi fosfazen türevi.	10
2.9: Katalizörlü ve katalizörsüz potansiyel enerji değişim grafiği.	11
2.10: Karboksili asit ve ketonun indirgenme reaksiyonları.	12
2.11: Alken bileşiğinin HBr ile reaksiyonu.	13
2.12: Asetofenonun indirgenme reaksiyonu.	13
2.13: Dimetilsiklohekzenin diastroizomer oluşum reaksiyonu.	14
2.14: Asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu.	15
2.15: Kiral olmayan halkalı fosfazen bileşiği.	15
2.16: Kiral olmayan halkalı fosfazen bileşiği.	16
2.17: Kiral binaftoksi grubu ve rutenyum kompleksi içeren polifosfazen türevi.	16
4.1: Bileşik 1'in sentezi.	23
4.2: Bileşik 2a ve 2b'nin sentezi.	24
4.3: Bileşik 3'ün sentezi.	24
4.4: Bileşik 4'ün sentezi.	25
4.5: Bileşik 5'in sentezi.	26
4.6: Bileşik 3a'nın sentezi.	26
4.7: Bileşik 4a'nın sentezi.	27
4.8: Bileşik 5a'nın sentezi.	28
4.9: Katalitik reaksiyonlar için optimizasyon şartları.	29

4.10:	Asetofenon türevlerinin kiral alkollere dönüşüm reaksiyonu.	29
5.1:	Bileşik 1'e ait yapı.	30
5.2:	Bileşik 1'e ait kütle spektrumu.	31
5.3:	Bileşik 1'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	32
5.4:	Bileşik 1'e ait ^1H NMR spektrum.	32
5.5:	Bileşik 1'e ait ^{13}C NMR spektrumu.	33
5.6:	2a bileşiğine ait yapı.	33
5.7:	2a bileşiğine ait kristal yapı.	34
5.8:	Bileşik 2a' ya ait kütle spektrumu.	36
5.9:	Bileşik 2a' ya ait ^{31}P NMR spektrumu.	36
5.10:	Bileşik 2a'ya ait ^1H NMR spektrumu.	37
5.11:	Bileşik 2a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu.	38
5.12:	Bileşik 2b'ye ait yapı.	38
5.13:	Bileşik 2b'ye ait kütle spektrumu.	39
5.14:	Bileşik 2b'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.	39
5.15:	Bileşik 3'e ait yapı.	40
5.16:	Bileşik 3'ait kütle spektrumu.	40
5.17:	Bileşik 3'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	41
5.18:	Bileşik 3'e ait ^1H NMR spektrumu.	42
5.19:	Bileşik 3'e ait ^{13}C NMR spektrumu.	42
5.20:	Bileşik 4'e ait yapı.	43
5.21:	Bileşik 4'e ait kütle spektrumu.	43
5.22:	Bileşik 4'e ait ^{31}P NMR spektrumu.	44
5.23:	Bileşik 4'e ait ^1H NMR spektrumu.	45
5.24:	Bileşik 4'e ait ^{13}C NMR spektrumu.	46
5.25:	5 bileşiğine ait yapı.	46
5.26:	5 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	47
5.27:	5 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	47
5.28:	5 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu.	48
5.29:	5 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu.	49
5.30:	3a bileşiğine ait yapı.	49
5.31:	3a bileşiğine ait kütle spektrumu.	50

5.32:	3a bileşigine ait FT-IR spektrumu.	50
5.33:	3a nolu bileşige ait ^{31}P NMR spektrumu.	51
5.34:	3a nolu bileşige ait ^1H NMR spektrumu.	52
5.35:	3a nolu bileşige ait ^{13}C NMR spektrumu.	53
5.36:	4a bileşigine ait yapı.	53
5.37:	4a bileşigine ait kütle spektrumu.	54
5.38:	4a bileşigine ait FT-IR spektrumu.	55
5.39:	4a bileşigine ait ^{31}P NMR spektrumu.	55
5.40:	4a bileşigine ait ^1H NMR spektrumu.	56
5.41:	4a bileşigine ait ^{13}C NMR spektrumu.	57
5.42:	5a bileşigine ait yapı.	57
5.43:	5a bileşigine ait kütle spektrumu.	58
5.44:	5a bileşigine ait FT-IR spektrumu.	59
5.45:	5a bileşigine ait ^{31}P NMR spektrumu.	59
5.46:	5a bileşigine ait ^1H NMR spektrumu.	60
5.47:	5a bileşigine ait ^{13}C NMR spektrumu.	60

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Çeşitli halkalı fosfazen türevlerine ait kimyasal kaymalar.	10
3.1: Laboratuvarda kullanılan kimyasallar.	21
3.2: Yapı tayin etmek için kullanılan cihazlar.	23
4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve analiz edilen bileşikler.	24
4.2: Rutenyum kompleksleri tarafından katalizlenen ketonlara ait dönüşümler.	33
5.1: Bileşik 2a' ya ait kristal yapı verileri.	38

1. GİRİŞ

Kataliz, reaksiyon ortamına katalizör olarak adlandırılan bir maddenin eklenmesi ile reaksiyon hızını artırma işlemidir. Katalizörlerin en önemli özelliklerinden biri ise herhangi bir bozulmaya uğramadan reaksiyon sonunda tekrar kullanılmak üzere reaksiyondan ayrılabilir. Bu sebeple reaksiyon hızını değiştirmek için az miktarda katalizör etkilidir [1].

Siklofosfazenlerin geçiş metalleri ile ligand olarak kullanımı araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Ayrıca siklofosfazenler çeşitli koordinasyon ligandları oluşturmak için mükemmel bir ortam sağlayan reaktif çevre ve sağlam iskelet yapılarına sahiptirler. Siklofosfazenlerin çok yönlü yapıları ve koordinasyon yetenekleri yeni makrosiklik yapıların oluşumuna zemin sağlamaktadır [2]. Bu geçiş metallerinden biri olan rutenyum günümüzde homojen katalizde en yoğun kullanılan metallerden biridir [3]-[7], kısmen rodyum ve paladyum gibi diğer metallere kıyasla daha düşük fiyatlıdır. Enantioseçici olarak davranan Ru (II) kompleksleri tarafından katalize edilen geniş reaksiyon aralığı vardır. En önemli örnek, ketonların Ru-BINAP ve Ru-BINAP-diamin sistemleriyle, hidrojenleme veya transfer hidrojenleme yoluyla indirgenmesidir [8]-[10].

Bu tez kapsamında rutenyum metali içeren kiral siklofosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi ve katalitik özelliklerin incelenmesi hedeflendi. Bu hedef doğrultusunda heksaklorosiklotrifosfazenden (trimer) yola çıkılarak 3a, 4a ve 5a bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşikler NMR spektroskopisi, MALDI-TOF, FT-IR spektroskopisi tekniklerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Aydınlatılan bu yapıların daha sonra katalitik ölçümleri için NMR spektroskopisi ve HPLC tekniklerinden faydalanıldı.

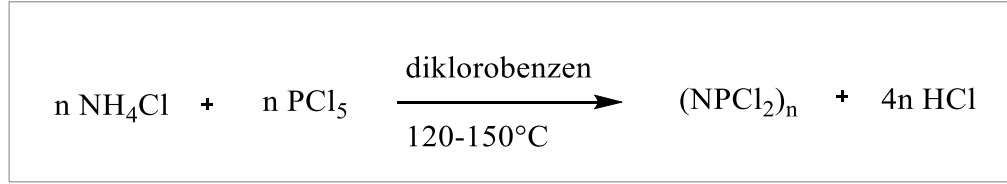
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

2.1.1. Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen bileşiği ilk olarak 1834 yılında Wöhler ve Liebig tarafından Amonyak ve fosforpentaklorürün reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. [11], [12]. $(\text{NPCl}_2)_3$ molekül formülündeki fosfazenin varlığı Glodstone, Holmes ve Wichelhaus tarafından buhar yoğunluğu ölçümleri kullanılarak gösterilmiştir. Stokes ise 20. yüzyılın başlarında halkalı yapılardan bahsederek halkalı yapıları ilk öneren kişi olmuştur [13], [14].

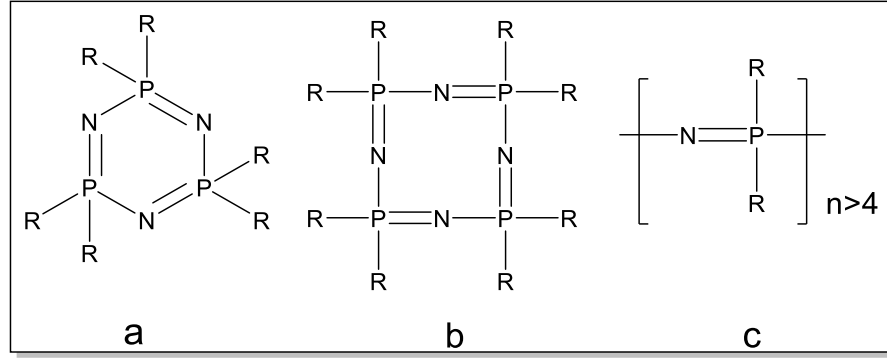
Klorofosfazenlerin sentezlenmesi için birçok gerekli metot ileri sürülmüş ve bu metotlar günümüzde halkalı ve lineer bileşiklerin üretilmesinde temel oluşturmuşlardır [15].



Şekil 2.1: Fosfazen reaksiyon oluşumu.

Fosfazenler fosfor ve azot atomlarına sahip ve bu atomlar arasında $\text{P}=\text{N}$ çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfazenlerin süstitüe edilmesi, çoğunlukla fosfor atomları üzerinden gerçekleşir. Fosfazenin ilk X ışını incelemesi 1850 li yıllarında Meyer, Lotmar, Pankow tarafından yapılmıştır [16].

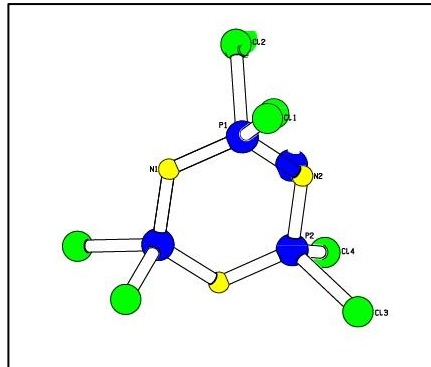
Çoğunlukla çalışılan fosfazen bileşikler hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (a), oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) (b) ve polifosfazenlerdir (c).



Şekil 2.2: Çeşitli fosfazen bileşikleri.

2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Fiziksel Özellikleri ve Geometrik Yapısı

Trimer molekülü D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır [18]. E.N $114,6^\circ\text{C}$, K.N 256°C olup yoğunluğu 1.98 g/cm^3 dir ve beyaz rombik yapıda bir bileşiktir. Havada kararlı olup çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmazlar. Hekzan ve petrol eterinde kristallenmeleri iyidir. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinde fosfor atomu dört koordinasyon, beş değerliğe sahipken azot iki koordinasyonlu üç değerliklidir. Fosfor atomları tetrahedral konumdadırlar. Bağ uzunlukları (P-N) eşit olup 1.581 Å 'dur. Bağ açısı (N-P-N) $118,4^\circ$, P-N-P bağ açısı $121,4^\circ$ ve Cl-P-Cl bağ açısı 101.4° 'dır [19]. Fosfor atomuna bağlanan grubun elektronegatifliğine göre bağ uzunlukları da değişkenlik gösterir [20]. Trimerin X-ışını kırınımı ile aydınlatılmış yapısı [64] (Şekil 2.3) de verilmiştir.



Şekil 2.3: Trimerin X-ışını Yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elektronik Yapısı

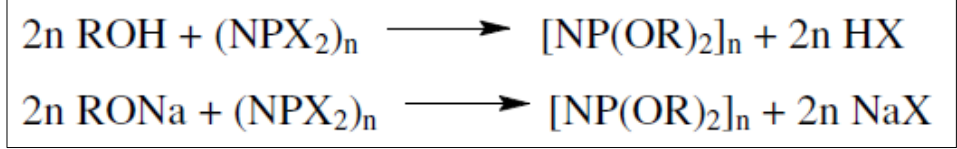
Fosfor ve azot atomlarının birbirleri ile peşi sıra bağlanması sonucu oluşan trimer halkasındaki P-N geçişte 4s veya 4p modeli, $d\pi-p\pi$ ve zwitteriyonik model kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır [21]. Halkadaki her fosfor atomunun değerlik elektronlarından dördünü bağ yapmak için kullandığını, bir elektronu ise bağ yapmamış olarak bulundurduğu, azot atomlarının ise, sadece iki elektronunu bağ yapmak için kullandığını ve geri kalan ikisini ise ortaklaşmamış elektron olarak bulundurduğunu ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak kabul edilmekteydi. İskelet yapısında π bağı meydana getiren fosfor ve azot atomlarının bağ yapmamış elektronlarının birbirleri ile eşleştiği düşünülmekte idi. Halkadaki fosfor atomunun d orbitallerinin P-N bağının oluşmasında çok önemli bir rol oynadığı fakat d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemelerinden dolayı da elektron delokalizasyonun yetirince sağlanamadığı ve bunun sonucu olarak halkalı yapıdaki trimerin aromatik olmadığı düşünülmekteydi. Bu açıklamalar çerçevesinde trimerin elektronik özelliğini açıklayan bu modellerden $d\pi-p\pi$ modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

2005 yılında Chaplin ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada P-N bağları tekrar incelenmiş ve d orbitallerin bu bağ oluşumuna katkısının sanılandan az olduğu belirtilmiştir. Trimerin elektronik yapısını açıklamak için önerilen zwitteriyonik modeline göre fosfordan azot atomuna bir elektron transferi olduğu bilinmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda ise P-N bağının daha çok iyonik karakter gösterdiği P-R bağının ise kovalent karakter gösterdiği öne sürülmüştür. Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonunu hesaplamak için kullanılan (NICS) yöntemi fosfazen halkasına bağlanan elektron çekici gruplarla birlikte halkada az da olsa kısmi delokalizasyon oluşması hesaplanmıştır [22]. Ayrıca yapıda, azot ve fosfor atomlarının elektronegativite farkından dolayı P-N bağında oluşan polarizasyondan dolayı negatif hiperkonjügasyonun da olduğu yapılan deneysel sonuçlardan görülmüştür [17].

2.1.4. Fosfazenlerin Alkoller ve Fenoller İle Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiklerinin çoğunlukla çalışıldığı nükleofiller alkol, fenol ve diol bileşikleridir. Bu nükleofillerin reaksiyonu sonucunda daha çok ana ürün oluşur ve bu durum da çok fazla yan ürün oluşmasını engeller. Reaksion sonucunda saflaştırma ve karakterizasyon işlemleri daha kolaydır. Alkoksi ve ariloksi

fosfazen bileşikleri trimerin organik bir çözücü varlığında alkol ya da fenol bileşiklerinin pridin, trietilamin veya sodyumhidrür vb. gibi bazların etkileşimiyle oluşurlar [23]. Fosfazenin alkoliz reaksiyonları genellikle şekildeki gibidir (şekil 2.4).



Şekil 2.4: Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları.

2.1.4.1. Alkol ve Fenol Reaksiyonlarına etki eden faktörler

Ligandın türü: Trimerlere bağlanan ligandların dallanmış olması ligandların reaksiyon vermesiyle ters orantılıdır. Daha az dallanmış alkoller daha çok dallanmışlara ve fenollere göre daha kolay reaksiyon verirler. Örneğin: Metanol, etanol gibi ligandlar fenollere göre daha kolay reaksiyon verirler.

Bağlanan gruplar: Bağlanan grupların çeşitlerine bağlı olarak değişim gösterir. Örneğin: İkili ve dörtlü geminal yapılarda bileşiklerinin çeşitli yapılarla (etoksit, metoksit vb.,) reaksiyonlarında süstitüsyon derecesi $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ şeklindedir. Bu durum da bağlanan ligandın komşu fosfor atomlarının reaksiyon vermesini etkilediğini gösterilmiştir [23].

Çözücü Etkisi: Reaksiyon şartlarında kullanılan çözücünün kuru olması gereklidir. Dietileter, tetrahidrofuran, diokzan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metiletilketon, dimetilformamit, pridin, alkolün fazlası veya tiyoller yer değiştirme reaksiyonlarında reaktif olarak kullanılırlar. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizini önlemek için reaksiyon boyunca susuz çözücü şartı sağlanmalıdır ve tetrahidrofuran diokzan, dimetilformamit ve pridin kullanılmadan önce aşırı derecede kuru olmalıdır.

Diğer bir önemli çözücü etkisi de çözücünün polaritesi ve sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır.

Baz Etkisi: Çoğu reaksiyonda bir alkol, fenol veya tiyolün klorofosfazenler ile kolay bir şekilde reaksiyona girebilmesi için öncelikle bir baz veya alkolün sodyum tuzu bulunmalıdır. Alkollerin, ariloksitlerin veya tiyollerin sodyum tuzları fosfazen reaksiyonlarında oldukça sık kullanılır. Bu tür reaktifleri içeren reaksiyonlar genellikle hızlıdır ve kolayca çıkabilen yan ürün olarak sodyum klorür tuzu verirler.

Sıcaklık Etkisi: Bazı florlu olmayan alkollerin ve alkoksitlerin klorofosfazenle reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi alkoksifosfazenlerin oksofosfazenlere dönüşmesini önler. Bu tip durumlar eğer metoksi veya etoksi kullanılıyorsa oda sıcaklıklarında gerçekleşen reaksiyonlarda bile yavaşça oluşurlar. Bu sebepten dolayı sodyum metoksit siklofosfazen reaksiyonları 0 °C de gerçekleştirilir. Ana ve yan ürünlerin oluşumları da sıcaklığa bağlıdır.

2.1.5. Fosfazenlerde NMR Spektroskopisi

³¹P-NMR Spektroskopisi: ³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen için çok önemli bir konumdadır. ³¹P çekirdeğinin spin kuantum sayısı ½ dir. Yapılan bazı çalışmalarla ilgili kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimleri aşağıda verilmiştir. (Tablo 2.1) [29]

Tablo 2.1: Çeşitli halkalı fosfazen türevlerine ait kimyasal kaymalar.

Bileşik	δPX ₂	δPClR	δPR ₂	² J _{PNP}
N ₃ P ₃ Cl ₆	19,3	-	-	-
N ₃ P ₃ F ₆	13,9	-	-	-
N ₃ P ₃ Br ₆	-49,5	-	-	-
N ₄ P ₄ Cl ₈	6,7	-	-	-
N ₄ P ₄ F ₈	-17,0	-	-	-
N ₄ P ₄ Br ₈	-71,8	-	-	-
N ₃ P ₃ Cl ₅ Me	21,3	39,2	-	7,8
<i>gem</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ Me ₂	18,0	-	31,6	3,6
<i>gem</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ Me ₂	-	-	-	-
N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHPr ⁿ)	20,4	17,0	-	46,5
<i>gem</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ (NHPr ⁿ) ₂	19,8	-	6,2	45,5
<i>Cis</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ (NHPr ⁿ) ₂	21,9	19,0	-	48,8
<i>trans</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ (NHPr ⁿ) ₂	21,3	19,1	-	48,8
<i>Cis</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ (NC ₄ H ₈) ₂	21,0	21,0	-	-
<i>trans</i> -N ₃ P ₃ Cl ₄ (NC ₄ H ₈) ₂	21,0	21,0	-	-
N ₃ P ₃ (NC ₄ H ₈) ₆	-	-	17,8	-
2- <i>trans</i> -6-N ₄ P ₄ Cl ₂ (NMe ₂) ₆	-	4,4	9,9	47,1
N ₄ P ₄ (NMe ₂) ₈	-	-	9,6	-
2- <i>trans</i> -6-N ₄ P ₄ Cl ₆ (NHEt) ₂	-3,4	-4,9	-	46,0
N ₄ P ₄ (NHEt) ₈	-	-	4,3	-
2- <i>trans</i> -6-N ₄ P ₄ Cl ₆ (NHIBu ¹) ₂	-5,8	-10,6	-	38,1
N ₄ P ₄ (NHIBu ¹) ₈	-	-	-3,1	-
N ₄ P ₄ (NHIBu ¹) ₈ .HCl	-	-	-5,0	-

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinde geminal-geminal olmayan, *cis-trans* ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler ve halkanın elektronik

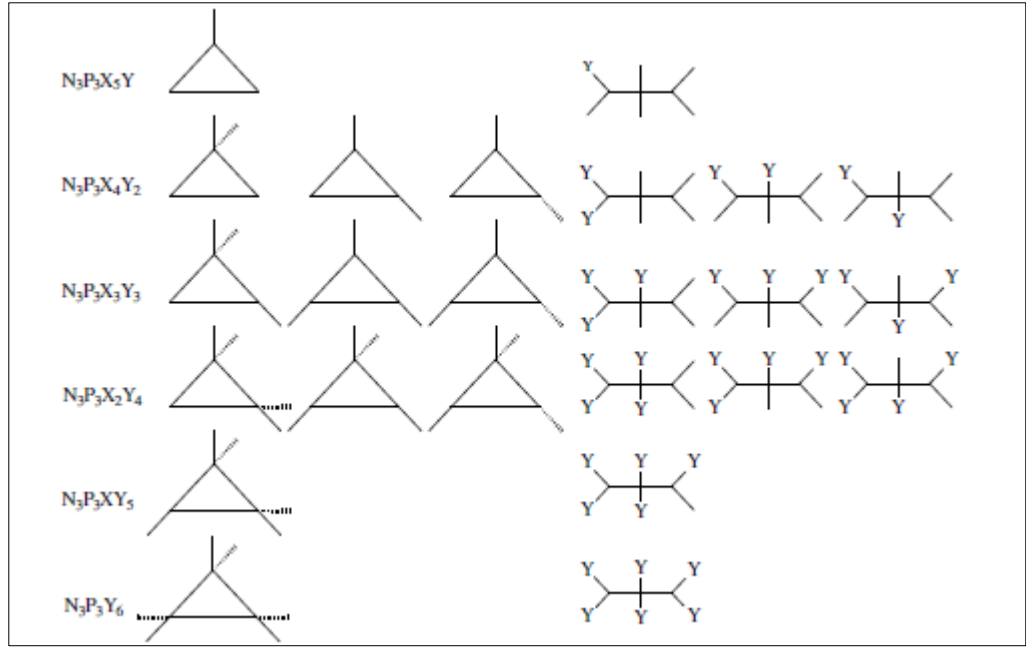
yapısıyla ilgili bilgi elde edinilebilir [24]. Halkalı trifosfazen bileşiklerinde iki farklı fosfor merkezi bulunur ise oluşan spin sistemleri AX_2 veya AB_2 dir. Üç farklı fosfor bulunması durumunda ise ABC, ABX, AMX spin sistemlerine rastlanır [25].

¹H-NMR Spektroskopisi: Proton NMR da fosfazen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında oldukça kullanılan spektroskopik yöntemlerden biridir. Proton NMR kullanılarak farklı kimyasal çevreye sahip protonlar, fosfor proton etkileşim değerleri, geminal, geminal olmayan, *cis-trans* izomerlerin kimyasal kaymaları, üç bağ ötesindeki atomların etkileri belirlenebilir [25].

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR da fosfazen yapısı aydınlatmada bağlanan ligantlara göre önemli bir roledir fakat diğer spektrumlara göre daha az çalışılmıştır. Fosfor atomuna iki ya da üç bağ öteden bağlı olan gruplardaki karbon atomu pikleri ikili pik şeklinde gözlemlenir. Ayrıca üç bağ öteden fosfor-karbon etkileşimi iki bağ öteden fosfor-karbon etkileşimine oranla daha büyüktür [26].

2.1.6. Fosfazenlerde Kirallik

Siklotrifosfazende dört koordinasyonlu fosfor atomunun yükseltgenme basamağı +5 dir ve stereomerkez olarak davranır. Siklofosfazen bileşiklerinde kirallığı sağlamak için en az mono-süstitüe türevi (PXCl) veya X ve Y nin farklı olduğu di-süstitüe türevi (PXY) gereklidir. Di-süstitüe yapılarda geminal, geminal-olmayan, *cis* ve *trans* isomerleri meydana gelir. Trimere yapısına ait geminal, geminal olmayan, *cis*, *trans* yapıları [60] (şekil 2.5) da verilmiştir.



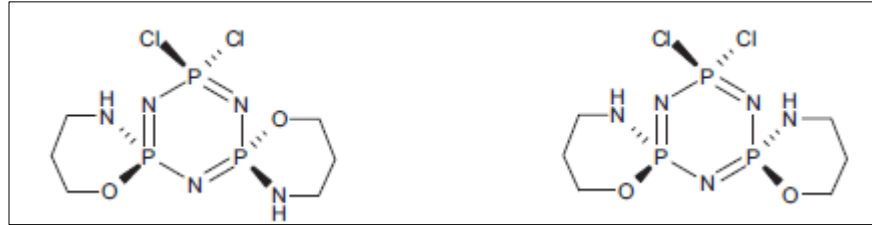
Şekil 2.5: Trimer bileşiğine ait geminal, geminal olmayan, -cis, -trans izomer yapılar.

Mono-sübstitüe bileşikler reaksiyon ortamındaki nükleofillerin uygun oranlarda ortama eklenmesi ile belirlenir ayrıca mononükleofil olmasına dayanır [29], [31], [32]. Siklofosfazenlerin difonksiyonlu moleküllerle yer değiştirme reaksiyonları yoğun olarak incelenmiştir [33]-[35], çünkü difonksiyonel gruplar açık zincir, köprülü, spiro, ansa, oligomer veya polimer ya da onların karışımı gibi yeni gruplar oluşumuna öncülük etmiştir. Bu ürünlerin oluşumu siklofosfazen halkasının boyutuna, sıcaklığa, baza ve çözücü gibi birçok faktöre bağlıdır. Fakat trimer bileşiği etan, 1,3-propan ve 1,4-bütandiol gibi ligandlar ile diklorometan ya da dietileter çözücülerinde piridin bazı ile reaksiyona sokulursa ağırlıklı olarak spiro yapılar oluşur [36]. Trimerin diamminler ve onların N-Me türevleriyle benzer reaksiyonlarında spiro oluşumları birer tercihtir [37].

