

**T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİSYUM VE FOSFOR HALOJENÜRLERİN HALKALI BİLEŞİKLERLE  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**NİLAY KAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MALATYA - 2008**

**Tezin Başlığı: Silisyum Ve Fosfor Halojenürlerin Halkalı Bileşiklerle Reaksiyonlarının İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan: Nilay KAN

Sınav Tarihi: 25.07.2008

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR

Yrd. Doç. Dr. Saliha BEGEÇ

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Ali şAHİN  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Silisyum ve Fosfor Halojenürlerin Halkalı Bileşiklerle Reaksiyonlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Nilay Kan

## ÖZET

Yüksek lisans tezi

### SİLİSYUM VE FOSFOR HALOJENÜRLERİN HALKALI BİLEŞİKLERLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Nilay Kan

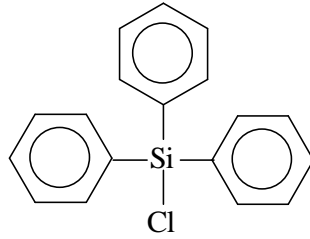
İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

100 + xviii sayfa

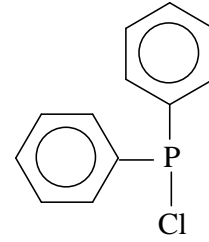
2008

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Saliha Begeç

Bu çalışma kapsamında, silisyum ve fosfor halojenürlerin halkalı bileşiklerle reaksiyonları incelenmiştir. Başlangıç maddesi olarak trifenilklorosilan (**I**) ve klorodifenil fosfin (**II**) bileşikleri kullanılmıştır.

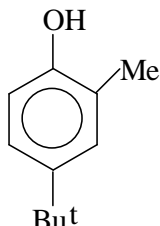


(I)

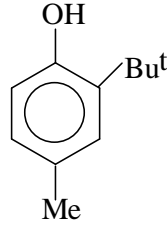


(II)

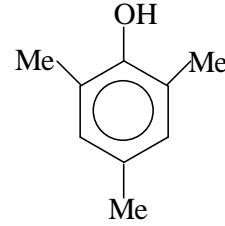
Kullanılan halkalı bileşiklerin (**III-XV**) açık yapısı aşağıda gösterilmiştir.



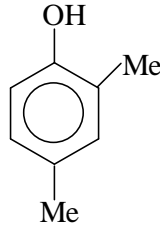
(III)



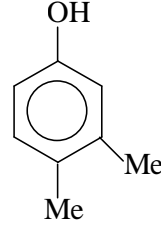
(IV)



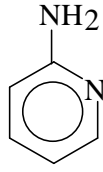
(V)



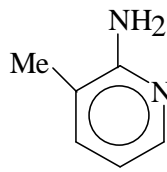
(VI)



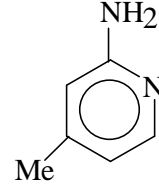
(VII)



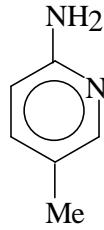
(VIII)



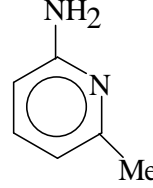
(IX)



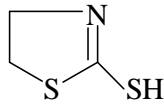
(X)



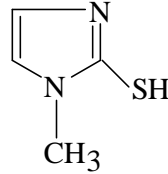
(XI)



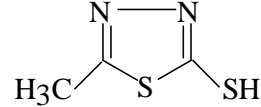
(XII)



(XIII)



(XIV)

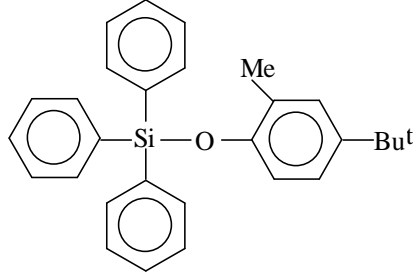


(XV)

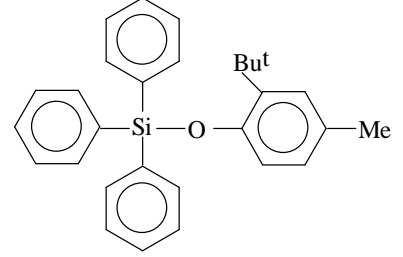
Bu çalışmanın amacı, yukarıda bahsedilen fenol türevleri, piridin türevleri ve heterohalkalı bazı bileşiklerle, trifenilklorosilan ve klorodifenil fosfinin reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijenine ve nemine karşı duyarlı olmasından dolayı kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı.

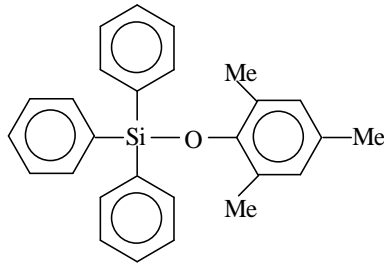
Yapılan çalışmalar neticesinde; **(I)** bileşiminin fenol türevleri **(III-VII)** ile etkileştirilmesinden **(1-5)** bileşikleri elde edilmiştir. Pridin türevleri ile **(VIII-XII)** olan reaksiyonlarından ise herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilememiştir.



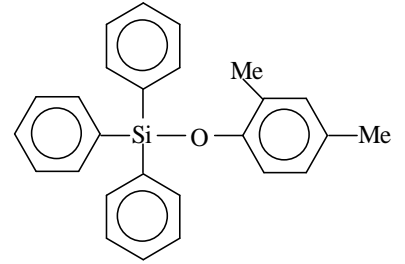
**(1)**



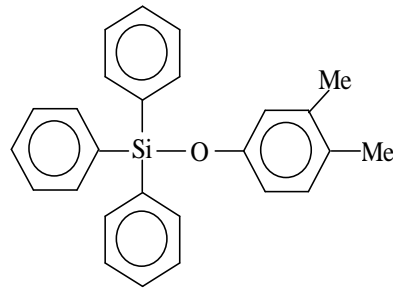
**(2)**



**(3)**

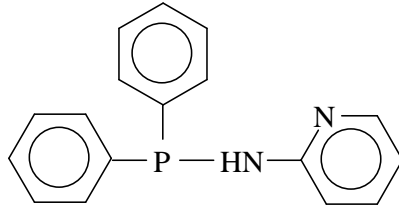


**(4)**

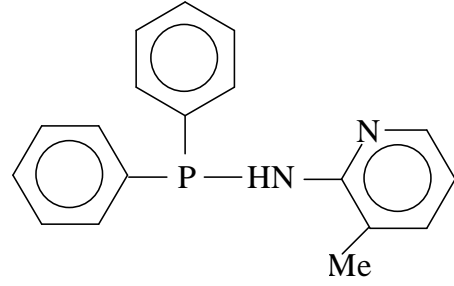


**(5)**

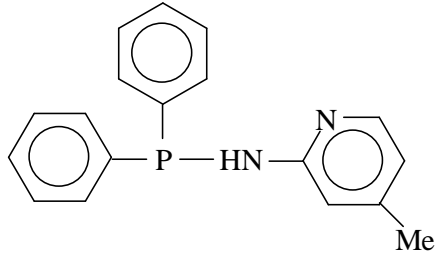
**(II)** bileşiminin pridin türevleri **(VIII-XII)** ile etkileştirilmesi sonucu aşağıda gösterilen **(6-10)** bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir. **(II)** bileşimin fenol türevleri **(III-VII)** ile reaksiyonundan herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilememiştir.



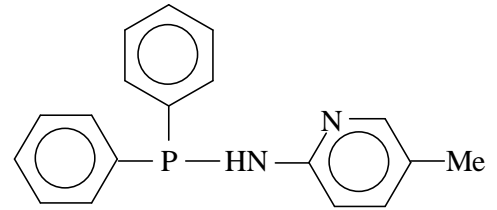
(6)



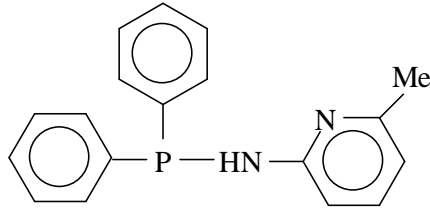
(7)



(8)



(9)



(10)

Yapılan denemeler sonucunda; **(I)** ve **(II)** bileşiklerinin heterohalkalı **(XIII-XV)** bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilmemiştir.

Elde edilen bileşiklerin yapıları; elementel analiz, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{29}\text{Si}$  NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELEER: Trifenilklorosilan, klorodifenilfosfin, piridin, fenol

## ABSTRACT

MSc. Thesis

The Investigation Of Reactions Of Silicon And Phosphorus Halides With Cyclic Compounds

Nilay Kan

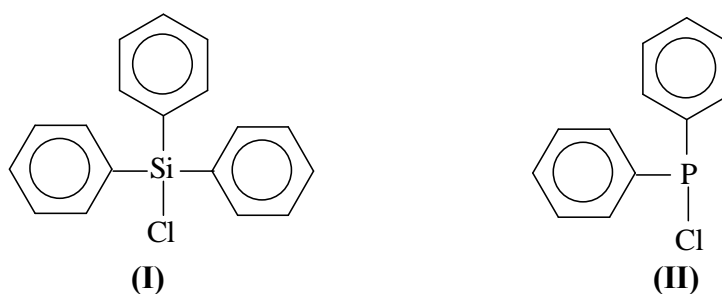
İnönü University  
Graduate of Natural and Applied  
Department of Chemistry

100 + xviii pages

2008

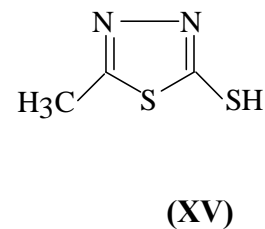
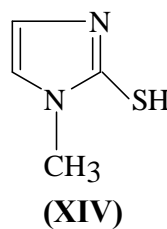
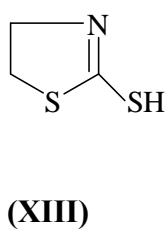
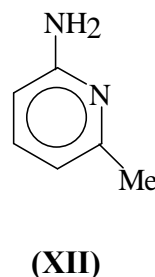
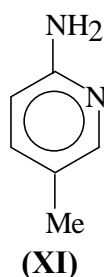
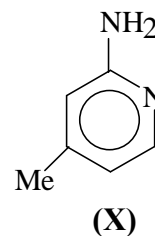
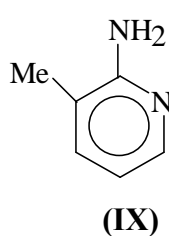
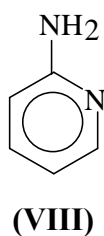
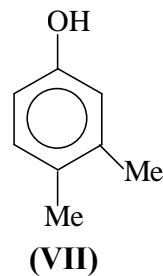
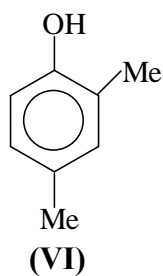
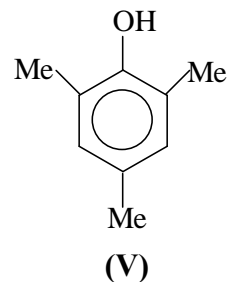
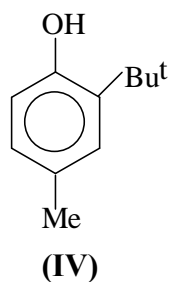
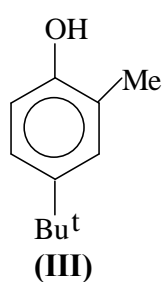
Supervisor: Assoc.Prof.Dr.Saliha BEGEÇ

In this study, the reactions of silicon and phosphorus halides with some cyclic compounds were investigated. Triphenylchlorasilane (**I**) and chlorodiphenylphosphine (**II**) were used as starting materials. The structures of cyclic compounds (**III-XV**) used in experiments are shown.



The structures of cyclic compounds (**III-XV**) used in experiments are shown.

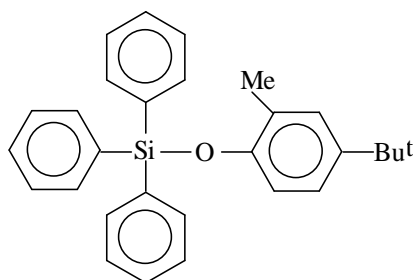




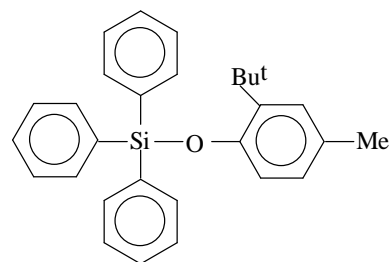
The purpose of this study was to determine reaction parameters of phenol pyridine derivatives and some heterocycles with **(I)** and **(II)** and to determine the optimal conditions and elucidate the structures of the compounds.

Since the compounds used in experiments are air and moisture sensitive, experimental studies were done under dry argon.

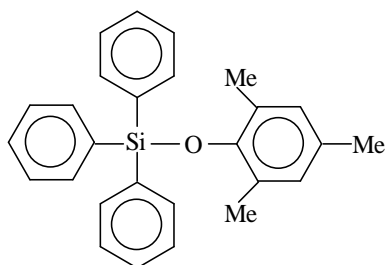
By the reactions of **(I)** with phenol derivatives **(III-VII)**; compounds **(1-5)** were obtained but compound **(I)** didn't give any substitution product with pyridine derivatives **(VIII-XII)**.



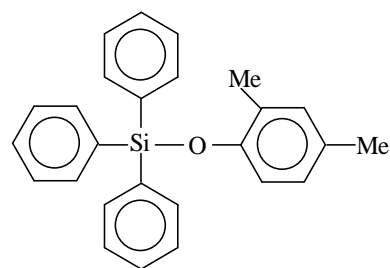
**(1)**



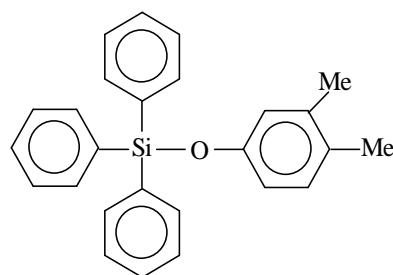
**(2)**



**(3)**

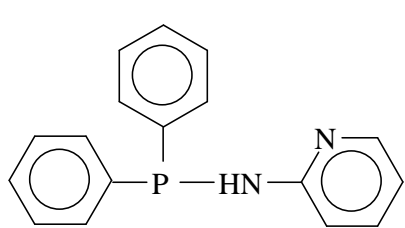


**(4)**

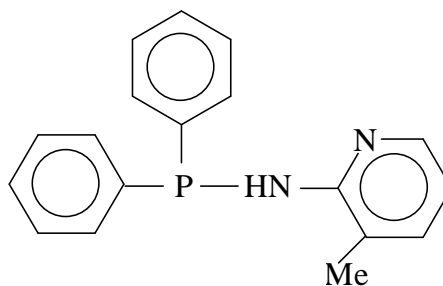


**(5)**

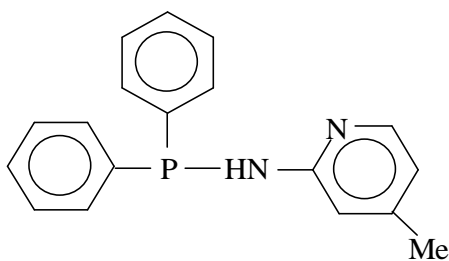
It was observed that compound **(6-10)** were formed from the reactions of **(II)** and pyridine derivatives **(VIII-XII)**. Compound **(II)** didn't give any substitution product with phenol derivatives **(III-VII)**.



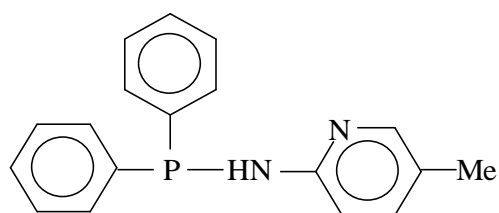
(6)



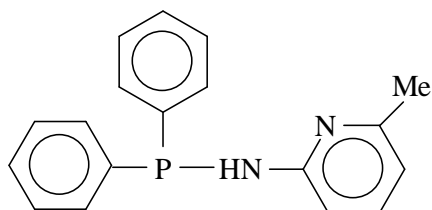
(7)



(8)



(9)



(10)

As a result, it was observed that both compounds **(I)** and **(II)** didn't give any substitution product with heterocycles **(XII-XV)**.

The structures of compounds were defined by elemental analysis, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy.

KEYWORDS: Triphenylchlorosilane, chlorodiphenylphosphine, pyridine, phenol

## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için büyük özveri ile tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Saliha BEGEÇ'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteğini esirgemeyen bilgi ve birikimleri ile bizi aydınlatan sayın hocam Prof.Dr. Adem KILIÇ'a derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasında yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım Sümeyya ALATAŐ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana güvenen, her zaman destek ve moral veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yürütülmesi için kaynak sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (B.A.P. :2006/40) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xvi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Organometalik Kimya.....	1
1.2. Silisyum Bileşikleri ve Özellikleri.....	3
1.2.1. Silanların sentezi.....	4
1.2.2. Silanların tepkimeleri.....	6
1.3. Fosfinler.....	12
1.3.1. Halofosfinler $RPX_2$ ve $R_2PX$ .....	12
1.3.2. Fosfinlerin alkoksi ve amino türevleri.....	19
1.3.3. Fosfinlerin sentezi.....	26
1.3.4. Fosfinlerin önemli özellikleri.....	29
1.3.5. Konu ile İlgili Çalışmalar.....	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
2.1. Trifenilchlorosilan'ın Fenol Türevleri ile Reaksiyonları.....	41
2.1.1. (1) Bileşiğinin sentezi.....	41
2.1.2. (2) Bileşiğinin sentezi.....	42
2.1.3. (3) Bileşiğinin sentezi.....	43
2.1.4. (4) Bileşiğinin sentezi.....	44
2.1.5. (5) Bileşiğinin sentezi.....	44
2.2. Klorodifenilfosfin ile 2-aminopiridin türevlerinin reaksiyonları.....	45
2.2.1. (6) Bileşiğinin sentezi.....	46
2.2.2. (7) Bileşiğinin sentezi.....	47
2.2.3. (8) Bileşiğinin sentezi.....	47
2.2.4. (9) Bileşiğinin sentezi.....	48

2.2.5. (10) Bileşğinin sentezi.....	49
2.3. Trifenilklorosilan ile 2-aminopiridin Türevlerinin Reaksiyonları.....	50
2.3.1. Trifenilklorosilan ile 2-amino-4-metilpiridin`in etkileştirilmesi.....	50
2.3.2. Trifenilklorosilan ile 2-amino-6-metilpiridin`in etkileştirilmesi.....	51
2.4. Klorodifenilfosfinin Fenol Türevleri ile Olan Reaksiyonları.....	51
2.4.1. Klorodifenilfosfin ile 2-metil-4- <i>ter</i> -bütilfenol`ün etkileştirilmesi.....	51
2.4.2. Klorodifenilfosfin ile 2- <i>ter</i> -bütil-4-metilfenol`ün etkileştirilmesi.....	52
2.4.3. Klorodifenilfosfin ile 3,4-dimetilfenol`ün etkileştirilmesi.....	53
2.4.4. Klorodifenilfosfin ile 2,4-dimetilfenol`ün etkileştirilmesi.....	53
2.4.5. Klorodifenilfosfin ile 2,4,6-trimetilfenol`ün etkileştirilmesi.....	54
2.5. Klorodifenilfosfin ve Trifenilklorosilanın Heterohalkalı Bileşiklerle Reaksiyonları.....	55
2.5.1. Klorodifenilfosfin ile 2-merkaptotiyazolin`in etkileştirilmesi.....	55
2.5.2. Trifenilklorosilan ile 2-merkaptotiyazolin`in etkileştirilmesi.....	55
2.5.3. Trifenilklorosilan ile 2-merkpto-1-metilimidazol`in etkileştirilmesi.....	56
2.5.4. Klorodifenilfosfin ile 2-merkpto-1-metilimidazol`in etkileştirilmesi.....	57
2.5.5. Klorodifenilfosfin ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol`ün etkileştirilmesi.....	57
2.5.6. Trifenilklorosilan ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol`ün etkileştirilmesi.....	58
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	59
3.1. Trifenilklorosilan ile 2-metil-4- <i>ter</i> -bütilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (1) Yapı Analizi.....	59
3.2. Trifenilklorosilan ile 2- <i>ter</i> -bütil-4-metilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (2) Yapı Analizi.....	63
3.3. Trifenilklorosilan ile 2,4,6-trimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (3) Yapı Analizi.....	66
3.4. Trifenilklorosilan ile 2,4-dimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (4) Yapı Analizi.....	69
3.5. Trifenilklorosilan ile 3,4-dimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (5) Yapı Analizi.....	72
3.6. Klorodifenilfosfin ile 2-aminopiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (6) Yapı Analizi.....	75

3.7.	Klorodifenilfosfin ile 2-amino-3-metilpiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (7) Yapı Analizi.....	79
3.8.	Klorodifenilfosfin ile 2-amino-4-metilpiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (8) Yapı Analizi.....	82
3.9.	Klorodifenilfosfin ile 2-amino-5-metilpiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (9) Yapı Analizi.....	86
3.10.	Klorodifenilfosfin ile 2-amino-6-metilpiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (10) Yapı Analizi.....	90
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
5.	KAYNAKLAR.....	94
	ÖZGEÇMİŞ.....	100

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin $^{29}\text{Si}$ NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.2. (1) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.3. 2-metil-4- <i>ter</i> -bütilfenol`ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.4. (1) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.5. (1) Bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	63
Şekil 3.6. (2) Bileşiğinin $^{29}\text{Si}$ NMR spektrumu.....	65
Şekil 3.7. (2) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	65
Şekil 3.8. 2- <i>ter</i> -bütil-4-metil fenolün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.9. (2) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.10. (2) Bileşiğinin FT-IR spektrumu .....	67
Şekil 3.11. (3) Bileşiğinin $^{29}\text{Si}$ NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.12. (3) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	69
Şekil 3.13. (3) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	69
Şekil 3.14. (3) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 3.15. (4) Bileşiğinin $^{29}\text{Si}$ NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.16. (4) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.17. (4) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu .....	72
Şekil 3.18. (4) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	72
Şekil 3.19. (5) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.20. 3,4-dimetil fenol`ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.21. (5) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.22. (5) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 3.23. (6) Bileşiğinin $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu.....	77
Şekil 3.24. Klorodifenil fosfin`in $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.25. (6) Bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.26. 2-aminopridin`in $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.27. (6) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.28. (6) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 3.29. (7) Bileşiğinin $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu .....	81
Şekil 3.30. (7) Bileşiğin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.31. 2-amino-3-metilpiridin`in $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.32. (7) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	83



Şekil 3.33. (7) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 3.34. (8) Bileşiğinin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.35. (8) Bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.36. 2-amino-4-metilpiridin`nin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	86
Şekil 3.37. (8) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	86
Şekil 3.38. (8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	87
Şekil 3.39. (9) Bileşiğinin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	88
Şekil 3.40. (9) Bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	89
Şekil 3.41. (9) 2-amino-5- metilpidin`in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	89
Şekil 3.42. (9) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	90
Şekil 3.43. (9) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 3.44. (10) Bileşiğinin <sup>31</sup> P NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.45. (10) Bileşiğin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.46. (10) Bileşiğinin <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	93
Şekil 3.47. (10) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93

## ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1. Hekzakoordinasyon ve UV irradasyon ile Si-Cl bağının aktivasyonu.....	7
Şema 1.2. Bazı 5 ve 6 koordinasyonlu silisyum bileşikleri .....	8
Şema 1.3. Alkollerin fenilhidrosilanlarla katalizli sililasyonu.....	10
Şema 1.4. Aminodifenilfosfinlerin sentezi.....	33
Şema 1.5. Sentezlenen bazı aminodifenilfosfinler .....	34

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	(1)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	61
Çizelge 3.2.	(2)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	64
Çizelge 3.3.	(3)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	68
Çizelge 3.4.	(4)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	71
Çizelge 3.5.	(5)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları .....	74
Çizelge 3.6.	(6)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	77
Çizelge 3.7.	(7)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	81
Çizelge 3.8.	(8)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	84
Çizelge 3.9.	(9)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	88
Çizelge 3.10.	(10)	Bileşiminin Element Analizi Sonuçları.....	91

## SİMGELER VE KISALTMALAR

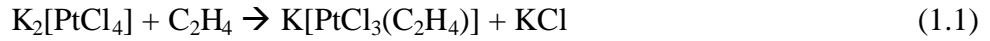
THF	Tetrahidrofur
DCM	Diklorometan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	Thin Layer Chromotography
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
e.n	Erime noktası

# 1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

## 1.1. Organometalik Kimya

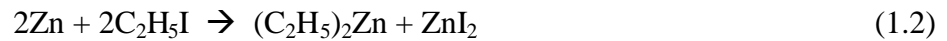
Organometalik kimya, organik ve anorganik kimya dallarını bir araya getiren önemli bir disiplindir. Adından da anlaşılacağı gibi organometalik kimya, metal ve organik birimleri bir arada içeren bileşiklerin kimyasıdır. Bazı bilim adamlarının tanımına göre organometalik bileşikler en az bir metal-karbon bağı içermelidir. Bu metal geçiş metali olabileceği gibi ana grup metallere de olabilir. Böylece metal karboniller, metal alkinler, metal aren bileşikleri organometalik sınıfına girer. Silisyum ve germanyum gibi elementlerin organik bileşikleri de organometalik sayılırlar. Organik birimlerin metale azot, fosfor, oksijen veya kükürt gibi başka bir atomla bağlandığı bileşikler, bu tanımda organometalik kimya kapsamına girmedikleri halde tanımları daha geniş tutulan metal-organik kimya kapsamına girerler. Metal-organik bileşikler metali ve organik birimi birlikte bulundurdıkları halde, organik birimin metale mutlaka karbon üzerinden bağlanmış olması gerekmez.

Bilinen ilk organometalik bileşik, Zeise tarafından 1827 yılında keşfedilen  $K[PtCl_3(C_2H_4)]$  tuzudur. Zeise bu bileşiği tetrakloroplatinat (II) çözeltisinden etilen gazı geçirerek elde etmiştir (1.1).



Bu komplekste etilenin metale nasıl bağlandığı ancak 1950' llerde yapılan X-ışınları yapı analizinden sonra anlaşılabilmiştir.

Organometalik kimyada bundan sonraki en önemli gelişme, 1848' de Franklin tarafından gerçekleştirilen dietilçinko sentezidir (1.2).



Organometalik kimyada büyük gelişmelere yol açan önemli bir aşama da, Grignard bileşikleri olarak bilinen alkilmagnezyum halojenürlerin sentezinin keşfidir (1.3). Grignard, susuz ortamda gerçekleştirdiği alkilmagnezyum halojenür sentezinden dolayı 1912 Nobel kimya ödülünü almıştır.



Organometalik kimyada asıl gelişmeler 1950' lerden sonra başlamıştır. X-ışınları yapı analizleri ve yeni spektroskopik tekniklerin kullanılması ile organometalik bileşiklerin yapıları incelenmiş ve bağlanma şekilleri daha iyi anlaşılmıştır. Buna paralel olarak bilim adamları organometalik bileşikleri kullanarak yeni maddeler sentezlemenin yollarını aramaya başlamışlardır. Organometalik bileşiklerin birçok organik maddenin sentezinde katalizör olarak kullanılması büyük ilgi çekmiştir. Bu ilgi, değişik özelliklere sahip yeni organometalik bileşiklerin bulunması ve bunların uygulama alanlarının genişlemesini hızlandırmıştır.

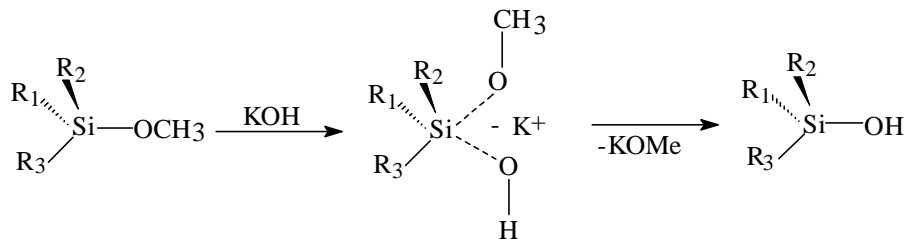
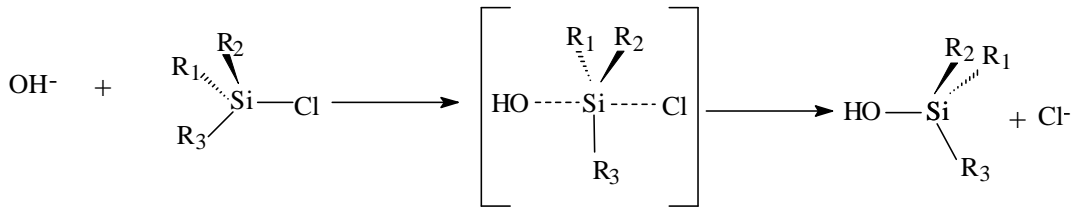
1950'lerden sonra organometalik kimyada çok hızlı gelişmeler gözlenmektedir. Bu tarihten sonra kimyada Nobel ödüllerinden dördü daha organometalik kimyacılar verilmiştir. K. Ziegler (Almanya) ve G. Nata (İtalya) Organometalik katalizörler kullanarak izotaktik (metil gruplarını zincirin aynı tarafında bulunduran ) polipropilen sentezini gerçekleştirdikleri için 1963 Nobel Kimya Ödülünü almışlardır. 1973 Nobel Kimya Ödülü de iki aren halkasını birbirine paralel olarak metale bağlayıp sandviç şeklindeki organometalik komplekslerin sentezini gerçekleştiren ve metal-karben ve metal-karbin komplekslerini sentezleyen E. O. Fischer (Almanya) ve G. Wilkinson` a (İngiltere) verilmiştir. 1983`teki Nobel Kimya Ödülünü de organometalikleri kullanarak C-H aktivasyonunu gerçekleştiren R. G. Bergman ve W. A. G. Graham (ABD) almışlardır. Organometalik tepkimelerin kuramsal hesaplamalarını gerçekleştiren K. Fukui (Japonya) ve R. Hoffmann (ABD) 1984 yılı Nobel Kimya Ödülünü almışlardır. Boranlar üzerine yaptığı çalışmalarından dolayı W. N. Lipscomb`a 1976 da ve organoboranların organik sentezlerde kullanımını gerçekleştiren H. C. Brown ve G. Wittig`e 1979 da verilen Nobel Kimya Ödüllerini de Organometalik kimya alanında saymak gerekir.