Trimere binaftol türevi yapılarla da kirallik kazandırılabilir. Trimerin 2,2'-dioksibifenil, dioksi-bis-2-naftil bileşiklerinin sodyum tuzları ile verdikleri reaksiyonlar sonucunda spiro türevleri oluşturulmuştur [28], [39]. 2,2'-dioksibifenil bileşiği 25 °C de S ve R izomerleri vardır. 2,2'-dioksi-bis-2-naftil bileşiği ise iki adet karalı atropizomer içermektedir. Trimerin monospiro-2,2'-dioksibifenil ile reaksiyonu sonucu kararlı rasemik izomerler oluşurken, bis-spiro-2,2'-dioksi-bis-2-naftil bileşiğinin rasemik karışımı (S ve R) olan reaksiyonu ile yine mezo izomer oluşmaktadır [27]. Siklofosfazen bileşiğindeki her bir fosfor atomunun R veya S

konfigürasyonları Cahn-Ingold-Prelog (CIP) sistemine göre belirlenir [29], [30]. *R* ve *S* sembollerini kullanırken ve diğer merkezler içinde kullanılacak olan *R* veya *S* konfigürasyonlarında oluşan karışıklığı önlemek amacıyla *R'* veya *S'* sembolleri kullanılır.

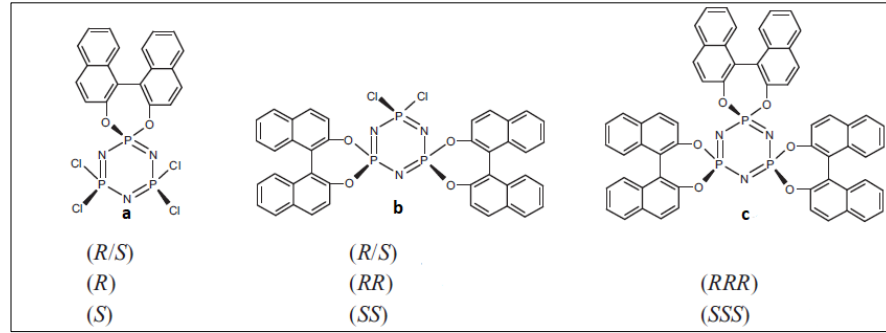
Kiral siklofosfazenler [(*R*, *R*) ve (*S*, *S*)], trimerin 2,2'-dioksi-*bis*-2-naftil bileşikleri sırasıyla (*R* ve *S*) izomerlerinin reaksiyonları sonucu oluşan maddelerdir. Trimer ile 2,2'-dioksibifenil arasındaki reaksiyon sonucu oluşan mezo formdaki, $N_3P_3Cl_2(OR'O)_2$ ($R' = C_6H_4-C_6H_4$), diğer klorların 4-metoksifenoksi anyonu ile yer değiştirmesi ile bir fosfor merkezinde konfigürasyon değişimine neden olacaktır ve bunun sonucu olarak kiral siklofosfazen türevi bileşiklerinin rasemik karışımı [(*R*, *R*), (*S*, *S*)] izomerleri oluşmaktadır [38].



Şekil 2.6: Dispiro fosfazen yapıları.

2.1.7. Fosfazenlerin Binaftol Türevleri

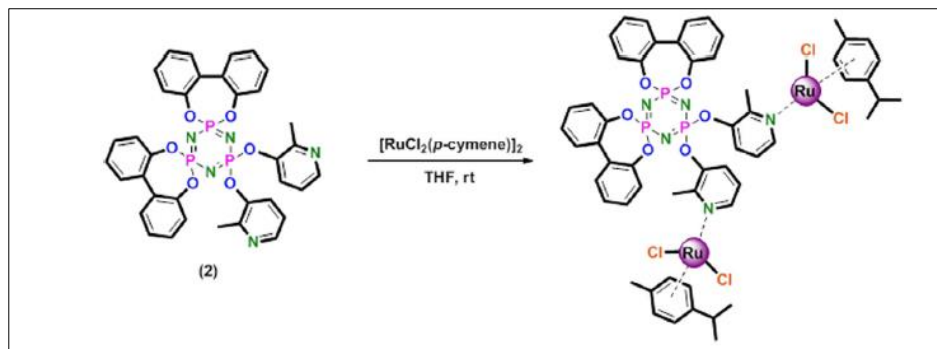
Aksiyal kirallığe sahip 2,2'-dioksibinaftol atropizomerik biaril sistemlerinde oldukça yaygın olduğu gözlemlenmiştir [41]. 2,2'-dioksibinaftol (BN) bileşiğinin *R* ve *S* konfigürasyonları arasındaki enerji bariyeri dönüşümü çok yüksektir. Yani *R* ve *S* formları oda sıcaklığında karardır ve optikçe aktif olan iki izomeri ticari olarak mevcuttur. BN grupları içiren kiral spirofosfazen bileşikleri uygun oranlarda BN (*R/S*, *R* veya *S*) mono-(a), di-(b), tri-spiro(c) türevleri trimerden yola çıkılarak elde edilebilir [2], [41]-[44], [60]



Şekil 2.7: BN içeren fosfazen türevleri ve R/S konfigürasyonları.

2.1.8. Fosfazenlerin Kompleksleşmesi

Çeşitli tiplerde çoklu koordinasyon ligandları oluşturmak için iyi bir zemin hazırlayan reaktif çevreye ve güçlü iskelet yapıya sahip olmalarından dolayı siklofosfazenlerin geçiş metallerine ligand olarak kullanımı araştırmacıların dikkatini çekmiştir [50]. Örnek olarak piridiloksisiklofosfazenler koordine edici piridin ligandının siklofosfazen halkasının fosfor atomuna bağlandığı çoklu koordinasyon ligantıdır. [51]-[53]. Ayrıca özellikle azot atomu bulunduran gruplar ile sübstüe edilmiş fosfazenlerin geçiş metalleri ile koordinasyon kompleksi verebilmeleri bakımından birçok uygulamada ligand olarak kullanılabilmektedirler. Bu tarz ligandlar geçiş metalleri veya ana grup metalleri ile birleştikleri zaman zengin bir çeşitlilik, katalitik ve biyolojik aktiviteler sergileyen farklı kompleksler oluşturmaktadır. Halkalı Fosfazen birleşiminin kompleks yapısı (şekil 2.8) deki gibidir [2].



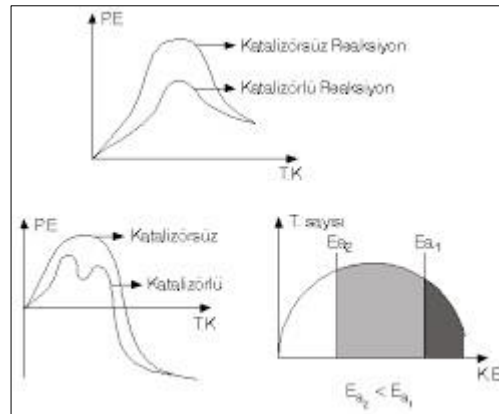
Şekil 2.8: Rutenyum kompleksi fosfazen türevi.

Primer ve sekonder alkollerin karışık gelen aldehit ve ketonlarına Ru (II) metal bazlı katalitik dönüşümü organik sentezde önemli bir reaksiyondur [54]-[57]. Bu kapsamda kiral halkalı fosfazen türevlerinin rutenyum komplekslerinin katalitik özelliklerinin incelenmesine yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında literatürdeki boşluk doldurulmuştur.

2.2. Katalizörler

2.2.1 Katalizörlerin Özellikleri ve Çeşitleri

Termodinamik olarak ileri yönlü hareketi olan bir kimyasal reaksiyonun hızlandırılmasına kataliz denir. Bu işleminde kullanılan maddeler ise katalizör olarak nitelendirilir. Katalizörler reaksiyonlar aktivasyon enerjisi düşürerek tepkimenin kısa sürede sonuçlanmasını sağlar. (Şekil 2.9).



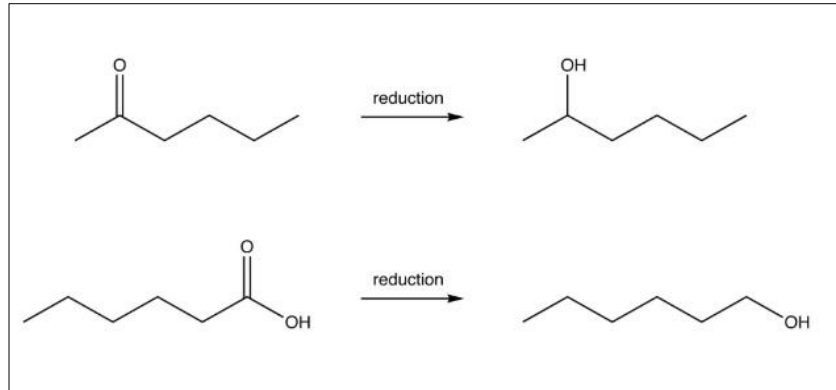
Şekil 2.9: Katalizörlü ve katalizörsüz potansiyel enerji değişim grafiği.

Katalizörlerin bazıları reaksiyon hızını olumsuz yönde etkiler. Bunlara negatif katalizörler denir. Ayrıca katalizörler katı, sıvı, gaz fazlarda bulunabilirler. 1835 yılında Thiluck Bob bazı kimyasalların reaksiyonları hızlandığını ortaya atmıştır. İlk olarak katalizörden yine aynı yıl İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius bahsetmiştir. Katalizörlerin ilk çalışmalar sonucunda katıldıkları reaksiyonlar esnasında herhangi bir değişikliğe uğramadıkları düşünülmüştür. Fakat daha sonraki yıllarda katalizörlerin reaksiyona katılıp değişikliğe uğradığı ve reaksiyon sonunda ise orijinal hallerine döndüğü tespit edilmiştir. Bir katalizör kendi miktarının kat kat fazla ağırlığındaki maddelerin reaksiyonlarında kolaylıkla yüksek katalitik etki gösterebilir. Tersinir bir

reaksiyonda katalizör dengeyi etkilemez, fakat reaksiyonun kısa sürede dengeye gelmesini sağlar. Yani tepkimenin başlaması için gereken aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar. Katalizör dengeye ulaşmış bir tepkimede, tepkimeye giren maddelerin konsantrasyonlarını değiştirmez. Katalizörlü veya katalizörsüz bir reaksiyonun serbest enerji değişimi sabittir. Katalizörlerin reaksiyonlarında seçici olarak davranması olayına katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi etkilemesi olayına ise katalizör aktivitesi denir [54]. Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genellikle dört sınıfa ayrılır.

2.2.1.1. Kimyasal (chemo) seçicilik

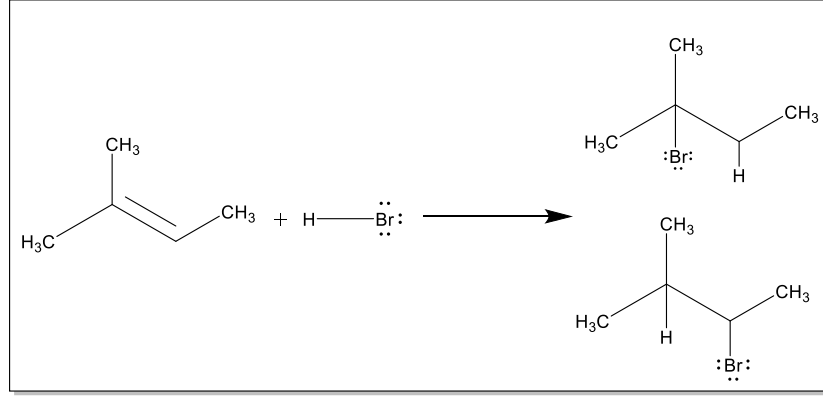
Bir dizi olası alternatif reaksiyon üzerinde kimyasal reaksiyonun tercih edilen sonucudur [1]. Bir organik bileşiğin birden fazla farklı işlevsel grup veya eşdeğer olmayan birden fazla işlevsel grup içermesi durumunda ve bir reaktifin sadece veya ağırlıklı olarak bunlardan biriyle reaksiyona girmesi halinde reaksiyonun kimyasalseçicilik ortaya çıkar. Örneğin hem ketonlar hem de karboksilik asitler alkollere indirgenebilir. (Şekil 2.10)



Şekil 2.10: Karboksili asit ve ketonun indirgenme reaksiyonları.

2.2.1.2. Bölgesel (regio) seçicilik

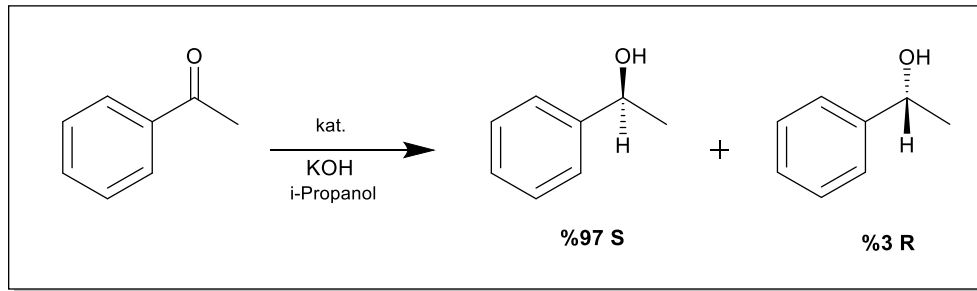
Reaksiyon sırasında bir ürünün oluşması için oluşacak diğer ürün üzerindeki oryantasyon tercihidir. Markovnikov kuralına göre ‘bir alkene elektrofil ilavesinde, elektrofilin, en stabil ara ürünü üretecek şekilde ilave ettiğini’ belirtir [43], [59].



Şekil 2.11: Alken bileşiğinin HBr ile reaksiyonu.

2.2.1.3. Enantiyo seçicilik

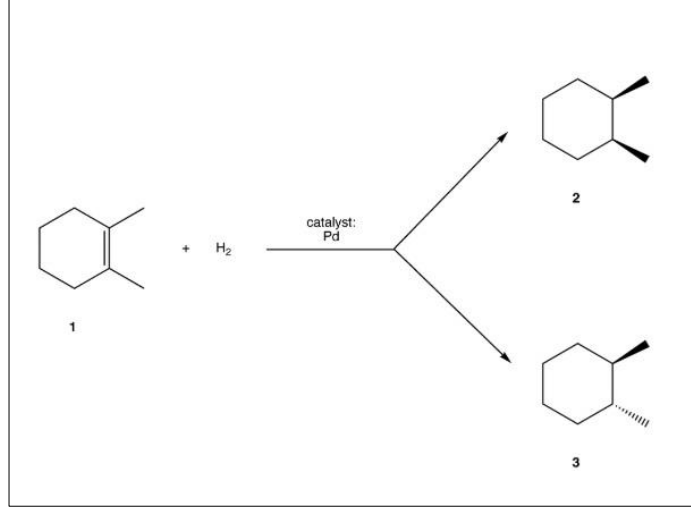
Enantiyomerler üst üste çakıştırılamayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Kiral olmayan bir substratın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda enantiyomer ürünler elde edilebilmektedir. [58]



Şekil 2.12: Asetofenonun indirgenme reaksiyonu.

2.2.1.4. Diastereo seçicilik

Diastereo izomerler ayna görüntüleri aynı olmayan (enantiyomer olmayan) stereoizomerler olarak tanımlanır. Bir katalizör varlığında stereojenik merkez içeren bir substrata H_2 'nin katılmasıyla iki diastereomer elde edilebilir.

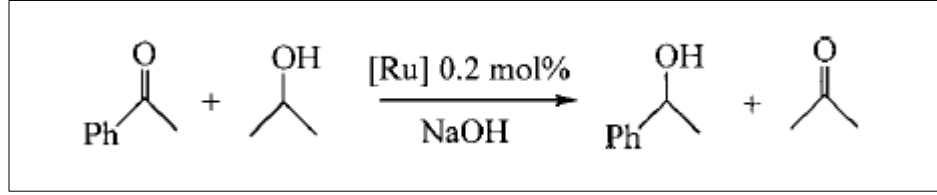


Şekil 2.13: Dimetilsiklohekzenin diastroizomer oluşum reaksiyonu.

2.2.2. Asimetrik Hidrojenasyon

Günümüzde ilaçlar, tarım ilaçları, tatlar ve kokular olarak bilinen materyallerin enantiyomerik saf bileşikler olarak üretimleri artmaktadır [46]. Bu saf enantiyomerlerin üstün performansından ve talep edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum kiral bileşiklerin enantioseçici olarak sentezlenmesini önemli bir konu haline getirmiştir. Asimetrik katalizör saf enantiyomer ilaç sentezlerinde çok önemli bir metot olmaya başlamıştır. Geçiş metali enantioseçici kataliz modern organometalik kimyada geniş çapta araştırılan konular arasındadır. Bu durum 2001 yılında S. Knowles, R. Noyori, and K.B. Sharpless tarafından asimetrik hidrojenasyon reaksiyonları üzerine yapılan çalışmalarla tam olarak doğrulanmıştır [47]-[49]. Çok sayıda optikçe aktif bileşik stereojenik merkezinde hidrojene sahiptir. Bu hidrojen atomu hidrojenasyon yoluyla uygun doymamış öncülere dönüştürülebilmesinden dolayı asimetrik hidrojenasyon yüksek derecede enantiyomerik saf moleküllere erişmek için özellikler önemlidir. Homojen asimetrik hidrojenasyon ile ilgili yapılan

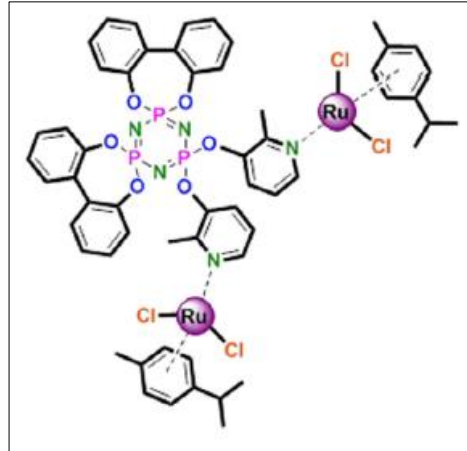
ilk çalışmalarda elde edilen Osborn-Wilkinson katalizörü prokiral alkenlerin hidrojenlenmesinde kullanılmıştır [59].



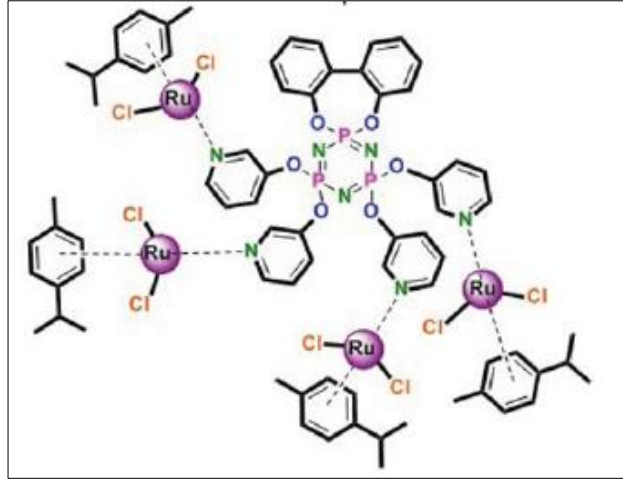
Şekil 2.14: Asimetrik hidrojenasyon reaksiyonu.

2.2.3. Konuyla ilgili yapılan çalışmalar

Fosfazen bileşik grubunun halkalı bir üyesi olan heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğinin rutenyum kompleksi türevlerinin [2],[65],[66], incelendiği çalışmada kiral olamayan halkalı fosfazen türevleri sentezlenmiş ve çalışma kapsamında bileşiklerin katalitik aktiviteleri incelenmiş fakat, enantiyoseçicilikleri incelenmemiştir.

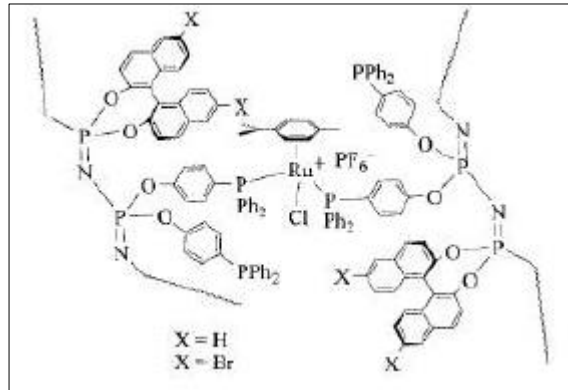


Şekil 2.15: Kiral olmayan halkalı fosfazen bileşiği.



Şekil 2.16: Kiral olmayan halkalı fosfazen bileşiği.

Kiral binaftoksi türevlerinin rutenyum komplekslerinin hazırlandığı ve katalitik aktivitelerinin incelendiği sadece bir çalışma vardır, bu çalışmada da halkalı Fosfazen değil, polifosfazen kullanılmıştır [67]. Yapılan çalışma kapsamında sentezlenen bileşiklerin enantiyoseçici olarak davranmadığı belirtilmiştir.



Şekil 2.17: Kiral binaftoksi grubu ve rutenyum kompleksi içeren polifosfazen türevi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvarda Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvarda kullanılan kimyasallar.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98 %
R-Binaftol	S.Aldrich	246948	99 %
Fenol	S.Aldrich	8.22296	Sentez için
İmidazol	S.Aldrich	02739	Sentez için
Benzimidazol	S.Aldrich	194123	98 %
5,6-dimetilbenzimidazol	S.Aldrich	8.41278	Sentez için
Ru(p-cymene)	S.Aldrich	343706	Sentez için
Potasyum karbonat (K ₂ CO ₃)	S.Aldrich	791776	≥ 99 %
Trietilamin	Merck	204-469-4	Sentez için
Sodyum hidrür	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %

Tablo 3. 1: Devam.

Potasyum Hidroksit	S. Aldrich	1.05029	Sentez için
Tetrahydrofuran (THF)	S. Aldrich	87368	Sentez için,> 99,0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için,> 99,0 %
Etanol	Merck	100983	Sentez için,> 99,0 %
Metanol	Merck	106009	Sentez için,> 99,0 %
Dietileter	Merck	100921	Sentez için, 99,7 %
Aseton	Merck	200-662-2	Sentez için
Dikolorometan	S. Aldrich	270997	≥ 99.8 %
2-Propanol		278475	99.5 %
Kloroform-D ₁	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
Asetofenon	S. Aldrich	8.00028	Sentez için
2-metil asetofenon	S. Aldrich	M26593	98 %
3-metil asetofenon	S. Aldrich	M26607	98 %
Silika Jel	Merck	1.07734	Kramatografi için
Alüminyum Oksit Jel	Merck	1010771000	Kramatografi için

3.2. Laboratuvarda Kullanılan Cihazlar

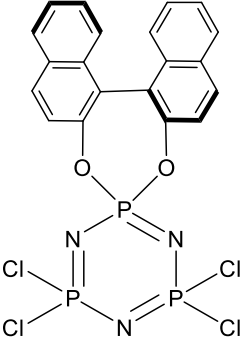
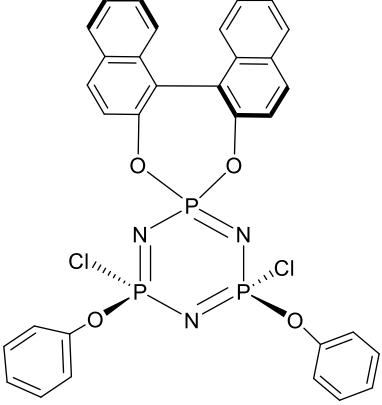
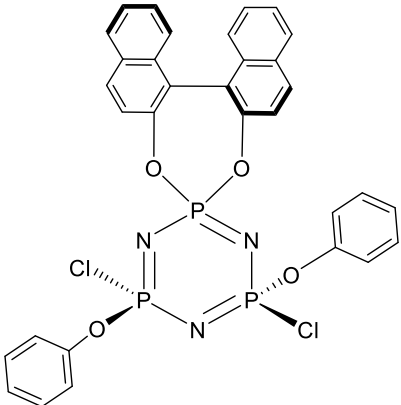
Tablo 3.2: Yapı tayin etmek için kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR	Varian 500 MHz, Ascend 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
MALDI-TOF	Bruker MALDI-TOF	GTÜ
HPLC	Agilent 1100	GTÜ
Erime Noktası Tayini Cihazı	Stuart SMP3	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ

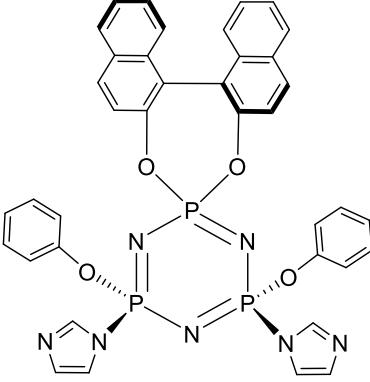
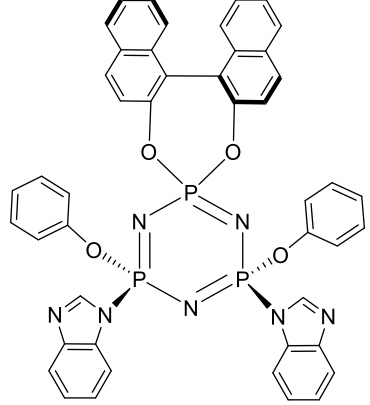
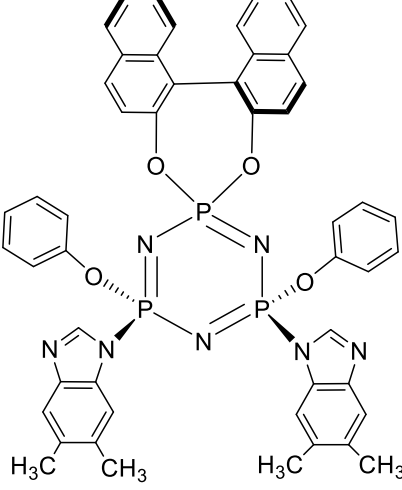
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında sentezlenen bileşikler tablo 4.1 de bileşik numaraları ile özetlenmiştir.