Başlangıçta yeni organometalik bileşiklerin sentezi doğrultusunda yoğunlaşmış olan çalışmalar bugün organometalik bileşiklerin daha çok kullanım alanlarının genişletilmesine doğru kaymıştır. Yeni kullanım alanları arasında biyokimya ve yarı iletken malzeme teknolojisi sayılabilir [1].

## 1.2. Silisyum Bileşikleri ve Özellikleri

4A grubu elementleri içinde en bol olanı silisyumdur, yer kabuğunun (kütlece) %27 sini oluşturur. Silisyum yarı metal özelliği ile bilgisayar ve güneş enerjisi kolektörü gibi endüstride geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ayrıca yarı iletken teknolojisinde çok önemlidir. Doğada silisyumun oksijenle oluşturduğu dörtüzlü  $\text{SiO}_4$  birimlerini içeren çok sayıda minerali mevcuttur. Silisyum dioksit,  $\text{SiO}_2$ , doğada çeşitli şekillerde bulunur, en çok bilineni  $\alpha$ -kuartztır, granit ve kum taşının temel yapısını oluşturur.  $\text{SiO}_2$ , camın ana bileşenidir, kromatografide bir destek maddesi olan silika jel, substrat katalizörü, süzme vasıtası ( kizelgur, diyatome toprağı vb.) olarak endüstride pek çok uygulama alanına sahiptir [2].

4A grubu elementlerinden silisyum ( $X= 1.74$ ) elektropozitif olduğundan, nükleofilik saldırılara yatkındır. Silisyum bileşiklerinin bütün süstitüsyon tepkimeleri bimoleküler mekanizma ile gerçekleşir. Kiral silisyum bileşiklerinin konfigürasyonlarını koruyup korumamaları ayrılan gruba bağlıdır. Kolay ayrılan bir grup (Cl, Br, I gibi) varsa devrilme olur. Güçlkle ayrılan “kötü” grup varsa konfigürasyon korunur. Aşağıdaki tepkimelerde de görüldüğü gibi kiral silisyum bileşikleri kullanılarak bu özellikler saptanabilir [3].



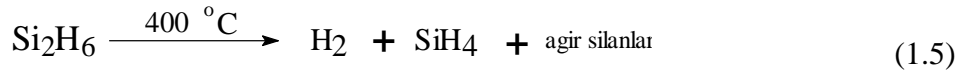
(1.4)

Silisyum içeren çoğu bileşikler yaygın bir şekilde çalışılmaktadır, çünkü bu bileşikler optik ve elektronik materyallerin üretimi için potansiyel uygulamalarına bağlı olarak, bilimsel ve teknolojik açıdan oldukça ilgi çekicidir [4].

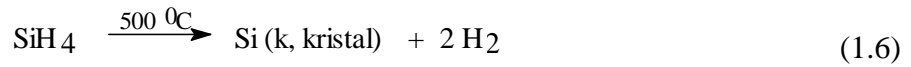
### 1.2.1. Silanların sentezi

Kısmen magnezyum silisür içeren magnezyum borür kullanıldığı için Stock kendisini hidrürle çalışır halde bulmuştur. Stock, alkan analogu dört silanı, özellikle  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{SiH}_8$  ve  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  tanımlamıştır. Böylesi ürünlerin modern gaz kromatografisiyle ayrılması,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 'un gerçekte bütan ve metil propan analogları doğrusal ve dallanmış izomer karışımları içerdiğini göstermektedir. Gerçekten gaz kromatografisi, en azından  $\text{Si}_8\text{H}_{20}$ 'ye dek, doğrusal ve dallanmış zincir yapıdaki tüm silisyum analoglarının varlığını doğrulamaktadır.

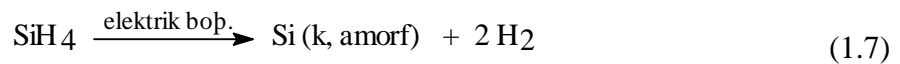
Termal yönden silanlar hidrokarbonlara göre daha az kararlıdır. Bu nedenle silanlar orta sıcaklıklarda parçalanarak silanın kendisini ve daha yüksek silanları oluşturur (1.5).



Yaklaşık  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ve üstünde silan, silisyum ve hidrojene ayrışır (1.6). Bu piroliz tepkimesi sıcaklıkla bir bileşiğin bozunması, teknolojiye önemli bir yere sahiptir. Çünkü silan, yarıiletken endüstrinin gereksinimi olan saf kristal silisyum kaynağı olarak kullanılır.



Bu işlemde ısıtılmış malzemenin üstü ince bir silisyum tabakasıyla örtülür [5]. Bununla ilişkili bir tepkime, silanın elektrik boşalma sırasındaki bozunması, amorf silisyum verir (1.7).



Amorf silisyum küçük hesap makinalarındaki güç kaynağı gibi, fotohücrelerin yapımında kullanılır. Gerçekte, “amorf silisyum” yanlış bir adlandırmadır. Çünkü bu madde küçümsenmeyecek oranda hidrojen içerir. IR spektroskopisi hidrojenin Si-H

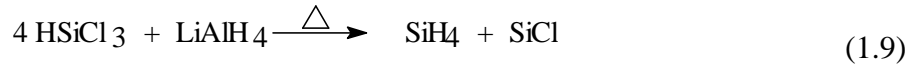


bağlarıyla bağlandığını göstermektedir. Si-H bağları saf kristal silisyumun elmas yapısından sorumlu olan düzenli Si-Si bağlarının oluşumunu engellediği için amorf yapı ortaya çıkmaktadır.

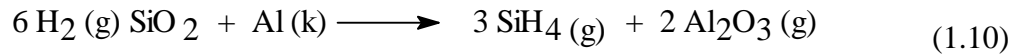
Si-H bağlarının hazırlanmasında Stock tarafından kullanılan silisür protonlama yönteminin günümüzde önemi kalmamıştır. Onun yerine laboratuvarında, aşağıdaki örnekte görüldüğü gibi, Si-Cl ya da Si-Br ün LiAlH<sub>4</sub> ile çift yerdeğiştirme tepkimesi kullanılır (1.8).



Laboratuvarında kullanışlı olmakla birlikte, bu yöntem silanın ticari üretimi için çok pahalıdır. Bunun yerine, silanın ticari üretiminde daha ucuz HCl ile ya silisyum ya da demir silisür kullanılır; bunlar triklorosilan, HSiCl<sub>3</sub>, oluşturur. Daha sonra triklorosilan, silan vermek üzere alüminyum klorür gibi bir katalizör varlığında ısıtılır (1.9).



Bu tepkime endoerjiktir ve yüksek sıcaklıklarda daha endotermikleşir ( $\Delta S^0 = -58,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ). Fakat çok uçucu olan SiH<sub>4</sub>ü uzaklaştırarak, tepkime sağa, doğru yönlendirilebilir. Silan, ergimiş NaCl ve AlCl<sub>3</sub> karışımında, yüksek hidrojen basıncı altında alüminyumla SiO<sub>2</sub>`nin indirgenmesiyle ticari olarak hazırlanabilir. Bunun için idealleştirilmiş tepkime aşağıdaki gibidir (1.10).



Silan güneş pillerindeki gibi, yarıiletkenlerin üretiminde ve alkenlerin hidrosilillenme kullanılır. Ticari amaçla yüksek basınçlı hidrojen, silisyum dioksit ve alüminyumdan hazırlanır.

### 1.2.2. Silanların tepkimeleri

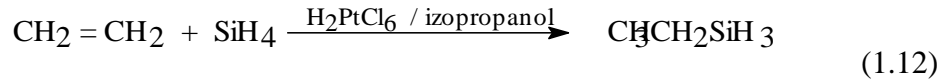
Silanlar genellikle hidrokarbon analoglarına göre ve havayla temasta kendiliğinden tutuşur. Flor, klor ve bromla da patlayarak tepkime verir. Silan kendisi sulu çözeltide indirgendir. Örneğin  $Fe^{3+}$  içeren oksijensiz sulu çözeltiden geçirildiğinde  $Fe^{2+}$  oluşur.

Silisyum ve hidrojen arasındaki bağlar nötral suda kolayca hidroliz olmaz. Fakat kuvvetli asitte yada eser halde baz varlığında tepkime hızlıdır. Benzer şekilde, alkoliz katalitik miktardaki alkoksitle hazırlanır (1.11).



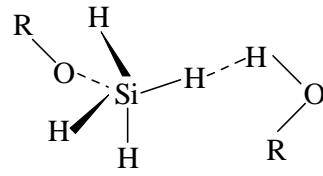
Kinetik çalışmalar tepkimenin ( XVI ) ile gösterilen bir yapı üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.  $OR^-$  anyonu Si atomuna saldırır, bu sırada hidrik ve protik hidrojen atomları arasındaki  $H \cdots H$  hidrojen bağı üzerinden  $H_2$  oluşur. Her ne kadar silisyum tetra halojenürler aminlerle ve benzeri vericilerle kararlı bir çok kompleks oluştursa da, önerilen ara ürün izole edilememektedir. Çünkü silan tetrahalojenürlerden çok daha zayıf bir Lewis bazıdır. Halojenlere göre hidrojenin daha az elektronegatif olduğu düşünüldüğünde, bu Lewis asitliğindeki fark akla yatkındır. Halojenler Si atomunu daha artı kılar; dolayısıyla  $SiCl_4$  deki Lewis asit konumu  $SiH_4$  dekinden daha kuvvetlidir.

Hidrobordanmanın silisyum analogu hidrosilillenme, Si-H bağının alken ve alkin çoklu bağına katılmasıdır. Hem endüstri, hem de laboratuvar sentezlerinde kullanılan bu tepkime ara basamakta bir radikal oluşturacak koşullarda ( $300^0C$  veya UV ışınlaması) gerçekleştirilir. Pratikte, katalizör olarak bir platin kompleksi kullanılarak, çok daha yumuşak koşullarda yürütülür (1.12).

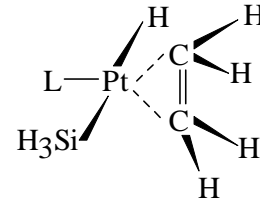


Bugünkü görüşe göre tepkime, hem alkenin hem de silanın metal atomuna bağlı olduğu bir araürün ( XVII ) üzerinden yürür.

Silan bir indirgendir. Katalizör olarak bir platin kompleksi kullanıldığında, silan karbon-karbon çift bağına katılır (hidrosilasyon) ve alkollerle  $Si(OR)_4$  oluşur [6].



( XVI )

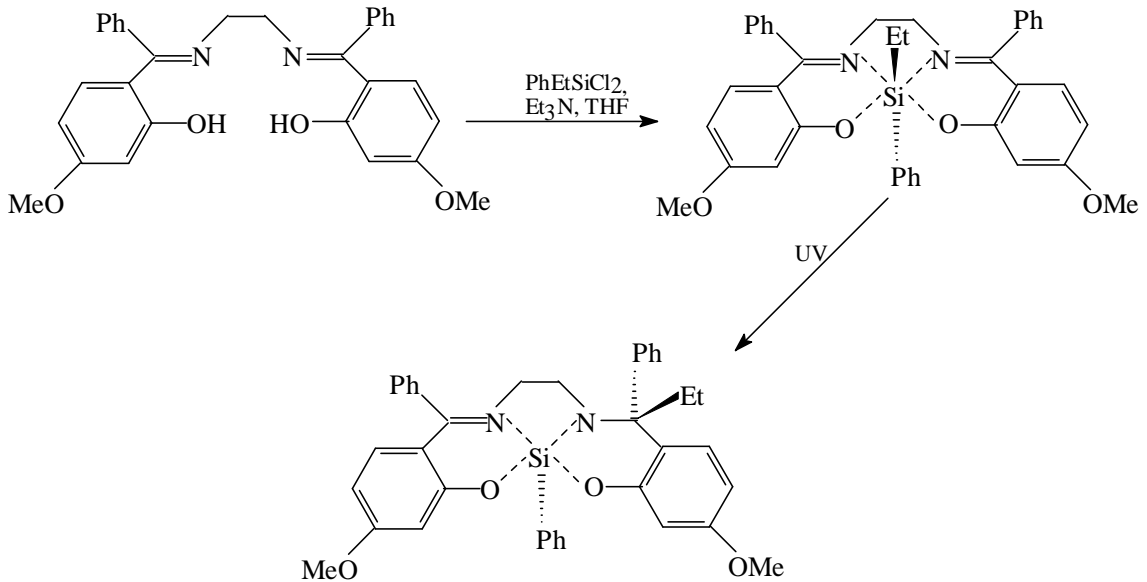


( XVII )

Sterik etkinin organosilisyum kimyası üzerindeki etkisi her zaman vurgulanmıştır [7-9]. Ancak etkilerin nicel tanım çalışması çok değildir [7,10].

Grignard reaktiflerinin kullanılması organosilisyum bileşiklerinin üretimi için çok yönlü bir metottur [11]. Ancak, yalnızca birkaç araştırma, reaksiyonların nicel bakış açısı ile ilgilenmiştir. Yalnızca çok az sayıda Grignard reaksiyonları ile silisyumların kinetik çalışmaları yayınlanmıştır [12].

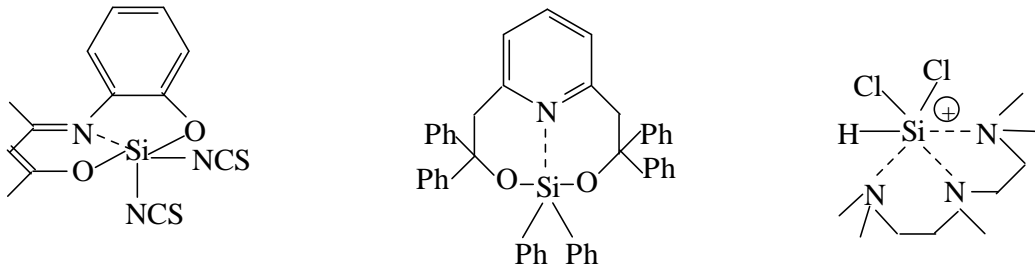
Salen tipi ligantlarla organosilanların hegzakoordinasyonu yoluyla Si-C bağının aktivasyonuna bir yaklaşım son zamanlarda yayınlanmıştır [13] (Şema 1.1). Hegzakoordinasyonlu ligantların UV ışığı ile irradyasyonu ile bir Si-C bağı kırılır, bir kovalent Si-N bağı oluşumuyla sonuçlanır ve bir organik sübstitüent yeniden düzenlenir.



Şema 1.1. Hegzakoordinasyon ve UV irradyasyon ile Si-C bağının aktivasyonu

Doğrudan metodlarla organosilanların üretimi, Grignard prosesleriyle olandan daha iyi olmasına rağmen, bazı özel silanlar için Grignard prosesleri gereklidir. Grignard bileşiklerinin çok yaygın oluşu, alternatif teknolojilere göre daha geniş fonksiyonellik sağlamaktadır [11].

Dörtten daha büyük koordinasyon sayısına sahip silisyum bileşiklerine ilgi duyulmadan önce çeşitli ligant sistemleri, özellikle multidentat kelat yapıcı ligantlar, hiperkoordinasyonlu silisyum komplekslerinin sentezinde uygulanmıştır [14]. Kullanılan ligantların elektronik özelliklerine, kendi koordinasyon sayılarına (genelde 5 ya da 6) bağlı olarak bu komplekslerin çoğu yeni yapısal özellikler ve reaktivite sergilemektedir [15] (Şema 2).



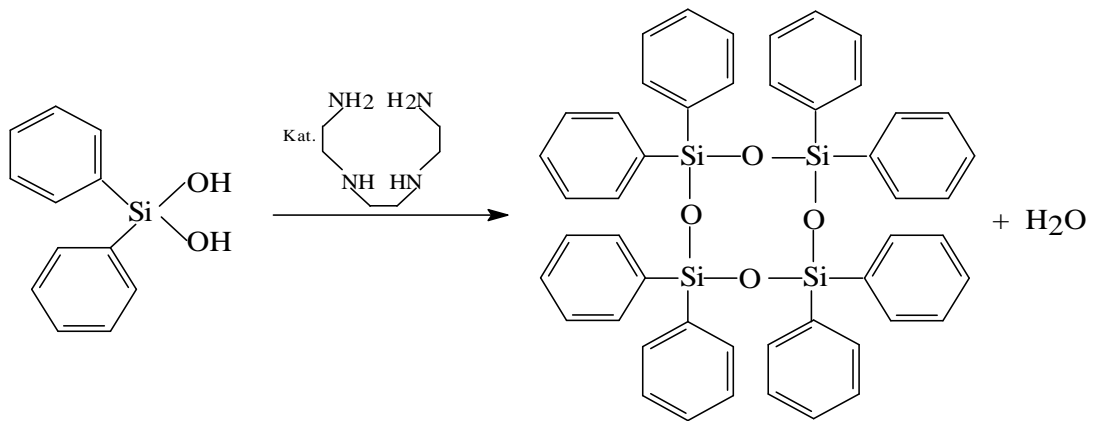
**Şema 1.2.** Bazı 5 ve 6 koordinasyonlu silisyum bileşikleri

(MeSi)<sub>3</sub>C grubunun (Trisyl grubu, Tsi olarak sık sık gösterilir) hacimli olmasından dolayı, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CSiRR'X tipi bileşikler (X=halojen ya da H), X'in doğrudan bimoleküler nükleofilik yer değiştirmesine uğrar [16].

Organometalik kimyanın bir kısmı olarak organosilisyum kimyası bilimin hızlı gelişen alanlarından biridir. İyi bilinen bazı silisyum içeren inorganik ve polimerik bileşikler vardır, ancak doğal olarak organosilisyum içerenler yoktur. Organosilisyum kimyası Kippings'in öncülük eden çalışmalarıyla 20.yüzyılın başlarında gelişmiştir. Sentetik ayraçların, bioaktif moleküllerin, biomedikal materyallerin, elektronik aygıtların, özellikle plastiklerin, elastomerlerin, tabakalar ve fiberlerin imalatında pek çok uygulama yapılmıştır [17–19].

Halkalı siloksanlar aynı zamanda moleküler tanınmalarda ve taç eterlere benzer özelliklere sahip olmada yararlıdır [20, 21]. Siloksanlar genellikle silisyum halojen bağlı bileşikler, dehidrojenatif eşleşmiş reaksiyonlar üzerinde veya karbonil bileşikleri ile silanların redüktif eşleşme reaksiyonlarıyla hazırlanmaktadır [22, 23]. Dehidrojenatif eşleşme ve redüktif eşleşme reaksiyonları farklı metallerle katalizlenir [24].

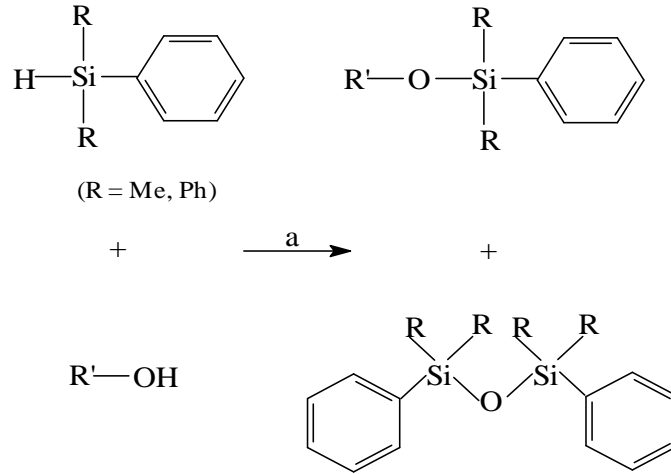
Silisyum-oksijen bağ oluşum reaksiyonları çok pratik olarak siloksan polimerlerine öncülük eden çok önemli reaksiyonlardan biridir [25]. Silanlar, halosilanlar ve silanoller Si-O bağının oluşumu için başlangıç materyali olarak kullanılır [26, 27]. Böyle reaksiyonlar arasında, silanların iyi çalışılan alkoliz ve hidroliz reaksiyonlarıyla metal kompleksleri katalizlenir [23, 28]. Böyle reaksiyonlarda ürünün yanında hidrojen ve metal katalizörler yeniden kazanılabildiği için bu reaksiyonlarda silanların kullanımı avantajlıdır. Ancak, bu reaksiyonlarda metal katalizörler arıtım için taşınabilmeye gereksinim duyarlar. Bundan dolayı, metal katalizör reaksiyonların büyük çoğunluğu çevre dostu değildir. Si-O bağlarının oluşumu için başka bir metot halosilanlar kullanılarak atık ürünler gibi toksik asitlerle yaklaşım gerektirmektedir [25]. SiO<sub>2</sub>'in Si-O bağının organik amin aracılığıyla kırınımı literatürlerde verilmektedir [29]. Ancak, Si-O bağ oluşum reaksiyonu silanollerle başarılabilirse, reaksiyon daha basit ve faydalı olacak (1.13); daha basit dehidrasyon süreci içerebilecek. Silisyuma bağlı çok sayıda hidroksil grubu olduğu zaman böyle reaksiyonları oligomerizasyona uzatma olasılığı vardır. Silanollerin dehidrasyon içeren asit temelli kimyası detaylı olarak çalışılmamıştır [29].



(1.13)

Organosilisyum reaktiflerinin çok yönlü sentetik uygulamaları arasında, silanollerin faydası günümüze kadar keşfedilememiştir [21, 30, 31].

Alkoller için koruyucu gruplar olarak organik sentezde silil eterlerin önemi tartışılmıştır [32, 33]. Bir aminin varlığında (pidrin, trietilamin, imidazol) bir alkol ile bir silil klorürün reaksiyonu (veya sterik engelli alkoller için karşılık geldiği triflat) belli çok genel bir yol içerir. Üretilen amonyum tuzlarının stokiometrik miktarı hidrosilan içeren dehidroleşme süreçlerini çalışmak için kimyacılar için imkan sağlar. Bu reaksiyon geçiş metal kompleksleri, Lewis asitleri ve tuzları gibi katalitik türlerin geniş miktarı kullanılarak rapor edilmiştir [34–36]. Alkollerin fenilhidrosilanlarla katalizli sililasyonu için ucuz ve değerli yeni bir metodun KOH-18-taç-6 eter içerdiği görülmüştür (Şema 1.3) [37].



a. KOH-18-taç-6-eter (% 9 : % 3), argon, 18 h, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt veya CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, D, h.

### Şema 1.3. Alkollerin fenilhidrosilanlarla katalizli sililasyonu

Si-O bağlarından alkoller ile silanların dehidrojenatif eşleşmesinde metal komplekslerinin kullanımı yaygındır [38]. Böyle reaksiyonların çoğu bir metalin düşük oksidasyon basamağı içeren durumda oksidatif katılma ve redüktif eliminasyon gerektirir [39–40].

Hidrosilasyonda olduğu gibi silisyum-karbon bağ oluşum reaksiyonunda palladyum komplekslerinin katalitik kabiliyeti geniş ölçüde çalışılmıştır [41–42]. Silisyum merkezinde dönüşümler içeren farklı kimyalar arasında, silisyum oksijen bağ oluşum reaksiyonları önemlidir. Siloksanlar alkol üretiminde olduğu gibi plastik malzemelerin yapımı için kullanılmaktadır [32, 43, 44].

Silisyum-oksijen bağlanmış bileşikler aynı zamanda organik bileşiklerin stereoseçici dönüşümlerinde uygulama alanı bulmuştur [45, 46].

Silileterlerin hazırlanması için Si-O hareketli bağlarında alkollerin koruyucu grup olarak kullanılması önemli bir reaksiyondur [32], aynı zamanda Si-O bağlanmış polimerik bileşiklerin ve karma bileşiklerin yapımı için sentetik bir metot sağlamaktadır [47]. Genellikle silil eterlerin sentezi için üç yaklaşım kullanılır [37]. Su ve alkol ile bağlı Si-X (X = Cl) 'nin süstitüsyon reaksiyonları Si-O bağlarına yol gösterir. Bu reaksiyon stokiyometrik miktarlarda asit tutucu olarak aminler gibi bazlara gereksinim duyar. İkinci metod Si-N veya Si-S bağlarının alkoller veya su ile kırılmasını içerir ve uygun substratların yetenekliliğini gerektirir. Üçüncü metod, Si-H ve O-H fonksiyonel grupları arasında dehidrojenatif eşleşme reaksiyonu olarak adlandırılır, çevre dostu olarak kullanılır ve çeşitli metal kompleksleriyle ılıman koşullar altında katalizlenerek başlatılır [48].

Bakır katalizörlerinin varlığında farklı silanların dehidrojenatif eşleşme reaksiyonları bilinmektedir ve farklı sentetik protokolleri hazırlamak için kullanılmaktadır [23]. Böyle dehidrojenatif eşleşme reaksiyonları çeşitli organometalik katalizörlerle esasen faydalıdır ki bu reaksiyonlar inert gaz koşulları altında oluşturulmaktadır [23,49].

### 1.3. Fosfinler

1870 yıllarında basit fosfin türevleri hazırlandı ve karakterize edildi. Bu bileşikler elde etmek zordur çünkü atmosfere duyarlıdırlar. Oldukça pis kokuludurlar ve muhtemelen toksiktirler. Bugün kullanılan sentez metodlarının bazıları Hofmann ve Michaelis'in oluşturduğu temel üzerine kurulmuştur [50].

Trifenilfosfin ve diğer tersiyer fosfinlerin birçok metal kompleksleri farklı prosesler için katalizör olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak en ilk kullanılan komplekslerden biri Reppe bileşiği  $Ni(CO)_2(PPh_3)_2$ 'dir ki bu bileşik alken ve asetilenlerin polimerizasyonunda etkilidir. Alkenlerin homojen hidrojenasyonu için Wilkinson katalizöründe  $[RhCl(PPh_3)_3]$  ligand trifenilfosfindir. Karbonil bileşikleri ve asetilenlerin hidrojenasyonunda bu fosfin benzeri katalizörler kullanılmaktadır. Alkenlerin okso hidroformilasyonunda hidrojen ve CO ile kullanılan katalizör  $Rh(CO)(PPh_3)_2$  veya  $3$ 'dür. Bu tip katalizörler proseste terminal karbona karbonilin bağlanması için oldukça yüksek seçiciliğe (yaklaşık 10:1) sahiptir [51].

#### 1.3.1. Halofosfinler $RPX_2$ ve $R_2PX$

Halofosfinler organofosfor bileşiklerinin oldukça önemli üyeleridir. Diğer 3-koordinatlı tuzlarda olduğu gibi özellikle nükleofillere karşı çok reaktiftir ve sentetik operasyonlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

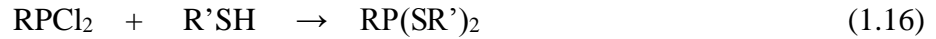
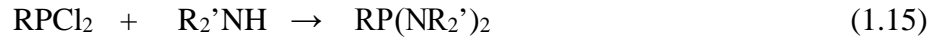
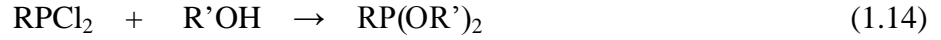
Halofosfinler için dört farklı reaksiyon yolu tanımlanabilir.

- Çoğu nükleofilik ajanlara karşı güçlü elektrofiller olarak davranabilirler.
- Üzerindeki elektron çiftini 4-koordinasyonlu bileşikler oluşturmak için sunabilirler.
- Dienlerle ve diğer  $\alpha$ ,  $\beta$ - doymamış sistemlerde bir elektron çiftini hem kabul edebilirler hem de sunabilirler.
- Bazı ile, P-Cl ve bir  $\alpha$ -CH bağından HCl'nin eliminasyonu ( genellikle kararsız )  $P = C$  bağının oluşumunu meydana getirir.