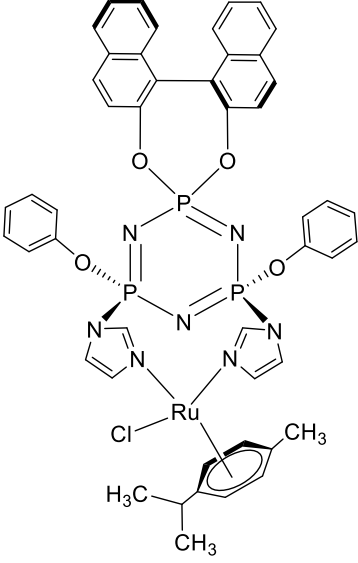
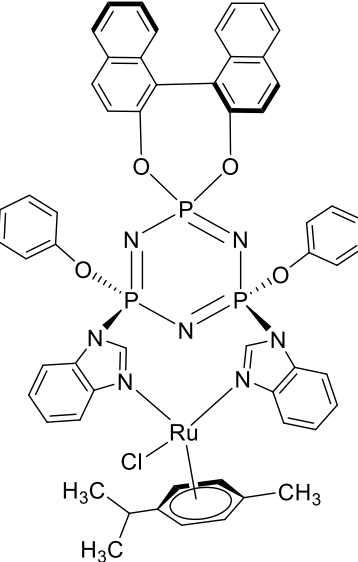
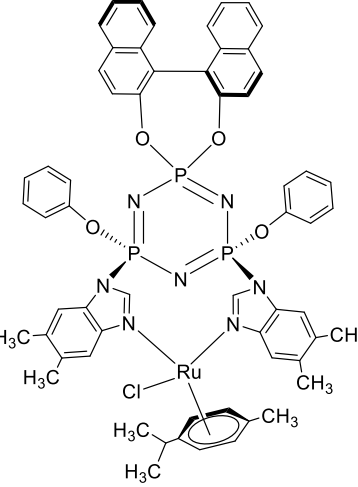
Tablo 4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve analiz edilen bileşikler.

BİLEŞİK NO	MOLEKÜL ŞEKLİ
1	
2A	
2B	

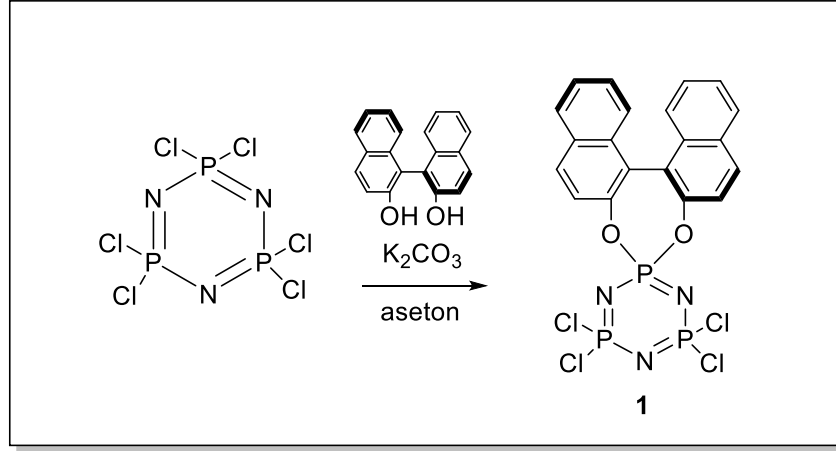
Tablo 4.1: Devam.

3	
4	
5	

Tablo 4.1: Devam.

3A	
4A	
5A	

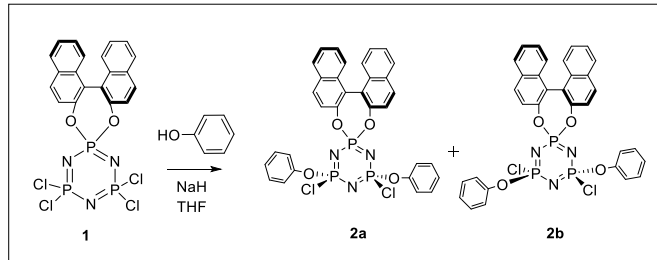
4.1. Bileşik 1'in Sentezi



Şekil 4.1: Bileşik 1'in Sentezi.

Bileşik 1 sentezlenirken literatür [62] den faydalanıldı. Reaksiyon balonu içerisine heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) (1 g, 0.002 mmol), potasyum karbonat (0.79 g, 0.005 mmol) ve (*R*)-1,1'-bi(2-naftol) (0.82 g, 0.002 mmol) eklendi ve 50 mL aseton içinde argon gazı altında çözüldü. Reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Daha sonra ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edilerek, ürün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü, kısmen vakum uygulanarak dönel buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı ve kalan katı kısım diklorometan ile çözülüp üzerine saf su ilave edilerek 2 defa ekstrakte edildi. Daha sonra diklormetan fazı alınarak, çözücüsü uzaklaştırıldı ve kalan katı kısımdan kolon kromatografisi (silikajel 230-400 mesh, diklorometan/n-hekzan (1:1)) ile e.n 242°C olan beyaz katı bir madde (1) elde edildi.

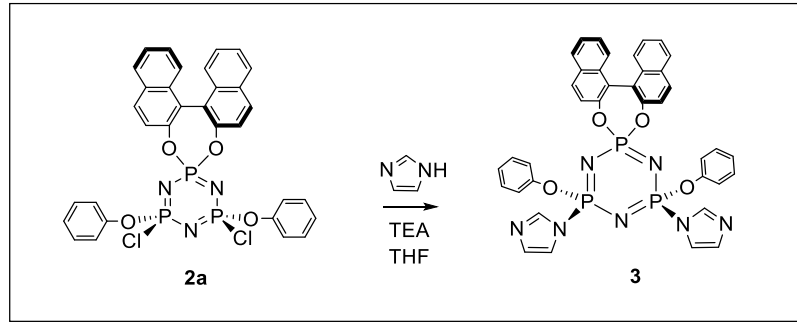
4.2. Bileşik 2a ve 2b'nin Sentezi



Şekil 4.2: Bileşik 2a ve 2b'nin Sentezi.

Bileşik 2a ve 2b sentezlenirken literatür [63] den faydalanıldı. Reaksiyon balonunda 1 nolu bileşik (0.8 g, 0.0014 mmol) 50 mL Tetrahidrofuranda (THF) çözüldü. Üzerine argon gazı altında buz banyosunda NaH (0.11 g, 0.028 mmol) eklendi. Bir süre sonra üzerine fenol (0.26 g, 0.002 mmol) damla damla eklendi ve reaksiyon iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile kontrol edildikten sonra iki ürün oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon sonlandırıldı ve süzülerek tuzlarında ayrıldı. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı ile reaksiyon çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak (silikajel 230-400 mesh, diklorometan/n-hekzan (1:2)) iki ürün saflaştırılıp 2a ve 2b olarak elde edildi.

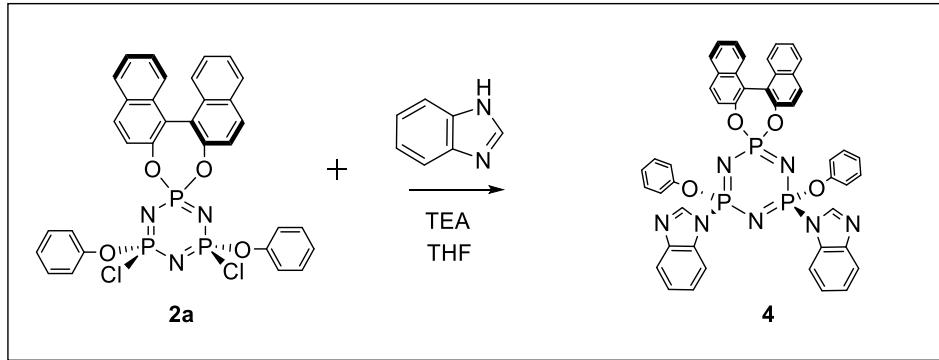
4.3. Bileşik 3'ün Sentezi



Şekil 4.3: Bileşik 3'ün Sentezi.

2a bileşiği (0.95 g, 0.001 mmol) 70 mL tetrahidrofuranda (THF) çözüldü ve üzerine argon gazı altında (0.3 g, 0.002 mmol) trietilamin ilave edildi ve 20 mL THF içinde imizadol (0.19 g, 0.002 mmol) damla damla eklendi ve TLC ile kontrol edilerek üç gün geri soğutucu altında THF' in kaynama noktasında ısıtıldı. Ürün oluşumu ve başlangıç maddesinin bittiği gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı ve daha sonra oluşan yağimsı 3 nolu bileşik kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. (silikajel 230-400 mesh, thf/n-hekzan (2:3)).

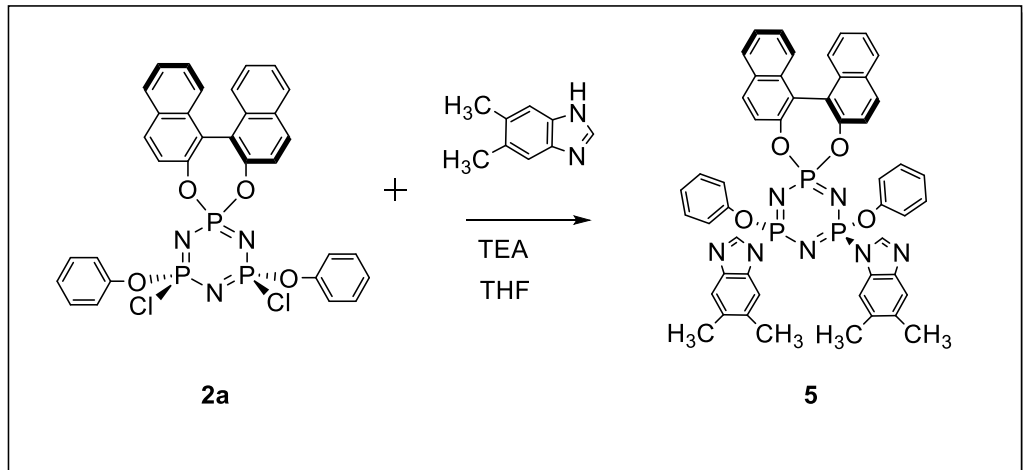
4.4. Bileşik 4'ün Sentezi



Şekil 4.4: Bileşik 4'ün Sentezi.

2a bileşiği (0.95 g, 0.001 mmol) 70 mL THF içinde çözüldü. Üzerine argon gazı altında (0.3 g, 0.002 mmol) trietilamin ilave edildi ve 20 mL THF içinde benzimidazol (0.33 g, 0.002mmol) damlatılarak eklendi ve üç gün geri soğutucu altında ısıtıldıktan sonra TLC ile kontrol yapılarak 4 numaralı ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve daha sonra oluşan yağimsı ürün kolon kromatografisi (silikajel 230-400 mesh, thf/n-hekzan (1:1)) ile saflaştırıldı.

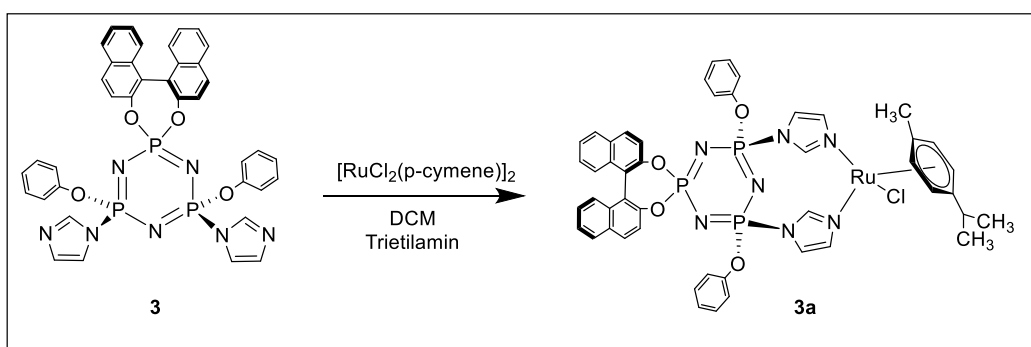
4.5. Bileşik 5'in Sentezi



Şekil 4.5: Bileşik 5'in Sentezi.

2a bileşiği (0.95 g, 0.001 mmol) 70 mL THF içinde çözüldü. Üzerine argon gazı altında (0.3 g, 0.002 mmol) trietilamin ilave edildi ve 20 mL THF içinde çözülmüş 5,6-dimetilbenzimidazol (0.41 g, 0.002 mmol) damlatılarak eklendi ve üç gün geri soğutucu altında ısıtıldı ve TLC ile kontrol yapılarak 5 nolu ürünün oluşumu gözlenince reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü ortamdan uzaklaştırıldı ve daha sonra oluşan yağimsı ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silikajel 230-400 mesh, THF/n-hekzan (1:1)).

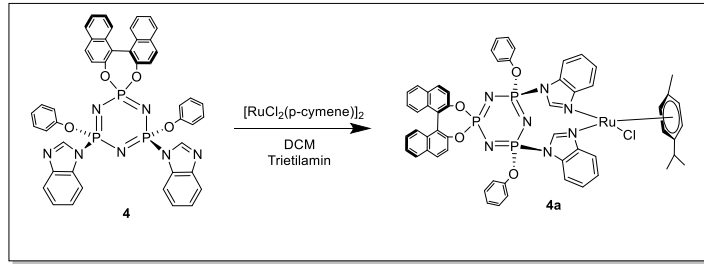
4.6. Bileşik 3A'nın Sentezi



Şekil 4.6: Bileşik 3a'nın Sentezi.

3 bileşiği (21,7 mg, 0.029 mmol) 5 mL diklorometan içinde argon gazında çözüldü. Üzerine trietilamin (10.16 μL , 0.07 mmol) ilave edildi. Daha sonra dikloro (p-cymene) rutenyum(II) (17,96 mg, 0.029 mmol) 5 mL diklorometan içinde çözülüp reaksiyon balonuna eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı dietileter ile 3 kez yıkanarak, e.n 178.6 °C olan turuncu katı 3a bileşiği elde edildi.

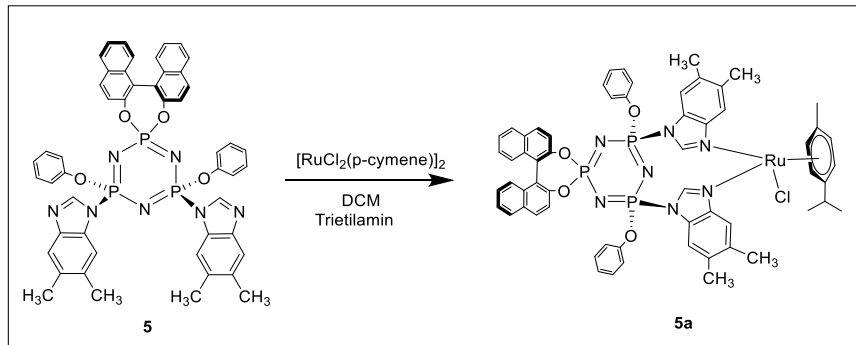
4.7. Bileşik 4A'nın Sentezi



Şekil 4.7: Bileşik 4a'nın Sentezi.

4 bileşiği (23,5 mg, 0.02 mmol) 5 mL diklorometan içinde argon gazında çözüldü. Üzerine trietilamin (9,4µl, 0.06 mmol) ilave edildi. Daha sonra dikloro (p-cymene) rutenyum(II) (17,1 mg, 0.02mmol) 5 mL diklorometan içinde çözümlü reaksiyon balonuna eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon karıştırıldı. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı dietileter ile 3 kez yıkanarak turuncu katı 4a bileşiği elde edildi. e.n 189.2 °C dir.

4.8. Bileşik 5A'nın Sentezi



Şekil 4.8: Bileşik 5a'nın Sentezi.

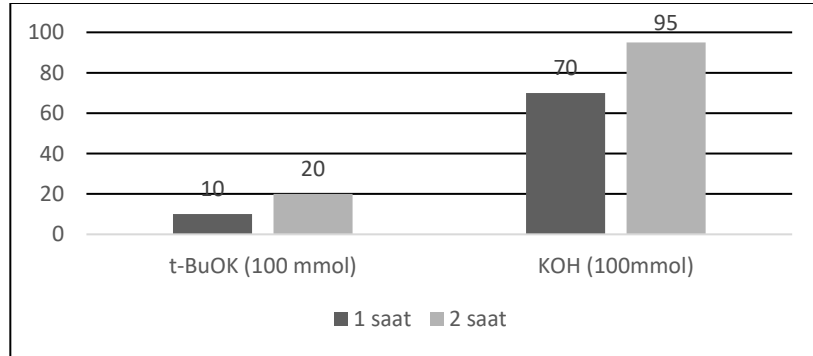
5 bileşiği (21,9 mg, 0,02 mmol) 5 mL diklorometan içinde argon gazında çözüldü. Üzerine trietilamin (9,2µl, 0,06 mmol) ilave edildi. Daha sonra dikloro (p-cymene) rutenyum(II) (14,9 mg, 0,02mmol) 5 mL diklorometan içinde çözümlü reaksiyon balonuna eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon karıştırıldı. Daha sonra oluşan reaksiyon karışımı dietileter ile 3 kez yıkanarak turuncu katı 5a bileşiği elde edildi. e.n 191.2 °C dir.

4.9. Katalitik Özelliklerin İncelenmesi

Elde edilen 3a, 4a, 5a komplekslerinin katalitik aktivitelerinin incelenmesi için asetofenon ve türevlerinin alkole indirgenmesi (hidrojenasyon) sonucunda oluşan dönüşüm ve enantioseçicilik çalışmaları incelendi. Katalitik özelliklerin incelenmesinde HPLC tekniğinden faydalanıldı.

4.9.1. Katalitik Çalışma

Katalitik hidrojenasyonda, en karalı reaksiyon şartlarını belirlemek için öncelikle zaman ve bazın dönüşüm üzerindeki etkisini incelendi. 1 mol katalizöre karşılık 100 mol baz kullanıldı. Oluşan sonuçlara göre KOH, ^tBuOK e göre daha etkili olduğunu gözlemlendi. Zaman optimizasyonunda ise 1 ve 2 saat sürelerde çalışıldı ve sonuçlar tabloda verildi. Ayrıca çözücü optimizasyonu işlemleri de yapıldı ve i-propanolün, EtOH a göre daha iyi sonuç verdiği gözlemlendi. Son olarak incelenen sıcaklık verilerinde dönüşümlerin ve enantioseçiciliklerin 82 °C de daha iyi sonuçlara ulaşıldığı belirlendi. Yapılan araştırmalarda Rutenyum tuzunun kendisinin dönüşüm reaksiyonlarına etkisi %20 civarında gözlemlendiği [2] için çalışmalarda denenmedi.

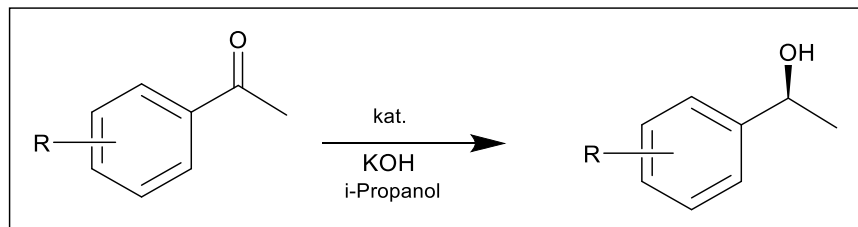


Şekil 4.9: Katalitik Reaksiyonlar İçin Optimizasyon Şartları.

4.9.2. Hidrojenasyon Reaksiyonları İçin Genel Prosedür

Katalizör olarak kullanılacak olan 3a, 4a ve 5a bileşikleri (1 mmol) 5 mL i-Propanolde çözüldü ve üzerine argon gazı altında asetofenon türevleri (1000 mmol), KOH (100 mmol) 10 mL i-propanolde çözüldü ve reaksiyon sıcaklığı 82 °C de 2 saat karıştırıldıktan sonra sonlandırıldı. Reaksiyon dietileter ile yıkanarak çözücüde kalan

kısım ayrıldı ve çözücüsünden uzaklaştırılarak yağimsı kısım elde edildi. Elde edilen yağimsı kısım kalan kirliliklerinden arındırılmak için PE / EA (5:1) sisteminde silika jel kullanılarak flash kolondan geçirildi.



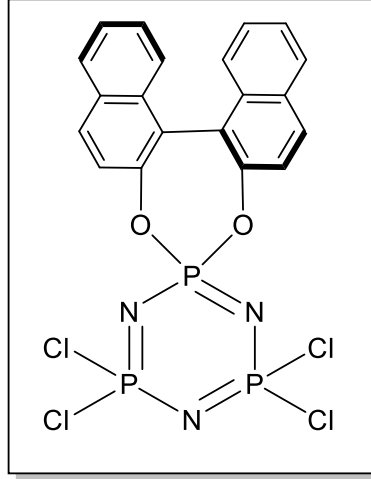
Şekil 4.10: Asetofenon türevlerinin kiral alkollere dönüşüm reaksiyonu.

Tablo 4.2: Rutenyum kompleksleri tarafından katalizlenen ketonlara ait dönüşümler.

	Katalizör	R	Mol asetofenon/kat./baz	%Dönüşüm	% ee
1	3a	H	1000/1/100	70	rac
2	4a	H	1000/1/100	9	rac
3	5a	H	1000/1/100	97	rac
4	3a	o-OMe	1000/1/100	60	rac
5	4a	o-OMe	1000/1/100	79	rac
6	5a	o-OMe	1000/1/100	71	rac
7	3a	o-Me	1000/1/100	67	94
8	4a	o-Me	1000/1/100	68	94
9	5a	o-Me	1000/1/100	56	99
10	3a	H	100/1/5	71	99
11	4a	H	100/1/5	98	rac
12	5a	H	100/1/5	62	rac
13	3a	o-Me	100/1/5	46	91
14	4a	o-Me	100/1/5	71	99
15	5a	0-Me	10/1/5	76	99

5. KARAKTERİZASYON

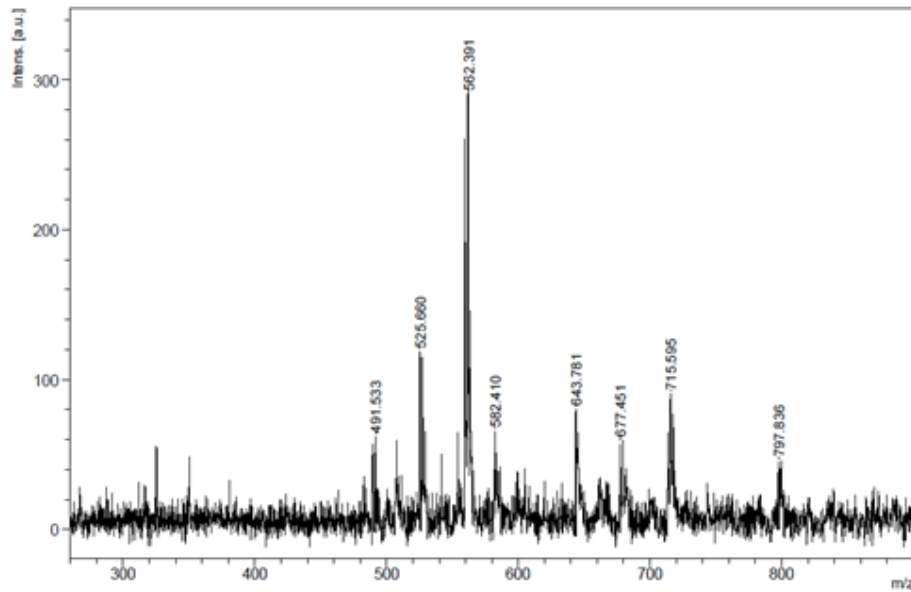
5.1. Bileşik 1'nin Karakterizasyonu



Şekil 5.1: Bileşik 1'e ait yapı.

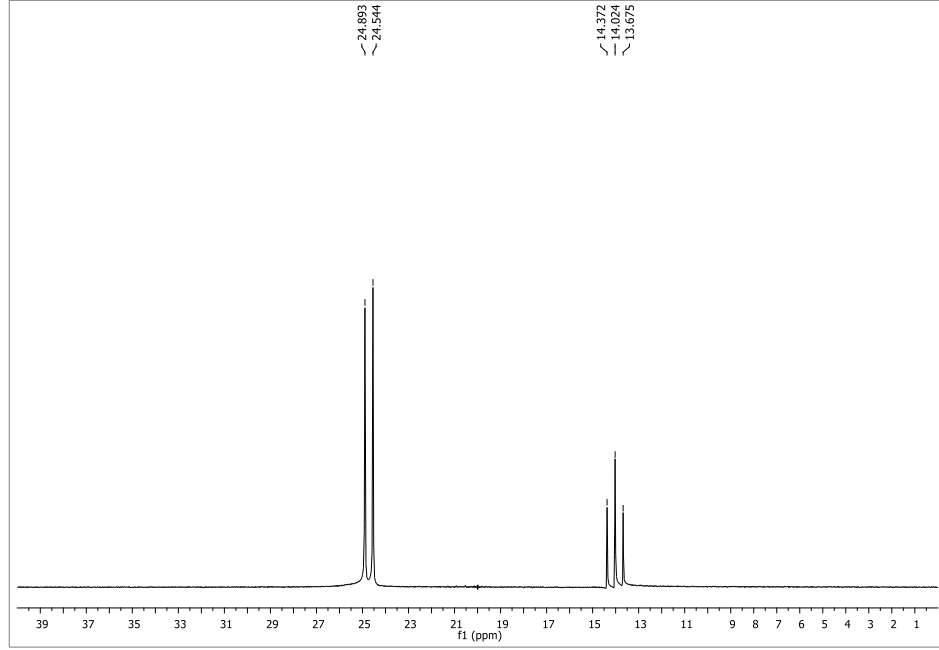
1 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR dan faydalanıldı.