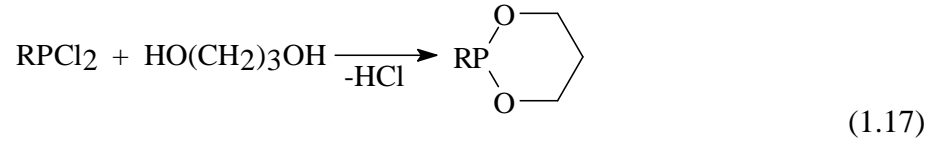


### a) Nükleofilik süstitüsyonlar

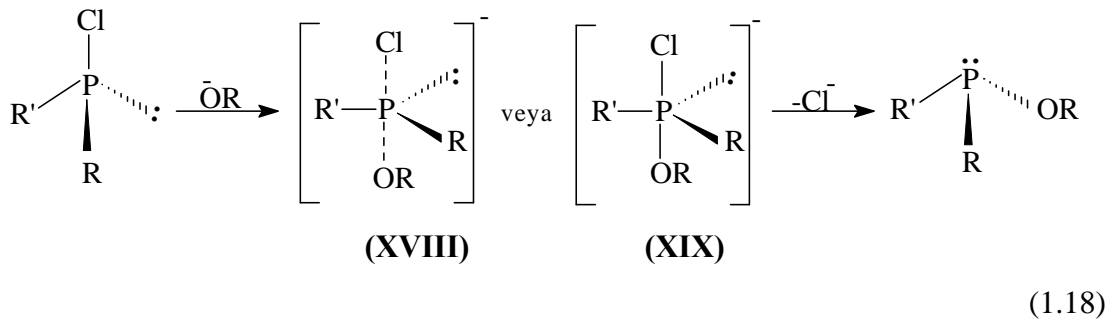
Halofosfinler üzerinde sayısız nükleofilik süstitüsyonlar geliştirilmiştir; bu, diğer 3- koordinasyonlu fosfor bileşiklerini elde etmek için temel yoldur. Bu reaksiyonlarda temel ürünler dialkil alkilfosfonitler (1.14), alkil fosfonamiditler (1.15) ve dialkil alkilfosfonoditiyoitlerdir (1.16).



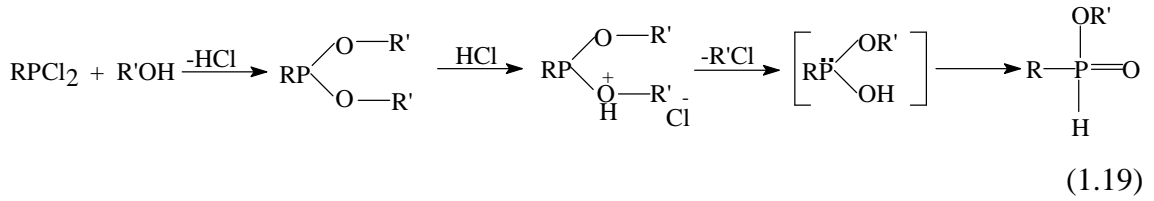
Bu fosfonöz dikloritler heterosiklik bileşiklerin sentezinde de önemlidir. Bu bir diol, bir diamin veya amino alkol co-reaktantı olduğu zaman oluşur (1.17).



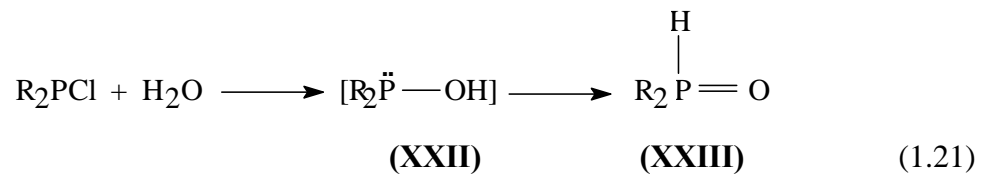
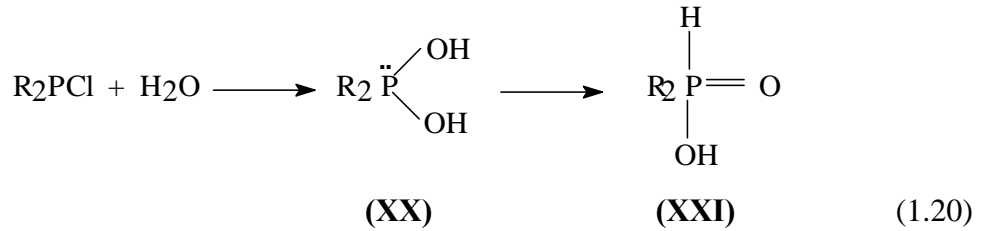
Dialkilfosfinöz klorürler için ve halofosfinlerin her türünün aril türevleri için benzer süstitüsyonlar bilinmektedir. Reaksiyon mekanizması iki şekilde olabilir. Daha çok, nükleofilin dört grup ve fosfor üzerinde bir elektron çifti ile bir trigonal bipiramidal (TBP) geçiş hali (XVIII) oluşturmasıyla kendini gösterir. Proses, alkil halojenürlerin  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaksiyonuna karşılık gelir ve benzer şekilde fosforda konfigürasyon dönüşümü meydana gelir. Nükleofil, bir halojenür ile farklı bir TBP ara ürününü (XIX) (fosforanid adı verilen) oluşturabilir (1.18).



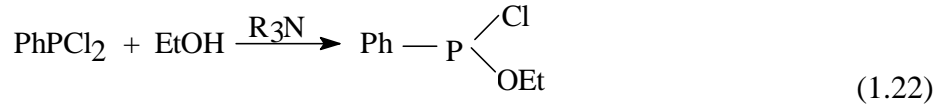
Halofosfin özel bir sterik etkiye sahip olmadıkça, bu süstitüsyonlar çok hızlı bir şekilde ve ekzotermik olarak ilerler ve reaksiyon oranının kontrolünde dikkat gereklidir. Serbest hidrojen halojenini tutmak için trietilamin ya da piridin gibi baz kullanılır. Reaktant olarak bir alkol kullanıldığında bu gereklidir çünkü HCl başlangıç esteri ile reaksiyona girebilir ve P-O-C bağını kırabilir (1.19).



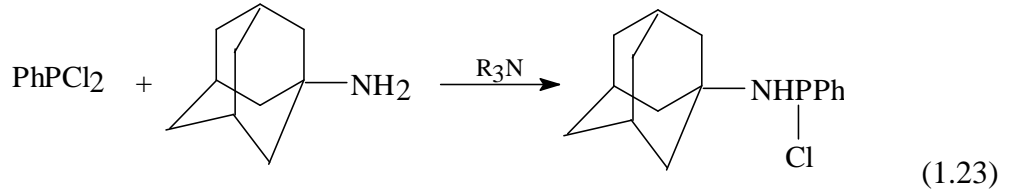
Nükleofil olarak su kullanıldığı zaman, ürünler; alkilfosfonöz (**XX**) ya da alkilfosfinöz asittir (**XXII**) (1.20 ve 1.21). Ama bu yapıların gerçekçiliği yoktur çünkü bunlar 4-koordinasyonlu fosforil bileşiklerine tautomerize olurlar. Bu hidroliz reaksiyonları, alkil H-fosfinatların (**XXI**) ve sekonder fosfin oksitlerin (**XXIII**) oluşumu için ana yolu teşkil eder.



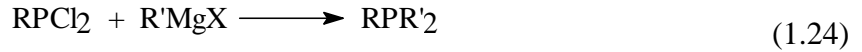
Klor atomlarının sadece bir tanesinin yer değişimi için, bir fosfonöz diklorürün reaksiyonunu kontrol etmek zordur, çoğu sentetik operasyonlar disüstitüe ürün vermeyi amaçlamaktadır. Etanol ile fenilfosfonöz diklorürün reaksiyonunda olduğu gibi monosüstitüsyonun gerçekleştirildiği bazı durumlar bilinmektedir (1.22).



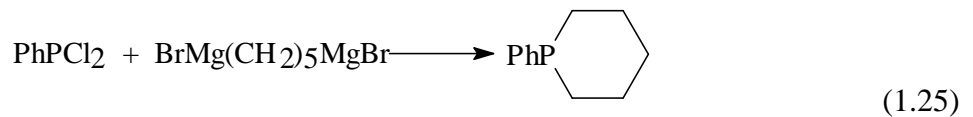
Sterik açıdan istenilen bir nükleofil kullanılırsa, monosübstitüsyon daha mümkün olur çünkü ikinci sübstitüsyon daha zor olur [52]. Aşağıda bir örnek verilmiştir ( 1.23).



Çoğu organometalik bileşikler, özellikle Grignard ve lityum reaktifleri hariç halofosfinler üzerinde nükleofilik sübstitüsyon gerçekleştirebilirler; bu, özellikle karışık sübstitüentli tersiyer fosfinleri sentezlemek için en iyi yollardan birini teşkil eder (1.24).

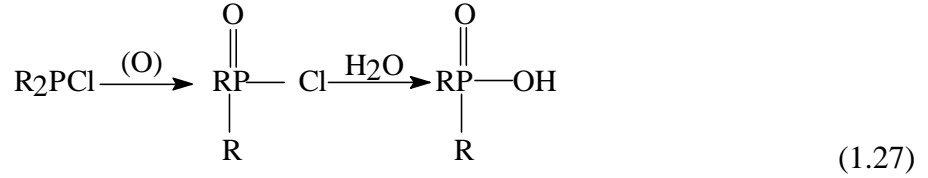
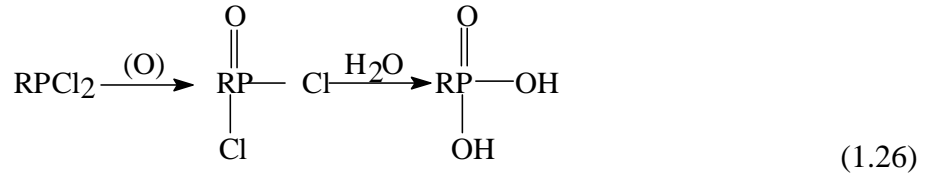


İlk fosfor heterohalkalı bileşiği 1915 yılında hazırlanmıştır [53]. 1,4-dibromopentandan türeyen di-Grignard reaktifıyla fenilfosfonöz diklorürün etkileştirilmesiyle fenilfosforinan hazırlanmıştır (1.25). Çoğu heterohalkalı bileşik bu şekilde hazırlanmaktadır.

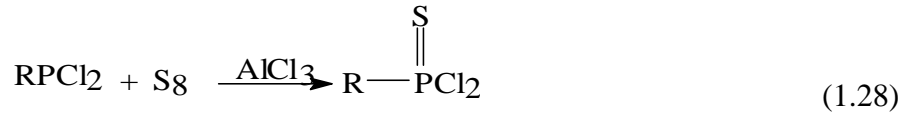


## b) Dört koordinasyonlu türevlerin oluşumu

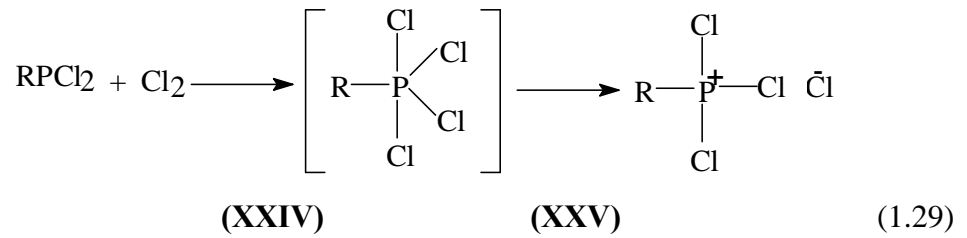
4- koordinasyonlu türevlerin oluşumuyla ilgili bu reaksiyonların en önemlileri arasında oksidasyon ilk sırada gelmelidir. Fosforil türevlerine dönüştürmek için halofosfinlerle birlikte bazı yükseltgeyici ajanlar kullanılmalıdır. Reaktifler susuz olmalı ve oksijen içermelidir.  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , sülfürl klorür gibi. Fosfonöz diklorürden oluşan oksiklorürler, fosforik asitlerin ester ve amid türevlerinin öncülleri olarak büyük değere sahiptir (1.26). Aynı zamanda fosfinöz klorürler fosfinik asitler ve türevlerinin öncülleridir. ( 1.27).



Halofosfinlere kükürt veya selenyumun katılmasıyla tiyofosforil ve selenofosforil türevleri hazırlanabilir. Bazen proses alüminyum klorür varlığında hızlandırılabilir (1.28).

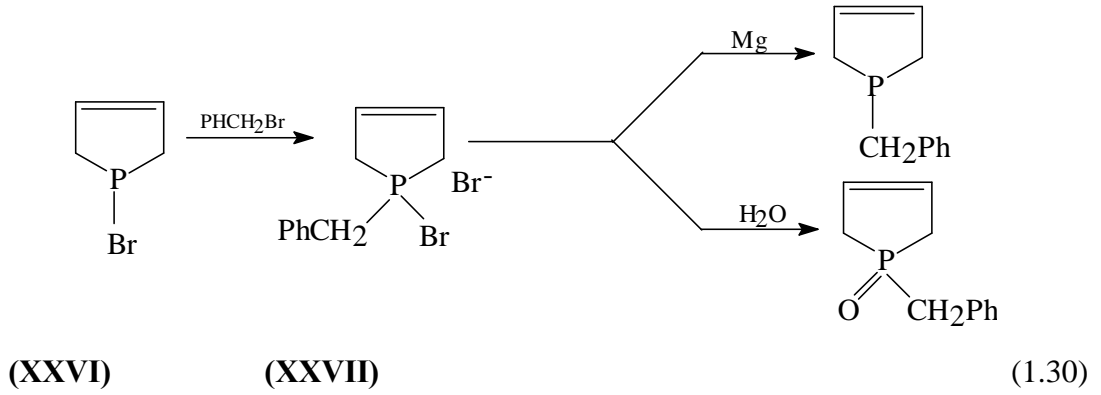


Halofosfonyum halojenürleri oluşturmak için bir mol halojene halofosfinler katılabilir. Bu halojenürler genellikle iyonik formda (XXV) yazılır ama fosfor pentaklorür için doğru olduğu gibi, 5- koordinasyonlu şekil (XXIV), bazı çözücülerdeki çözeltilerinde (XXV) ile denge halindedir (1.29).

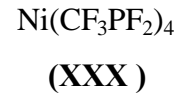
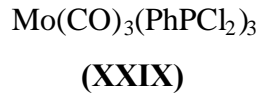
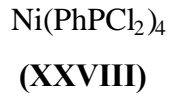


Fosfinler üzerindeki elektron çifti elektrofilik alkil tuzlarıyla kolaylıkla etkileşmektedir, fakat klorofosfinlerin elektron yoğunluğu klorun elektron çekme gücü ile o kadar azalır ki bu reaksiyon klorofosfinler için bilinmemektedir. Bromofosfinlerde fosfor o kadar deaktif değildir, bu yüzden onların alkilasyonu olasıdır. Heterosiklik bileşiklerden bir örnek eşitlik (1.30)'de gösterilmektedir; Bromofosfonyum bromür (XXVII) oluşturmak için metil veya benzil bromür ile siklik fosfinöz bromür (XXVI)

etkileştirilir [54]. Hidroliz ile fosfin oksit veya indirgenme ile halkalı fosfin oluşturmada faydalıdır.

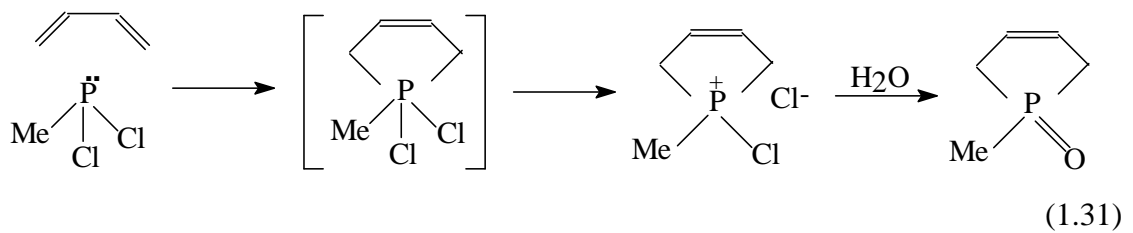


Tersiyer fosfinler, üzerlerindeki elektron çiftini kullanarak çok sayıda metalik koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Ama elektron çekici halojenlerin varlığından fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması sebebiyle halofosfinler için bu özellik önemlidir. Halofosfinlerin “0 değerlikli durumda” bazı metallere bağlanması mümkündür. Bazı örneklerin yapıları aşağıda gösterilmiştir (XXVIII, XXIX, XXX) [55–57].

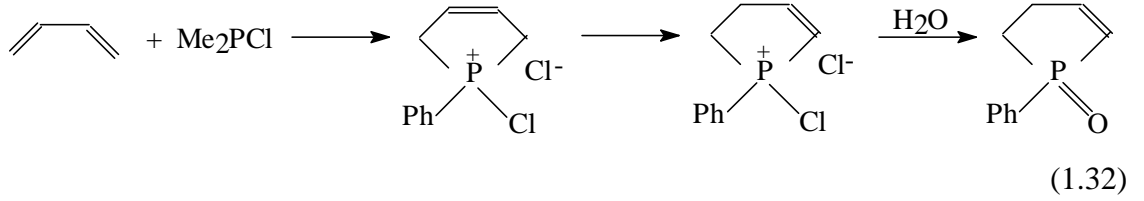


### c) Siklokatalıma reaksiyonları

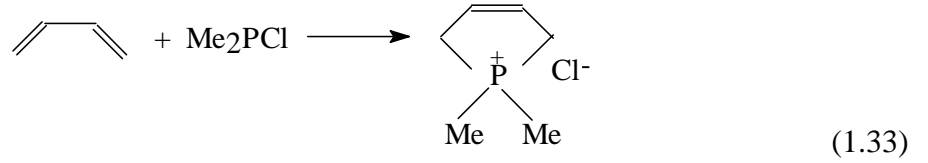
Bir elektron çiftini hem sunabilen hem de kabul edebilen dienlerle elektrosiklik bir reaksiyonda fosfonöz dihalojenürler katılabilirler. Sonuç olarak, 5-koordinasyonlu durumda fosforlu 5-üyelik halka oluşur. Bu ara ürün daha kararlı halofosfonyum iyonuna dönüşebilir (1.31).



Prosesin diğ er bir karakteristiğ i de ş udur ki başlangıç bileşiğ i iki sũbstitũent ile stabilize edilmedikçe, fosfonũz diklorũrler, çift bağ gũçũne uđ rayan ũrũnler verirler (1.32).



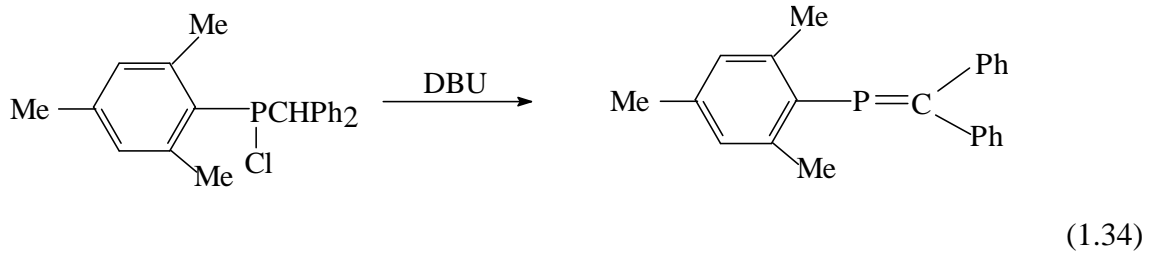
Fosfonũz dibromũrler çift bağ dũzenlenmesine uđ ramayan ũrũnler verir. Bu reaksiyonda, fosfonũz dihalojenũrlerin bir kısm ı ve hatta ( eşitlik 1.33`de gũsterilen kuartern er fosfonyum tuzlarını veren) bazı fosfinũz halojenũrler kullanılmaktadır. Fosfor ũzerindeki bũyũk sũbstitũentler siklokatalım ı yavaşlatmaktadır; ũrneđ in *ter*-bũtilfosfonũz diklorũr bir dien ile tepkime vermemektedir.



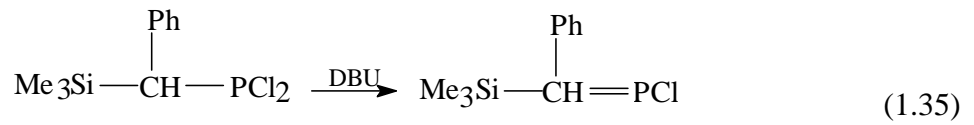
Bu siklokatalım, ilk olarak Birleşik Devletler patentlerinde tanımlanm ıştır ve McCormack reaksiyonu olarak bilinir [58] ve fosfor heterohalkalıların sentezinde yaygın şekilde kullanılır. Geniş ũlçũde araştırılm ıştır [59, 60].

#### d) HX eliminasyon reaksiyonları

Prensipte ř u beklenebilir ki bir halojenin kolayca yer değ iştirebildiğ i, bir halofosfin ile bir bazın reaksiyonunda bir mol HX elimine edilebilir. Yıllardır, bu reaktivitenin gerç ekleştiğ ine dair işaretler olmasına rağ men, 1978 yılında ř u kanıtlanm ıştır ki bir fosfinũz halojenũr ile bir bazın reaksiyonundan karbon–fosfor çift bağ ı oluşabilmektedir [61]. Sentez, eşitlik 1.34 de gũsterilm iştir.



Bu C = P bağının ilk başarılı sentezlerinden biridir. Bazı fosfonöz diklorürlerin de eliminasyona uğradığı görülmüştür [62] (1.35).

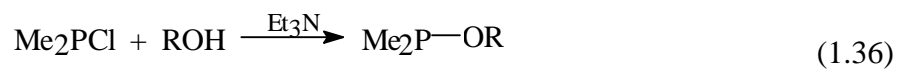


### 1.3.2. Fosfinlerin alkoksi ve amino türevleri

Alkoller ya da aminlerle, halofosfinler ya da fosfor trihalojenürlerden halojenin yerdeğiştirme reaksiyonları, 3- koordinasyonlu fosforun alkoksi ve amino türevlerinin oluşumuna imkan sağlar. Gerçekte, bu bileşiklerin her sentezinde asıl başlangıç yapısı olarak fosfor-halojen bağı önemli rol oynar. Başlangıç maddeleri olarak  $\text{R}_2\text{PX}$ ,  $\text{RPX}_2$ ,  $\text{PX}_3$  kullanılabilir. Bunlardan son ikisi kullanıldığında fosfor üzerinde halojen, alkoksi ya da amino süstitüsyonunun karışımı meydana gelebilir, yapısal olasılıklar artmaktadır. Fosfinöz klorürler bu zorluğun dışında kalırlar; bununla birlikte bunlar, diğer klorürlerden daha az kullanılırlar. Bunlardan türeyen basit alkoksi ve amino ürünleri daha karışık formların davranışlarını anlamada model olarak kullanılabilirler.

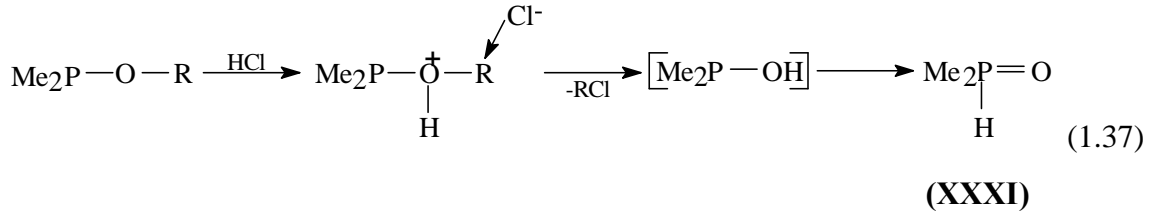
#### a) Fosfinöz klorürlerden oluşan türevler

Bir alkoksi türevi oluşturmak için,  $\text{HCl}$  i uzaklaştırmak için bir bazın, genellikle trietilamin, eşdeğer miktarının varlığında bir alkolle reaksiyon gerçekleştirilir (1.36).

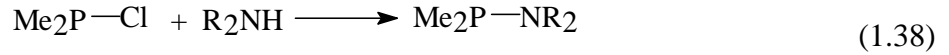


Asidin uzaklaştırılması kritik bir noktadadır, çünkü bu durumda ve tüm 3-koordinasyonlu bileşiklerde ilk olarak oluşan P-O-R bağı bir alkil klorürün oluşumuyla

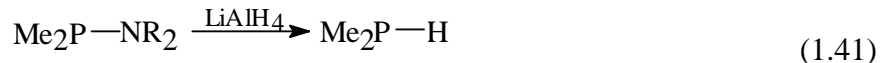
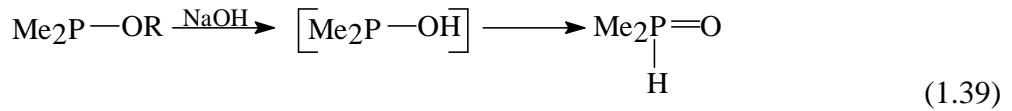
kolayca bölünebilir (1.37). Üç-koordinasyonlu fosfor üzerinde bir -OH grubunun ayrılmasıyla tautomeri olur ve fosforil formu (XXXI) oluşur.



Reaktant bir fenol ise, HCl ile bölünme meydana gelmez; çünkü aril-O bağı zorlayıcı şartlar altında (örneğin, HBr ya da HI ile reflüks edilerek) sadece asitlerle bölünebilir; sık sık kullanılmasına rağmen fenol reaksiyonunda baz gerekli değildir. Eşitlik 1.36`daki ester ürünü bir alkil dialkilfosfinit olarak adlandırılır. Bir fosfinöz klorür ile bir primer ya da sekonder aminin, genellikle 2 molü`nün, reaksiyonu klorürü amino türevine dönüştürür (1.38). Bu ürün bir aminofosfin olarak adlandırılır.

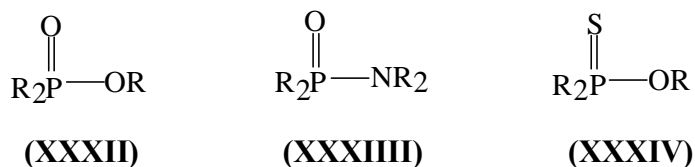


3-koordinasyonlu fosfor halojenürlerin kimyasında görüldüğü gibi, fosfinöz esterler ve amidler hem nükleofilik hem de alektrofilik reaktiflerin saldırılarına karşı hassastırlar. Önemli reaktifler arasında; fosfinöz asit yolu ile sekonder fosfin okside hidrolizi gerçekleştiren susuz NaOH (1.39), bir tersiyer fosfinin oluşumuyla alkoksi ya da amino grubunun yerdeğişimi için yararlı olan Grignard ve diğer organometalik reaktifler (1.40) ve sekonder fosfinlerin oluşumunu sağlayan metalik hidrürler vardır (1.41).

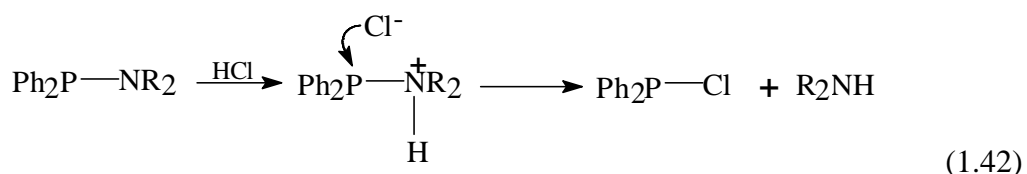




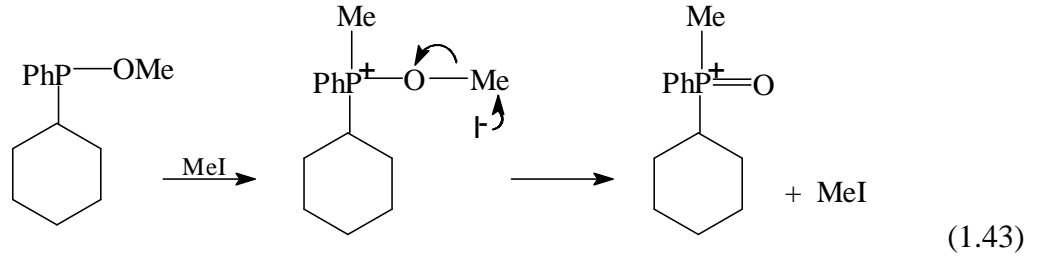
Hem ester hem de amid türevinde fosfor üzerindeki elektron çifti birçok önemli reaksiyonda rol oynar. 4- koordinasyonlu fosfinat (XXXII) ve fosfinamid (XXXIII) yapılarını oluşturmak üzere oksijen eklenebilir. Susuz yükseltgeyici ajanlar tercih edilir çünkü reaktantlar hidrolize uğrayabilir. Sıklıkla peroksi asitler ve *ter*-bütil peroksit kullanılır. Tiyofosfinat türevlerini oluşturmak için bir katalizöre ihtiyaç duymaksızın fosfora kükürt eklenir (XXXIV).



Hem esterlere hem de amidlere susuz hidrojen halojenürler kolayca katılabilirler. Her iki durumda protonasyon fosfor üzerinde meydana gelir (ikinci durumda azot üzerinde elektron çifti alternatif bir bölge olarak görünmesine rağmen). Protonlanmış türler kararlı değildir ve kolayca bozunabilir. (1.37) eşitliğinde görüldüğü gibi dealkilasyon ile esterlerden sekonder fosfin oksit elde edilir. P-protonlanmış aminofosfin farklı bir yol takip eder; halojenür C-N bağı bölmez fakat pozitif fosfor üzerine saldırarak P-N bağı bölmebilir. Ürün fosfinöz halojenürdür (1.42).



Alkil halojenürlerle bir karbon-fosfor bağı oluşumu için esterler ve amidler üzerindeki elektron çifti halofosfinlerin elektron çiftinden daha uygundur. Bu tür birçok reaksiyon bilinmektedir ve ılımlı şartlar altında reaksiyonlar ilerlemektedir. Fosfinöz amidlerden oluşan kuarterner tuzların kararlı olmasına rağmen, esterlerden oluşanlar kolayca bozunabilmektedir (alkoksi grubunun karbonu üzerindeki serbest halojenür iyonunun saldırısıyla hazırlanışı esnasında bile bozunabilir). Bir alkil halojenür ayrılır ve oksijen bir tersiyer fosfin oksit formunda fosforile dönüşür. (1.43).