Elde edilen maddenin kütle spektrumunda molekül iyon piki 562,39 m/z'de görüldü ve hesaplanan molekül ağırlığı (560.89 g/mol) ile uyumludur. (Şekil 5.2.)



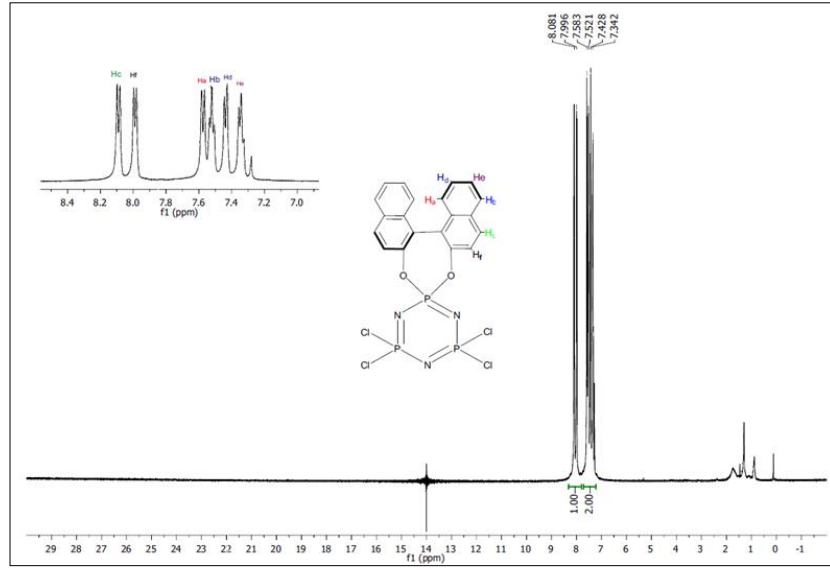
Şekil 5.2: Bileşik 1'e ait kütle spektrumu.

Bileşğin (1), CDCl_3 içinde alınan ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta_{\text{A}}=24.78$ ppm’de ikili pik $[\text{P}(\text{Cl}_2)]$ ve $\delta_{\text{X}}=14.02$ ppm’de üçlü pik $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforlarına ait piklerdir (Şekil 5.3.). A_2X spin sisteminde olan spektrumda, fosfor grupları birbirlerini $J_{\text{AX}}=70.60$ Hz ile yarmışlardır.



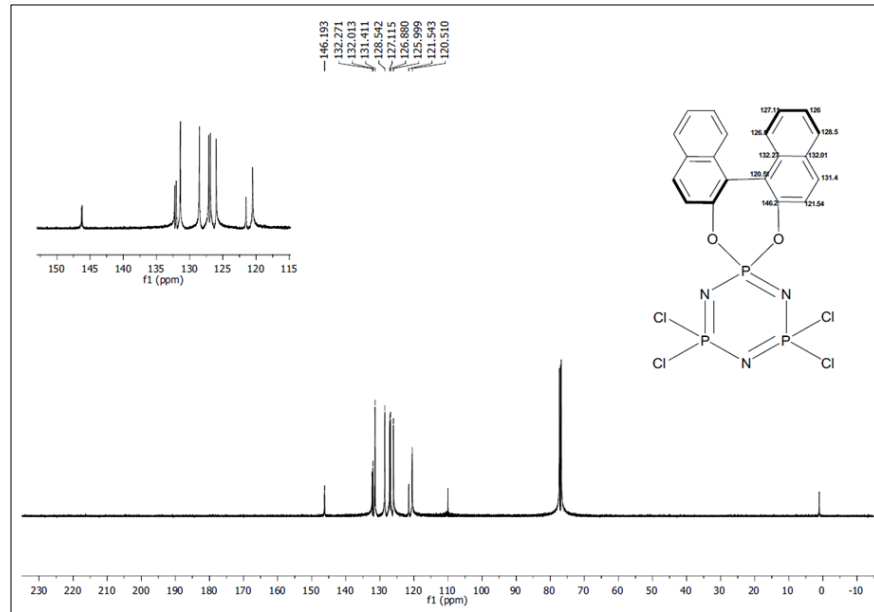
Şekil 5.3: Bileşik 1’e ait ^{31}P NMR spektrumu.

1 nolu maddenin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda; $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ ait proton pikleri 7.34-8.1 ppm arasındadır. Spektrumdan alınan integral değerleri hedeflenen integral değerleri ile uyum içerisindedir, (Şekil 5.4). 7.98-8.09 ppm aralığında oksijene bağlı aromatik dört proton ve 7.58-7.34 ppm aralığında da diğer aromatik gruba ait sekiz proton bulunmaktadır.



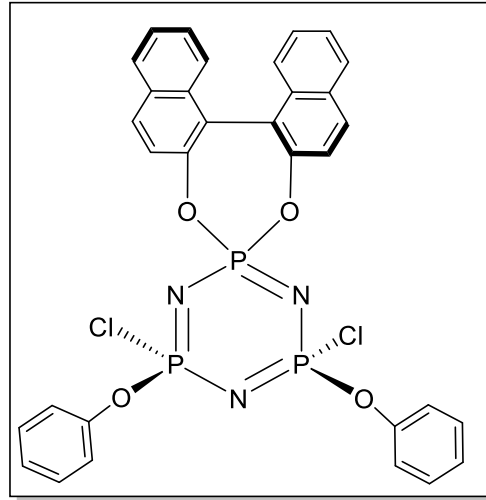
Şekil 5.4: Bileşik 1'e ait ^1H NMR spektrum.

1 numaralı bileşiğe ait CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda, yapıda bulunan 10 adet aromatik karbon atomlarına ait pikler 120 ppm ile 146 ppm arasında görülmektedir. (Şekil 5.5)



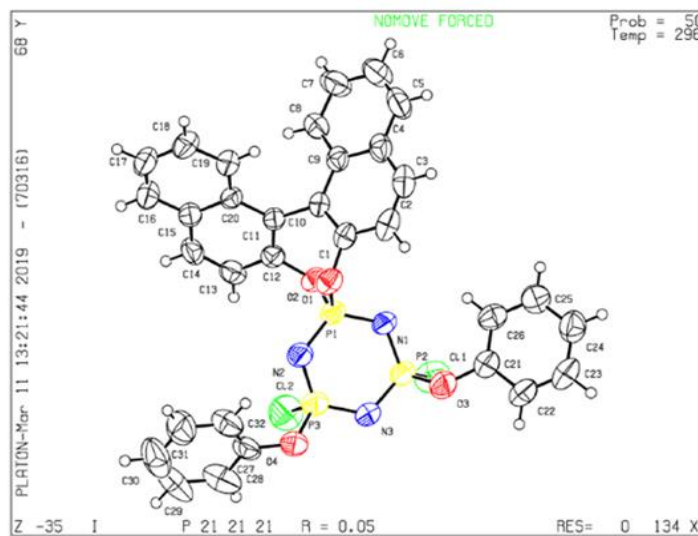
Şekil 5.5: Bileşik 1'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

5.2. Bileşik 2A'nin Karakterizasyonu



Şekil 5.6: 2a Bileşiğine ait yapı.

2a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve X-Ray den faydalandı. 5.7 de verilen 2a bileşiğinin n-Hekzan/DCM (4:1) içerisinde kristalleşmesi ile elde edilen tek kristalin yapısı, X ışını kırınımı tekniği ile incelendi. Ortorombik P-21 uzay grubunda kristalleşen bileşiğin bir birim hücre ($Z=4$) içerisinde kristallendiği görülmektedir. Bileşiğin yapısının aydınlatılmasında kullanılan X ışını kırınım detayları ve birim hücre parametreleri tablo 5.1 de verilmiştir.

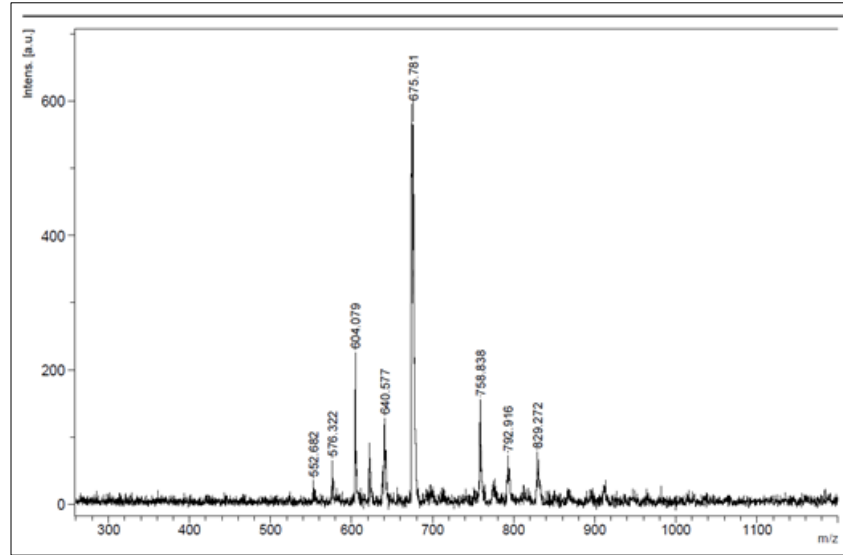


Şekil 5.7: 2a bileşiğine ait kristal yapı.

Tablo 5.1: Bileşik 2a' ya ait kristal yapı verileri.

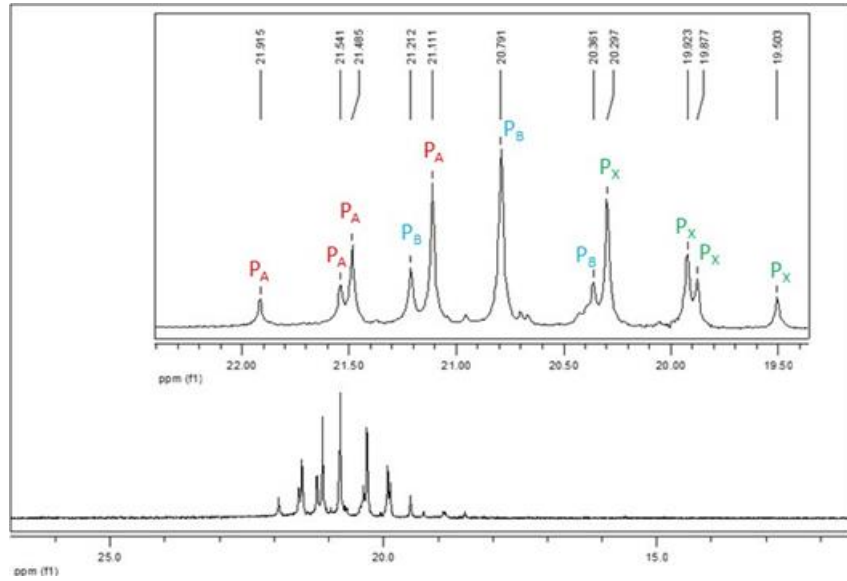
Kapalı Formül	$C_{32}H_{22}Cl_2N_3O_4P_3$
Molekül Ağırlığı	676.33 g/mol
Sıcaklık (K)	296 K
Kristal Sistemi	Orthorhombic
Uzay Grubu	P21
a (Å)	6.5148(5)
b (Å)	18.9776(12)
c (Å)	25.3855(19)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Hacim (Å ³)	3138.5(4)
Z	4
Yoğunluk (calc., Mg m ⁻³)	1.431
Absorption coeff. (mm ⁻¹)	0.402
F(000)	1384.0
Parameters	398
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.0958
wR (all data)	0.1302
Goodness-of-fit on F^2	1.035

Elde edilen yağimsı bileşiğin (2a) kütle spektrumunda molekül iyon piki 675,8 m/z'de gözlendi (Şekil 5.8). Moleküler iyon piki, hesaplanan değer (676.33) ile uyumludur.



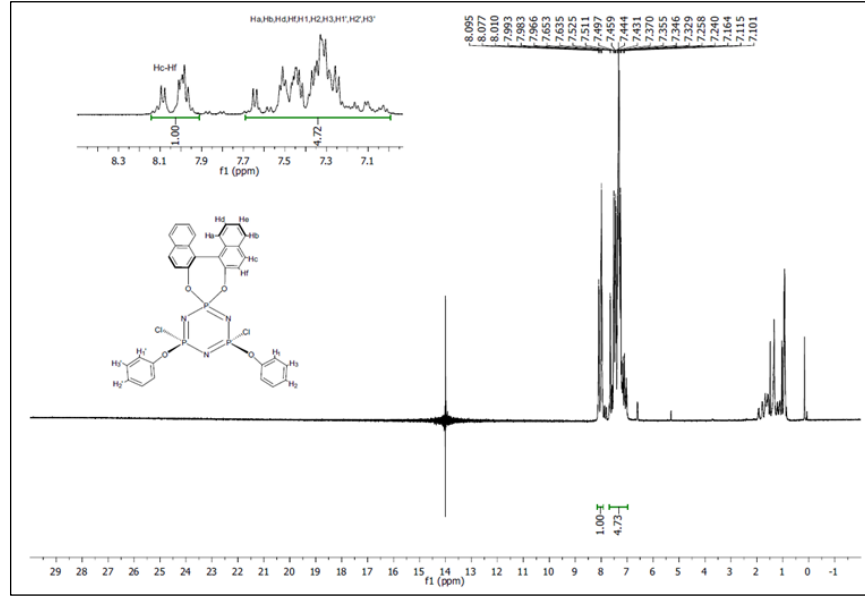
Şekil 5.8: Bileşik 2a' ya ait kütle spektrumu.

Elde edilen maddenin (2a) CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumunda, yapıdaki POCl fosfor atomlarına bağlı grupların, binaftoksi grubunun duruşundan dolayı, fenoksi gruplarının *cis* pozisyonunda iken farklı çevrelere sahip olması nedeniyle ABX spin sistemi oluşmuştur ve aynı zamanda fosfor gruplarının birbirine yakın kimyasal kayma göstermesinden dolayı da ikinci dereceden bir spektrumdur, (Şekil 1.8). $\delta_A=21.53$ ppm, $\delta_B=20.80$ ppm, $\delta_X=19.90$ ppm, $J_{AB}=87$ Hz, $J_{AX}=76$ Hz, $J_{BX}=85$ Hz. (Şekil 5.9.)



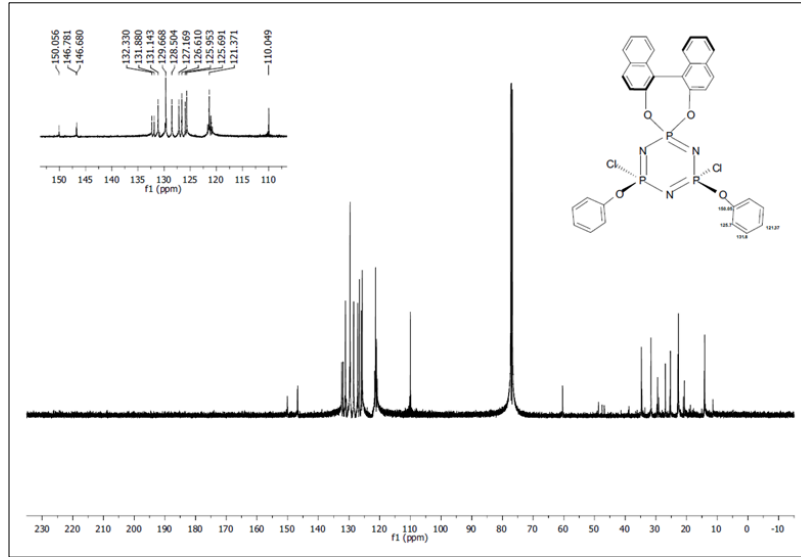
Şekil 5.9: Bileşik 2a' ya ait ^{31}P NMR Spektrumu.

2a Bileşiğinin, CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda 7.96-8.095 ppm arasındaki pik grupları binaftoksi grubunun oksijene bağlı aromatik grubunun dört protonuna ait ve 7.65-7.027 ppm aralığında pik grupları da binaftoksi grubunun diğer aromatik sekiz protonuna ve fenoksi gruplarının 10 adet protonuna aittir (Şekil 5.10). Spektrumda, 0-2 ppm arasında ise çözücüye (teknik n-hekzan) ait pikler mevcuttur.



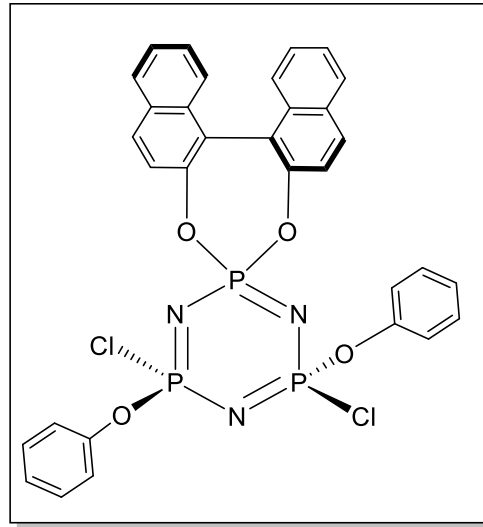
Şekil 5.10: Bileşik 2a'ya ait ^1H NMR spektrumu.

2a bileşiğinin, CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda, 110-132 ppm aralığında fenol ve binaftoksi gruplarına ait aromatik karbon atomlarına ait pikler gözlenmektedir. (Şekil 5.11). 146.6 ppm ve 146.7 ppm de binaftoksi grubuna ait kuaterner karbon atomları ve 150 ppm de ise fenol gruplarına ait kuaterner karbon atomuna ait pikler bulunmaktadır. Spektrumda, 14-34 ppm arasında ise çözücüye (n-hekzan) ait karbon pikleri mevcuttur.



Şekil 5.11: Bileşik 2a'ya ait ^{13}C NMR spektrumu.

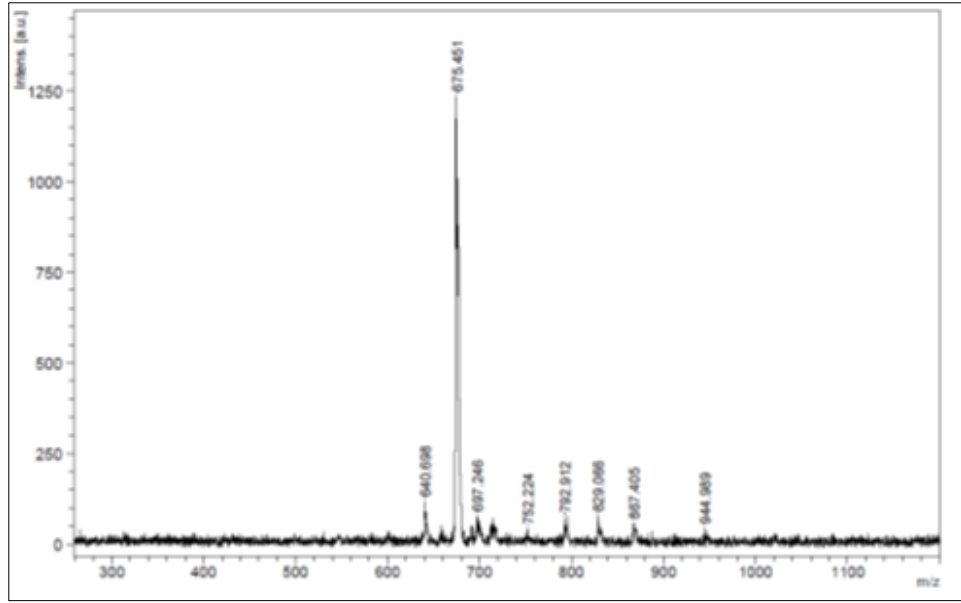
5.3. Bileşik 2B'nin Karakterizasyonu



Şekil 5.12: Bileşik 2b'ye ait yapı.

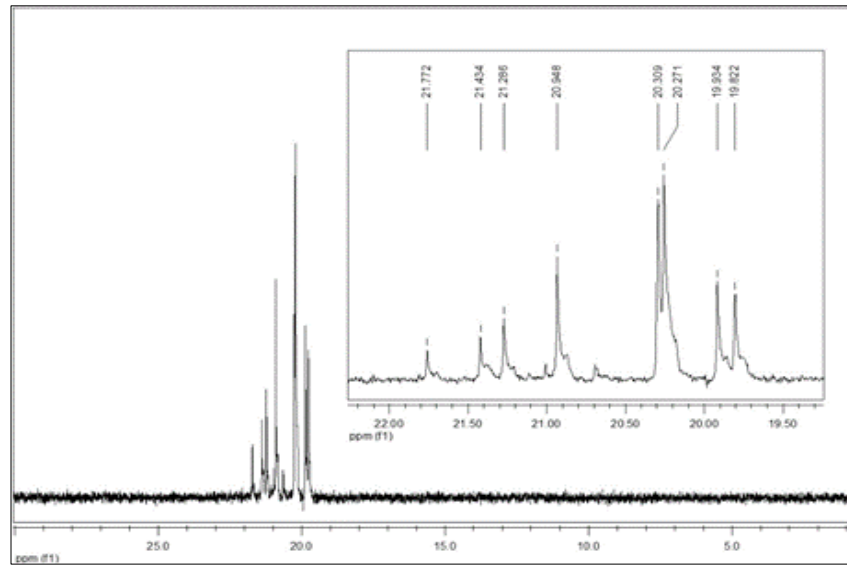
2B nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF ve ^{31}P NMR dan faydalanıldı.

Elde edilen diğer bileşik olan 2b'nin kütle spektrumunda molekül iyon piki 675,45 m/z'de gözlemlendi. (Şekil 5.13). Moleküler iyon piki, hesaplanan değer (676.33) ile uyumludur.



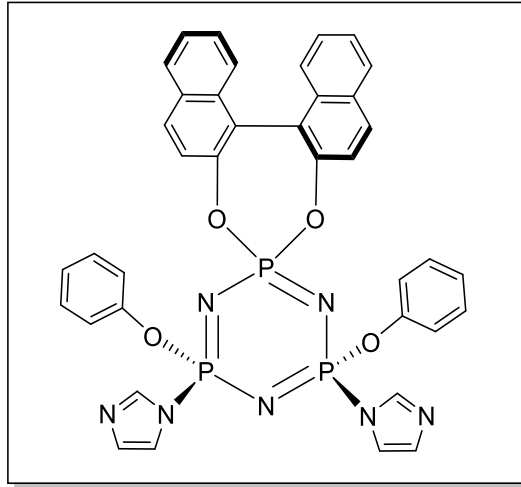
Şekil 5.13: Bileşik 2b'ye ait kütle spektrumu.

Elde edilen maddenin (2b), CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumunda, AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrum göstermiştir. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_{\text{A}} = 21.30$ ppm, $\text{P}(\text{OPh})\text{Cl}$ forforlarına ait $\delta_{\text{B}} = 20.14$ ppm, eşleşme sabiti ise $J_{\text{AB}} = 85.67$ Hz dir, (Şekil 5.14). Molekül yapısındaki binaftoksi grubunun, *trans* pozisyonlarda yer almış olan fenoksi gruplarını eşdeğer olarak görmesinden dolayı spektrumda AB_2 spin sistemi gözlenmiştir.



Şekil 5.14: Bileşik 2b'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.

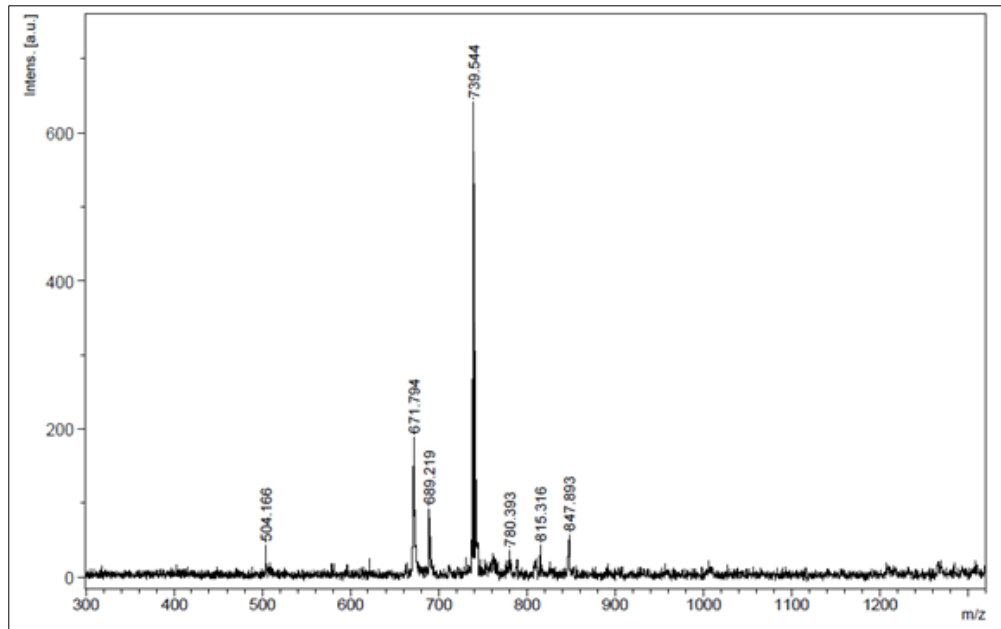
5.4. Bileşik 3'ün Karakterizasyonu



Şekil 5.15: Bileşik 3'e ait yapı.

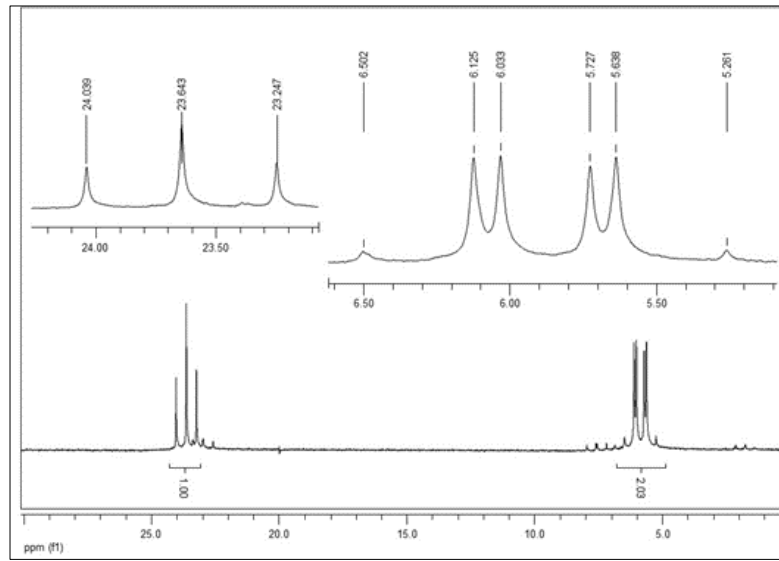
3 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR dan faydalanıldı.

Elde edilen ürünün kütle spektrumunda yapıya ait molekül iyon piki 739,54 m/z'de gözlemlendi (Şekil 5.16). Moleküler iyon piki, hesaplanan değer (739.14) ile uyumludur.



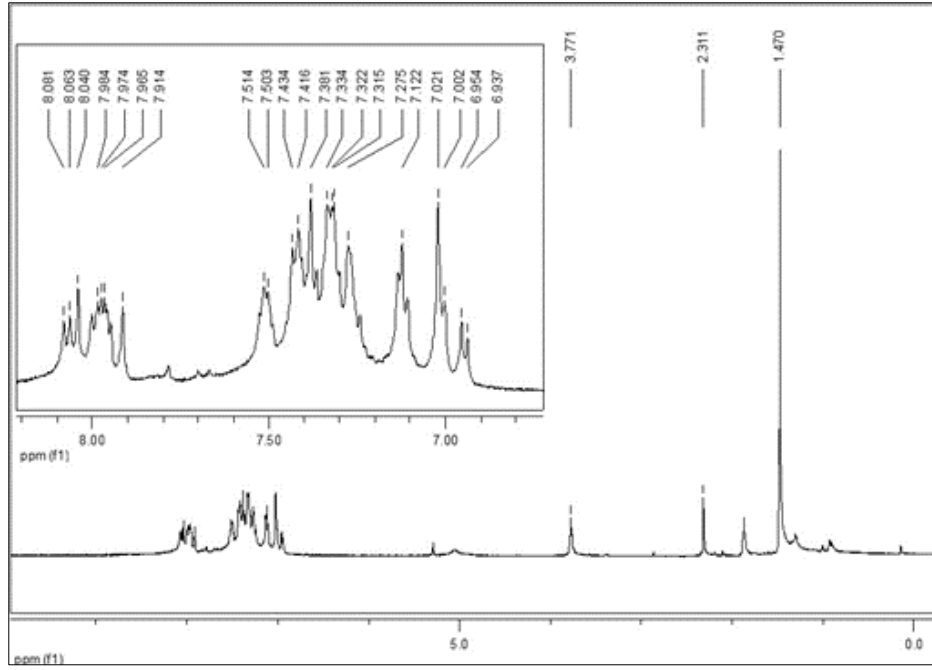
Şekil 5.16: Bileşik 3' ait kütle spektrumu.

Elde edilen maddenin (**3**) CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumu AMM' spin sistemindedir. *Cis* pozisyonundaki fenoksi ve imidazol gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları, binaftosi grubunun asimetrik duruşundan dolayı farklılaşmışlardır. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_{\text{A}}=23.67$ ppm'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPhN}_2\text{C}_3\text{H}_3)$ fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_{\text{M}} = 6.12$ ppm ve $\delta_{\text{M}'} = 5.65$ ppm de gözlenmiştir. Spektrumdan alınan integral değerleri hedeflenen integral değerleri ile uyum içersindedir (Şekil 5.17). $J_{\text{MA}} = J_{\text{M}'\text{A}} = 80.10$ Hz dir.



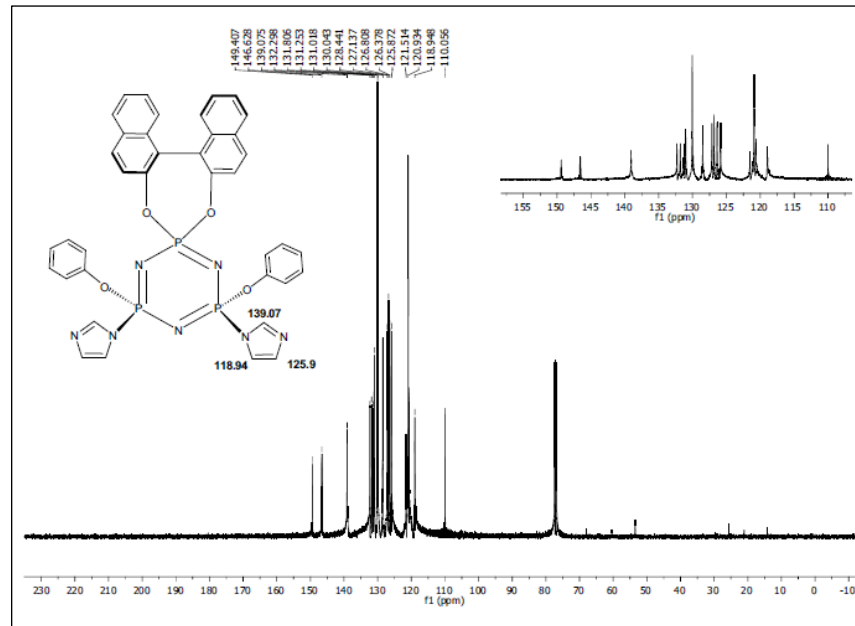
Şekil 5.17: Bileşik 3'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

3 numaralı bileşiğin, CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 7.91-8.09 ppm arasındaki pik grupları binaftoksi grubuna ait protonların, 7.12-7.51 ppm arasındaki pik grupları ise fenoksi grubuna ait protonlarıdır. İmidazol grubuna ait pikler ise 6.93 ve 7.02 ppm de çıkan pik gruplarıdır (Şekil 5.18). 3.77 ppm, 1.47 ppm ve 2.31 ppm de ise çözücü olarak kullanılan teknik heksandan gelen protonlara ait piklerdir.



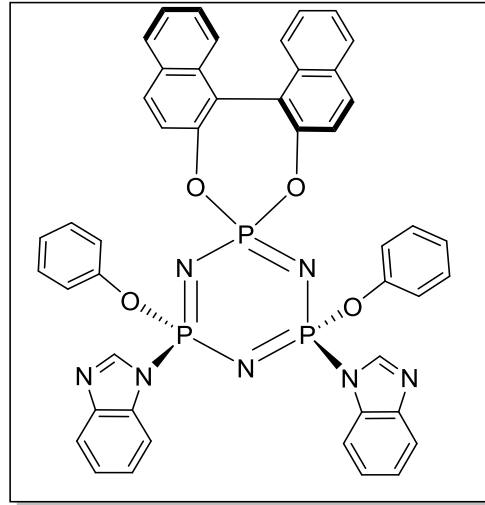
Şekil 5.18: Bileşik 3'e ait ^1H NMR spektrumu.

3 numaralı bileşiğin, CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ grubuna ait 10 adet farklılaşmış karbon piki ve fenol grubuna ait 4 adet farklılaşmış karbon piki 110-150 arasında spekturumda gözlenmiştir. İmidazol pikine ait 3 adet karbon piki ise 118.94 ppm 125.8 ppm ve 139.07 ppm de gözlemlenmiştir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19: Bileşik 3'e ait ^{13}C NMR spektrumu.

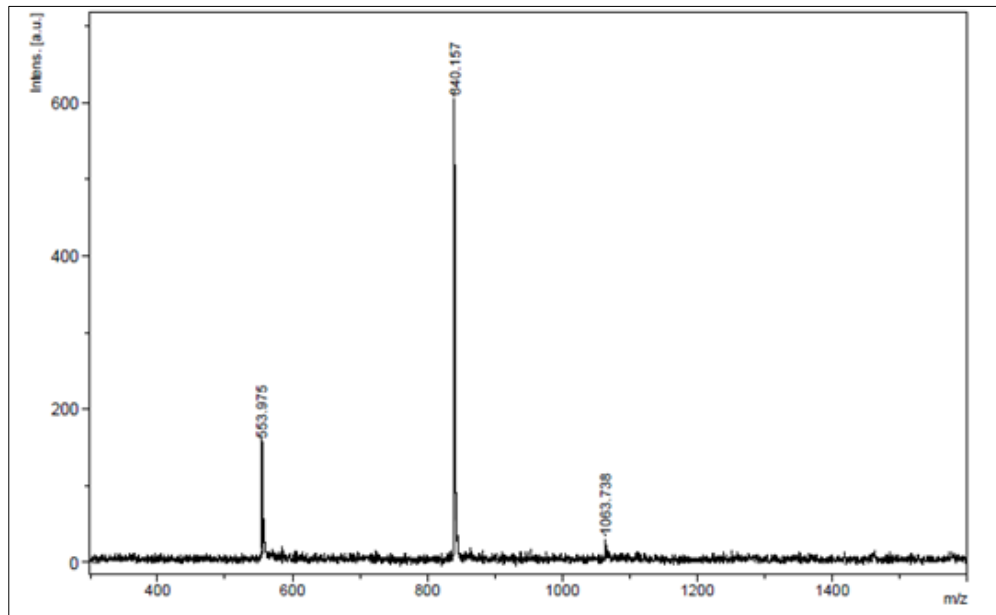
5.5. Bileşik 4'ün Karakterizasyonu



Şekil 5.20: Bileşik 4'e ait yapı.

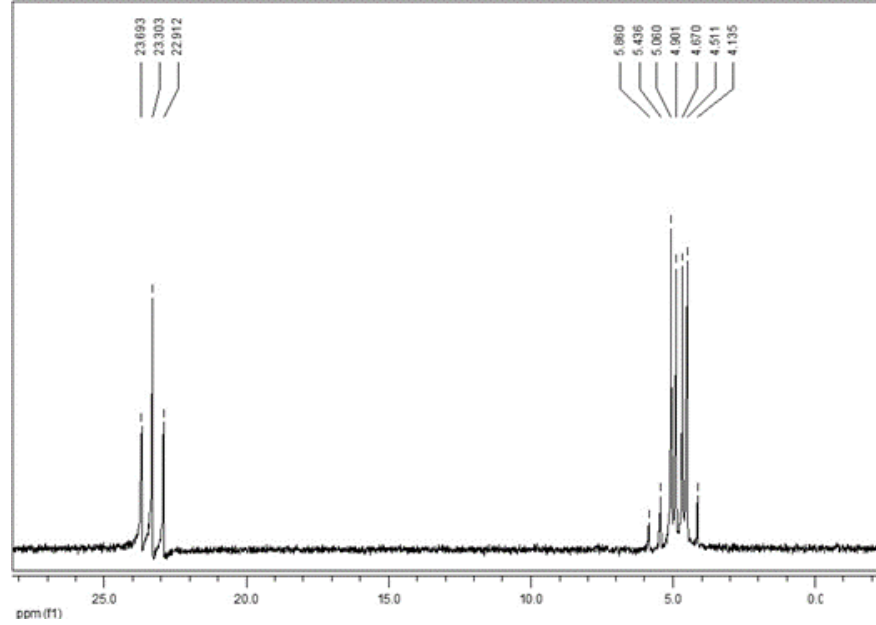
4 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR dan faydalanıldı.

Elde edilen ürünün kütle spektromunda yapıya ait molekül iyon piki 840,14 m/z'de gözlemlendi ve bu değer 4 nolu molekül için hesaplanan molekül ağırlığı (839.17) ile uyumludur (Şekil 5.21).



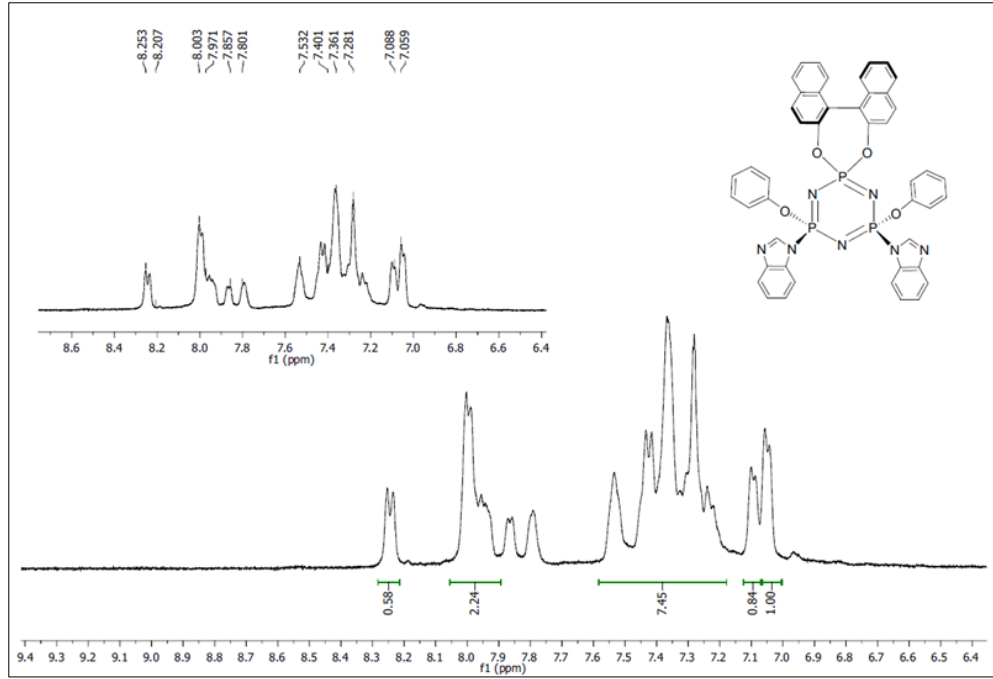
Şekil 5.21: Bileşik 4'e ait kütle spektromu.

4 numaralı maddenin CDCl_3 içinde alınan ^{31}P NMR spektrumu AMM' spin sistemindedir. *Cis* pozisyonundaki fenoksi ve benzimidazol gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları, binaftosi grubunun asimetrik duruşundan dolayı farklılmışlardır. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_{\text{A}}=23.30$ ppm'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPh})(\text{benzimidazol})$ fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_{\text{M}} = 4.97$ ppm ve $\delta_{\text{M}'} = 4.59$ ppm de gözlenmiştir (Şekil 5.22). $J_{\text{MA}} = J_{\text{M'A}} = 79$ Hz dir.



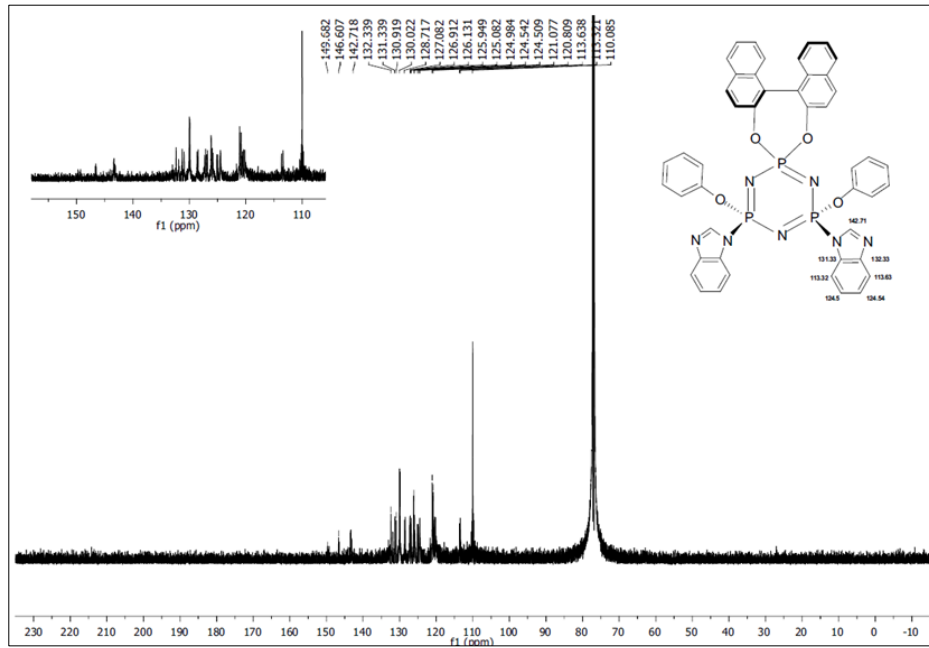
Şekil 5.22: Bileşik 4'e ait ^{31}P NMR spektrumu.

4 numaralı maddenin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 7.05- 8.25 ppm arasındaki pik grupları bağlı olan $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve benzimidazol gruplarına ait protonların pik gruplarıdır. (Şekil 5.23)



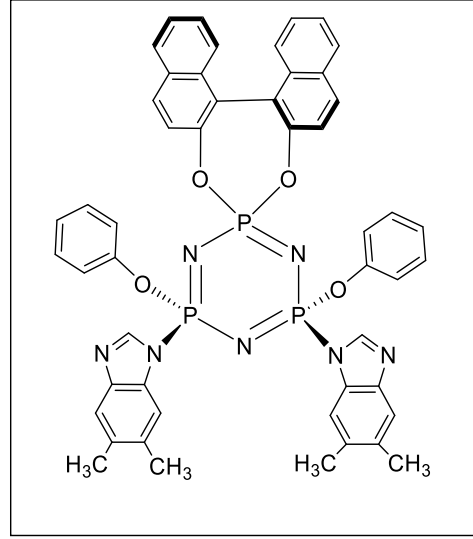
Şekil 5.23: Bileşik 4'e ait ¹H NMR spektrumu.

4 numaralı maddenin CDCl₃ içinde alınmış ¹³C NMR spektrumunda [P(OC₁₀H₆)₂] grubuna ait 10 adet farklılaşmış karbon, fenol ligantına ait 4 adet farklılaşmış karbon ve benzimidazole ait 7 adet karbon atomuna ait pikler 110-150 ppm arasında gözlenmiştir (Şekil 5.24).



Şekil 5.24: Bileşik 4'e ait ¹³C NMR spektrumu.

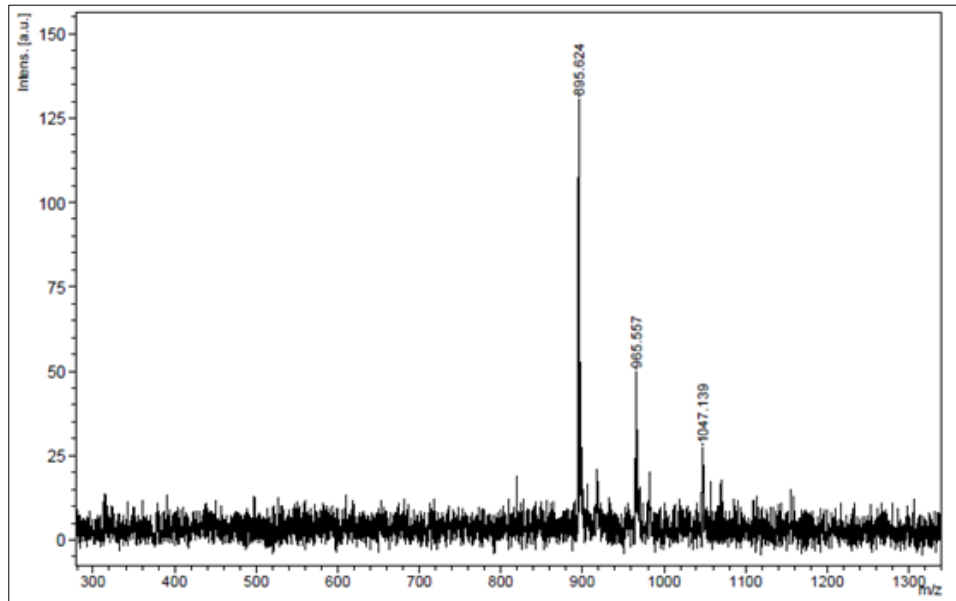
5.6. Bileşik 5'in Karakterizasyonu



Şekil 5.25: 5 bileşiğine ait yapı.

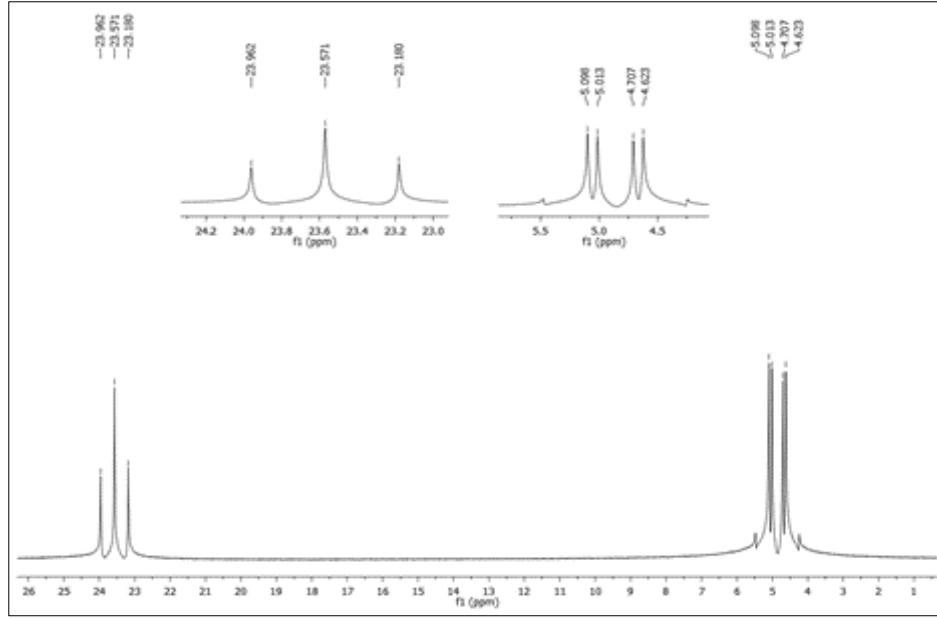
5 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR dan faydalanıldı.

Elde edilen ürünün (5) kütle spektrumunda yapıya ait molekül iyon piki 895,62 m/z'de gözlemlendi (Şekil 5.26). Moleküler iyon piki, hesaplanan değer (895.24) ile uyumludur.



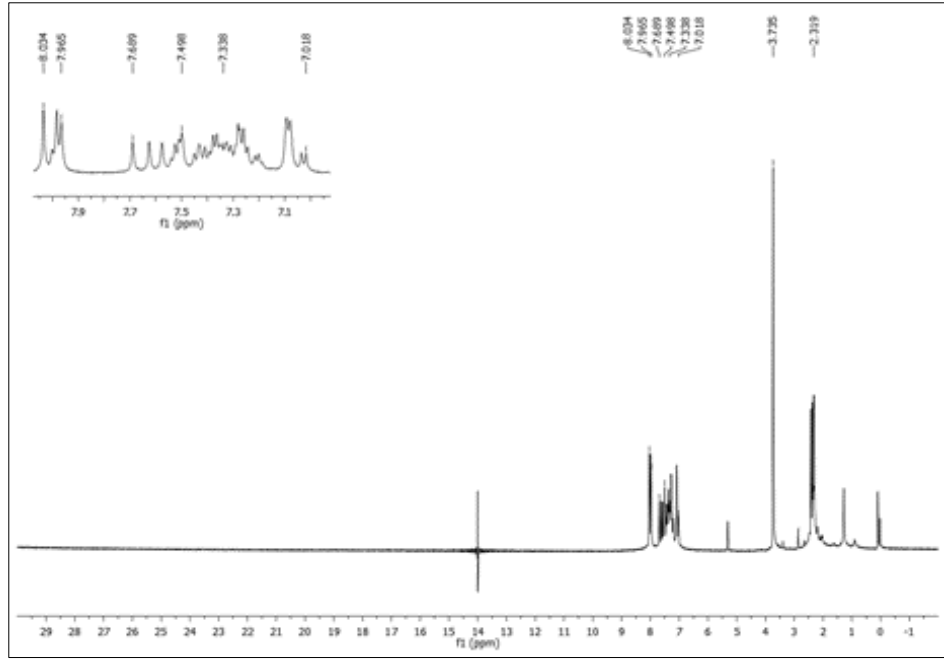
Şekil 5.26: 5 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

5 bileşiğinin CDCl_3 içinde alınan ^{31}P NMR spektrumu AXX' spin sistemindedir. *Cis* pozisyonundaki fenoksi ve 5,6-dimetilbenzimidazol gruplarının bağlı olduğu fosfor atomları, binaftosi grubunun asimetrik duruşundan dolayı farklılaşmışlardır. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_A=23.57$ ppm'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPh})(5,6\text{-dimetilbenzimidazol})$ fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_X = 5.05$ ppm ve $\delta_{X'} = 4.66$ ppm de gözlenmiştir, (Şekil 5.27). $J_{XA} = J_{X'A} = 79.14$ Hz dir.