Bu 3- koordinasyonlu esterlerin 4- koordinasyonlu fosforil türlerine dönüşümüyle görülen önemli Michaelis- Arbusov reaksiyonunun bir başka şeklidir. Bu durumda reaksiyon reaktif seçiminden kaynaklanan  $R_3P=O$ ,  $R_2R'P=O$  ve  $RR'R''P=O$  süstitüsyon şekillerinde bulunabilen tersiyer fosfin oksitlerin oluşumuna olanak sağlar. Son şekildeki türün sentezinin bir örneği 1.43`de gösterilmiştir. Bu reaksiyon ilgi çekicidir çünkü fosfor kiraldır.

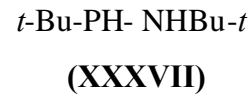
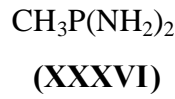
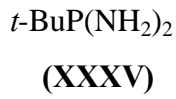
#### b) Fosfonöz diklorürlerden oluşan türevler

İki yer değiştirebilir klor atomlarıyla birlikte, yapısal farklılık gösteren birçok türev mevcuttur. Bunlar doğru isimleriyle birlikte aşağıda verilmiştir. Kolaylık olması için örneklerde sadece alkil grupları kullanılmıştır fakat aril grupları da yaygın şekilde mevcuttur.

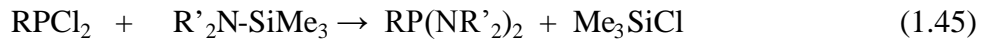
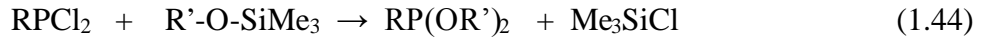
$RP(OR)_2$	dialkil alkilfosfonit
$RP(OR)Cl$	alkil alkilfosfonokloridit
$RP(OR)(NR'_2)$	O-alkil N,N- dialkil alkilfosfonoamidit
$RP(NR'_2)_2$	N,N,N',N'- tetraalkil alkilfosfonöz diamid
$RP(NR'_2)Cl$	alkilkloro(N,N-dialkilamino)fosfin

Bu yapılarda, azot sadece bir alkil grubuna sahip olabilir ya da sadece hidrojene sahip olabilir. Bozunma reaksiyonlarını engellemek için (P=N bağlarını oluşturmak üzere ROH veya HCl`nin eliminasyonu) sterik açıdan hacimli ligantlar var olmadıkça bu gibi yapılar genellikle kararsızdır. Sterik koruma yöntemiyle fosfor fonksiyonlarını stabilizasyonuna örnekler verebiliriz. Sterik açıdan stabilize aminofosfine bir örnek (XXXV) bileşiğidir. (XXXVI) bileşiğinde görüldüğü gibi güçlü elektronegatif gruplarda stabilizasyon için faydalıdır. (XXXVII) yapısında görülyüyor ki fosfor

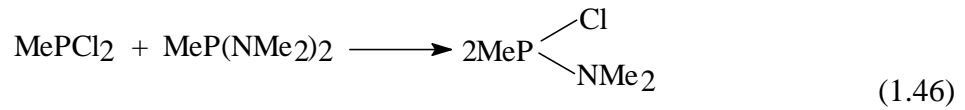
üzerinde hidrojen vardır, bu türler oldukça nadirdir ve sterik okoruma olmadığı zaman düşük karalılık gösterir.



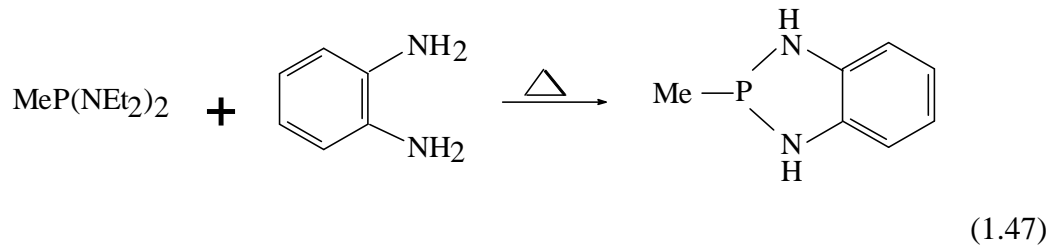
Çeşitli fosfonöz asit türevlerinin sentezi bir tersiyer amin varlığında bir amin ya da alkolün fosfonöz diklorür ile uygun yer değiştirme reaksiyonlarıyla gerçekleştirilebilir. Bir klor atomunu korunduğu ürünler için reaktantları 1:1 oranında kullanılması gerekmektedir. Diğer bir teknikte ise alkol ya da aminin silil türevleri kullanılır (1.44 ve 1.45) ; bu reaksiyonlarda baz gerekli değildir çünkü asit açığa çıkmaz.

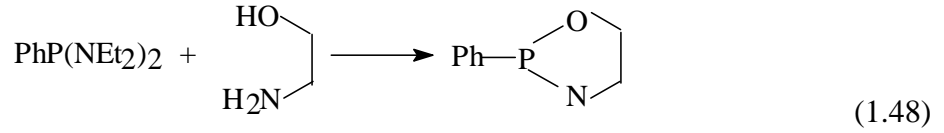


Karışık kloro-amino türevleri, diamino ve dikloro türevlerini bir grup değişimiyle kolayca hazırlanabilir (1.46).



Diğer bir özellik şudur ki reaktant difonksiyonel bir nükleofil olduğu zaman fosfor üzerindeki difonksiyonellik heterosiklik sistemlerin oluşumuna imkan sağlar (1.47) 1.48) [63].





### c) Fosfor triklorürden oluşan türevler

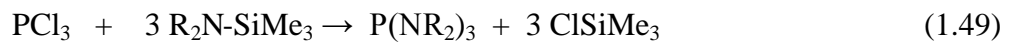
Alkoksii ya da amino gruplarıyla  $\text{PCl}_3$ 'teki klor atomlarının tam ya da bölgesel yerdeğişirmelerinden dolayı birçok yapısal olasılık vardır. Tüm olasılıklar bilinmektedir ve fosfor triklorür'ün 3-koordinasyonlu süstitüsyon ürünleri etrafında zengin bir kimya gelişmiştir.

Hidrolizinde, fosfor triklorür fosforöz asitleri verir ve bu da fosforöz asit türevleri olarak çeşitli süstitüsyon ürünlerinin tanımlanmasına imkân sağlar. Fosforöz asitin yapısının doğru şekilde  $\text{P}(\text{OH})_3$  formülüyle verildiği düşünülürse, bu tanımlama oldukça yeterlidir. Bu yapıdan türeyen süstitüsyon ürünleri bilinmektedir ve gerçekte, fosforöz asitin 4-koordinasyonlu türevlerine dayanan zengin bir kimya vardır.

Fosfor triklorürde klor atomlarını alkoksii ile yer değıştirmesi sonucu aşağıda gösterilen yapılar elde edilir:

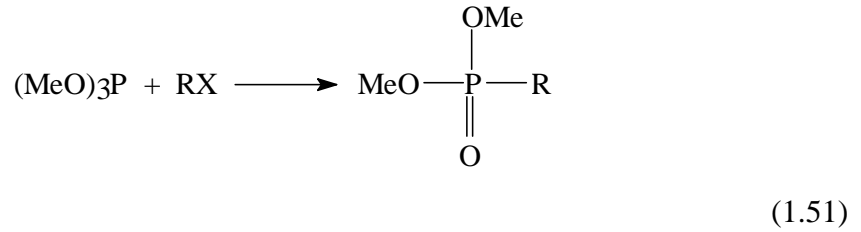
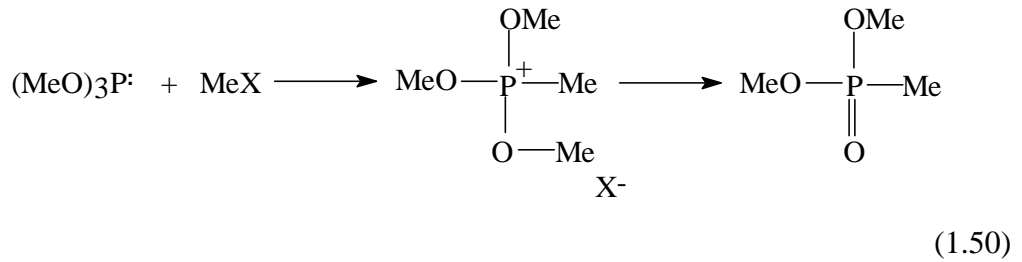
- $(\text{RO})\text{PCl}_2$  alkil fosforodikloridit veya alkoksidiklorofosfin
- $(\text{RO})_2\text{PCl}$  dialkil fosforokloridit
- $(\text{RO})_3\text{P}$  trialkil fosfit

Fosfor triklorür üzerinde nükleofilik süstitüsyonu gerçekleştirmek için sentetik teknikler uygulanabilir. Reaktiflerin uygun oranlarının kullanılmasına dikkat edilmelidir ve serbest  $\text{HCl}$ 'ü tutmak için bir akseptör kullanılmalıdır.  $\text{HCl}$ 'nin C-O bağıını bölmesinden kaçınmak için, alkollerle reaksiyonda bu kritik bir noktadır. Transesterifikasyon ve transaminasyon reaksiyonlarıyla da türevler elde edilebilir. Fosfor klorürlerle olan reaksiyonlarda alkollerin ve dialkil aminlerin silil türevleri sıklıkla kullanılmaktadır ve  $\text{HCl}$  açığa çıkmadığı için avantajlıdır (1.49).

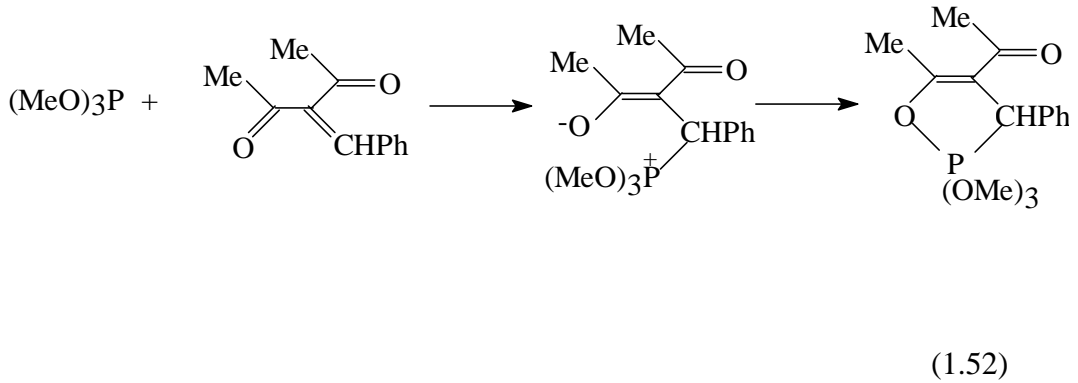


Kloro, alkoksi ve aminolu üç yaygın P-sübstitüentleri, fosfonöz ve fosfinöz türevleri için temelde aynı kimyasal özelliklere sahiptir ve nükleofilik reaktantlarla aynı kolay yer değiştirme reaksiyonları gösterirler.

Fosfor kimyasını gelişiminde trialkil fosfitler önemli bir rol oynamaktadır; dialkil fosfonatlara alkil halojenür-katalizli düzenlenmeleri (1.50) ve farklı bir alkil grubu içeren alkil halojenürün sitokiyometrik miktarıyla alkilasyonu (1.51) fosfonik asit türevlerinin elde edilmesi için iyi bir sentetik metod sağlamıştır.



Fosfitlerin,  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış sistemlere 1,4-katılımıyla ilgili örnekler bilinmektedir (1.52) [64, 65]. Bu ve bu gibi reaksiyonların karakteristiği başlangıç zwitteriyonik ürünün kararsız oluşudur ve ürünü almak için ikinci bir reaksiyona yer verilmelidir.

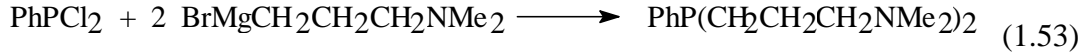


### 1.3.3. Fosfinlerin sentezi

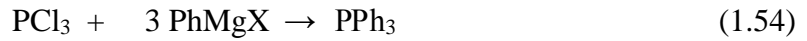
Fosfinlerin sentezi için birçok metod vardır. Bunlar arasından en çok kullanılan metodlar seçilmiştir. Bu metodlar şu şekilde sınıflandırılabilir:

#### a) Fosfor halojenürlerden

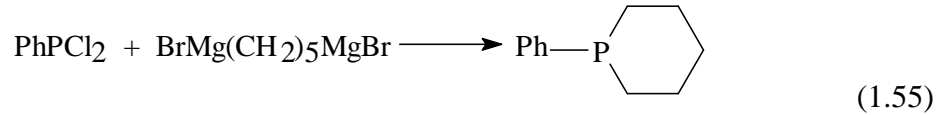
Tersiyer fosfin sentezi için fosfonöz dihalojenürler mükemmel başlangıç maddeleridir. Her iki halojenin yer değiştirmesi için organometalik reaktifin 2:1 oranından biraz fazla alınarak reaksiyonun gerçekleştirilmesi gereklidir. Bu reaksiyonlar genellikle ekzotermiktir. Grignard reaktifleri ve lityum reaktifleri kullanılabilir. (1.53) [66].



Simetrik tersiyer fosfinlerin  $\text{R}_3\text{P}$  sentezi için, fosfor triklorür kullanılır ve bundan sayısız bileşik yapılabilir. Ticari olarak iyi bilinen tüm tersiyer fosfinleri, trifenilfosfin (1.54), hazırlamak için bu metod kullanılabilir.



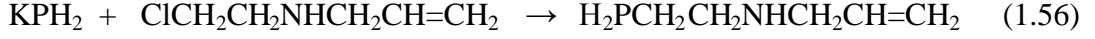
Di-Grignard ya da lityum reaktifleriyle reaksiyonundan fosfor heterohalkalılarının yapılmasında fosfonöz dihalojenürler yararlıdır. 1915`de hazırlanan ilk fosfor-karbon heterohalkalı bileşiği [53], 1-fenilfosforinan, bu metodla hazırlanmıştır ve önemini bugün de korumaktadır (1.55).



#### b) Metal fosfürlerden

$\text{PH}_3$ ` den ve primer ve sekonder fosfinlerden oluşan anyonlar çok iyi nükleofildirler ve alkilasyon reaktiflerine karşı yüksek derecede reaktiflerdir. Tüm fosfin türlerinin sentezi için bu bir avantaj sağlar. Gerekli anyonlar sıvı amonyakta, metal ile (genellikle sodyum, potasyum ya da kalsiyum) fosfinin reaksiyonundan hazırlanır; diğer bir

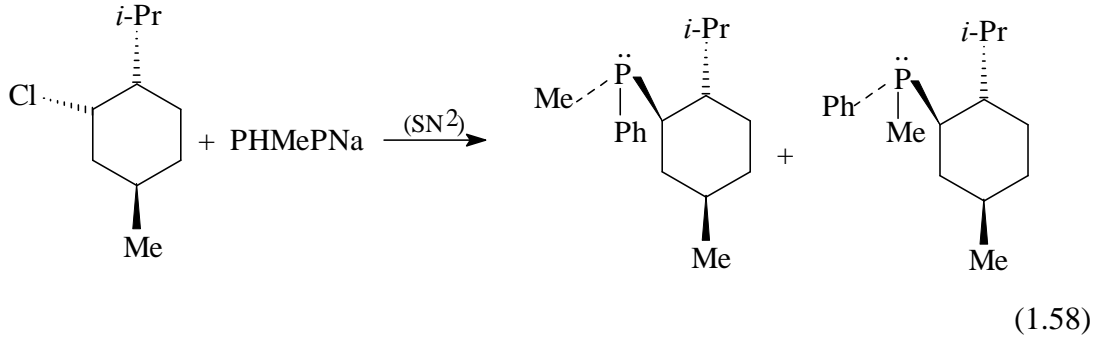
alternatif ise bütillityum kullanmaktır. Hidrojenin istenen derecede yer değişimi için reaktantların oranı kontrol edilmelidir.  $\text{PH}_3$ ' den primer fosfinlerin sentezi için  $\text{MPH}_2$  gereklidir (1.56) [67].



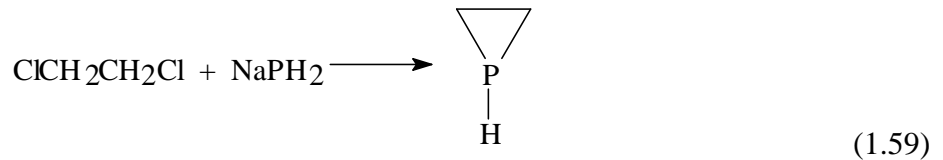
Bir sekonder fosfin sentezi için, bir primer fosfinden türeyen bir başlangıç maddesi kullanılmalıdır (1.57).



Sekonder fosfinlerden tersiyer fosfinler hazırlanabilir; metal fosfür sentetik metodunun bir avantajı şudur: tersiyer fosfinler üç farklı süstitüente sahiptir ve kiraldirler. Örnek olarak; metilfenilfosfinin sodyum tuzu hazırlanır ve diyastereomerik tersiyer fosfinleri vermek üzere 1-mentil klorür ile etkileştirilir (1.58).

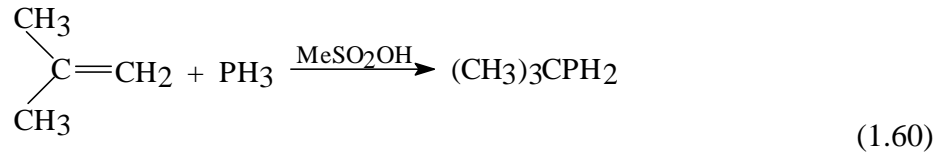


Halkalı ya da bis(fosfino) türevlerini vermek üzere alkilen dihalojenürler fosfür iyonu ile etkileştirilebilir. Üç üyeli ilk fosfor heterohalkalı bileşiğinin sentezi için bu reaksiyon kullanılmıştır (1.59) [68].

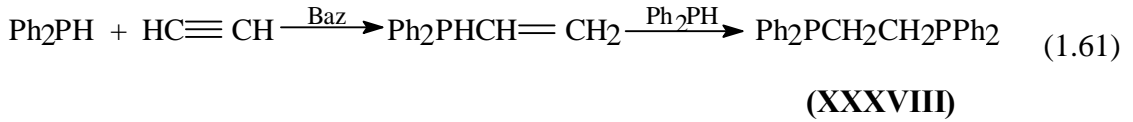


### c) Fosfin veya organik fosfinlerden

Fosfin ve fosfinin primer ve sekonder türevleri karbon-karbon çoklu bağına ya bir radikal ya da iyonik bir mekanizma ile katılarak yeni fosfin sentezlenmektedir. Fosfinin kendisi en yaygın kullanılan reaktiftir. Tris (trimetil)silil türevi yararlı bir alternatiftir. Bir primer fosfinin tuzunu hazırlamak bir asidin (sülfürik asitler, sıvı HF, BF<sub>3</sub>) bir eşdeğer miktarının varlığında fosfin, alkenlerin çift bağına eklenebilir (1.60) eşitliğinde görüldüğü gibi katılım Markovnikov kuralını takip eder [69].



Primer ve sekonder fosfinler, fosfinler için tanımlanan katılma reaksiyonlarının çoğuna uğrarlar. Önemli olan bazı özel uygulamaları mevcuttur. Temel şartlar altında, bidentat bir ligand olarak değerli olan bifosfin (XXXVIII) bileşiğinin oluşturmak üzere difenilfosfin asetilene katılmaktadır (1.61).



Fosfin katılmalarının çok yönlü ve sentetik açıdan önemli olduğu görülmektedir. Reaktif olarak, fosfinlerin kolay yükseltgenmesi ve kötü kokulu olmaları bir dezavantajdır.

Sonuç olarak; yüksek verimlerle karışık sekonder ve tersiyer fosfinleri hazırlamak için alkil halojenürlerle monoalkil fosfinlerin kontrollü alkilasyonu mümkündür [70].

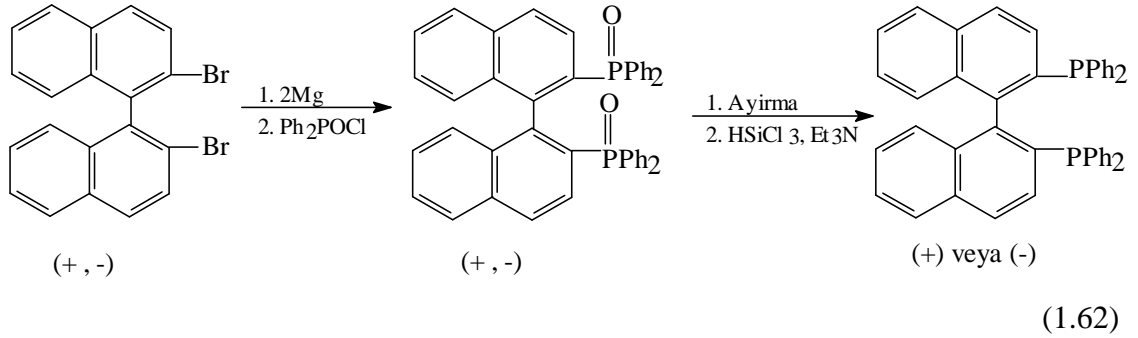
### d) Fosforil veya diğer 4- koordinasyonlu bileşiklerden

LiAlH<sub>4</sub> ile fosfonik asit esterlerin primer fosfinlere indirgenbilmesine rağmen fosfin öncülleri olarak kullanılan 4-kordinasyonlu türlerin en önemlileri tersiyer fosfin oksitlerdir. Son zamanlara kadar bu bileşiklerin deoksijenasyonu ve fosfinlere

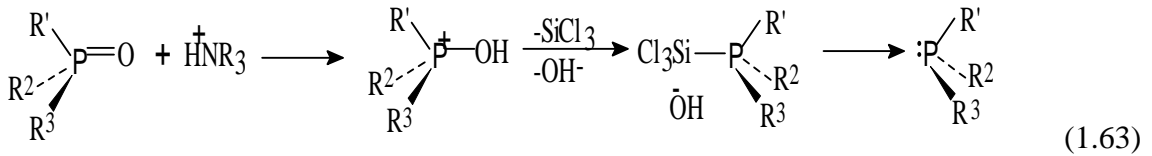


dönüşümü için genel metodlar yoktu. Kullanılan spesifik bileşikler; triklorosilan ( $\text{Cl}_3\text{SiH}$ ) ve fenilsilanları ( $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  ve  $\text{Ph}_3\text{SiH}$ ) içerir.

Homojen katalizör sistemleri için ligand olarak difosfinlerin sentezinde silan indirgeme metodunun güncel bir önemi vardır. Optikçe aktif BINAP bileşiğinin sentezi bilinmektedir [71] (1.62).



Kiral bir fosfin oksit ile ilk olarak bir fosfin oluşur ve nadiren konfigürasyonunu korur. Bazlık kuvveti büyük olan aminlerle, trietilamin gibi, stereokimyasal sonuç baskın olarak ters çevrilmedir (1.63).



Kuarterner fosfonyum iyonları, halofosfonyum iyonları, oksifosfonyum iyonları ve tiyofosforil bileşiklerini içeren diğer 4- koordinasyonlu türlerin indirgenmesi yoluyla da fosfinler sentezlenebilir (1.64).



#### 1.3.4. Fosfinlerin Önemli Özellikleri

Fosfinlerin kimyası, kapsamlı ve pratik önemlerinin büyük olmasına rağmen, fosfor üzerinde bulunan elektron çifti ve yeni bağların oluşumu için bunların varlığı üzerinde yoğunlaşmıştır.

Fosfinler, azot türevi aminlerden büyük yapısal farka sahiptir. Her ikisinde de geometri piramidaldir. Fakat aminlerde piramidal inversiyon oda sıcaklığında hızlıdır; fosfinlerde yavaştır. Bu stereokimyada önemli bir sonuçtur. Üç farklı süstitüent ile fosfinler optikçe aktif olabilirler. Halkalı sistemlerde fosfor üzerindeki süstitüentler fixed pozisyonda tutulmaktadır. 6 üyeli halkalarda axial ve ekvatoryal konum gibi.

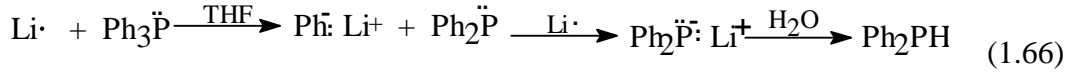
Tersiyer fosfinlerde C-P-C bağ açılarının grup hacmi arttıkça genişlediği bilinmektedir. Trimetilfosfinde en küçük bağ açısı 98.6°`dir en geniş ise 109.7°`dir. Primer ve sekonder fosfinlerde 95–97 ° arasındadır.

Tersiyer fosfinler birçok reaksiyonda güçlü nükleofiller olarak davranırlar. Nükleofillik trialkil fosfinlerde en güçlüdür, sekonder fosfinlerde azalır ve primer fosfinlerde alkil sayısının azalmasıyla yine azalır. Fenil süstitüsüyonu da nükleofilliği azaltır, bununla birlikte trifenilaminden farklı olarak trifenilfosfin faydalı bir nükleofildir. Alkil halojenürlerle olan reaksiyonlarında fosfinlerin nükleofilliği Henderson ve Buckler tarafından çalışılmıştır ( 1.65) [72].



Tersiyer fosfinlerin aminlerle ortak olan önemli bir özelliği bazikliğidir ve çok çalışılmaktadır. Fosfinler karşılıkları aminlerden biraz zayıf bazdırlar. Trietilfosfinin bazlık sabiti pK<sub>b</sub> 5.4 değerindedir ve diğer basit tersiyer fosfinler için pK<sub>b</sub> 4.5–6 değerleri arasındadır. Karşılaştırma yapılırsa; trietilamin için pK<sub>b</sub> değeri 3.2 değerindedir aril süstitüsüyonu fosfinlerin bazikliğini azaltır.

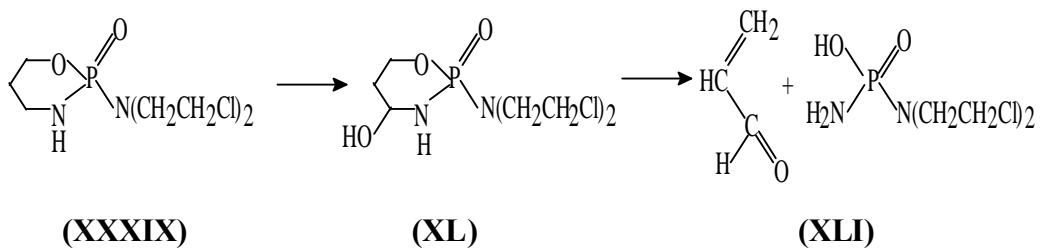
Primer ve sekonder fosfinler zayıf asitlerdir fakat aminlerden daha güçlüdürler. Böylece, özellikle sodyum ve potasyumla, metalik amidlerle reaksiyonuyla metalik türevler oluşturabilirler. Bu fosfinler magnezyum türevlerini oluşturmak için Grignard reaktifleriyle; lityum türevlerini hazırlamak için alkil lityumlarla etkileştirilebilir. Ayrıca sodyum ya da potasyum ile fosfinlerin doğrudan etkileştirilmesiyle metalasyon mümkün olabilir. Primer fosfinlerden ya monometalasyon ya da dimetalasyon gerçekleştirilebilir. Bir aril grubu içeren tersiyer fosfinlerden de metalik fosfürler elde edilebilir (1.66).



Fosfinler Lewis bazı olarak sınıflandırılabilir; bazı Lewis asitleriyle özellikle  $\text{BF}_3$  ve diğer bor türevleri ve  $\text{AlCl}_3$  ile etkileştikleri bilinmektedir. Ama en önemli ürünleri, hem iyonik hem de sıfır değerlikli durumda metallere fosfinlerin elektron sunmasıyla oluşturduklarıdır. Yapısal çeşitlilik gösteren birçok fosfin kompleksi bilinmektedir ve çoğu katalitik reaksiyonda büyük öneme sahiptir.

Fosfor kimyasalları ticari alev geciktiricilerin en önemlileri arasındadır. II. Dünya savaşından önce sentetik organofosfor bileşikleri için pratik uygulamalar hemen hemen yoktu. Sadece insektisid olarak değil herbisid olarak ve diğer uygulamalarda da günümüzde organofosfor bileşikleri tarımda çok geniş miktarlarda kullanılmaktadır.