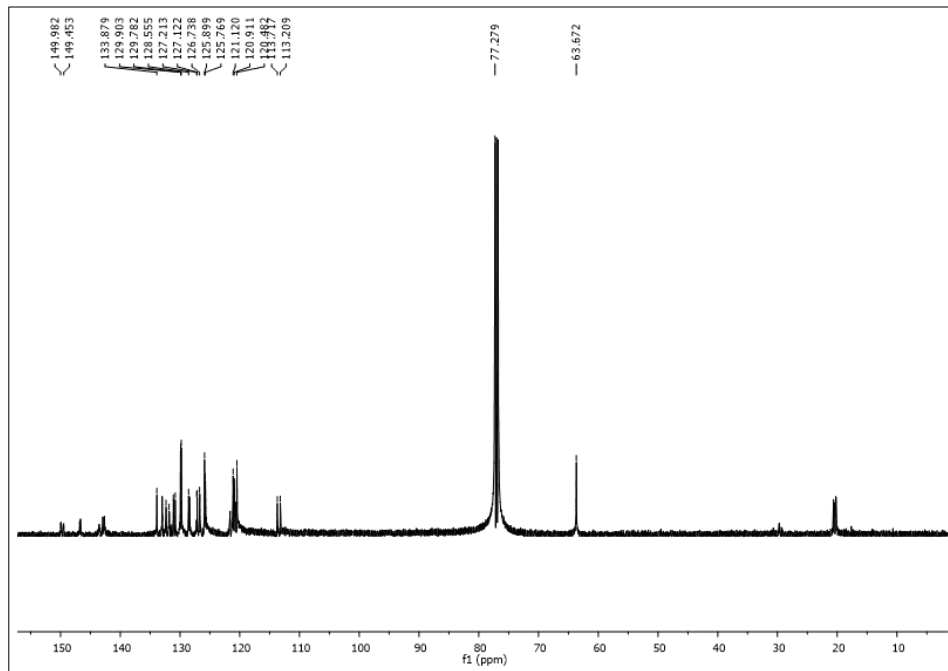
Şekil 5.27: 5 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 7.01 - 8.34 ppm arasındaki pik grupları, $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve 5,6-dimetilbenzimidazol gruplarına ait protonların pik grupları, 3.73 ppm de bulunan siglet pik THF ait çözücü piki, 5.31 deki pik DCM e, 2.42 – 2,30 arasında oluşan pik grubu ise 5,6-dimetilbenzimidazol grubuna ait metil gruplarına aittir (Şekil 5.28).



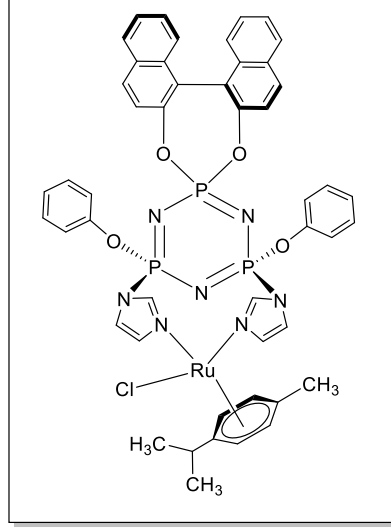
Şekil 5.28: 5 nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu.

5 bileşiğinin CDCl_3 içinde alınmış ^{13}C NMR spektrumunda $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ grubuna ait 10 adet farklılaşmış karbon, fenol ligantına ait 4 adet farklılaşmış karbon ve 5,6-dimetilbenzimidazole ait 8 adet karbon atomuna ait pikler 60-150 ppm arasında gözlenmiştir. 77 ppm de CDCl_3 ait karbon pikleri mevcuttur. (Şekil 5.29).



Şekil 5.29: 5 nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu.

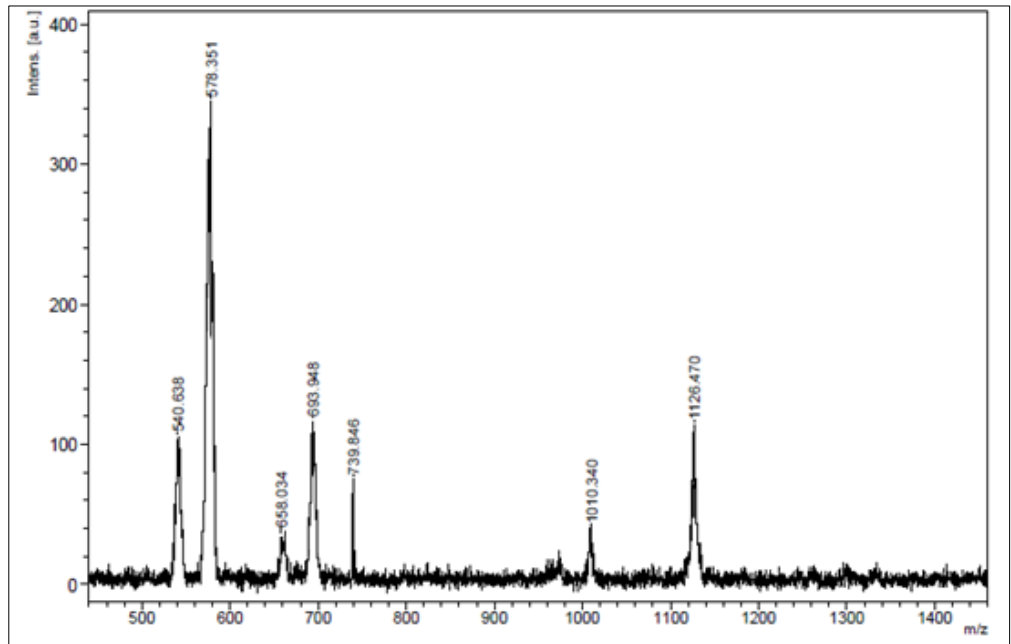
5.7. Bileşik 3A'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.30: 3a bileşiğine ait yapı.

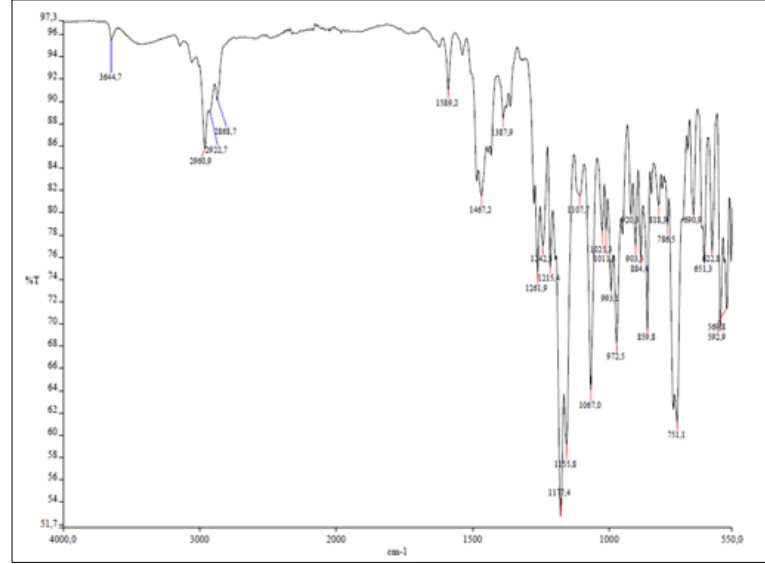
3a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR dan faydalandı.

. Elde edilen maddenin kütle spektrumunda molekül iyon piki 1010,34 m/z'de görüldü ve hesaplanan molekül ağırlığı 1010.35 ile uyumludur (Şekil 5.31).



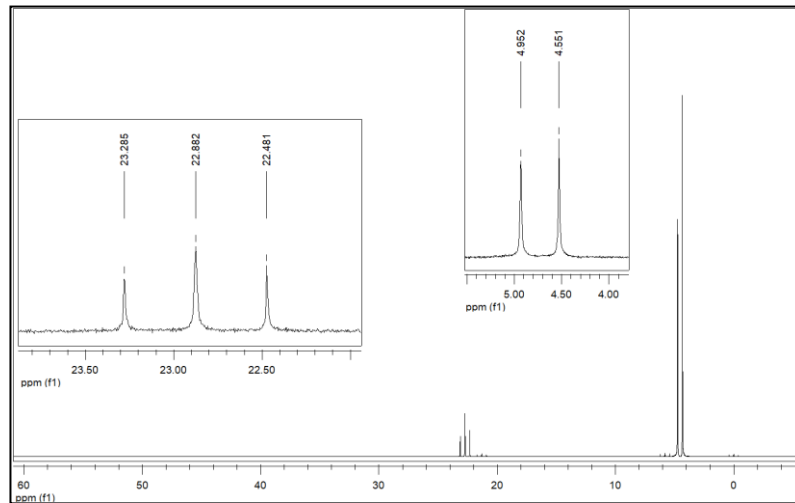
Şekil 5.31: 3a bileşiğine ait kütle spektrumu.

3a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda Ar-H ait titreşim pikleri 2925 cm^{-1} , Ru bileşiğine ait Ar-H titreşim pikleri 2960 cm^{-1} , C=C ait titreşim piki 1589 cm^{-1} , P=N titreşim pikleri $1150\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, P-O-C titreşimine ait pikler 1067 cm^{-1} , P-N-P gerilmeleri ise $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmektedir. (Şekil 5.32)



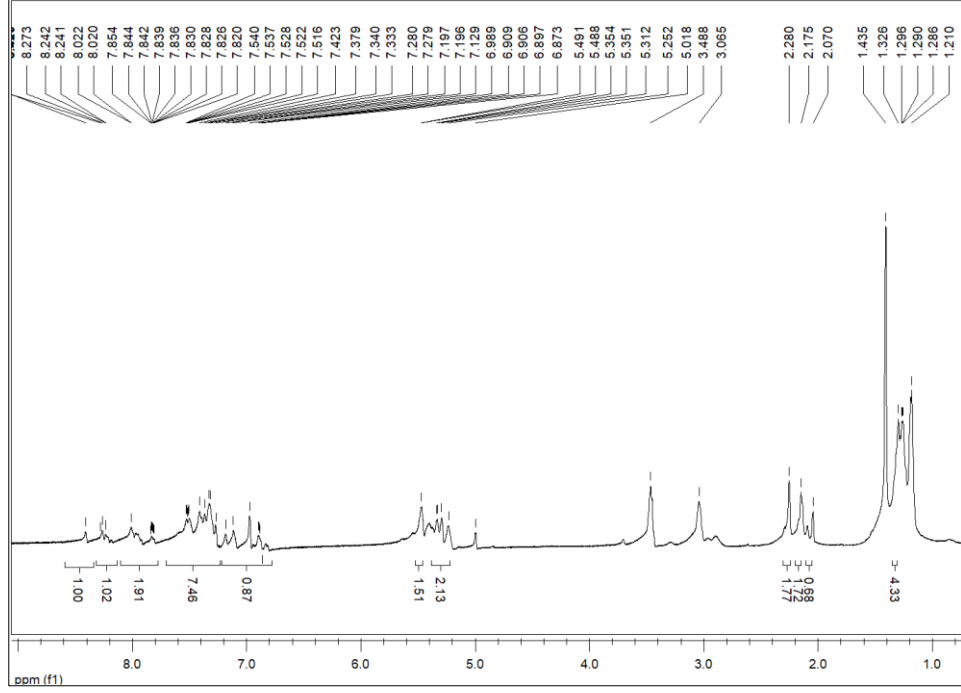
Şekil 5.32: 3a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Elde edilen maddenin (3a) CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_A=22.88\text{ ppm}$ 'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPhN}_2\text{C}_3\text{H}_3)(\text{rutenyum tuzu})$ fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_M = 4.75\text{ ppm}$ dedir. $J_{\text{AX}} = 80.3\text{ Hz}$ dir.



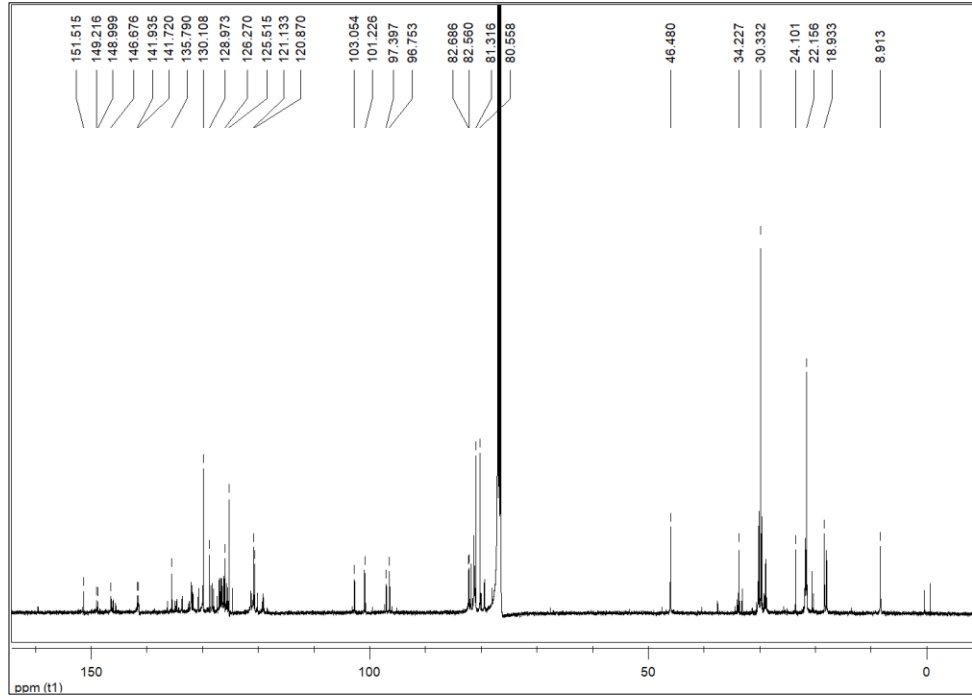
Şekil 5.33: 3a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

4a bileşiğinin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 6.87- 8.77 ppm arasındaki pik grupları fosforlara bağlı $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve imidazol gruplarına ait protonların pik gruplarıdır. 5.49, 3.06, 2.28 ve 1.11 ppm de bulunan pikler rutenyuma bağlı p-cymen ligantındaki protonlara ait piklerdir. (Şekil 5.34). ^1H - ^{31}P eşleşmesinin de gözlenmesi sebebiyle, proton pikleri multiplet şeklinde çıkmıştır.



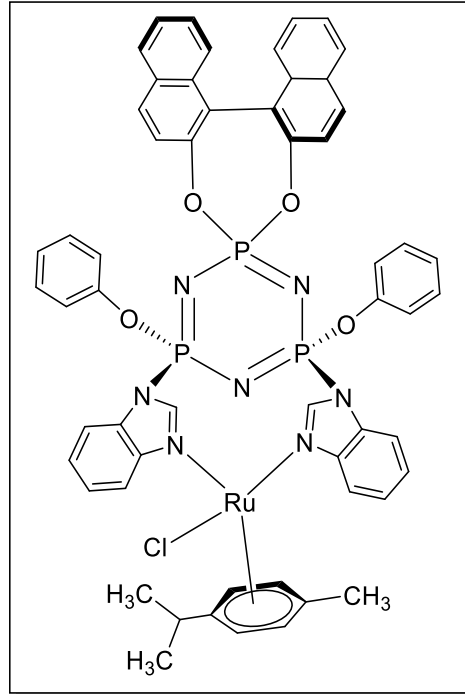
Şekil 5.34: 3a nolu bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu.

Bileşiğin (3a) ^{13}C NMR spektrumunda, 18.93 ppm ve 22.15 ppm'de rutenyuma bağlı p-cymen grubundaki alifatik metil karbonlarına ait pikler, 30.33 ppm'de p-cymen grubundaki $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$ karbonuna ait pik 103.05 ppm, 97.39 ppm, 80.55 - 82.68 ppm arasındaki pikler de p-cymen grubundaki aren karbonlarına ait piklerdir. 120.87 ppm ve 151.51 ppm arasında, spektrumunda $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve imidazole ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 5.35: 3a nolu bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu.

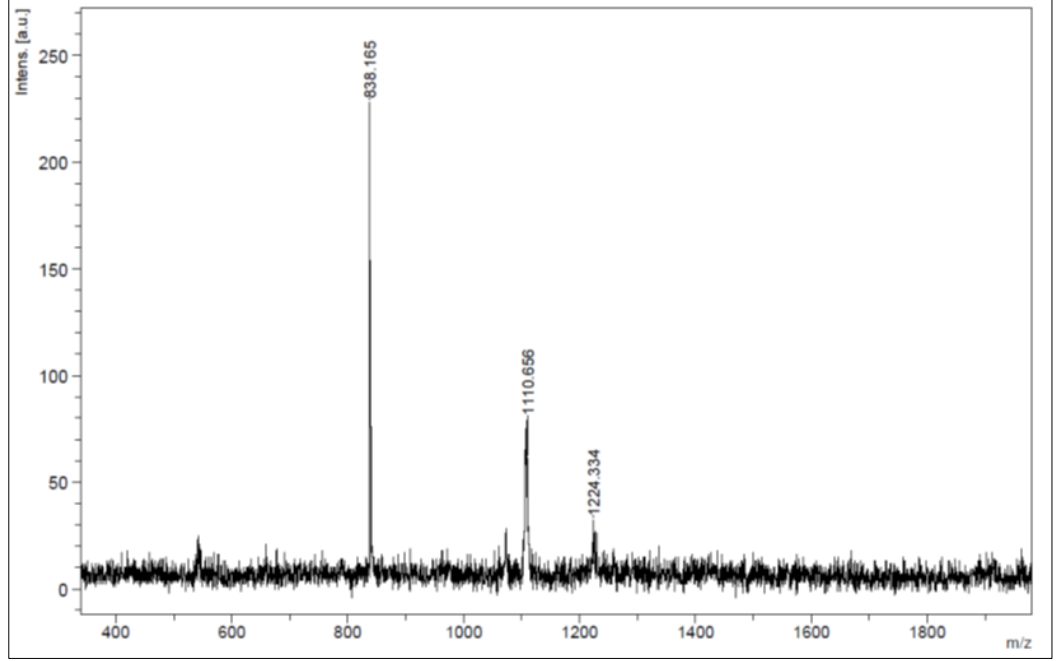
5.8. Bileşik 4A'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.36: 4a bileşiğine ait yapı.

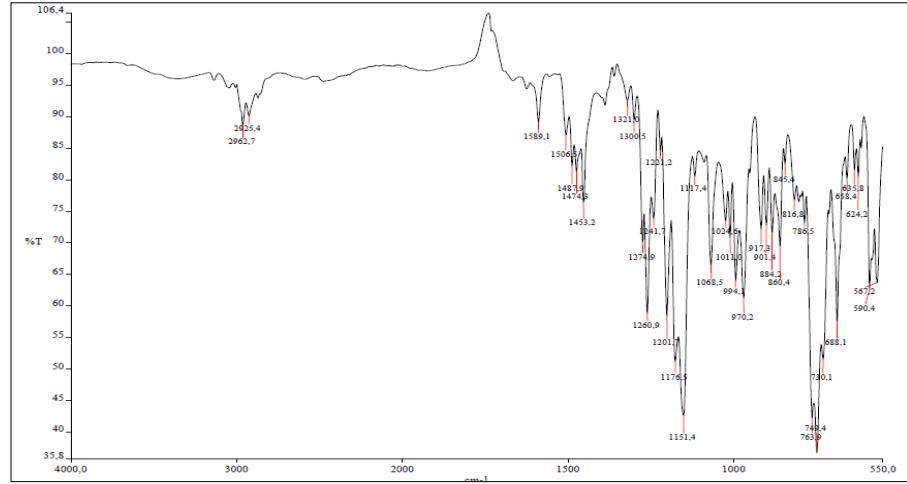
4a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDI-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR dan faydalanıldı.

. Elde edilen maddenin kütle spektrumunda molekül iyon piki 1110.65 m/z'de pik gözlemlendi ve hesaplanan molekül ağırlığı (1110.47 g/mol) ile uyumludur. (Şekil 5.37)



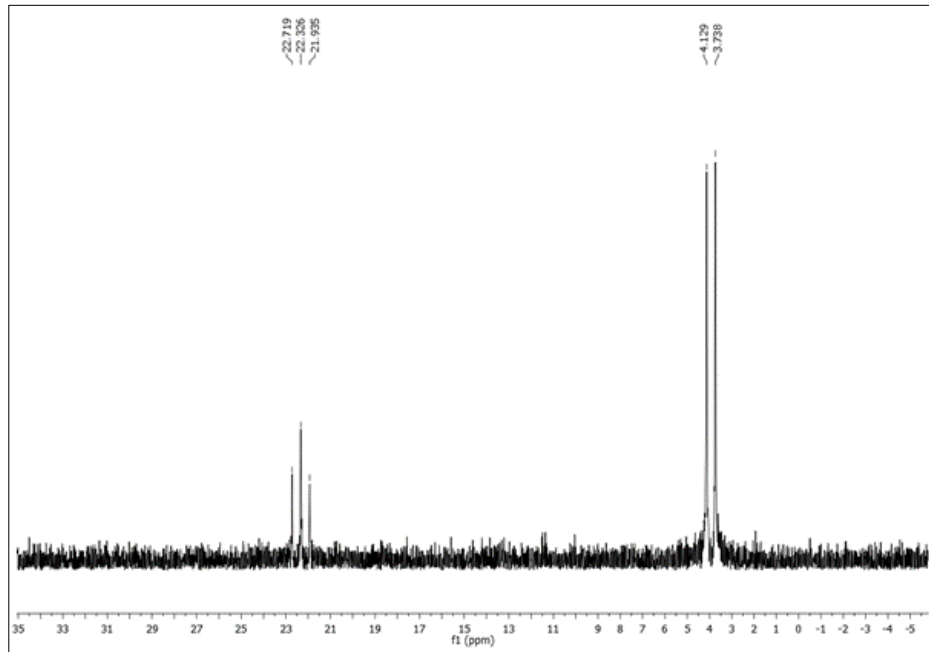
Şekil 5.37: 4a bileşiğine ait kütle spektrumu.

4a bileşiğine ait spektrumda da Ar-H ait titreşim pikleri 2925 cm^{-1} Ru bileşiğine ait Ar-H grubuna ait titreşim pikleri 2962 cm^{-1} , C=C ait titreşim piki 1589 cm^{-1} , P=N titreşim pikleri $1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, P-O-C titreşimine ait pikler 1068 cm^{-1} , P-N-P gerilmeleri ise $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmektedir. (Şekil 5.36)



Şekil 5.38: 4a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

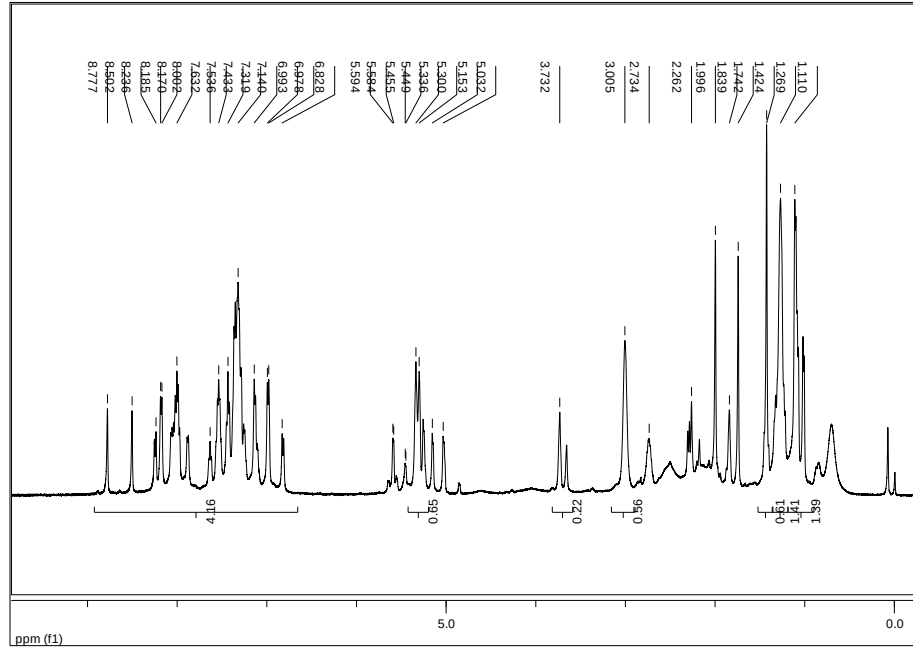
Elde edilen maddenin (4a) CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_{\text{A}}=23.32$ ppm'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPhN}_2\text{C}_7\text{H}_5)(\text{rutenyum tuzu})$ fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_{\text{M}} = 3.93$ ppm'dir. ($J_{\text{AX}} = 79.16$ Hz dir.



Şekil 5.39: 4a bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.