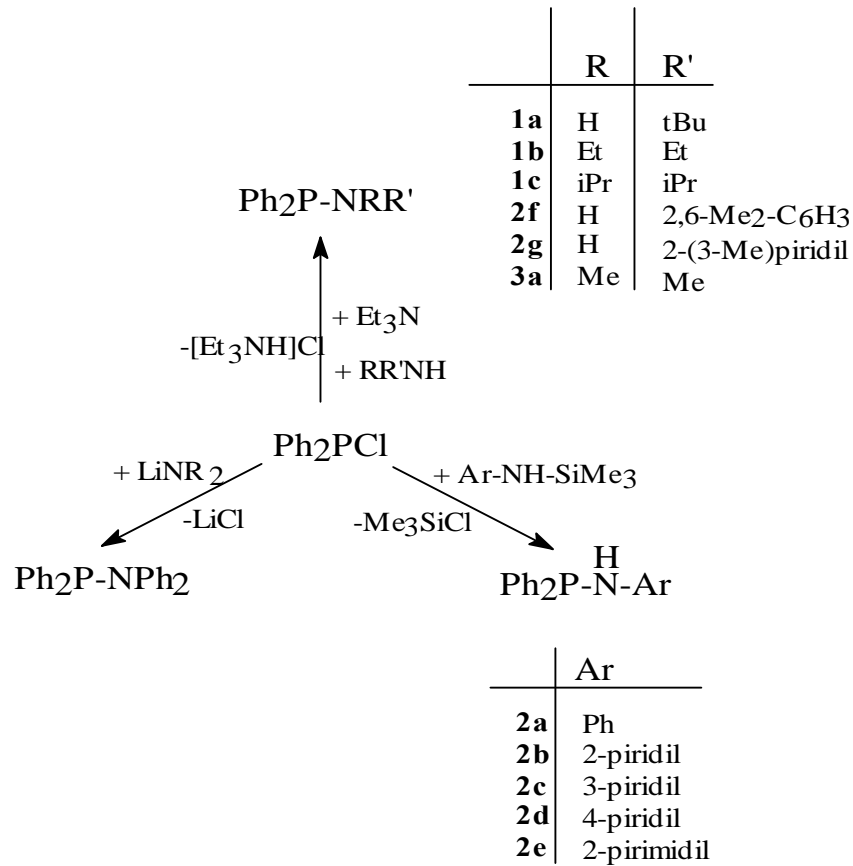
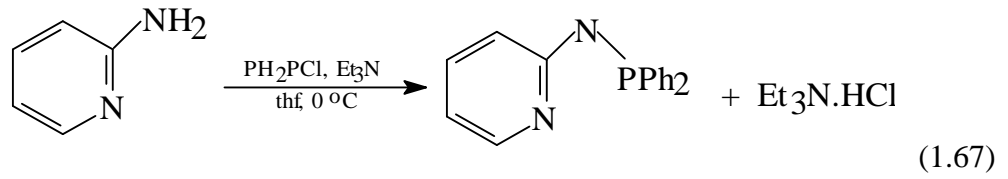
Değerli bir kemoterapik ajan olarak büyük beğeni toplayan ilk organofosfor bileşiği antikanser ilacı olan siklofosfamid (**XXXIX**) bileşiğidir. Bu bileşik kiral fosfor atomu içerir ve stereoisomerler rezolüsyon teknikleriyle elde edilmektedir [73]. (-) stereoisomerlerin (+) izomere göre daha iyi bir antitümör ajanı olduğu bulunmuştur. Siklofosfamid metabolizmada 1,3,2- oksazafosforinan halkasını kaybeder, anahtar basamakta hidroksi türevi (**XL**) oluşur ve daha sonra gerçek aktif ajan oluşur, (**XLI**) bileşiği (1.67). Siklofosfamid ilaç-öncesi olarak tanımlanabilir, canlı sistemde enzimatik oksidasyonla aktif materyal serbest kalır [73].



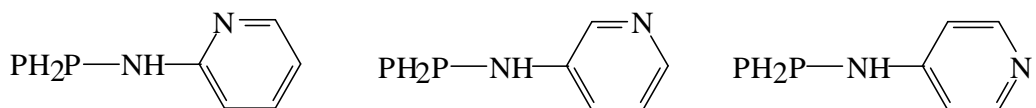
### 1.3.5. Konu ile İlgili Çalışmalar

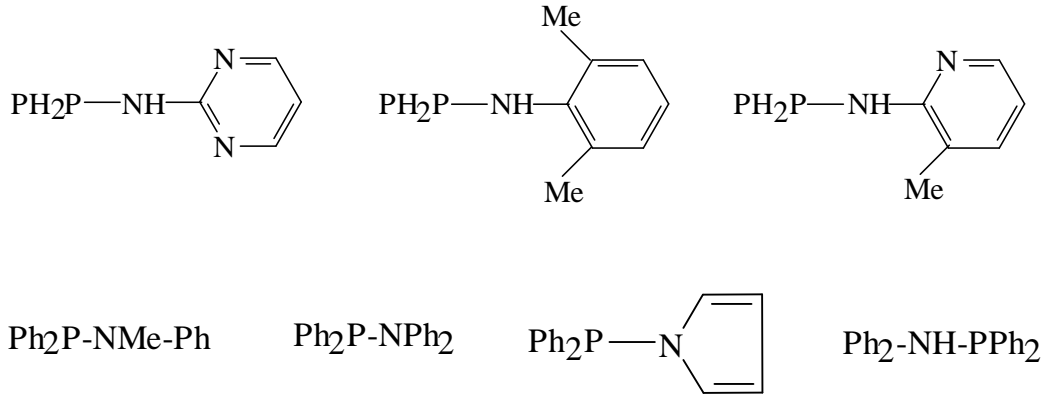
Piridilfosfin ligantları yaygın bir şekilde çalışılmaktadır [74–76]. Fakat çoğu araştırma 2-difenilfosfinopiridin kimyası üzerine yoğunlaşmıştır. Bu ilginin sebebi 2-(difenilfosfino)piridin'in hem sert azot hem de yumuşak fosfor donör atomları içeren

bidentat ligant gibi davranmalarındır. Literatürde klorodifenilfosfin ile 2-aminopiridin türevlerinin bazı reaksiyonları incelenmiştir (Şema 1.4, Şema 1.5) (1.67) [77–78].



**Şema 1.4.** Aminodifenilfosfinlerin sentezi



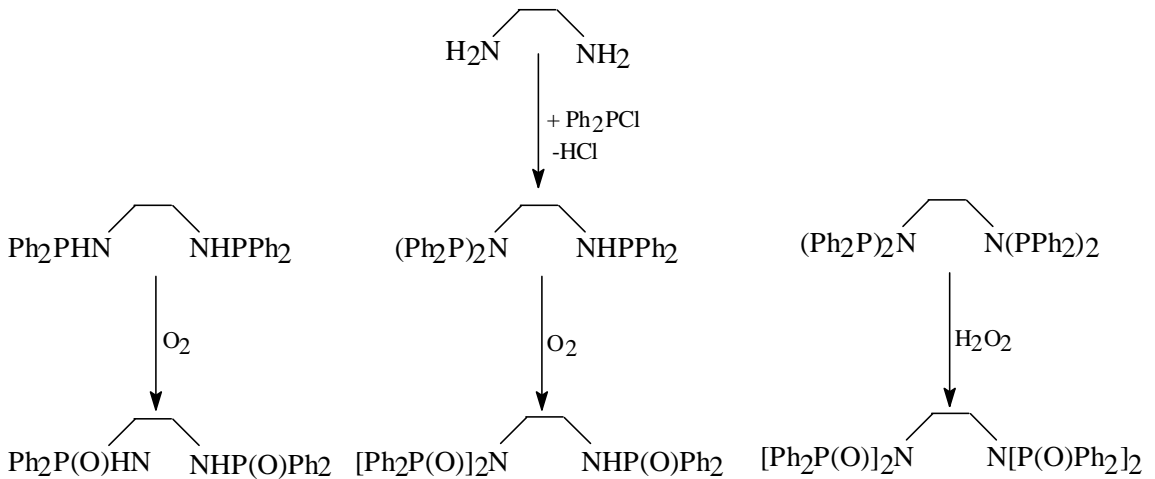


**Şema 1.5.** Sentezlenen bazı aminodifenilfosfinler

Tersiyer, mono ve difosfinler inorganik ve organometalik kimyada en yaygın şekilde kullanılan ligantlardır [79–81].

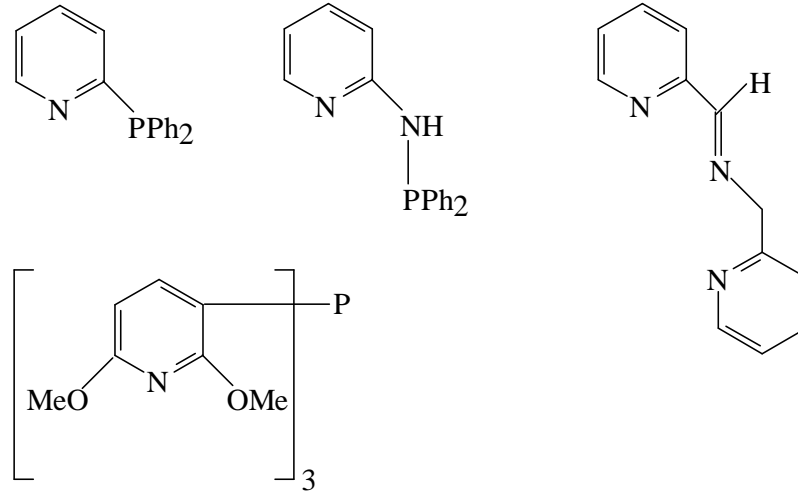
P-N bağlarına sahip aminofosfinler çok yönlü koordinasyon kimyasından dolayı ve katalitik uygulamalardaki potansiyel faydalılığından dolayı son zamanlarda büyük ilgi çekmiştir. Onlar iki potansiyel donör atoma sahip olmalarına rağmen onların koordinasyon kimyası yalnızca metal-fosfor bağı içermektedir [82–87].

Oksijen varlığında etilendiamin ve difenilklorofosfinin reaksiyonlarından bis-, tris-, tetrakis-(difeniloksofosfin) etilendiaminin doğrudan sentezi çalışılmıştır (Şema 1.6) [88].



**Şema 1.6.** Oda sıcaklığında trietilamin varlığında difenilklorofosfin ile etilendiaminin reaksiyonu

Fosfor ve azot donörleri içeren bidentat ligantlar hem koordinasyon kimyasında hem de homojen katalizlerde oldukça faydalıdır [76]. Gerçekte, P<sup>N</sup> bidentat ligantların komplekslerinin katalizör olarak seçiciliğiyle bir çok proses vardır. Alkenlerin karbonilasyonu, yüksek sübstitüye aklenlerin asimetrik hidrojenasyonu, asimetrik alilik alkilasyon, asimetrik hidroborasyon, stille eşleşmesi ve nikel katalizli siklo katımlı reaksiyonlar önemli örneklerdir [89–94]. 2-difenilfosfinopridin gibi pridil fosfinler çoğu proste başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Şema 1.7.) [95]. Fosfor-azot donör ligantları özellikle katalitik proseslerinde faydalıdır. P, N donör grupları içeren ligantların başka bir faydalı özelliği elektronik asimetridir. Bu, güçlü fosfor ligantlarına trans durumu meydana getiren seçici reaksiyonlara imkan sağlar. Bu, asimetrik reaksiyonlarda önemli bir başarı ile gerçekleştirilmiştir [91]. 2-difenilfosfin pridinbidentat köprülü durumu tercih ettiği görülür (bazı kelat komplekslerin izole edilmiş olmasına rağmen) [95, 96]. 2-(difenilfosfino)aminopridin farklı geçiş metalleri ile güçlü bir P, N kelatı oluşturmaktadır [77].

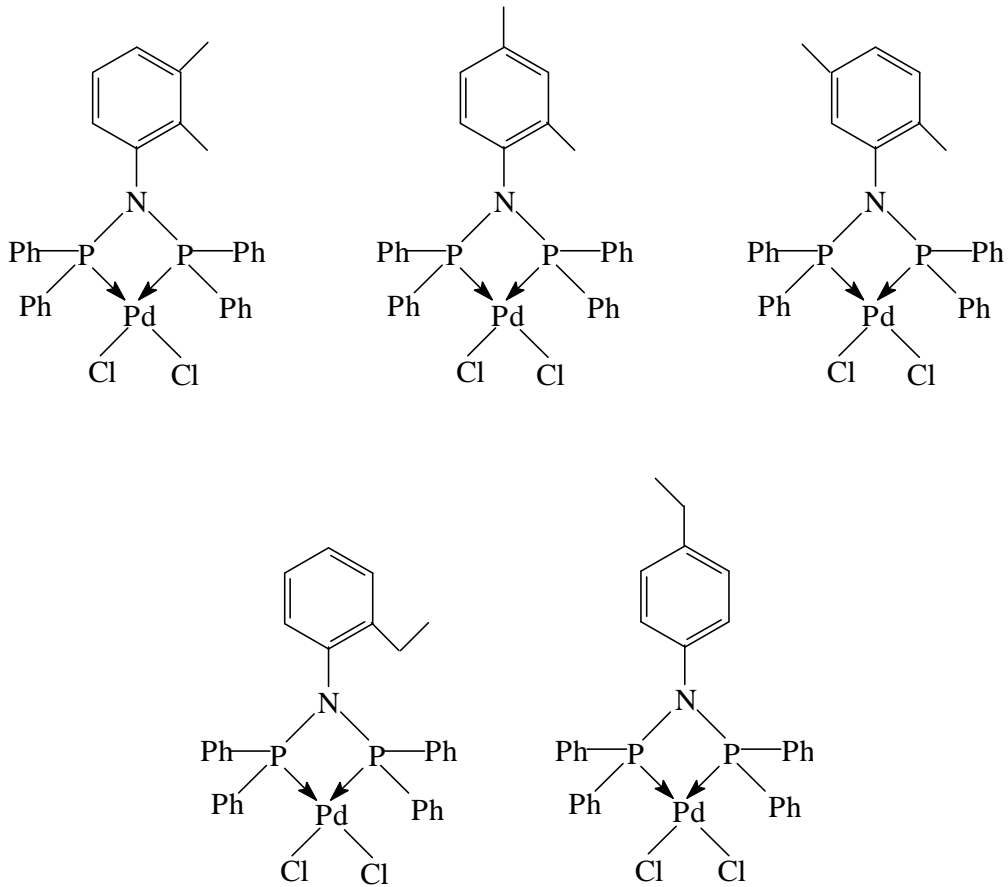


**Şema 1.8.** Bazı fosfor –azot donör ligantları

Son on yıl içerisinde, aminofosfin ligantları ile birçok sayıda kompleks, alilik alkilasyon, aminasyon, Heck, Sonogashina, Suzuki, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarını içeren farklı kataliz reaksiyonlarında değerlendirilmiştir [97–104]. Heck reaksiyonu karbon-karbon bağ oluşumu için önemli bir reaksiyondur ve birçok komplekse uygulanmıştır [105]. Reetz ve grubu, bir dentrik difenilfosfinoamin-

palladyum kompleksi ve stillbenin hazırlanışını bildirmişlerdir ve katalizör varlığında strien ile brombenzen eşleşmesinden %89 un üzerinde verim kaydedilmiştir [99].

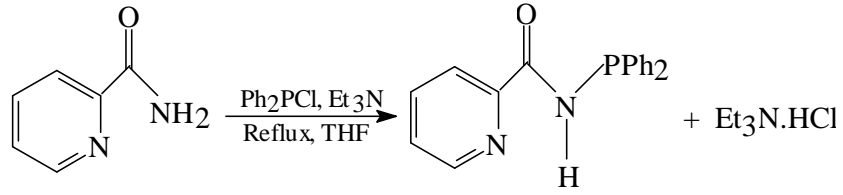
Bazı N,N-bis(difenilfosfin)anilin palladyum (II) komplekslerinin Heck reaksiyonunda öncü katalizör olarak aktivitesi bildirilmiştir. Palladyum-bis(difenilfosfin) anilin kompleksleri (Şema 1.9) Heck reaksiyonlarında yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. Yöntem basit ve çeşitli aril bromürlere karşı etkilidir. bu çalışmalar liganttaki çok küçük değişikliklerin reaksiyonun aktivitesi üzerinde belirgin etkiye sahip olduğunu kanıtlamıştır [106].



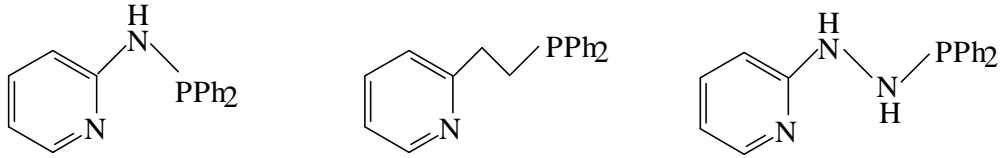
**Şema 1.9.** Palladyum-bis(difenilfosfin)anilin kompleksleri

Bir ligant üzerinde hem sert (azot) hem de yumuşak (fosfor) donör atom varlığında yarı kararsız (hemilabile) fosfor-azot ligantları yaygın olarak merak uyandırmıştır. Bu ligantların hemilabile doğallığına bir bakış açısı elektronik özelliği gibi esnekliğini de etkileyebilen spacer atomlar ile fosfor azot donör atomları arasında var olma temeli üstüne kurulmuştur. Dpppa (2-difenilfosfinopikolinamid)'in (Şema 1.10) hem

pridilfosfin (Şema 1.11) hem de fosfinenolat karakteri içeren koordinasyon modellerinin bir sıralaması bildirilmiştir [107].



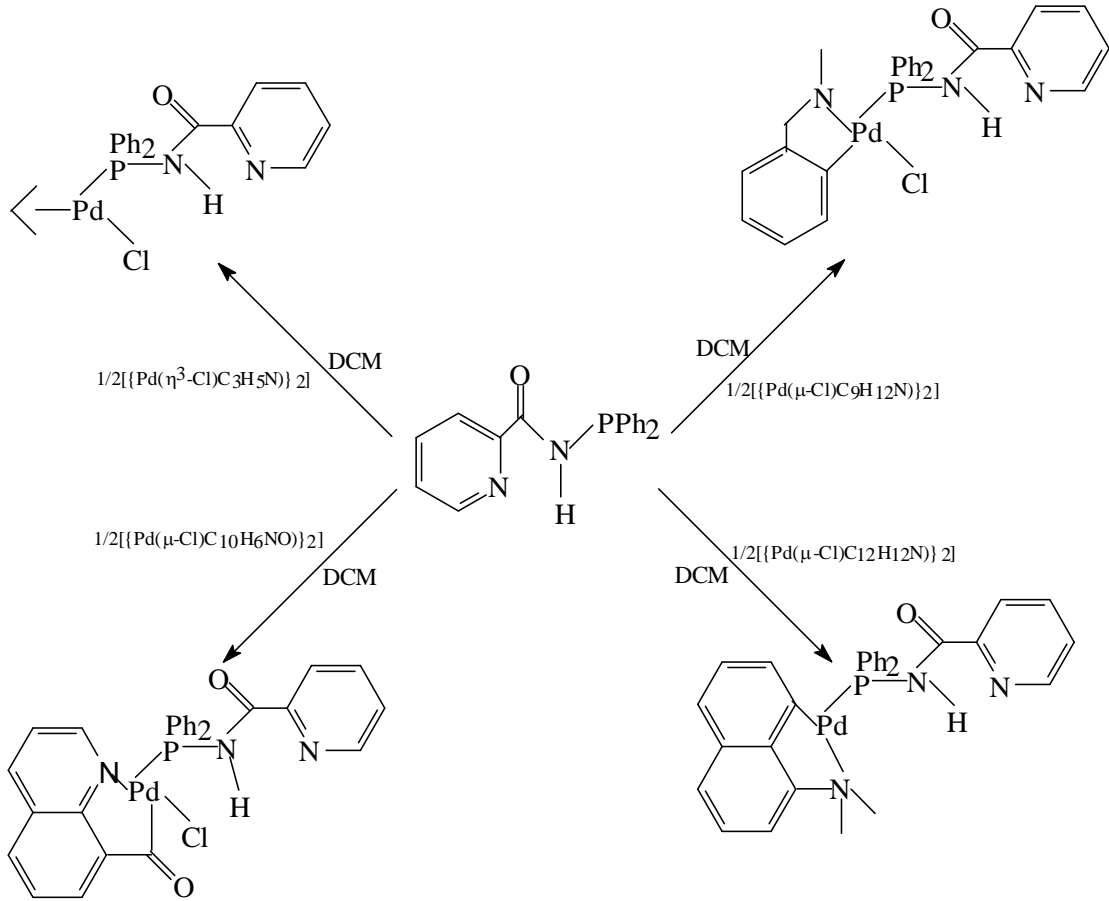
**Şema 1.10.** Dpppa (2-difenilfosfinopikolinamid)'in sentezi



**Şema 1.11.** Pridilfosfinler

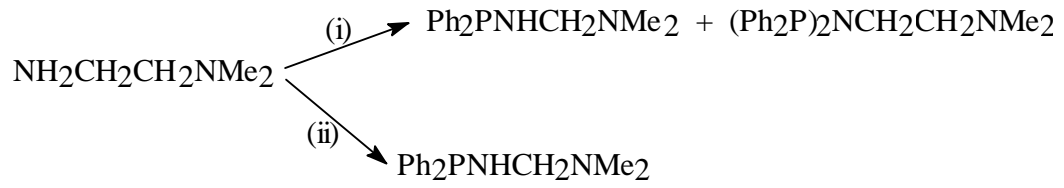
Fosfor yoluyla monodentat bağlanan sadece bir dpppa içeren bazı palladyum kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 1.12).  $[\text{PdCl}(\text{ally})(\text{dppa-p})]$ ,  $[\text{PdCl}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO})(\text{dppa-p})]$ ,  $[\text{PdCl}(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N})(\text{dppa-p})]$ ,  $[\text{PdCl}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N})(\text{dppa-p})]$  kompleksleri kendi dimer başlangıç maddelerinin köprü bölünme reaksiyonları yoluyla sentezlenmiştir [107].



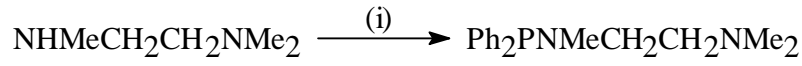


**Şema 1.12.** Palladyum dimerleri ile dpppa'nın reaksiyonları

Genel formülleri  $\text{R}_2\text{PNR}'\text{R}''$  olan aminofosfinler bir takım potansiyel çekici özelliklerine rağmen ligantlar olarak ihmal edilmektedir. P-N bağ oluşumunun ılımlı şartlarda gerçekleşmesi katılma fonksiyonlarının kolay birleşmesini sağlar, ve bu bağların koordinasyonu üzerinde sık sık hidroliz ile yok edilmesi probleme sebep olmaktadır [108]. Son yıllarda amino fosfinlerin gelişen fonksiyonuna artan bir ilgi vardır ve ketonlar, eterler, fosfinler ve katımlı fosfinler içeren ligantlar hazırlanmış ve çalışılmıştır [109-111]. Üçüncül amin fonksiyonel fosfinlerin platin koordinasyon kimyası ve sentezi çalışılmıştır (Şema 1.13). Bu ligantlar potansiyel olarak hemilabile koordinasyon göstermekte ve köprü hetero nükleer metal merkezleri gösterir (Şema 1.14 ve Şema 1.15) [112].



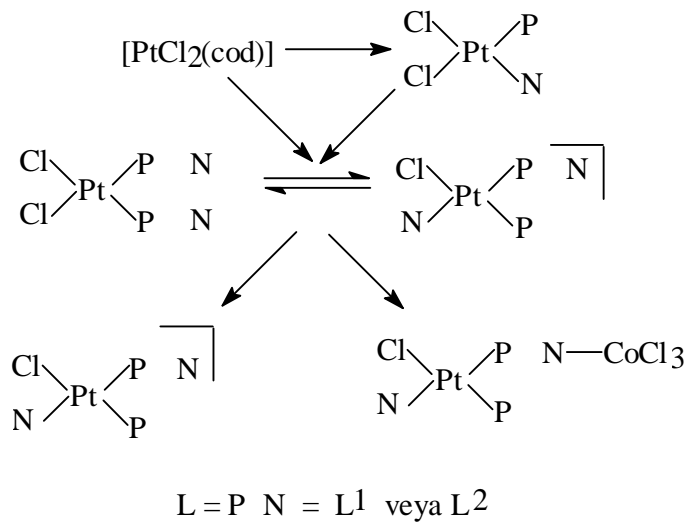
L'



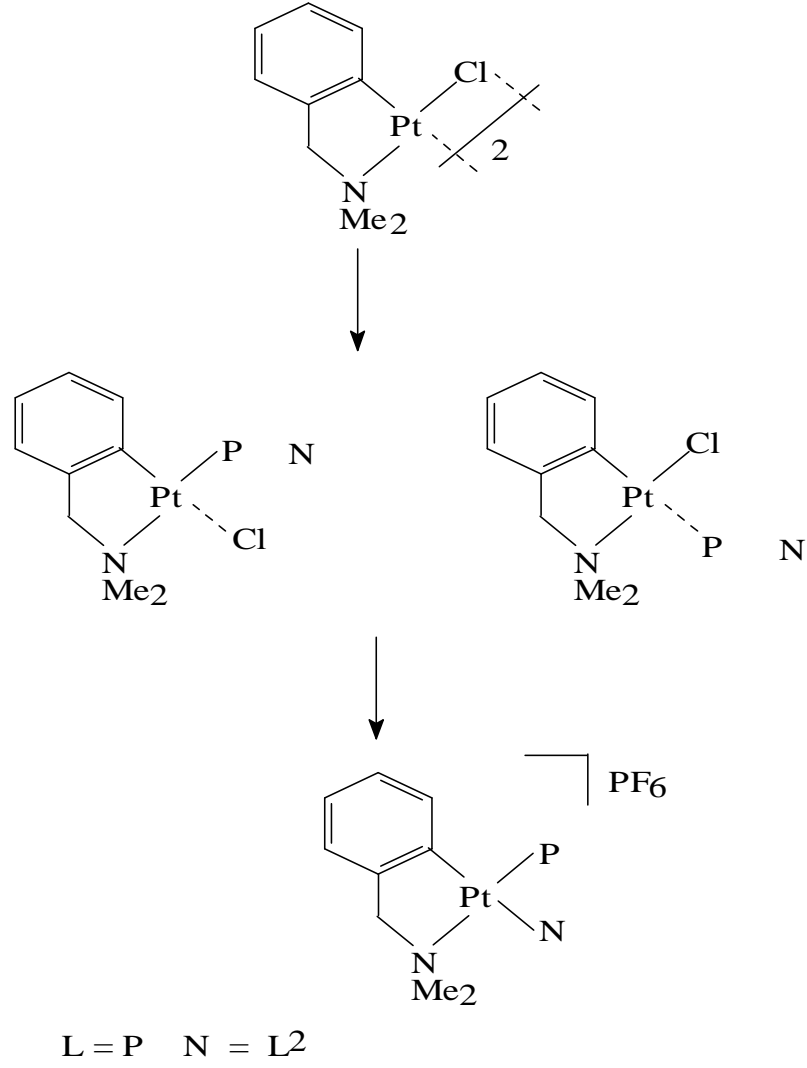
L2

(i)  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NEt}_3$ , THF, (ii)  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ , BuLi, THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$

**Şema 1.13.** Tersiyer aminofosfinlerin sentezi



**Şema 1.14.** Aminofosfin-Platin komplekslerinin sentezi



Şema 1.15. N,N-dimetilbenzilamin ile platin kompleksleri

#### 1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, bazı fenol türevleri, piridin türevleri ve heterohalkalı bazı bileşiklerle, trifenilchlorosilan ve klorodifenil fosfinin reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bütün tepkimeler, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Tepkime için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde ısıtılıp kurutulduktan sonra içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi teknikleri ve uygun saflaştırma yöntemleriyle saflaştırıldı.

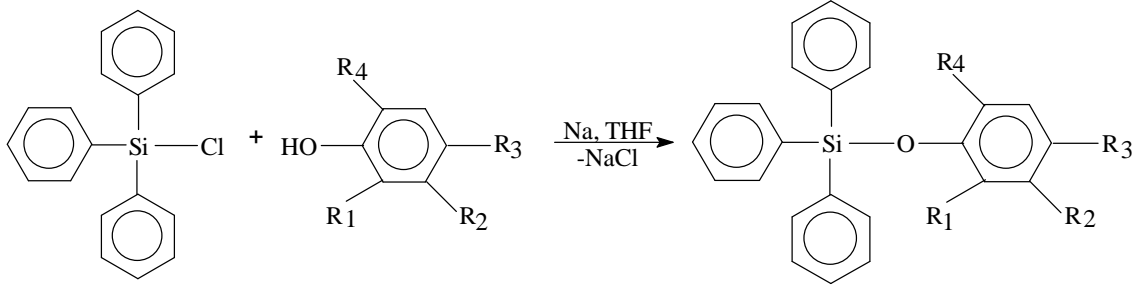
Tepkime sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 73 K, % 27 Na içeren alaşım üzerinde, diklorometan (DCM) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde, dietil eter sodyum teli üzerinde, trietilamin KOH üzerinde inert ortamda geri soğutucu altında ısıtılarak kurutuldu.

**TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması:** Ninhidrin (0,3 g), *n*-bütanol (100 ml) ve asetik asitten (5 ml) oluşan çözücü karışımı, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

Tepkime sırasında kullanılan kimyasallar piyasadan hazır alınarak temin edildi. Tetrahidrofuran, *n*-hekzan, diklorometan, dietileter, trifenil klorosilan, 2-metil-4-*ter*-bütilfenol, 2-*ter*-bütil-4-metilfenol, 2,4,6-trimetilfenol, 2,6-dimetilfenol, 3,4-dimetilfenol, difenil klorofosfin, 2-amino-3-metilpiridin, 2-amino-4-metilpiridin, 2-amino-5-metilpiridin, 2-amino-6-metilpiridin, 2-merkapt-5-metil-1, 3, 4- tiyadiazol, 2-merkapt-1-metilimidazol, 2-merkapt-tiyazolin Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemlerle kontrol edildi. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR spektrumları Bruker 300 Ultra Shield NMR spektrometresinde sırasıyla 300.13, 75.46, 121.49 MHz `de incelendi. Elementel analiz sonuçları, LECO 932 CHNS aletiyle tayin edildi. Erime noktaları elektrotermal erime noktası aletinde tayin edildi ve düzeltilmedi.