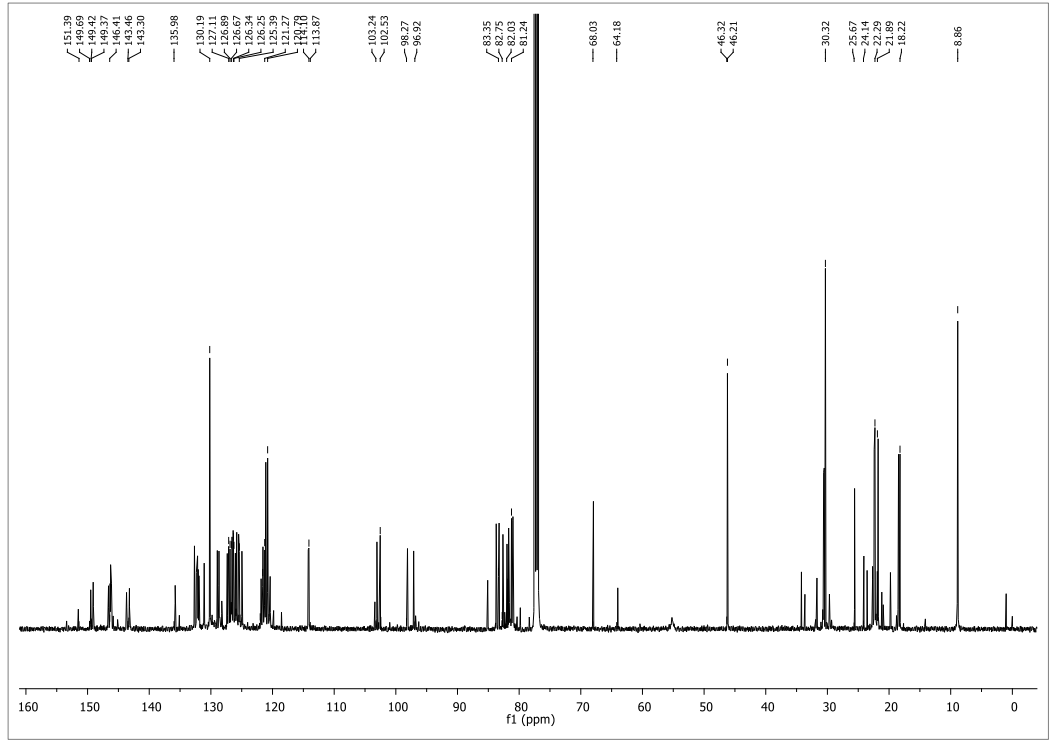
4a bileşiğinin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 6.76-8.84 ppm arasındaki pik grupları bağlı olan $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve 5,6-dimetilbenzimidazol

gruplarına ait protonların pik gruplarıdır. 5.35, 2.78, 2.02, 1.45 ppm de bulunan pikler rutenyuma bağlı p-cymen ligantındaki protonlara ait piklerdir. (Şekil 5.40)



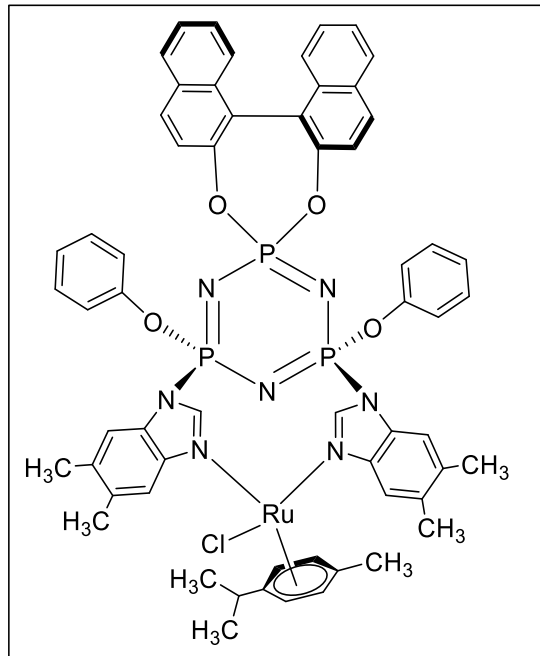
Şekil 5.40: 4a bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu.

Bileşiğin (4a) ^{13}C NMR spektrumunda, 18.22 ppm ve 22.29 ppm’de rutenyuma bağlı p-cymen grubundaki alifatik metil karbonlarına ait pikler, 30.32 ppm’de p-cymen grubundaki $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_3$ karbonuna ait pik 102.53 ppm, 98.27 ppm, 81.24 ppm ve 83.35 ppm’deki pikler de p-cymen grubundaki aren karbonlarına ait piklerdir. 113.87 ppm ve 149.69 ppm arasında, spektrumunda $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ grubuna ait 10 adet farklılaşmış karbon, fenol ligantına ait 4 adet farklılaşmış karbon ve benzimidazole ait 7 adet karbon atomuna ait pikler gözlenmiştir. ^{13}C - ^{31}P eşleşmesinin de gözlenmesi sebebiyle, proton pikleri karmaşık olarak çıkmıştır.



Şekil 5.41: 4a bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu.

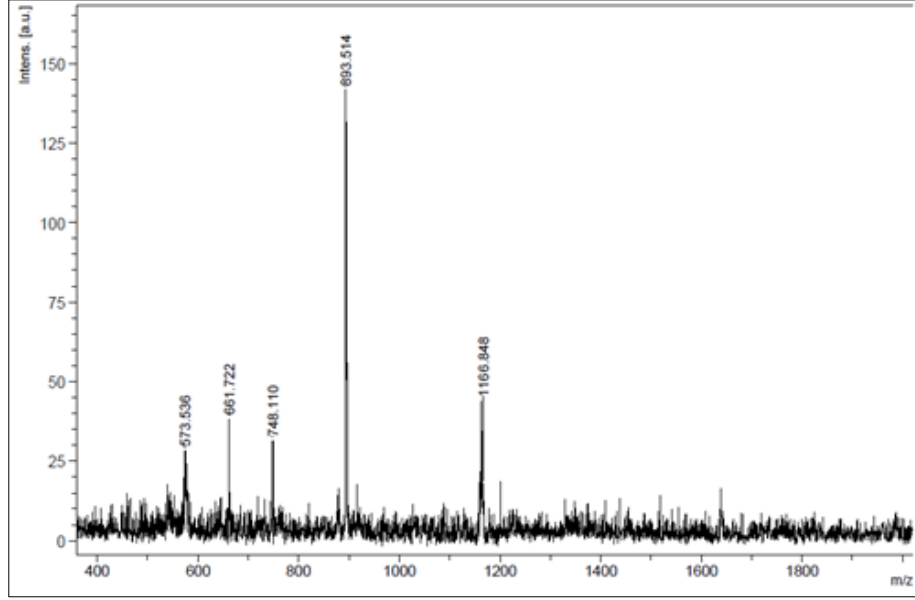
5.9. Bileşik 5A'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.42: 5a bileşiğine ait yapı.

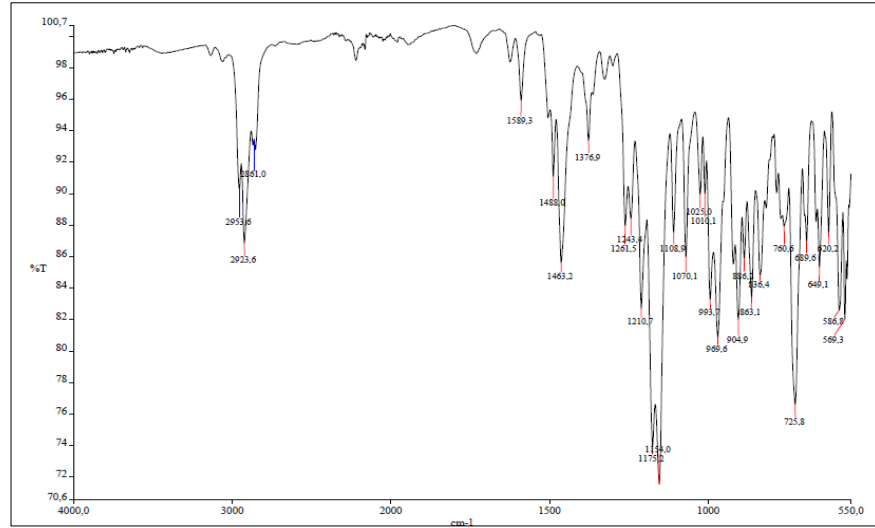
5a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR dan faydalanıldı.

Elde edilen maddenin kütle spektrumunda molekül iyon piki 1166,85 m/z’de gözlemlendi ve hesaplanan molekül ağırlığı (1166.58 g/mol) ile uyumludur. (Şekil 5.43)



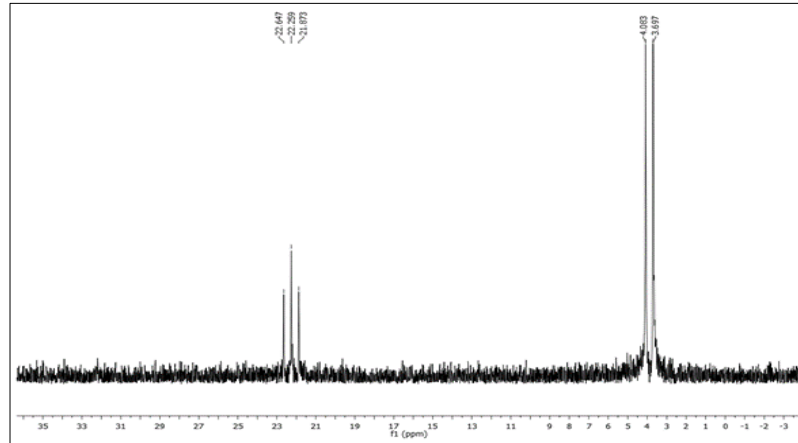
Şekil 5.43: 5a bileşiğine ait kütle spektrumu.

5a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda, Ar-H ait titreşim pikleri $2923\text{--}2861\text{ cm}^{-1}$ Ru bileşiğine ait Ar-H grubuna ait titreşim pikleri 2953 cm^{-1} , C=C ait titreşim piki 1589 cm^{-1} , P=N titreşim pikleri $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, P-O-C titreşimine ait pikler 1070 cm^{-1} , P-N-P gerilmeleri ise $700\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmektedir. (Şekil 5.44)



Şekil 5.44: 5a bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Elde edilen maddenin (5a) CDCl_3 içinde alınmış ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$ fosforuna ait $\delta_{\text{A}}=22.26$ ppm'de üçlü pik olarak gözlenmiştir. $\text{P}(\text{OPhN}_2\text{C}_3\text{H}_3)$ (rutenyum tuzu) fosforlarına ait fosfor pikleri de $\delta_{\text{M}} = 3.89$ ppm de gözlenmiştir, $J_{\text{AX}}= 78.15$ Hz dir (Şekil 5.45).



Şekil 5.45: 5a bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumu.

5a bileşiğinin CDCl_3 içinde alınmış ^1H NMR spektrumunda, 6.87- 8.66 ppm arasındaki pik grupları bağlı olan $[\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_6)_2]$, fenol ve 5,6-dimetilbenzimidazol gruplarına ait protonların pik gruplarıdır. 5.30, 3.06, 1.59, 1.45 ppm de bulunan pikler rutenyuma bağlı aren grubu protonlarına ait piklerdir. 2.2 ile 2.5 ppm arasında bulunan pikler ise 5,6-dimetilbenzimidazol grubuna ait metil gruplarına aittir. 7.28 deki singlet pik ise çözücü pikidir. (Şekil 5.46)

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiklerinin kolay süstitüe edilebilmeleri, süstitüe edildikleri grupların özelliklerinin taşınmaları, dahası geçiş metalleri için ligand görevinde kullanılabilmeleri Fosfazen bileşiklerini çekici kılmıştır [50]. Çok yönlü yapıları ve koordinasyon bileşiği oluşturabilme yetenekleri yeni makrosiklik yapıların oluşmasında olanak sağlamıştır. Bu yapıların geçiş metalleri ile ligand olarak kullanılması sonucu oluşan farklı kompleksler zengin çeşitlilik ve potansiyel oluşturarak kimyasal ve biyolojik aktivite sergileyebilmektedirler [2].

Birincil ve ikincil alkollerin Rutenyum metalli yapılar ile katalizlenerek katalitik aktivitelerinin incelenmesi organik sentezde önemli bir yere sahiptir[50]. Rutenyum metali kullanılarak iyi bir katalizör oluşturmak için çeşitli tasarımlar yapılmıştır [61].

Bu tezde, rutenyum kompleksi içeren yeni kiral fosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve katalitik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda öncelikle rutenyum kompleksine ligand olarak kullanılacak yapılar (3, 4 ve 5 bileşikleri) trimerden başlayarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligantlar rutenyum bileşikleri ile kompleksleşme reaksiyonları kullanılarak (3a, 4a ve 5a bileşikleri) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler ve sentez aşamasında ara basamaklardaki bileşikler Kütle spektrometresi, ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR spektrometresi, FT-IR spektrometresi ve X-Işını kırınımı tekniklerinden faydalanılarak yapıları aydınlatılmıştır. İlk defa sentezlenen kiral fosfazen bileşiği içeren kompleks yapıları Asimetrik Transfer Hidrojenasyon tekniği kullanılarak asetofenon ve türevlerinin kiral alkollere indirgenmeleri sentezlenen kompleks yapıların katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir.

Katalitik özellikleri incelenen kompleks yapıların sonuçları HPLC tekniğinden faydalanılarak oluşturulmuştur. HPLC metodu olarak, kolon: CHIRALCEL® OD-H, 250 x 4,6 mm, 5 µm, akış hızı: 1 ml/dk, sinyal: 215 nm, sıcaklık: 25°C olarak belirlenmiştir. 3a, 4a ve 5a kompleks yapıları çeşitli asetofenon türevleri ile reaksiyona sokularak oluşan alkollerin %9 ile %98 civarında dönüşüm gösterdiği ayrıca bu dönüşümlerin bazılarının %94 ile %99 civarında enantiyoseçicilik gösterdiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] IUPAC, (2009), Compendium of Chemical Terminology. International Union of Pure and Applied Chemistry
- [2] Çıralı D.E., (2015) "Cyclotriphosphazene-based multisite ligands and their Ru(II) complexes" Applied Organometallic Chemistry, 29, 536-542
- [3] Grabulosa A., (2012) "New catalytic precursors in enantioselective transfer hydrogenation and cyclopropanation" Journal of Organometallic Chemistry, 696, 4221-4228
- [4] Naota T., Takaya H., Murahashi S., (1998) "Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis" Chemical Reviews, 98(7), 2599-2660
- [5] Murahashi S., (2004), "Ruthenium in Organic Synthesis"
- [6] Trost B.M., Frederiksen M.U., Rudd M.T., (2005) "A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way" Angewandte Chemie, 44, 6630-6666
- [7] Gómez M., Jansat S., Muller G., Aullón G., Maestro M.A., (2005) "Ruthenium Complexes Containing Chiral N-Donor Ligands as Catalysts in Acetophenone Hydrogen Transfer – New Amino Effect on Enantioselectivity", European Journal of Inorganic Chemistry., 21, 4341-4351
- [8] Noyori R., Hashiguchi S., (1997), "Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes" Accounts of Chemical Research., 30, 97-102
- [9] Gladiali S., Alberico E., (2006), "Asymmetric transfer hydrogenation: chiral ligands and applications" Chemical Society Reviews., 35, 226-236
- [10] Wang C., Wu X., Xiao J., (2008), "Broader, Greener, and More Efficient: Recent Advances in Asymmetric Transfer Hydrogenation" Chemical Asian Journal., 3, 1750-1770
- [11] Liebig J., (1834), "Nachtrag der Redaction", Liebigs Annalen, 11, 139-150.
- [12] Rose H., (1834), "Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff", Liebigs Annalen, 11, 129-139.
- [13] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition", Journal of the Chemical Society, 17, 225.
- [14] Wichelhaus H., (1870), "Ueber Chlorphosphorstickstoff", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 3, 163-166.
- [15] Schenk R., Romer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)" Chemische Berichte 57B, 8, 1343-1355.

- [16] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G.W., (1936), "Sur Le Chlorure De Poly-Phosphornitrile, Caoutchouc Inorganique", *Helvetica Chimica Acta*, 19, 930-948.
- [17] Jancik V., Cortes-Guzman F., Herbst-Irmer R., Matinez-Otero D., (2017), "Is Hexachloro-cyclo-triphosphazene Aromatic" *Chemistry: A European Journal*, 23, 6964 – 6968
- [18] Breza M., (2000), "The Electronic Structure Of Planar Phosphazene Rings", *Polyhedron*, 19, 389-397.
- [19] Allcock H. R., Arcus R. A., Stroh E. G., (1979), "X-ray Diffraction Analysis of The Structure of Poly(dichlorophosphazene)", *Macromolecules*, 13, 919-928.
- [20] Allen, C.W., (1991), "Regio And Stereochemical Control In Substitution Reactions Of Cyclophosphazenes", *Chemical Reviews*, 91, 119-135.
- [21] Allcock H. R., (1963), "New Reactions Of Phosphonitrilic Chloride Trimer. Substitution And Cleavage Reactions With Catechol And Triethylamine", *Journal of the Chemical Society*, 85, 4050-4051.
- [22] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson J. P. (2005), "Revisiting The Electronic Structure Of Phosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 44, 8407-8417.
- [23] Fitzsimmons B. W., Shaw R. A., (1964), "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part VII.1 Allcoxyand Arilyloxy- cyclophosphaxenes.", *Journal of the Chemical Society*, 1, 1735-1741.
- [24] Davies D.B., et al., (2000), "Chiral configurations of cyclophosphazenes," *J. Journal of the American Chemical Society*, 122, 12447–12457.
- [25] Krishnamurthy S. S., Vasedeva Murthy A. R., Shaw R. A., Woods M., (1979), "Contributions to the chemistry of phosphazene", *The Journal of the Indian Institute of Science*, 61, 57-83.
- [26] Contractor S.R., Kılıç Z., Shaw R. A., (1987) "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 50. Further Studies on the Formation of Bicyclic Cyclotetraphosphazetetrane Derivatives" *Journal of Chemical Society-Dalton Transaction* 8, 2023-2029.
- [27] Gleria M., De Jaeger R., (2001), "Aspects Of Phosphazene Research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11, 1-45.
- [28] Carriedo, G. A., Fernández-Catuxo, L., García Alonso, F. J., Gómez-Elipé, P., González, P. A., (1996). "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups. *Macromolecules*" *Macromolecules*, 29(16), 5320–5325.

- [29] Schmutz, J. L., Allcock, H. R., (1975). "Phosphorus-nitrogen compounds. XXIII. Reaction of sodium 2,2,2-trifluoroethoxide with hexachlorocyclotriphosphazene" *Inorganic Chemistry*, 14(10), 2433–2438.
- [30] Dell, D., Fitzsimmons, B. W., Shaw, R. A., (1965). "752. Phosphorus–nitrogen compounds. Part XIII. Phenoxy- and p-bromophenoxy-chlorocyclotriphosphazatrienes" *Journal of Chemical Society* 0(0), 4070–4073.
- [31] Prelog V., Helmchen, G., (1982). "Basic Principles of the CIP-System and Proposals for a Revision" *Angewandte Chemie International Edition in English*, 21(8), 567–583.
- [32] Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Kılıç A., Shaw R.A., Çiftçi G.Y., (2006), "Structural and stereogenic properties of spiro and ansa-substituted 1,3-propanedioxy derivatives of a spermine-bridged cyclotriphosphazene" *Polyhedron*, 25, 953-962.
- [33] Shaw R.A., (1989) "The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic reagents" *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 45, 103-136
- [34] Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Uslu A., Yeşilot S., Şahin Ş., (2004), "Stereogenic Properties of 1,3-Disubstituted Derivatives of Cyclotriphosphazene: - *cis* (meso) and *trans* (racemic) Isomers" *Inorganic Chemistry Communication*, 7, 657-661
- [35] Coles S.J., Davies D.B., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Çiftçi G.Y., (2004) "Structural Investigations of Phosphorus-Nitrogen Compounds. 6. Relationships between molecular parameters in per-X-substituted bridged spermine derivatives and basicity constants of substituents" *Acta Crystallographica Section B*, B60, 739-747.
- [36] Cahn, R. S., Ingold, C., Prelog, V., (1966), "Specification of Molecular Chirality" *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(4), 385–415.
- [37] Kumar K.V.P., et al., (2004), "Formation of phosphonates and pyrophosphates in the reactions of chlorophosphate esters with strong organic bases" *Journal of Chemical Sciences*, 116, 311–317.
- [38] Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C., (1962), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)", *Chemical Reviews*, 62, 247-281.
- [39] Brandt K., Jedlinski, Z., (1980), "Synthesis of spiro[arylenedioxy] derivatives from hexachlorocyclotriphosphazene and dihydroxybinaphthyls" *The Journal of Organic Chemistry*, 45(9), 1672–1675.
- [40] Dez, I., Levalois-Mitjaville, J., Grützmacher, H., Gramlich, V., de Jaeger, R., (1999), "Syntheses of Chiral Cyclotriphosphazenes and Their Use in Cycloliner Polymers" *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1999(10), 1673–1684.

- [41] Gabino A.C., Francisco J.G.A., Pedro A.G., José L.G.A., (1998) ‘‘Synthesis of New Phosphazene High Molecular Weight Polymers Containing Functionalized and Optically Active Spirocyclic Groups’’ *Macromolecules*, 31 (10) , 3189–3196
- [42] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Davidson, R. J., Otter, C. A. (2008). ‘‘The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand’’ *Inorganic Chemistry Communications*, 11(2), 171–174
- [43] Brandt, K., Porwolik, I., Olejnik, A., Shaw, R. A., Davies, D. B., Hursthouse, M. B., Sykara, G. D. (1996), ‘‘Regioselective Sodium Cation-Assisted Synthesis of the First Bis-Transannular Cyclotriphosphazatriene Derivatives of a Chiral Ligand Type’’ *Journal of the American Chemical Society*, 118(18), 4496–4497
- [44] Kumar B.N.N., Kumara S.K.C., (2008), ‘‘Single diastereomers of unsymmetrical tris-spirocyclic cyclotriphosphazenes based on 1,1'-bi-2-naphthol Synthesis and structures’’ *Chirality*, 20(6), 781–789.
- [45] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Depree, C. V. (1999) ‘‘Polymer building blocks: a CuCl₂-bridged phosphazene dimer containing $\kappa^5\text{N}$ coordinated Cu(II)’’ *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (23), 4123–4124
- [46] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Depree, C. V., Moubaraki, B., Murray, K. S., Otter, C. A. (2005), ‘‘Copper(II) chloride complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform’’ *Dalton Transactions*, (20), 3337
- [47] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Depree, C. V., Jameson, G. B., Otter, C. A. (2005), ‘‘Polymer Building Blocks: Self-Assembly of Silver(I) Cyclotriphosphazene Cationic Columns’’ *Inorganic Chemistry*, 44(21), 7325–7327
- [48] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Depree, C. V., Otter, C. A. (2006), ‘‘Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform: A structural study’’ *Polyhedron*, 25(11), 2341–2352
- [49] Chandrasekhar, V., Murugesu Pandian, B., Azhakar, R. (2008). ‘‘Synthesis, structure and metallation of spiro-N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₅H₄N-2)₄: A heptacoordinate Co(II) in the molecular structure of N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₅H₄N-2)₄·Co(NO₃)₂’’ *Polyhedron*, 27(1), 255–262
- [50] Wang L., Yang Q., Chen H., Li R., (2011), ‘‘ A novel cationic dinuclear ruthenium complex: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of ketones’’ *inorganic Chemistry Communications*, 14, 1884–1888

- [51] Günnaz, S., Özdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., Çetinkaya, B. (2011). "Synthesis of Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Triamine (N $\bar{N}$ N $\bar{N}$) and Bidentate Diamine Ligands (N $\bar{N}$): as Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics*, 30(15), 4165–4173
- [52] D. Pandiarajan, R.R., (2013), "Ruthenium(II) half-sandwich complexes containing thioamides: Synthesis, structures and catalytic transfer hydrogenation of ketones" *Journal of Organometallic Chemistry*, 723, 26-35
- [53] Ito J., Nishiyama H., (2014), "Recent topics of transfer hydrogenation " *Tetrahedron Letters*, 55, 3133–3146
- [54] Sheldon R.A., (1994). "Chirotechnology: Industrial Synthesis of Optically Active Compounds" *Journal of Chemical Education*, 71(1), A23
- [55] Knowles, W. S. (2002) "Asymmetric Hydrogenations (Nobel Lecture) Copyright© The Nobel Foundation 2002. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture." *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12), 1998-2007
- [56] Noyori, R., (2002), "Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture). *Angew. Chem., Int. Ed*, 41, 2008-2022
- [57] Sharpless, K. B. (2002), "Searching for new reactivity (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 2024-2032
- [58] Liu, W.P., Yuan, M.L., Yang, X.H., Li, K., Xie, J.-H., Zhou, Q.L., (2015), "Efficient asymmetric transfer hydrogenation of ketones in ethanol with chiral iridium complexes of spiroPAP ligands as catalysts" *Chemical Communications*, 51(28), 6123–6125
- [59] Genet, J.P., (2003), "Asymmetric Catalytic Hydrogenation. Design of New Ru Catalysts and Chiral Ligands: From Laboratory to Industrial Applications" *Accounts of Chemical Research*, 36(12), 908–91
- [60] Uslu, A., Yeşilot, S. (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry" *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 28–67
- [61] Gao, J.-X., Ikariya, T., Noyori, R. (1996), "A Ruthenium(II) Complex with a C₂-Symmetric Diphosphine/Diamine Tetradentate Ligand for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones" *Organometallics*, 15(4), 1087–1089.
- [62] Ainscough E.W., Brodie A.M., Davidson R.J., Otter C.A., (2008), The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 171–174.
- [63] Krystyna B., "Phenolysis of Spiro (binaphthylenedioxy) cyclophosphazenes" (1981), *The Journal of Organic Chemistry*, 46, 1918-1920

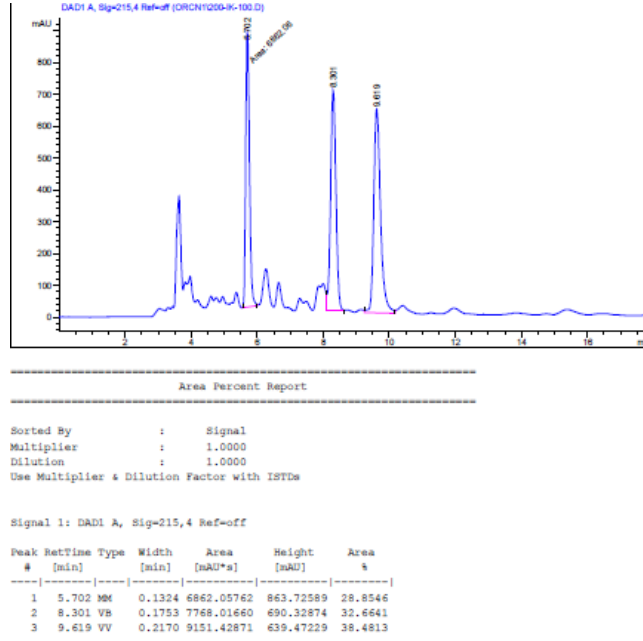
- [64] Brockway L.O., Bright W.M., (1943), "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$ ", Journal of the American Chemical Society, 65, 1551-1554
- [65] Çıralı D.E., Dayan O., Ozdemir N., Hacıoğlu N., (2015), "A new phosphazene derivative, spiro- $N_3P_3[(O_2C_{12}H_8)_2(OC_6H_6N_3)_2]$, and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies" Polyhedron, 88, 170–175.
- [66] Çıralı D.E., Dayan O., (2015), "Synthesis of Tetranuclear Ruthenium (II) Complex of Pyridyloxy-Substituted 2,2'-Dioxybiphenyl-Cyclotriphosphazene Platform and its Catalytic Application in the Transfer Hydrogenation of Ketones" Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 190, 1100–1107
- [67] Carriedo G.A., Crochet P., Garcia F.J., Gimeno A.J., Presasoto A., (2004), "Synthesis and Catalytic Activity of $(\eta^6\text{-p-Cymene})(\text{phosphane})\text{ruthenium(II)}$ Complexes Supported on Poly(biphenoxyphosphazene) or Chiral Poly(binaphthoxyphosphazene) Copolymers" Eur. J. Inorg. Chem, 3668-3674.