## 2.1. Trifenilklorosilan`ın Fenol Türevleri ile Reaksiyonları



(I)

(1) R<sub>1</sub>= metil, R<sub>3</sub>= *ter*-bütil, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>= H

(2) R<sub>1</sub>= *ter*-bütil, R<sub>3</sub>= metil, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>= H

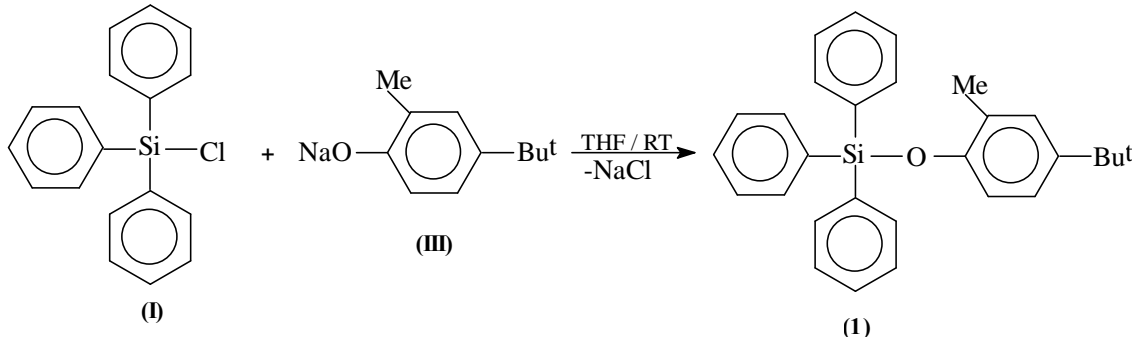
(3) R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>= metil, R<sub>2</sub>= H

(4) R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>= metil, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>= H

(5) R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>= metil, R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>= H

### 2.1.1. (1) Bileşiğinin sentezi

2-metil-4-*ter*-bütilfenol (III) (0.56 g; 3.41 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. Reaksiyona girmeyen metalik sodyum parçaları cam pamuğundan süzülerek ayrıldı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş trifenilklorosilan (I) (1.0 g; 3.40 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında çözeltinin rengi bulanık beyaz oldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi ile DCM: *n*-hekzan (1:1) çözgen karışımında (1) ürünü [ $R_f$ = 0.682 (DCM: *n*-hekzan (1:2)), en: 127–128 °C] saflaştırıldı..



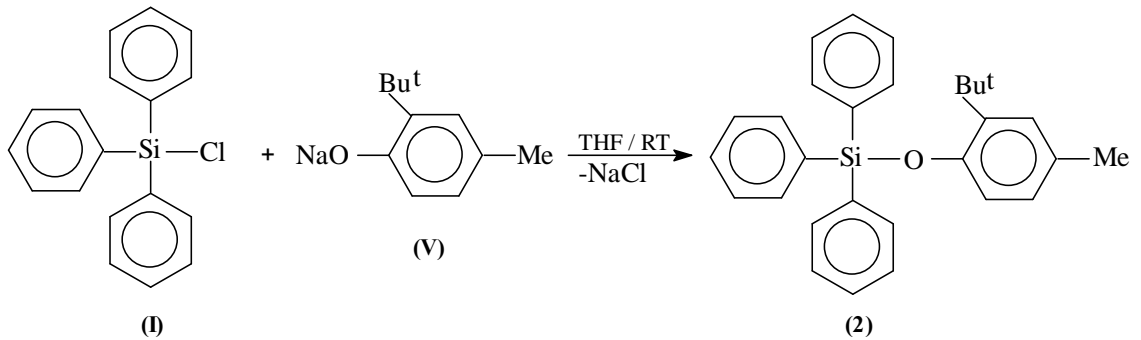
2-metil-4-*ter*-bütülfenil trifenilsilil eter. Elde edilen ürünün yapısı  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 34.9, 0.50 g.

#### (1) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Bulunan :	80.52	7.27
Hesaplanan :	82.34	7.09

#### 2.1.2. (2) Bileşiğinin sentezi

Sodyum 2-*ter*-bütülfenil-4-metilfenoksit (IV) (0.63 g; 3.41 mmol) ve trifenilchlorosilan (I) (1.0 g; 3.40 mmol) 60 ml kuru THF içerisinde (1) bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Kolon kromatografisi ile DCM: *n*-hekzan (1:1) çözgen karışımında (2) ürünü [ $R_f = 0.676$  (DCM: *n*-hekzan (1:2)); en: 114–116 °C] saflaştırıldı.



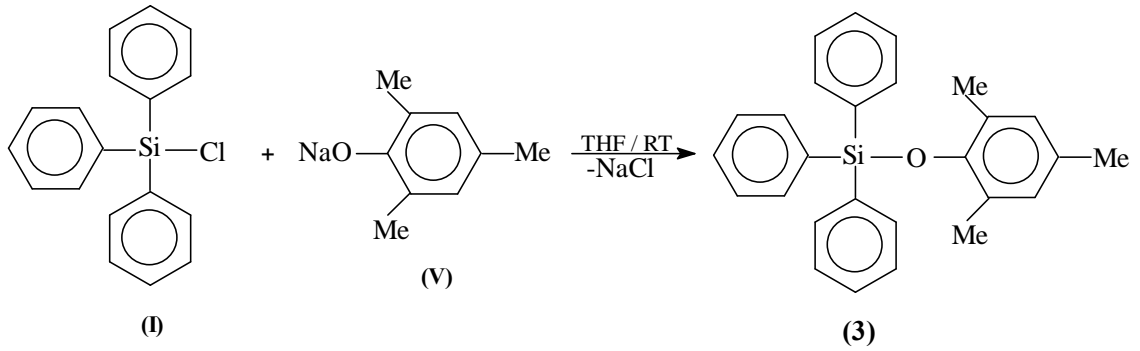
Elde edilen ürünün yapısı  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 31.4, 0.45 g.

## (2) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>% H</u>
Bulunan :	80.46	7.07
Hesaplanan :	82.34	7.09

### 2.1.3. (3) Bileşiminin sentezi

Sodyum 2,4,6-trimetilfenoksit (V) (0,55 g; 3.45 mmol) ve trifenilklorosilan (I) (1.0 g; 3.40 mmol) 60 ml kuru THF içerisinde (I) bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Kolon kromatografisi ile [DCM: *n*-hekzan (1:1)] çözgen karışımında (3) ürünü [ $R_f = 0.658$  (DCM: *n*-hekzan (1:2)); en: 119–120 °C] saflaştırıldı.



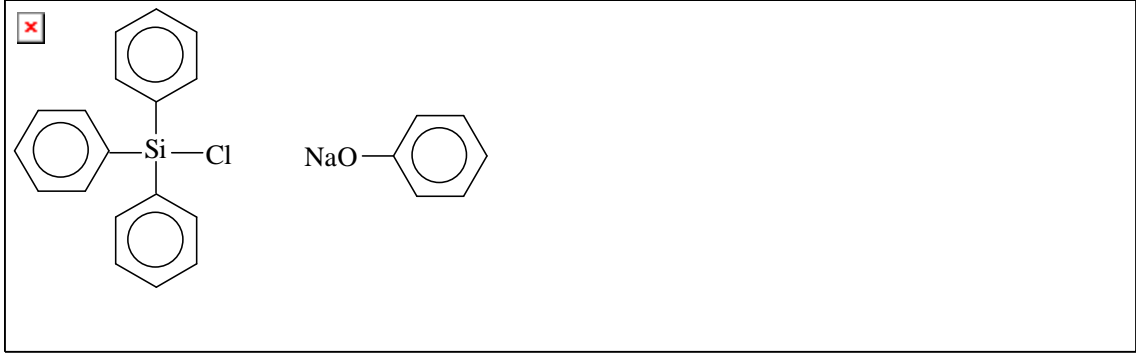
Elde edilen ürünün yapısı  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 48.5, 0.65 g.

## (3) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Bulunan :	80.67	6.77
Hesaplanan :	82.34	7.09

### 2.1.4. (4) Bileşiminin sentezi

Sodyum 2,4-dimetilfenoksit (**VI**) (0.48 g; 3.36 mmol) ve trifenilchlorosilan (**I**) (1.0 g; 3.40 mmol) 60 ml kuru THF içerisinde (**1**) bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Kolon kromatografisi ile DCM: *n*-hekzan (1:1) çözgen karışımında (**4**) ürünü [ $R_f = 0.879$  (DCM: *n*-hekzan (1:2)); en: 86-88 °C] saflaştırıldı.



Elde edilen ürünün yapısı  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 11.0, 0.14 g.

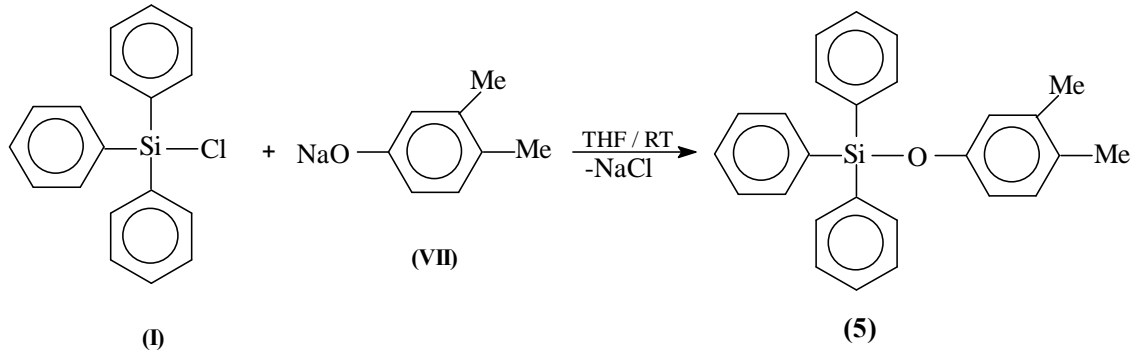
#### (4) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>
Bulunan :	80.32	6.26
Hesaplanan :	82.10	6.31

#### 2.1.5. (5) Bileşiğinin sentezi

Sodyum 3,4-dimetilfenoksit (**VII**) (0.48 g; 3.36 mmol) ve trifenilchlorosilan (**I**) (1.0 g; 3.40 mmol) 60 ml kuru THF içerisinde (**1**) bileşiğine benzer olarak sentezlendi. Kolon kromatografisi ile [DCM: *n*-hekzan (1:1)] çözgen karışımında (**5**) [ $R_f = 0.657$  (DCM: *n*-hekzan (1:3)) ; en: 56-58 °C ] ürünü saflaştırıldı.



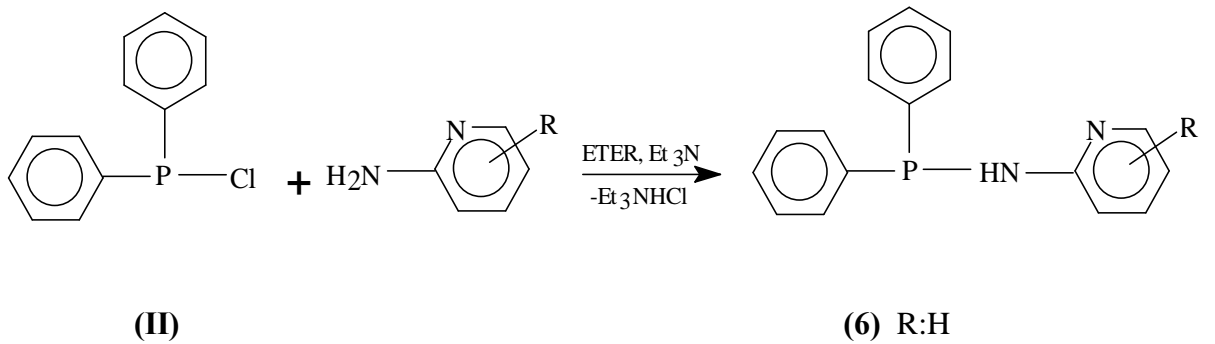


Elde edilen ürünün yapısı  $^{29}\text{Si}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 19.4, 0.25 g.

### (5) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H
Bulunan :	81.24	6.53
Hesaplanan :	82.10	6.31

## 2.2. Klorodifenilfosfin ile 2-aminopiridin türevlerinin reaksiyonları



(7) R: 3-metil

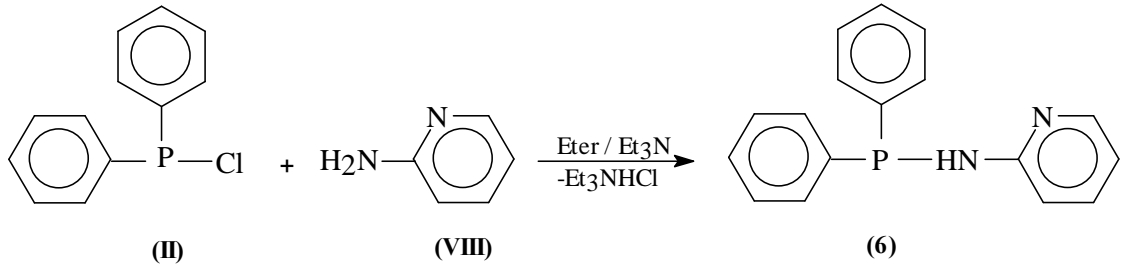
(8) R: 4-metil

(9) R: 5-metil

(10) R: 6-metil

### 2.2.1. (6) Bileşğinin sentezi

2-aminopiridin (VIII) (0.64 g; 6.8 mmol) 30 ml kuru eterde çözümlenerek, üzerine kuru trietilamin (1.0 ml; 6.8 mmol) ilave edildi. Bu karışımın üzerine, 25 ml kuru eterde çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.5 g; 6.8 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında beyaz katı çöktüğü gözlemlendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi ile [Aseton: *n*-hekzan (1:1)] çözgen karışımında (6) ürünü [ $R_f = 0.809$  (Aseton: *n*-hekzan (1:1)); en: 140–141 °C] saflaştırıldı.



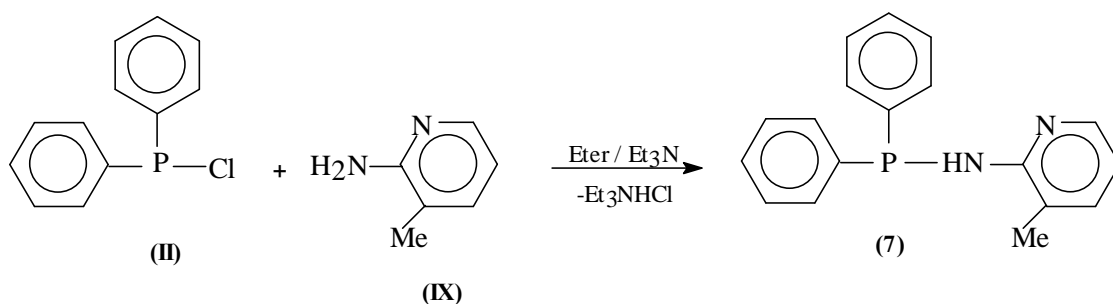
Elde edilen ürünün yapısı  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{D}_2\text{O}$  değişimi, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Verim : % 17.5, 0.35 g.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$ .

### (6) Bileşğinin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Bulunan :	72.26	5.47	10.08
Hesaplanan :	73.34	5.39	10.06

### 2.2.2. (7) Bileşğinin sentezi

2-amino-3-metilpiridin (**IX**) (0.49 g; 4.5 mmol) 30 ml kuru eterde çözülenek, üzerine kuru trietilamin (1.0 ml; 6.8 mmol) ilave edildi. Bu karışımın üzerine, 25 ml kuru eterde çözülmüş klorodifenilfosfin (**II**) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. (7) bileşiği (6) bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Kolon kromatografisi ile [Aseton: *n*-hekzan (1:1)] çözgen karışımında (7) ürünü [ $R_f = 0.676$  (Aseton: *n*-hekzan (1:2)); en: 109–111 °C] saflaştırıldı.



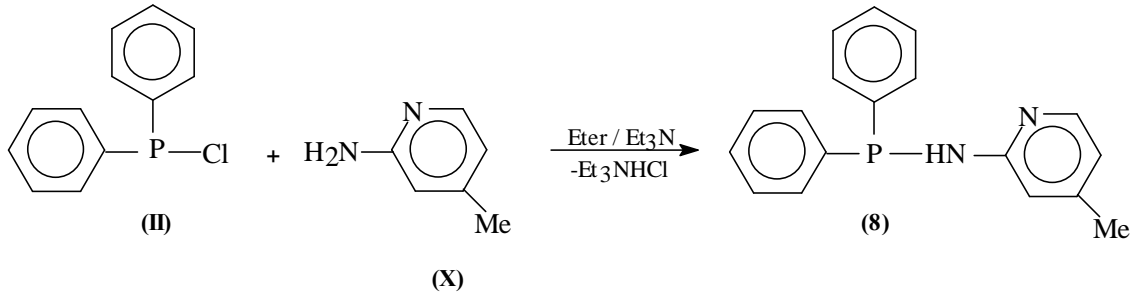
Elde edilen ürünün yapısı  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{D}_2\text{O}$  değişimi, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}$ , Verim : % 15.3, 0.20 g.

#### (7) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N
Bulunan :	74.00	6.02	9.03
Hesaplanan :	73.94	5.83	9.58

#### 2.2.3. (8) Bileşiğinin sentezi

2-amino-4-metilpiridin (**X**) (0.50 g; 4.6 mmol) 30 ml kuru eterde çözülenek, üzerine kuru trietilamin (1.0 ml; 6.8 mmol) ilave edildi. Bu karışımın üzerine, 25 ml kuru eterde çözülmüş klorodifenilfosfin (**II**) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. (8) bileşiği (6) bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Kolon kromatografisi ile [Aseton: *n*-hekzan (1:3)] çözgen karışımında (8) ürünü [ $R_f = 0.526$  (Aseton: *n*-hekzan (1:3)); en: 144-146 °C] saflaştırıldı.



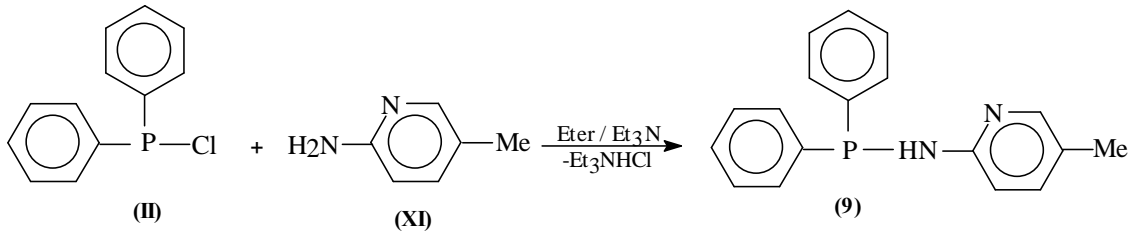
Elde edilen ürünün yapısı  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{D}_2\text{O}$  değişimi, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}$  Verim : % 22.9; 0.30 g.

### (8) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Bulunan :	72.57	5.97	9.53
Hesaplanan :	73.94	5.83	9.58

### 2.2.4. (9) Bileşiğinin sentezi

2-amino-5-metilpiridin (XI) (0.49 g; 4.5 mmol) 30 ml kuru eterde çözülerek, üzerine kuru trietilamin (1.0 ml; 6.8 mmol) ilave edildi. Bu karışımın üzerine, 25 ml kuru eterde çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. (9) bileşiği (6) bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Kolon kromatografisi ile [Aseton: *n*-hekzan (1:3)] çözgen karışımında (9) [ $R_f = 0.531$  (Aseton: *n*-hekzan (1:3)); en: 143–144 °C] ürünü saflaştırıldı.



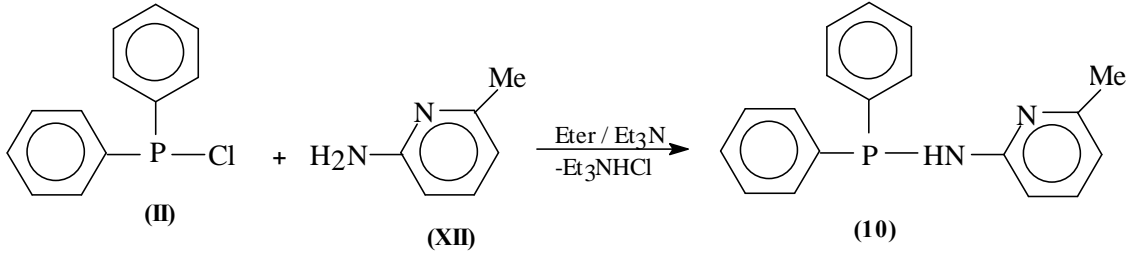
Elde edilen ürünün yapısı  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $\text{D}_2\text{O}$  değişimi, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}$  Verim : % 26.7; 0.35 g

### (9) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Bulunan :	73.12	6.06	9.55
Hesaplanan :	73.94	5.83	9.58

### 2.2.5. (10) Bileşiminin sentezi

2-amino-6-metilpiridin (XII) (0.49 g; 4.5 mmol) 30 ml kuru eterde çözülerek, üzerine kuru trietilamin (1.0 ml; 6.8 mmol) ilave edildi. Bu karışımın üzerine, 25 ml kuru eterde çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. (10) bileşiği (6) bileşiğine benzer şekilde sentezlendi. Kolon kromatografisi ile Aseton: *n*-hekzan (1:1) çözgen karışımında (10) ( $R_f = 0.540$ ; en: 105–107 °C) ürünü saflaştırıldı.



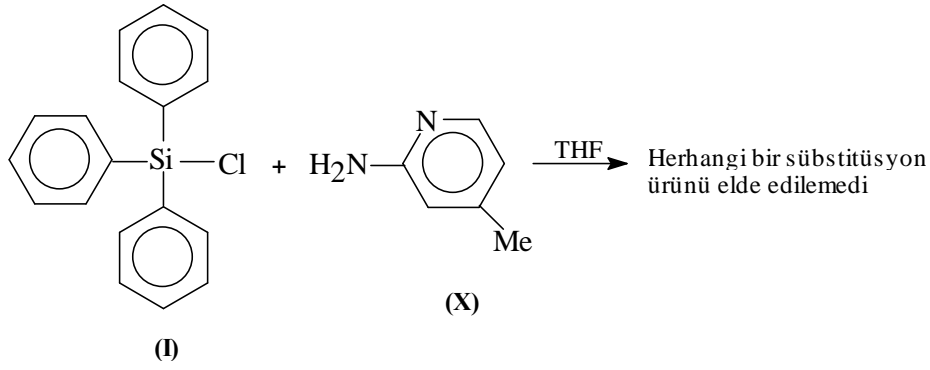
Elde edilen ürünün yapısı <sup>31</sup>P NMR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, D<sub>2</sub>O değişimi, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>P Verim : % 27, 0.35 g.

### (10) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% N</u>
Bulunan :	72.95	5.91	9.14
Hesaplanan :	73.94	5.83	9.58

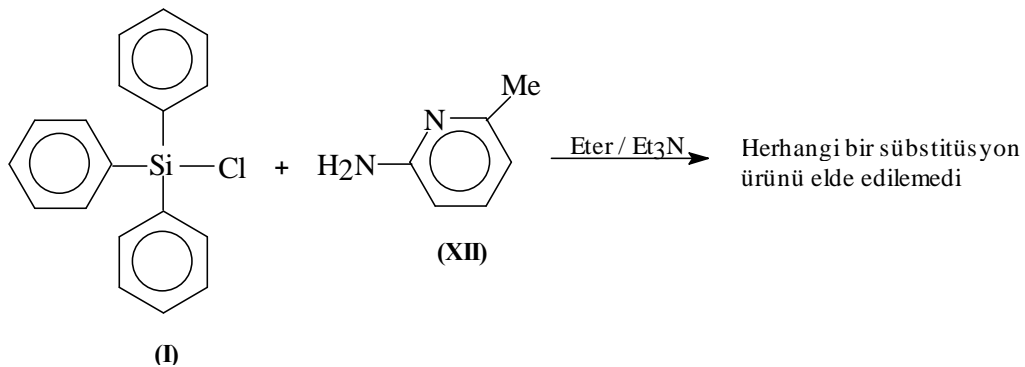
## 2.3. Trifenilklorosilan ile 2-aminopiridin Türevlerinin Reaksiyonları

### 2.3.1. Trifenilklorosilan ile 2-amino-4-metilpiridin'in etkileştirilmesi



2-amino-4-metilpiridin (X) (1.10 g; 10.2 mmol) 30 ml kuru THF içerisinde çözülerek, üzerine 25 ml kuru THF'de çözülmüş trifenilklorosilan (I) (1.5 g; 5.1 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Çöken kısım filtreden süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için [Aseton: *n*-hekzan (1:1)] çözgen karışımının uygun olduğu tespit edildi. Fakat daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

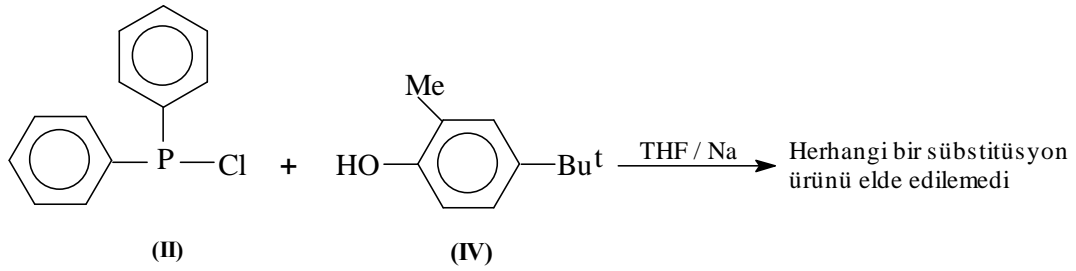
### 2.3.2. Trifenilklorosilan ile 2-amino-6-metilpiridin'in etkileştirilmesi



2-amino-6-metilpiridin (**XII**) (1.10 g; 10.2 mmol) 30 ml kuru THF içerisinde çözülerek, üzerine 25 ml kuru THF`de çözülmüş trifenilklorosilan (**I**) (1.5 g; 5.1 mmol) sıvı azot-aseton karışımıyla soğutularak damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Çöken kısım filtreden süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerinde yapılan denemelerden uygun bir çözücü sistemi belirlenemedi. Daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda da herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

## 2.4. Klorodifenilfosfinin Fenol Türevleri ile Olan Reaksiyonları

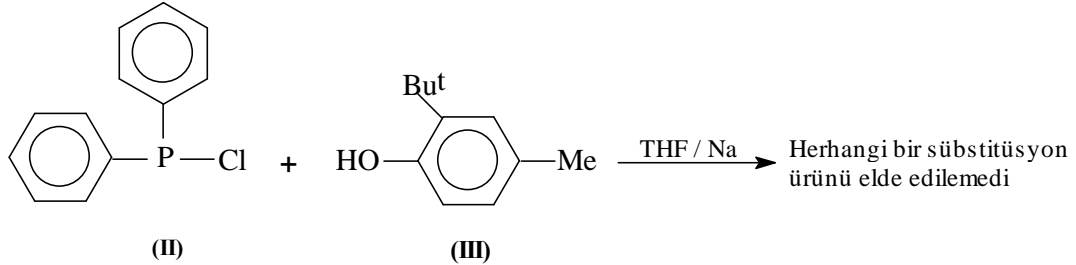
### 2.4.1. Klorodifenilfosfin ile 2-metil-4-*ter*-bütilfenol`ün etkileştirilmesi



2-metil-4-*ter*-bütilfenol (**III**) (0.74 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (**II**) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında çözeltinin rengi bulanık beyaz oldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. [Aseton: *n*-hekzan (1:5)] çözgen sisteminde kolon kromatografisi uygulandı. Çalışmalar sonucunda erime noktası 193–195 °C olan bir bileşik elde

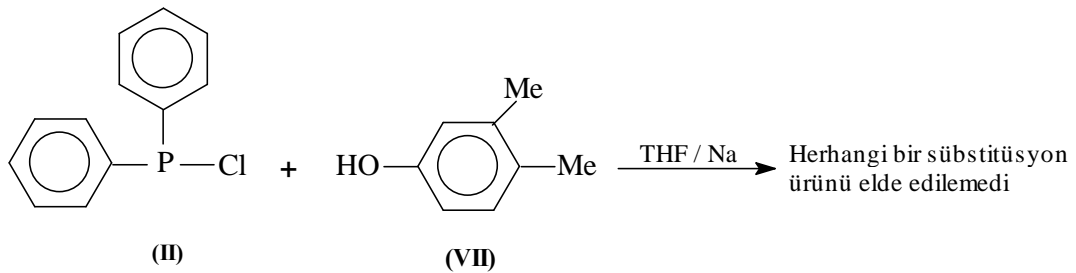
edilmiştir. Bu bileşiğin klorodifenilfosfin bileşiğinin bozunma ürünü olan difenilfosfinik asit olduğu düşünülmektedir.