ÖZGEÇMİŞ

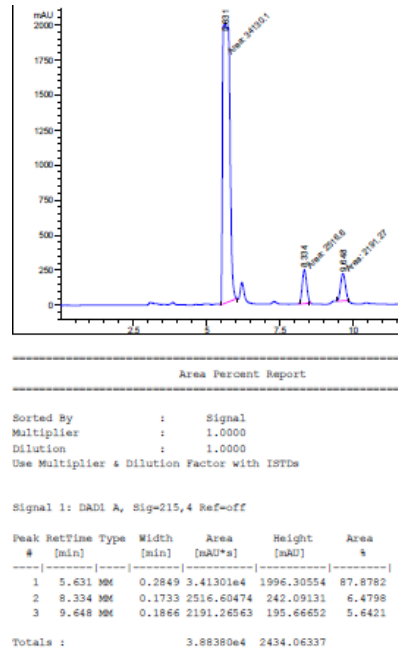
Orçun BALKANER 1991 yılında İstanbul’da doğdu. 2009 yılında başladığı Hitit Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında başarıyla tamamladı. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Prof. Dr. Aylin USLU danışmanlığında yüksek lisans eğitimime başladı. Yüksek Lisans Eğitimi boyunca TÜBİTAK tarafından desteklenen bilimsel projelerde proje asistanı olarak görev yaptı.

EKLER

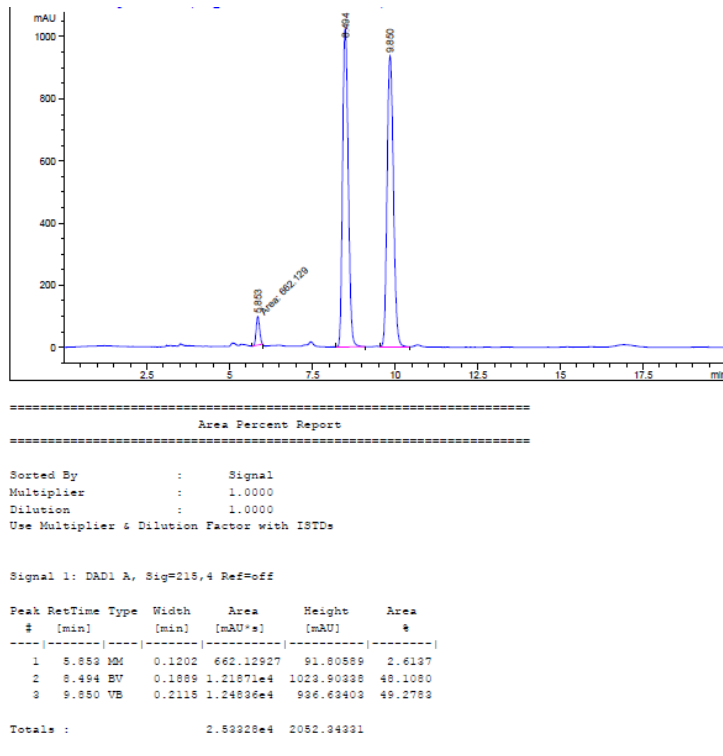
Ek A: Katalitik özelliklere ait HPLC spektrumları



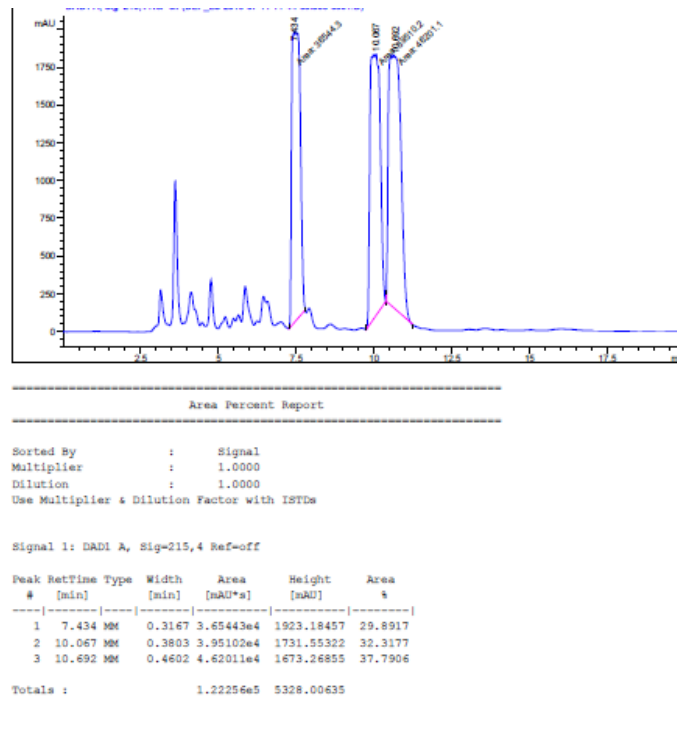
Şekil A1.1: 3a bileşiği-asetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



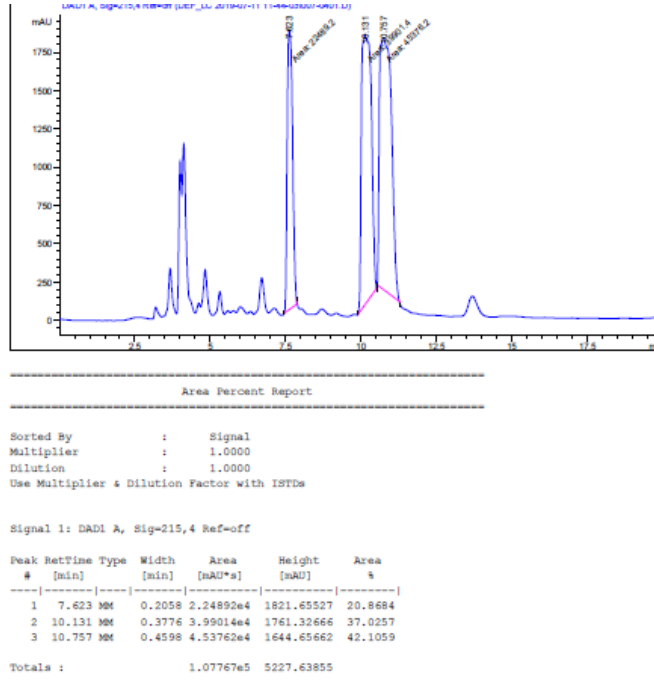
Şekil A1.2: 4a bileşiği-asetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



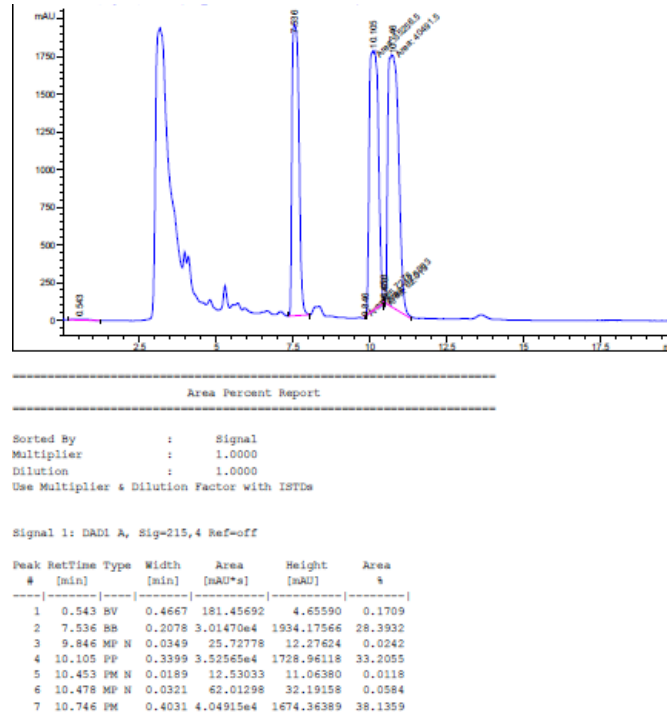
Şekil A1.3: 5a bileşiği-asetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



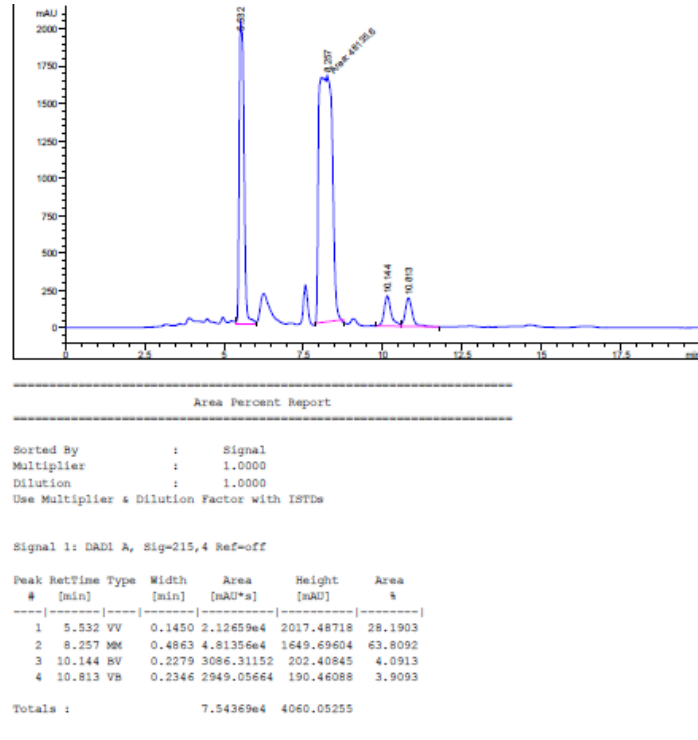
Şekil A1.4: 3a bileşiği-o-metoksiasetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



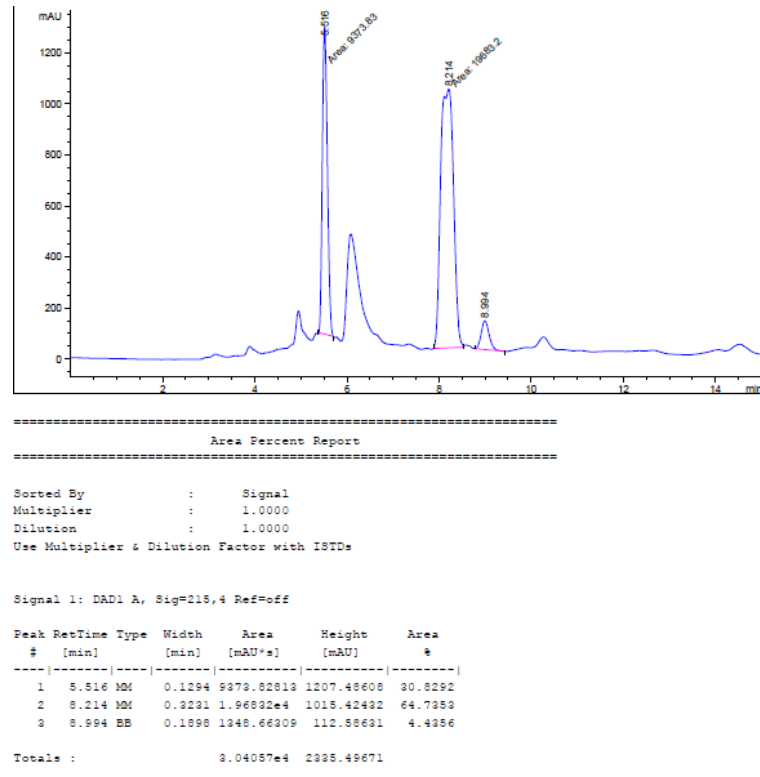
Şekil A1.5: 4a bileşiği-o-metoksiasetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



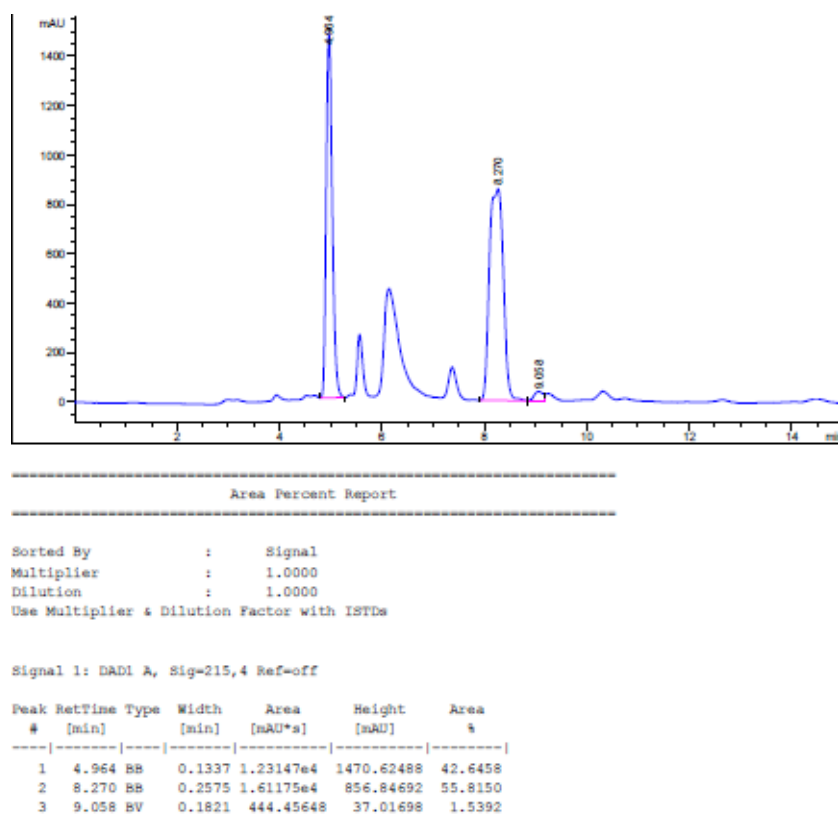
Şekil A1.6: 5a bileşiği-o-metoksiasetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



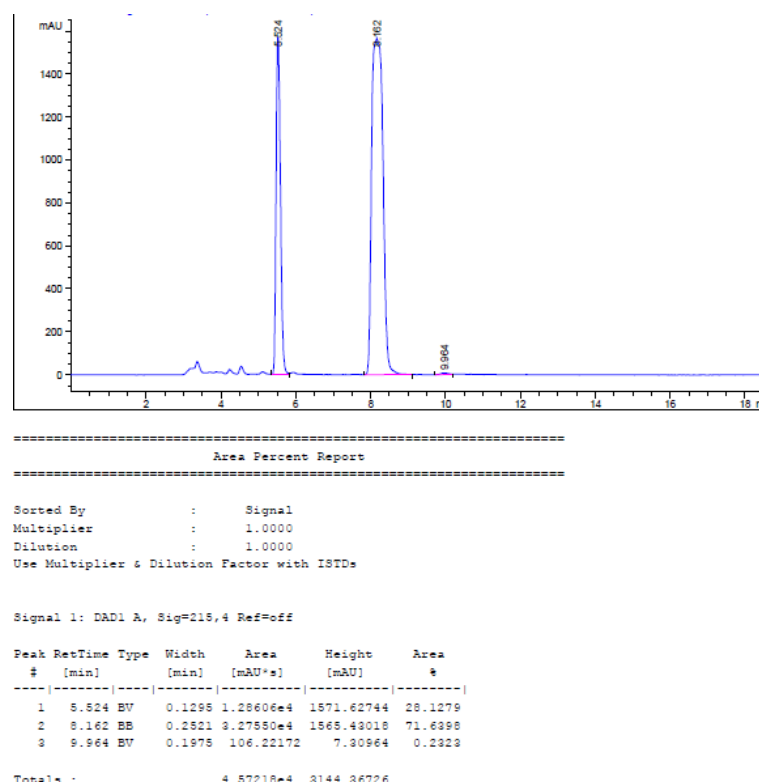
Şekil A1.7: 3a bileşiği-o-metilaseto-fenon (1000/1/100) HPLC spektrumu



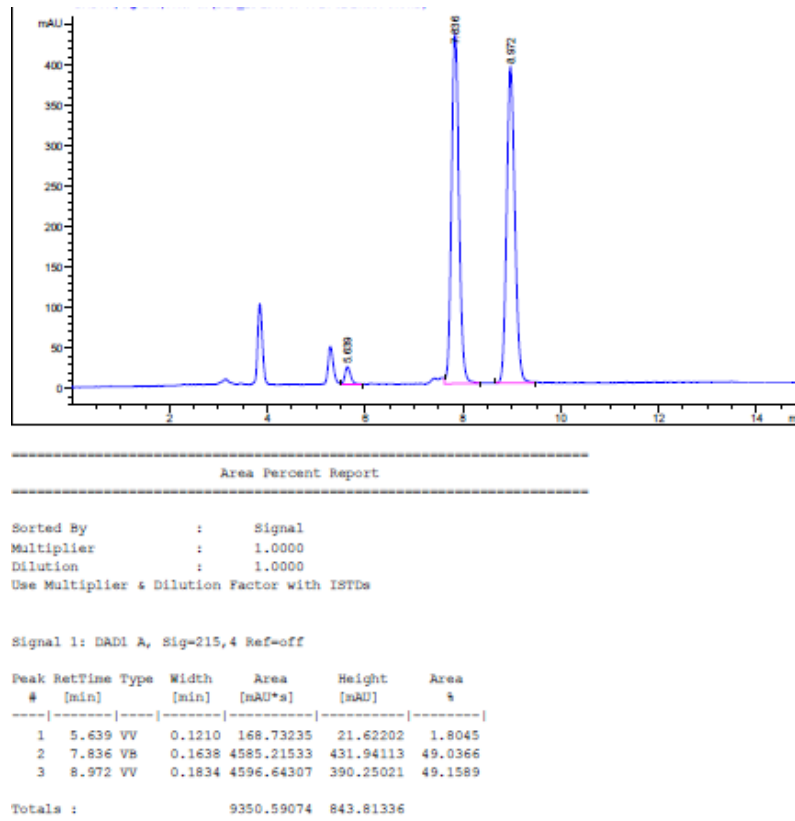
Şekil A1.8: 4a bileşiği-o-metilaseto-fenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



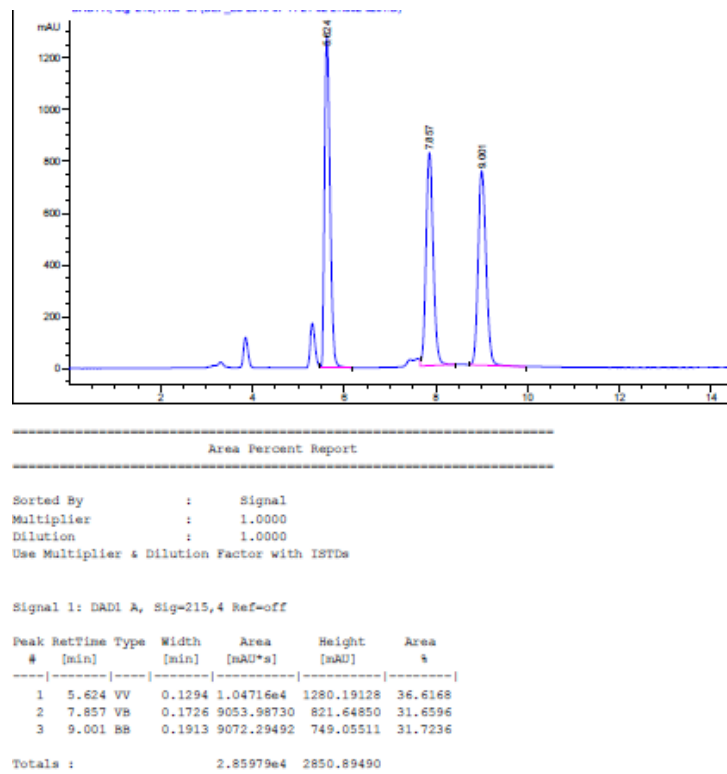
Şekil A1.9: 5a bileşiği-o-metilasetofenon (1000/1/100) HPLC spektrumu.



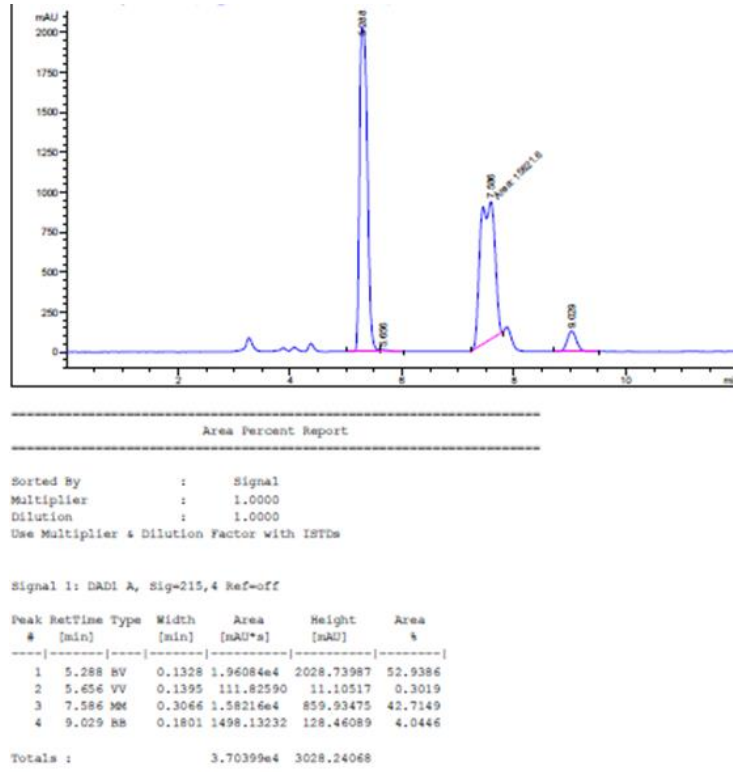
Şekil A1.10: 3a bileşiği-asetofenon (100/1/5) HPLC spektrumu.



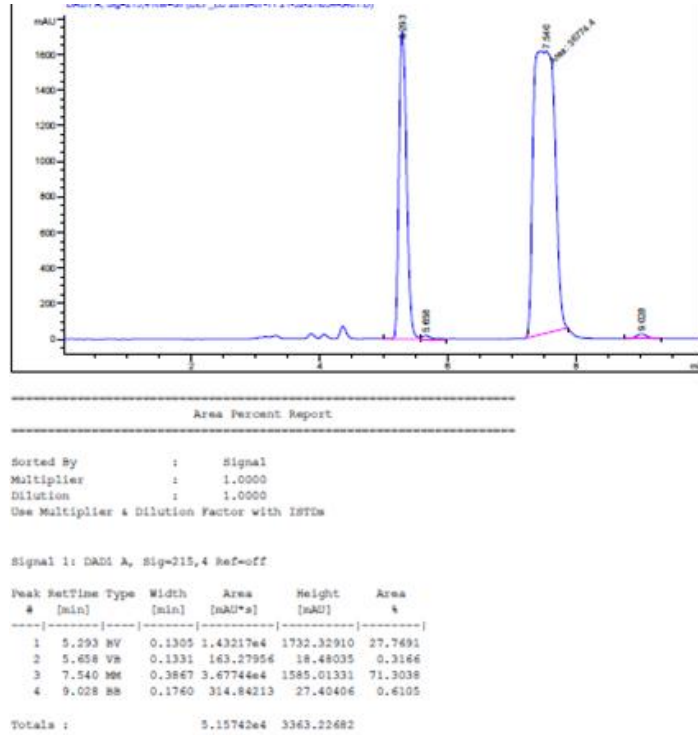
Şekil A1.11: 4a bileşiği-asetofenon (100/1/5) HPLC spektrumu.



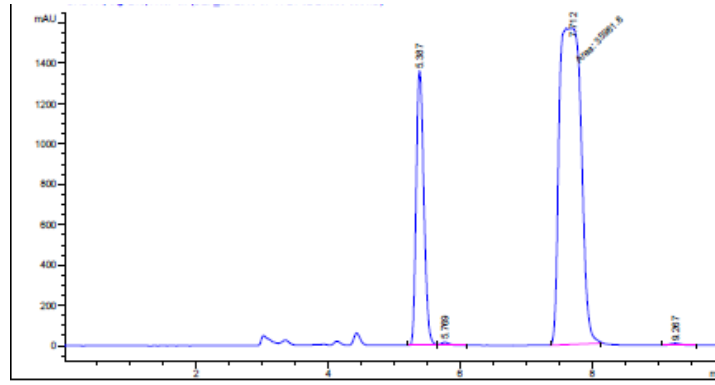
Şekil A1.12: 5a bileşiği-asetofenon (100/1/5) HPLC spektrumu



Şekil A1.13: 3a bileşiği-o-metilasetofenon (100/1/5) HPLC spektrumu.



Şekil A1.14: 4a bileşiği-o-metilasetofenon (100/1/5) HPLC spektrumu.



Area Percent Report

Sorted By : Signal
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=215,4 Ref=off

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	5.387	BV	0.1283	1.10125e4	1362.54187	23.3019
2	5.769	VB	0.1356	143.67003	15.57700	0.3040
3	7.712	MM	0.3824	3.59818e4	1568.25415	76.1357
4	9.267	BB	0.1820	122.13097	10.03480	0.2584
Totals :				4.72600e4	2956.40782	

Şekil A1.15: 5a bileşiği-o-metilasetoftenon (100/1/5) HPLC spektrumu.