#### 2.4.2. Klorodifenilfosfin ile 2-ter-bütil-4-metilfenol'ün etkileştirilmesi



2-ter-bütil-4-metilfenol (IV) (0.74 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot- aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında beyaz katı çökmeye başladı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzöldü. Süzöntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Yapılan çalışmalar sonucunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

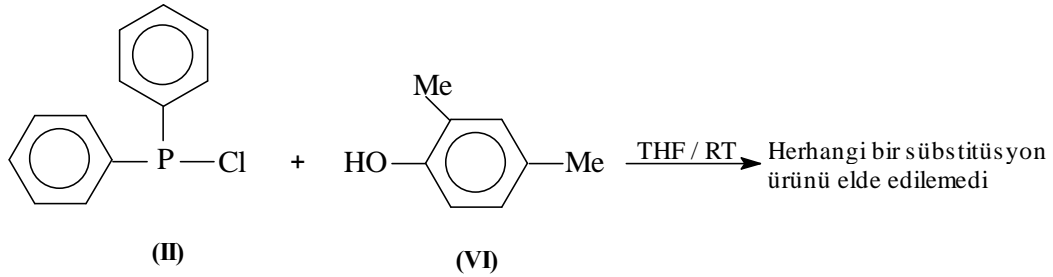
#### 2.4.3. Klorodifenilfosfin ile 3,4-dimetilfenol'ün etkileştirilmesi





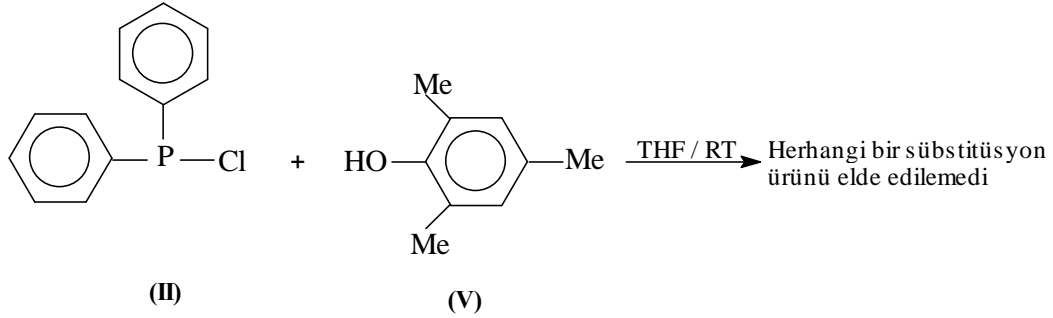
3,4-dimetilfenol (VII) (0.56 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında beyaz katı çökmeye başladı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme denemelerinden sonuç alınamadı. Yapılan çalışmalar sonucunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

#### 2.4.4. Klorodifenilfosfin ile 2,4-dimetilfenol'ün etkileştirilmesi



2,4-dimetilfenol (VI) (0.56 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında rengi bulanık beyaz oldu.. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme denemelerinden sonuç alınamadı. Yapılan çalışmalar sonucunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

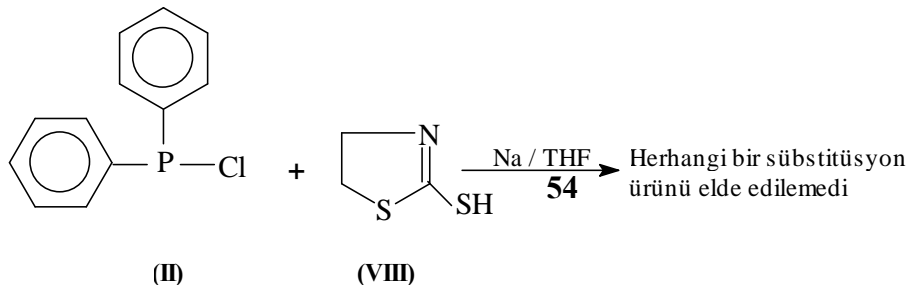
#### 2.4.5. Klorodifenilfosfin ile 2,4,6-trimetilfenol'ün etkileştirilmesi



2,4,6-trimetilfenol (V) (0.62 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında rengi bulanık beyaz oldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katının üzerine 50 ml kuru *n*-hekzan ilave edildi ve çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme denemelerinden sonuç alınamadı. Yapılan çalışmalar sonucunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

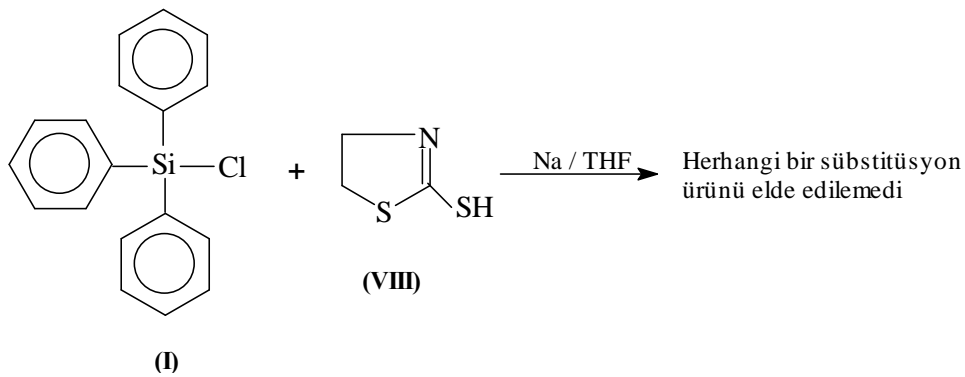
#### 2.5. Klorodifenilfosfin ve Trifenilklorosilanın Heterohalkalı Bileşiklerle Reaksiyonları

##### 2.5.1. Klorodifenilfosfin ile 2-merkaptotiyazolin'in etkileştirilmesi



2-merkaptotiyazolin (**XIII**) (0.54g; 4.5 mmol ) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (**II**) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot- aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oda sıcaklığında rengi bulanıklaştı. Çöken kısım filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme çalışmaları sonrasında erime noktası 193–195 °C olan bileşik elde edilmiştir. Bu bileşiğin yine klorodifenilfosfin bileşiğinin bozunma ürünü olan difenilfosfinik asit olduğu düşünülmektedir. Herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

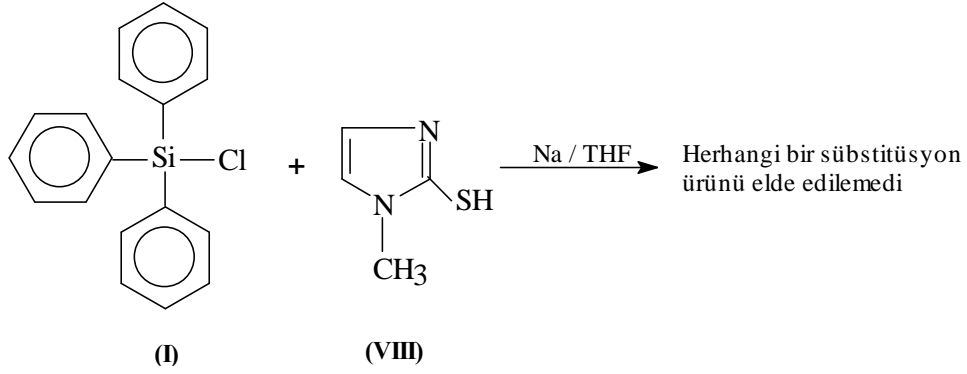
### 2.5.2. Trifenilklorosilan ile 2-merkaptotiyazolin 'in etkileştirilmesi



2-merkaptotiyazolin (**XIII**) (0.61g; 5.1 mmol) 40 ml kuru THF ile çözülerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş trifenilklorosilan (**I**) (1.5 g; 5.1 mmol) sıvı azot- aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 3 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile incelemeler sonucunda tepkime ortamında hala başlangıç maddeleri olduğu gözlemlendi ve geri soğutucu altında 10 saat ısıtıldı. Karışımın rengi bulanıklaştı. Çöken kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Uygun çözücü sistemi

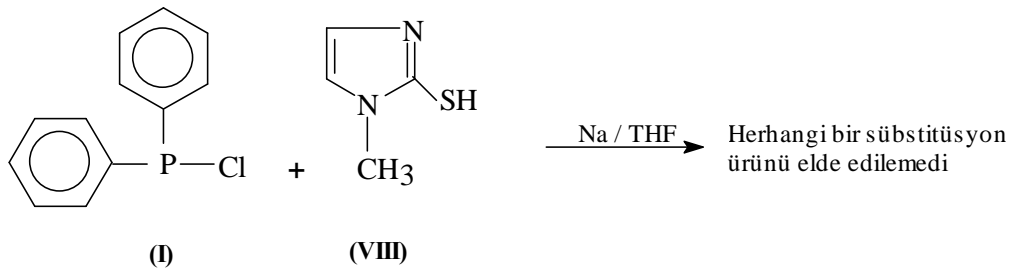
belirlenemedi. Kristallendirme çalışmalarından sonuç alınamadı. Herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 2.5.3. Trifenilklorosilan ile 2-merkapt-1-metilimidazol `in etkileştirilmesi



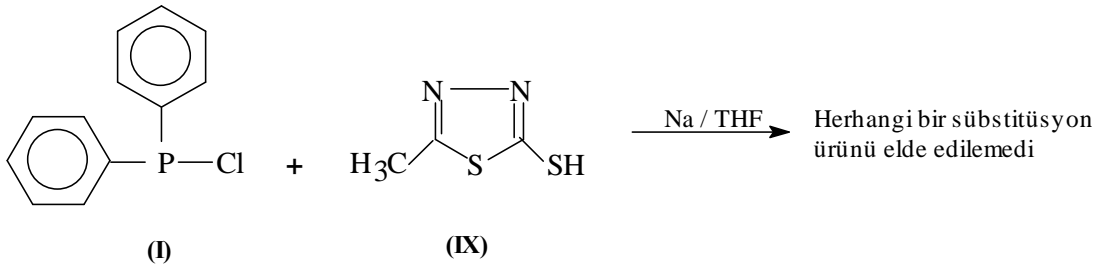
2-merkapt-1-metilimidazol (XIV) (0.58; 5.1 mmol) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş trifenilklorosilan (I) (1.5 g; 5.1 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulmuş çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Çöken kısım süzüldü. Süzütünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme çalışmalarından sonuç alınamadı. Herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 2.5.4. Klorodifenilfosfin ile 2-merkapt-1-metilimidazol `in etkileştirilmesi



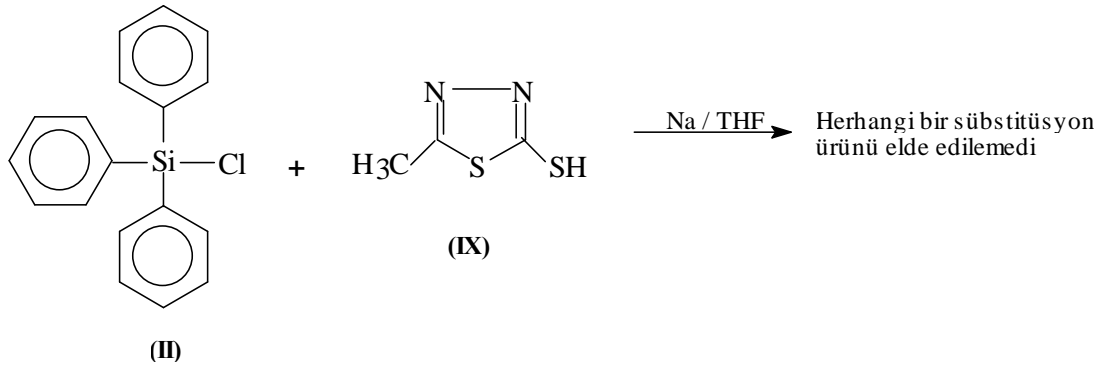
2-merkpto-1-metilimidazol (XIV) (0.52; 4.5 mmol ) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulmuş çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışımın rengi hafif pembe oldu. Çalışmalar sonunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 2.5.5. Klorodifenilfosfin ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol'ün etkileştirilmesi



2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol (XV) (0.60 g; 4.5 mmol) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş klorodifenilfosfin (II) (1.0 g; 4.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulmuş çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Rengi bulanık beyaz oldu. Çöken kısım süzöldü. Süzöntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme çalışmaları sonucunda erime noktası 193–195 °C olan bileşik elde edilmiştir. Bu bileşiğin yine klorodifenilfosfin bileşiğinin bozunma ürünü olan difenilfosfinik asit olduğu düşünülmektedir. Herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 2.5.6. Trifenilklorosilan ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol'ün etkileştirilmesi



2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol (**XV**) (0.67g; 5.1 mmol ) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş trifenilklorosilan (**I**) (1.5 g; 5.1 mmol) sıvı azot- aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Geri soğutucu altında 18 saat ısıtıldı. Rengi bulanık beyaz oldu. Çöken kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıtıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Uygun çözücü sistemi belirlenemedi. Kristallendirme çalışmalarından sonuç alınamadı. Herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Trifenilklorosilan ile 2-metil-4-ter-bütil fenolün Etkileştirilmesi Sonucu

##### Oluşan Ürünün (1) Yapı Analizi

(1) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.1) incelendiğinde;  $\delta = -15.62$  ppm `de singlet bir pik gözlenmektedir.

(1) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.2) incelendiğinde;  $\delta = 1.14$  ppm `de *para* konumundaki *ter*-bütil grubu protonlarına ait singlet bir pik,  $\delta = 2.20$

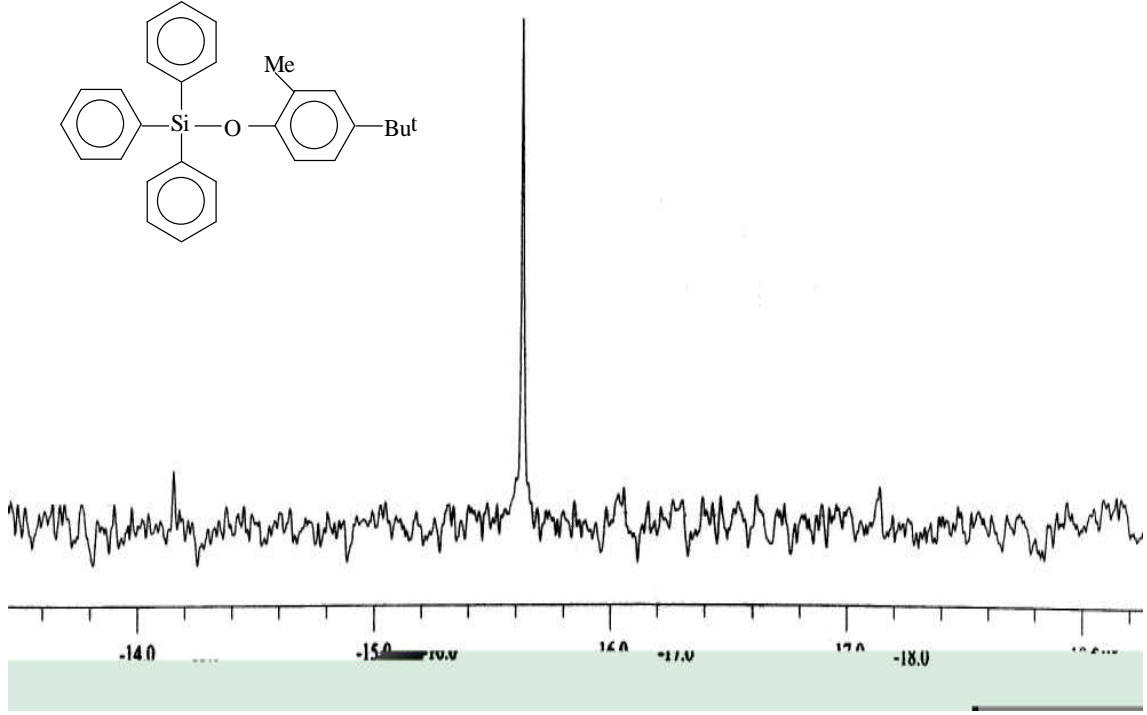
ppm`de *orto* konumundaki metil grubu protonlarına ait singlet bir pik ve  $\delta = 7.56-7.59$  ppm`de aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir. Bu spektrum, 2-metil-4-*ter*-bütilfenol`ün spektrumu (Şekil 3.3) ile karşılaştırıldığında  $\delta = 1.21$  ppm`de bulunan *para* konumundaki *ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik yüksek alana kayarak  $\delta = 1.14$  ppm`de singlet, 2- konumundan halkaya bağlı *o*-metil protonlarına ait pik 2.17 ppm`den düşük alana kayarak  $\delta = 2.20$  ppm`de singlet pik ve aromatik halka protonları 7.03-7.06 ppm`den düşük alana kayarak  $\delta = 7.56-7.59$  ppm`de multipler bir pik verdiği gözlenmektedir. Ayrıca  $\delta = 4.74$  ppm`de gözlenen hidroksil grubuna ait pik kaybolduğu görülmektedir.

(1) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.3) incelendiğinde;  $\delta = 17.43$  ppm`de *orto* konumundaki metil karbonuna ait bir pik,  $\delta = 31.57$  ppm`de *para* konumundaki metil karbonlarına ait bir pik,  $\delta = 34.03$  ppm`de *para* konumundaki metil gruplarının bağlı olduğu karbona ait bir pik,  $\delta = 117.97$  ppm`de aromatik halkadaki 3- konumunda bulunan karbona ait bir pik,  $\delta = 127.97$  ve  $127.93$  ppm`de aromatik halkada 5- ve 6- konumlarında bulunan karbonlara ait pikler,  $\delta = 143.96$  ppm`de ise *C-ipso* `ya ait bir pik gözlenmektedir.

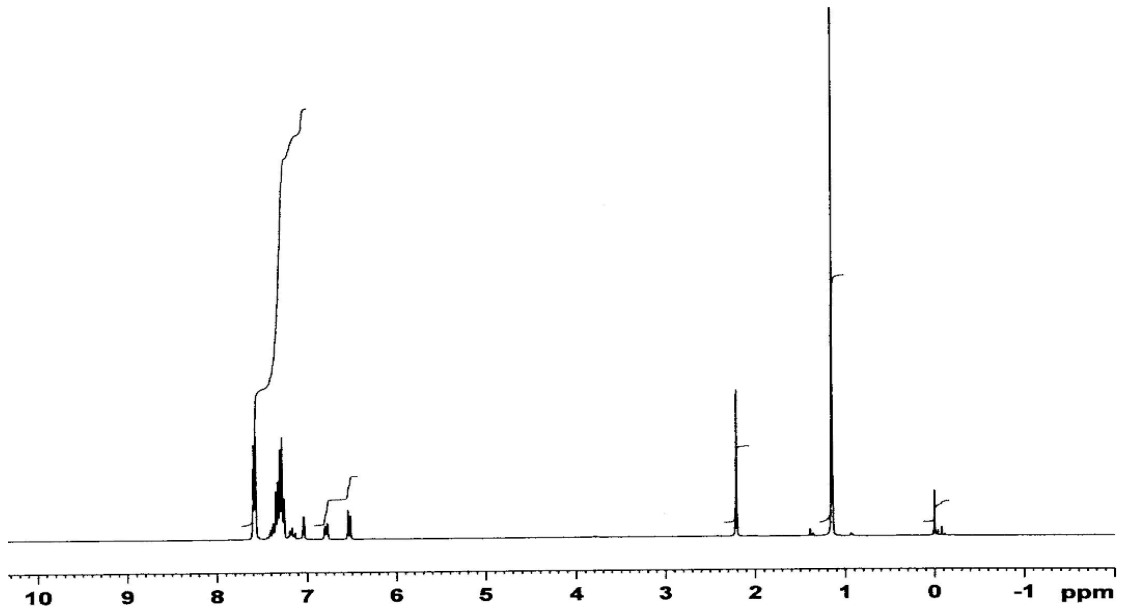
(1) Bileşiğinin FT-IR spektrumu (Şekil 3.4) incelendiğinde;  $\nu(\text{Si-O})$   $698\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$   $1272\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C aril})$   $1507-1589\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H alifatik})$   $2960\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H aril})$   $3024\text{ cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

**Çizelge 3.1. (1) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları**

Element	% C	% H
Bulunan	80.52	7.27
Hesaplanan	82.34	7.09

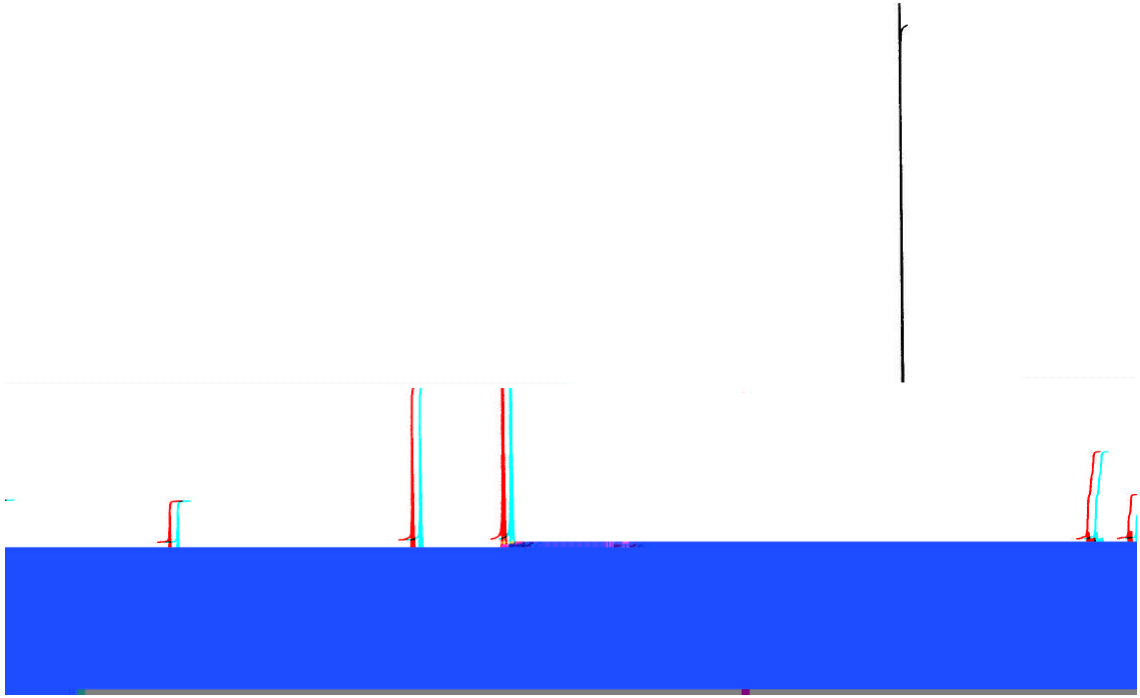


Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu

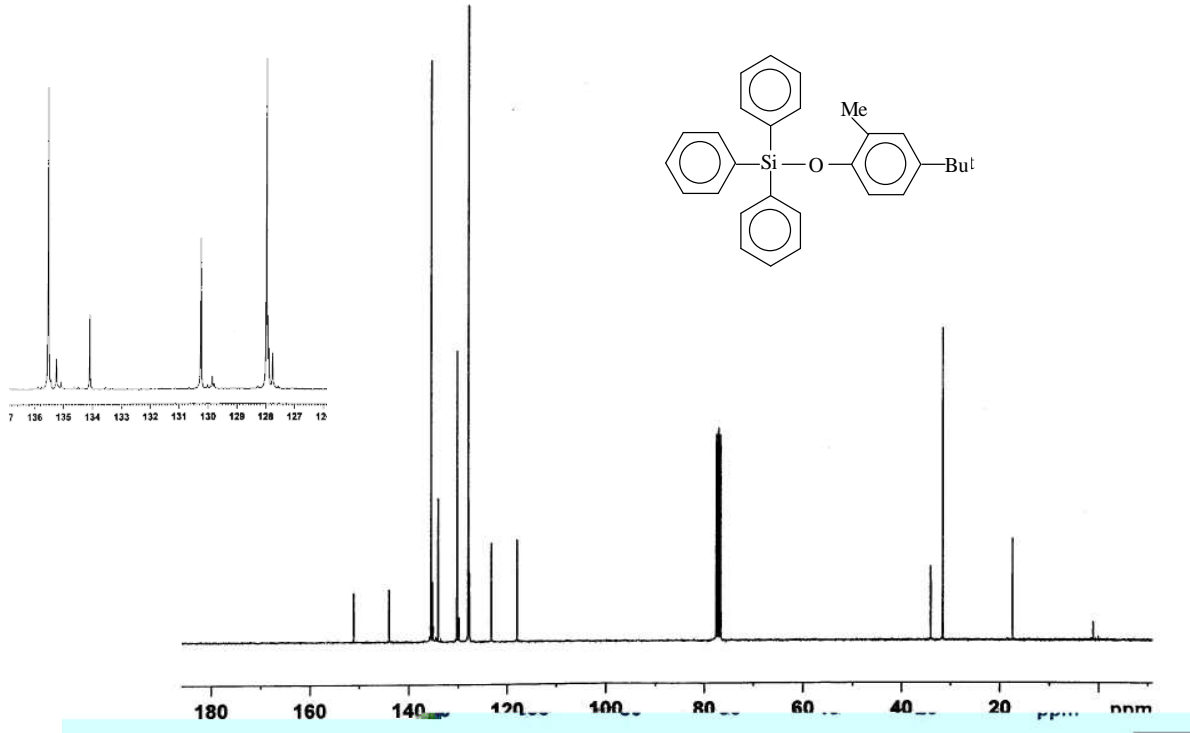


Şekil 3.2. (1) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektumu

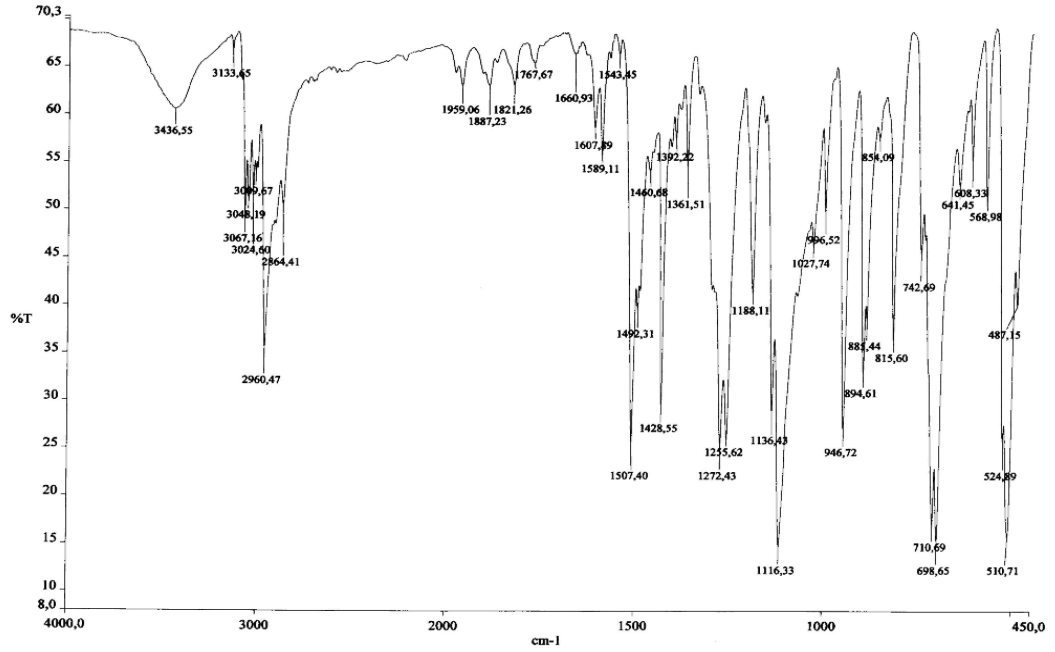




Şekil 3.3. 2-metil-4-ter-bütilfenol'ün  $^1\text{H}$  NMR spektumu



Şekil 3.4. (1) Bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektumu



Şekil 3.5. (1) Bileşiğinin FT-IR spektrum

### 3.2. Trifenilchlorosilan ile 2-*ter*-bütil-4-metil fenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (2) Yapı Analizi

(2) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.6) incelendiğinde;  $\delta = -15.40$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir.

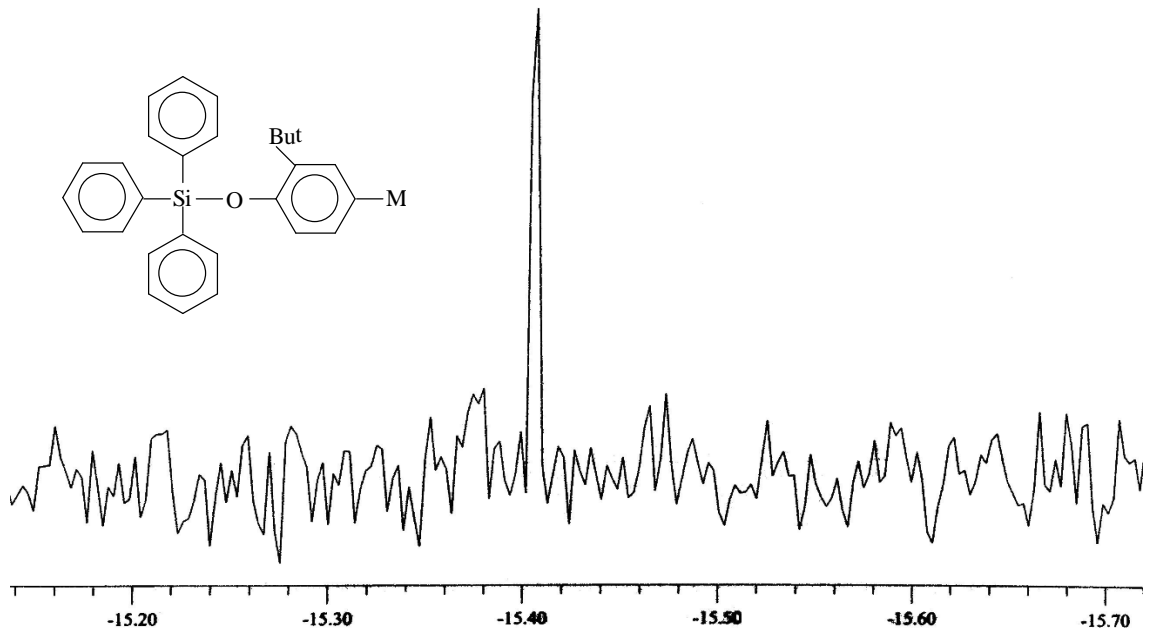
(2) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.7) incelendiğinde;  $\delta = 1.59$  ppm`de *orto* konumundaki *ter*-bütil grubu protonlarına ait singlet bir pik,  $\delta = 2.35$  ppm`de *para* konumundaki metil grubu protonlarına ait singlet bir pik ve  $\delta = 7.82\text{--}7.85$  ppm`de aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik bulunmaktadır. Bu spektrum 2-*ter*-bütil-4-metilfenol`ün spektrumu (Şekil 3.8) ile karşılaştırıldığında *ter*-bütil grubuna ait pik 1.46 ppm`den 1.59 ppm`e yani düşük alana, metil grubuna ait pik 2.33 ppm`den 2.35 ppm`e yani düşük alana kaymıştır, aromatik halkaya bağlı protonlar ise 6.59 ppm`den 6.77 ppm`e yani düşük alana kaymıştır. 4.65 ppm`deki hidroksil grubuna ait pikin ise kaybolduğu gözlenmektedir.

(2) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.9) incelendiğinde;  $\delta = 20.92$  ppm`de para konumundaki metil karbonuna ait bir pik,  $\delta = 29.85$  ppm`de *orto* konumundaki *ter*-bütil grubuna bağlı metil karbonlarına ait bir pik,  $\delta = 34.76$  ppm`de *ter*-bütil grubundaki metil gruplarının bağlandığı karbona ait bir pik,  $\delta = 119.84$  ppm`de aromatik halkadaki 5-konumunda bulunan karbona ait bir pik,  $\delta = 126.94$  ppm`de aromatik halkada 3-konumunda bulunan karbona ait bir pik,  $\delta = 128.03$  ppm`de aromatik halkadaki 6-numaralı karbona ait bir pik ve  $\delta = 151.78$  ppm`de ise *C-ipro* `ya ait bir pik gözlenmektedir.

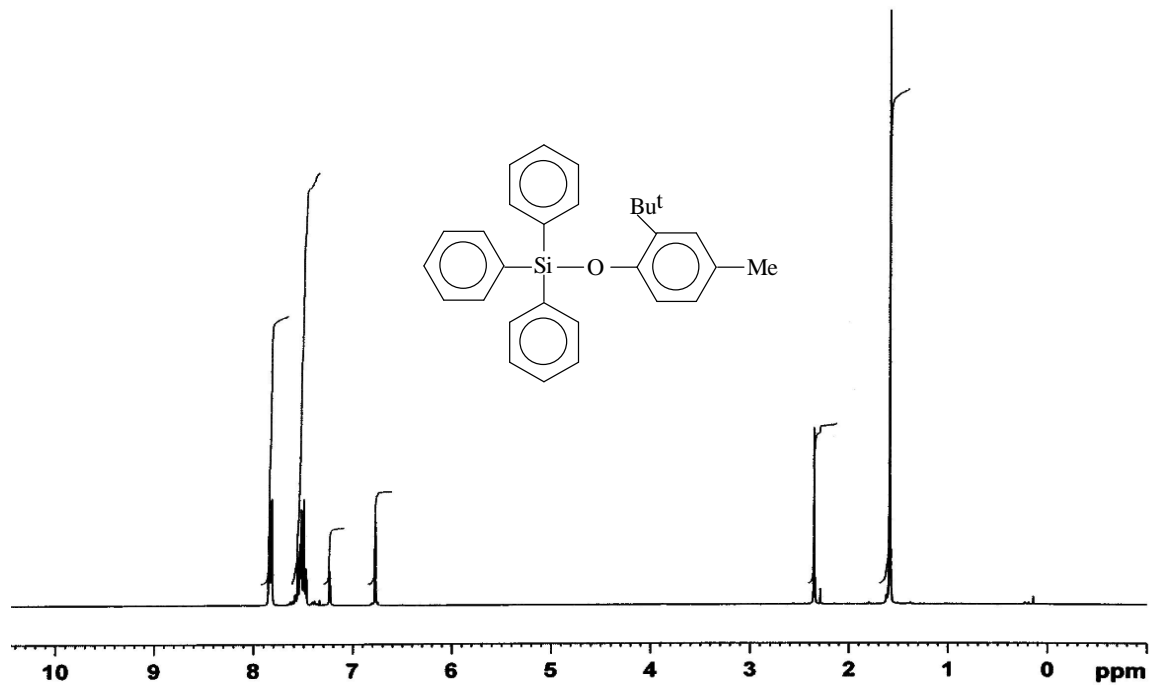
(2) Bileşiminin **FT-IR** spektrumu (Şekil 3.10) incelendiğinde;  $\nu(\text{Si-O})$   $712\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$   $1231\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C aril})$   $1497\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H alifatik})$   $2945\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H aril})$   $3435\text{ cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

**Çizelge 3.2.** (2) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

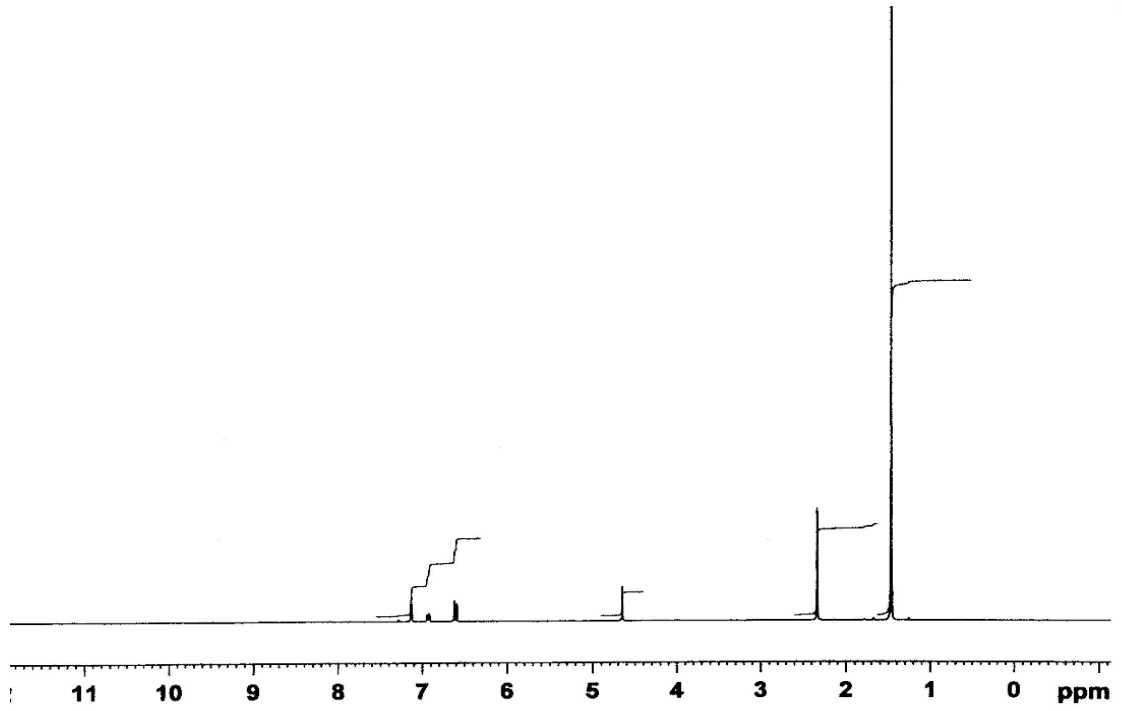
Element	% C	% H
Bulunan	80.46	7.07
Hesaplanan	82.34	7.09



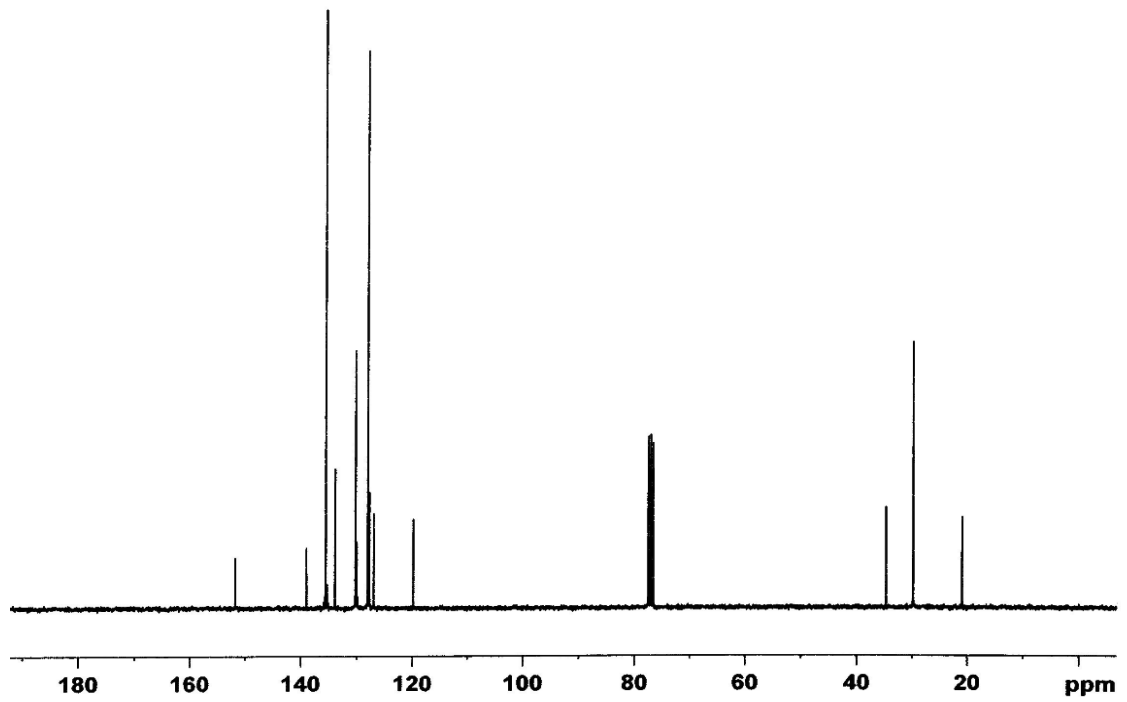
Şekil 3.6. (2) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu



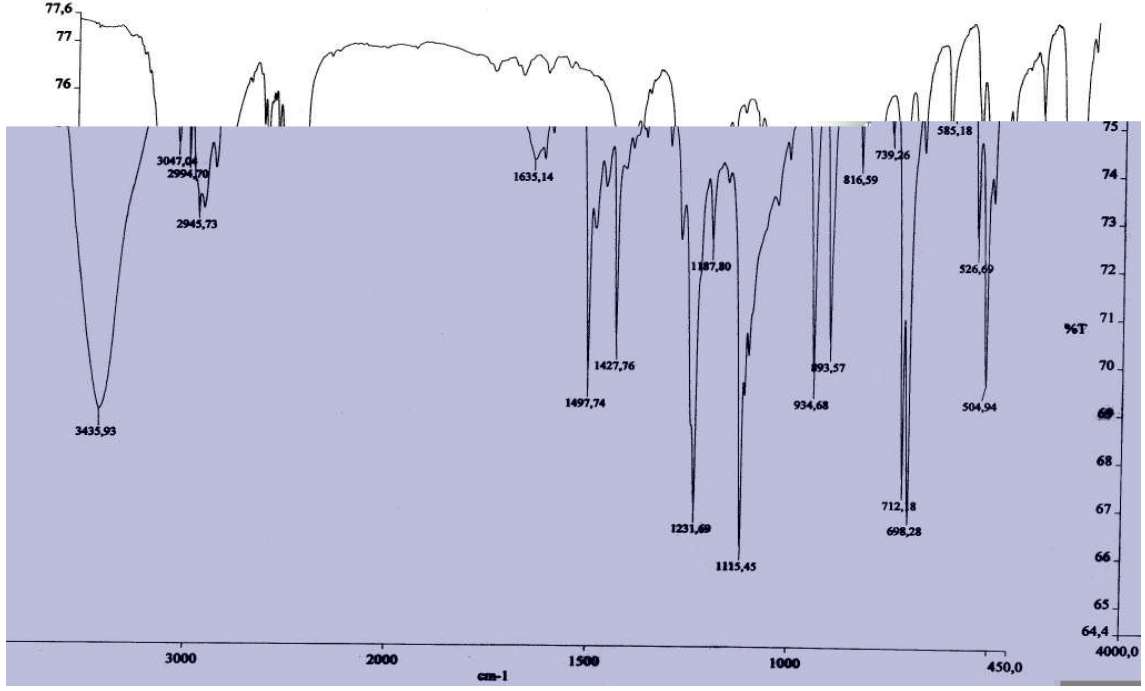
Şekil 3.7. (2) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.8. 2-*ter*-bütil-4-metilfenol'ün <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.9. (2) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.10. (2) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

### 3.3. Trifenilklorosilan ile 2,4,6-trimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (3) Yapı Analizi

(3) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.11) incelendiğinde;  $\delta = -16.81$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir.

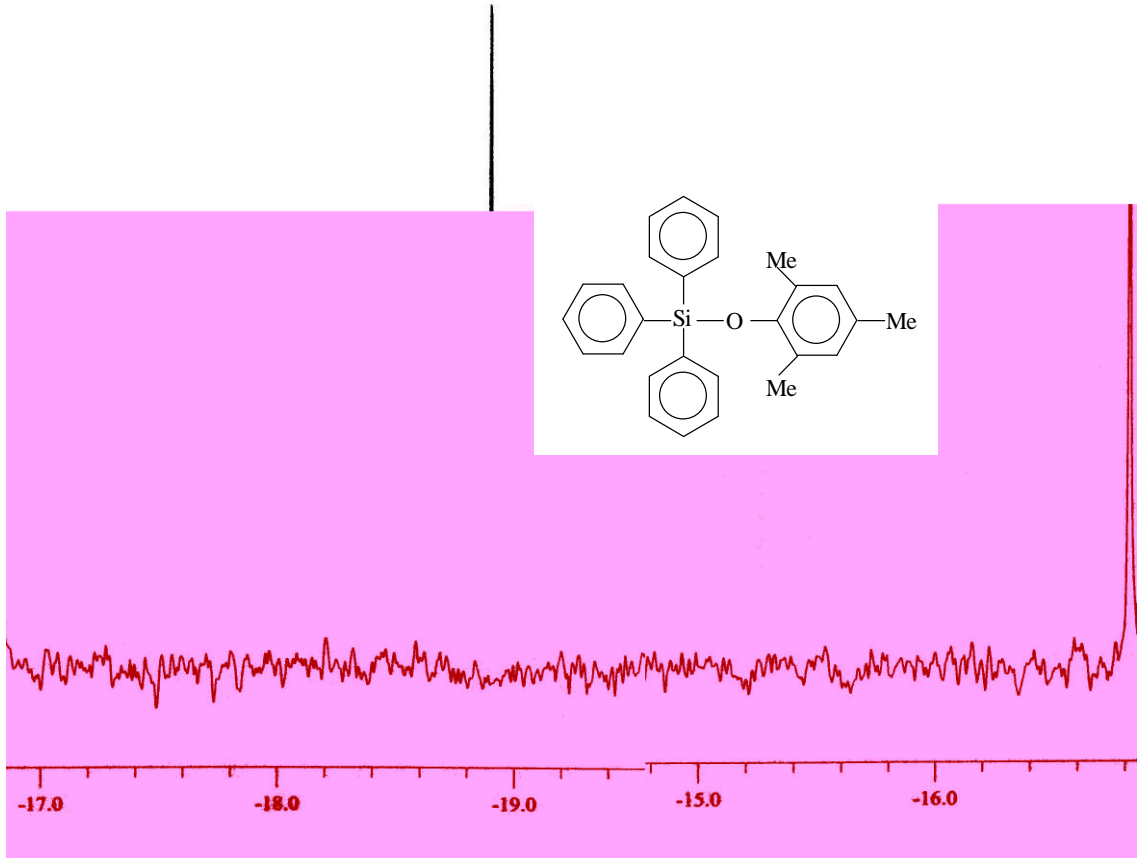
(3) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.12) incelendiğinde;  $\delta = 1.92$  ppm`de *orto* konumundaki metil protonlarına ait singlet bir pik,  $\delta = 2.23$  ppm`de *para* konumundaki metil protonlarına ait singlet bir pik ve  $\delta = 7.36-7.66$  ppm arasında ise aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik bulunmaktadır.

(3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.13) incelendiğinde;  $\delta = 18.41$  ppm`de *orto* konumundaki metil karbonuna ait bir pik,  $\delta = 20.52$  ppm`de *para* konumundaki metil karbonuna ait bir pik,  $\delta = 127.80$  ppm`de 3,5- konumlarındaki karbona ait bir pik,  $\delta = 130.10$  ppm`de aromatik halkadaki 2,6- konumunda bulunan aromatik halka karbonlarına ait bir pik,  $\delta = 149.93$  ppm`de ise *ipso* karbonuna ait pik gözlenmektedir.

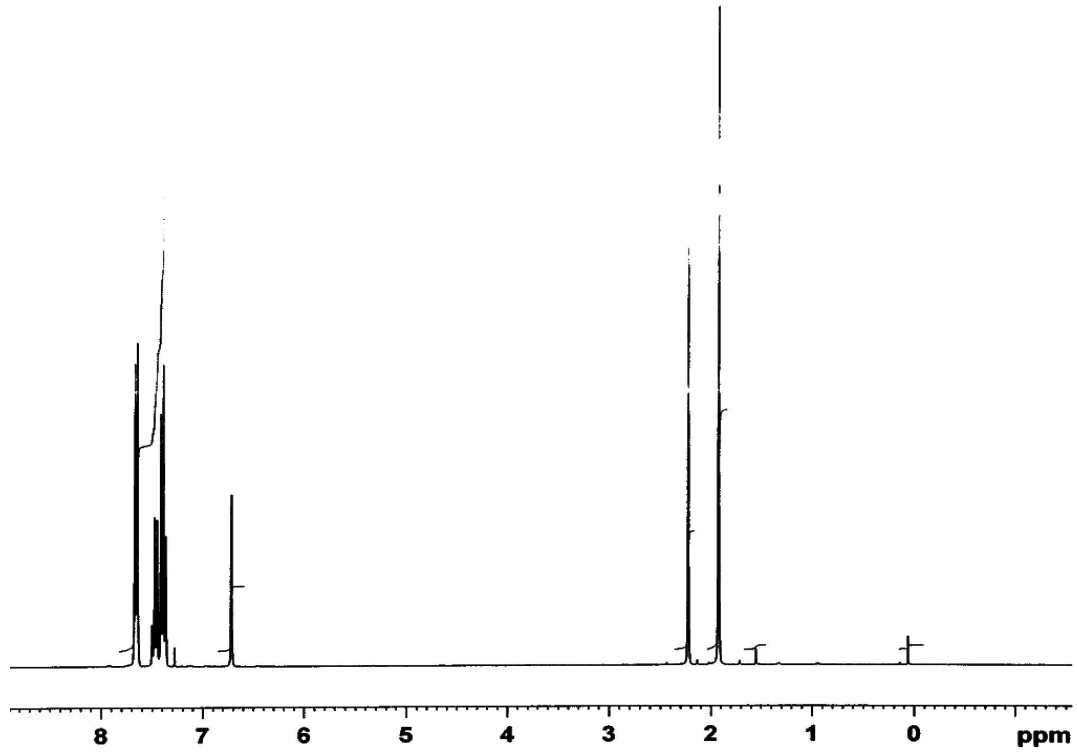
(3) Bileşiminin **FT-IR** spektrumu (Şekil 3.14) incelendiğinde;  $\nu(\text{Si-O})$   $713 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$   $1234 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C aril})$   $1484 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H alifatik})$   $2909 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H aril})$   $3436 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli pikler gözlenmektedir

**Çizelge 3.3.** (3) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

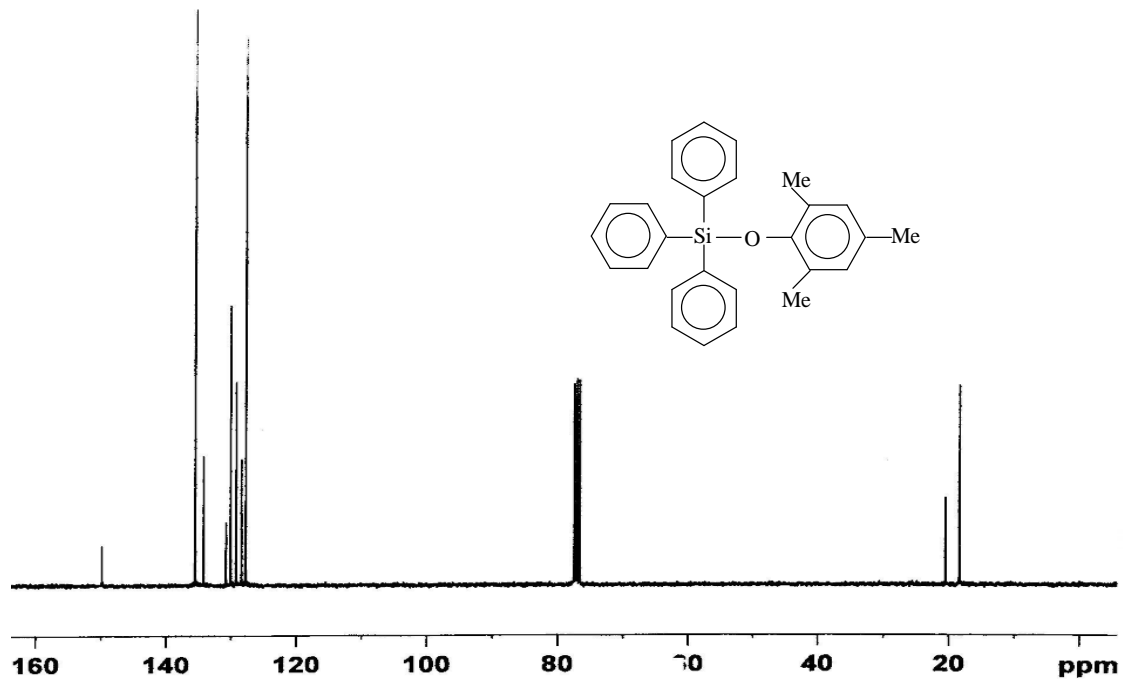
Element	% C	% H
Bulunan	80.67	6.77
Hesaplanan	82.15	6.59



**Şekil 3.11.** (3) Bileşiminin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu

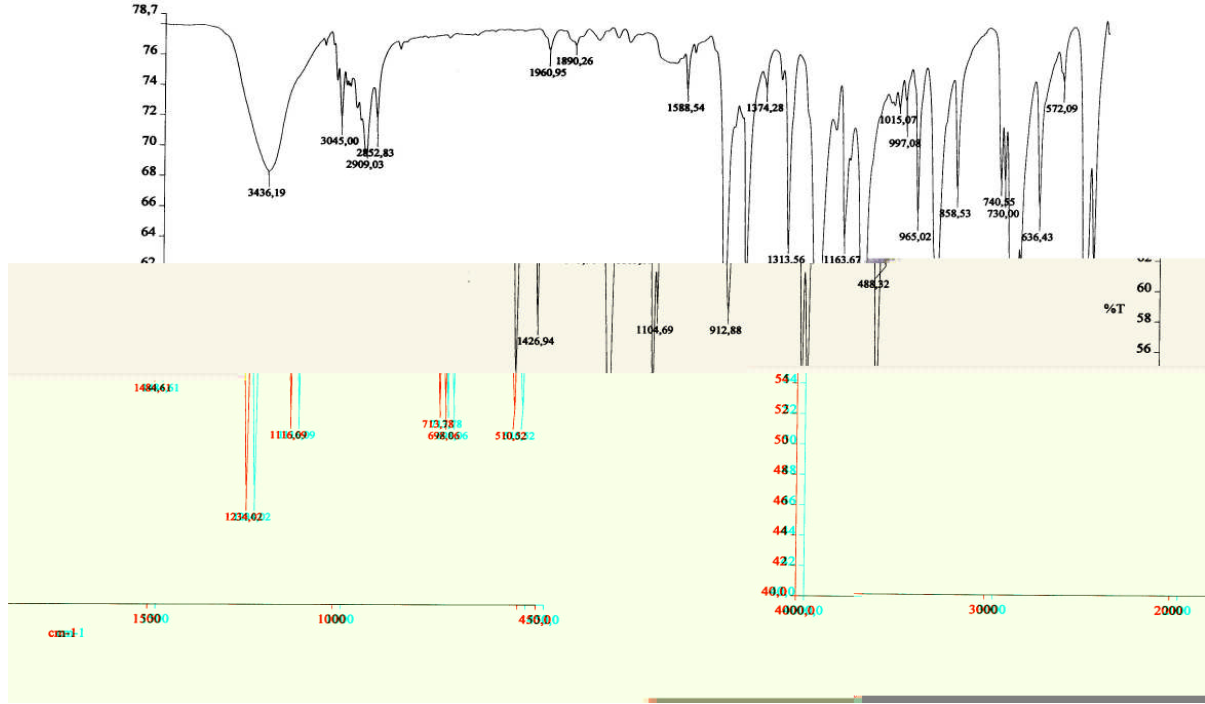


Şekil 3.12. (3) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şeki 3.13. (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu





Şekil 3.14. (3) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

### 3.4. Trifenilklorosilan ile 2,4-dimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (4) Yapı Analizi

(4) Bileşiğinin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.15) incelendiğinde;  $\delta = -15.233$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir.

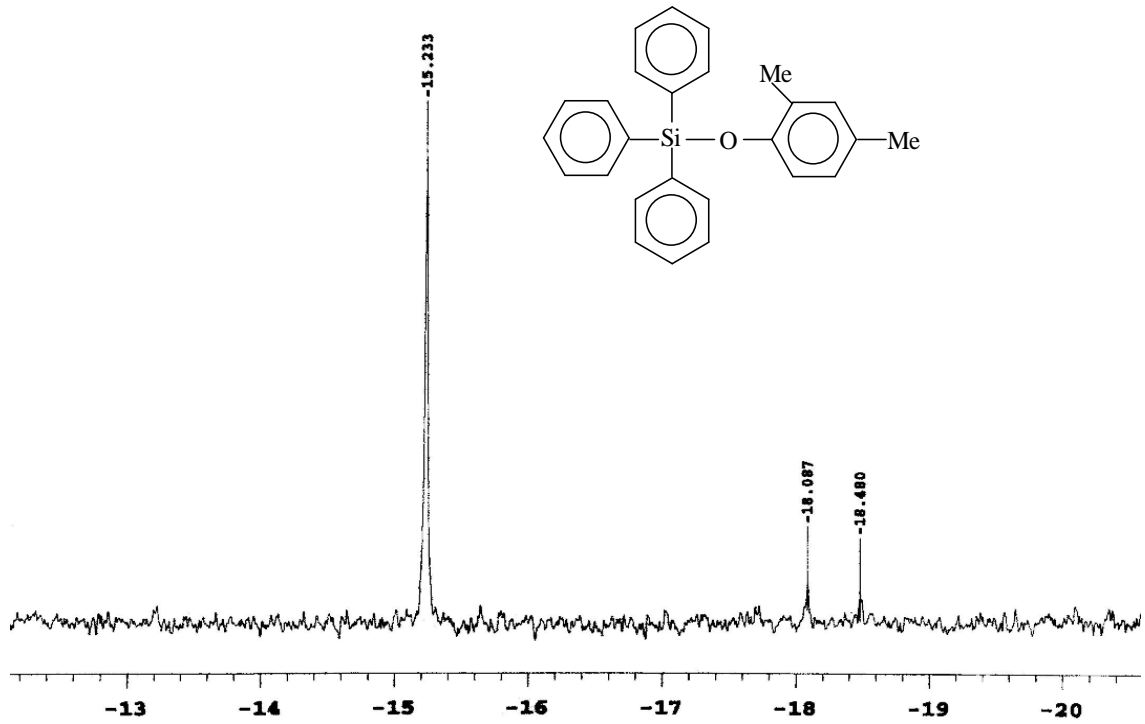
(4) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.16) incelendiğinde;  $\delta = 2.10$  ppm`de *para* konumundaki metil protonlarına ait singlet bir pik,  $\delta = 2.15$  ppm`de *orto* konumundaki metil protonlarına ait singlet bir pik ve  $\delta = 7.15-7.63$  ppm arasında ise aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik bulunmaktadır.

(4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.17) incelendiğinde;  $\delta = 17.07$  ppm`de *orto* konumundaki metil karbonuna ait bir pik,  $\delta = 20.58$  ppm`de *para* konumundaki metil karbonuna ait bir pik gözlenmektedir. Aromatik halkadaki karbonlara ait pikler  $\delta = 126.90, 127.75, 128.50, 130.25, 135.86, 151.20$  ppm`de gözlenmektedir.

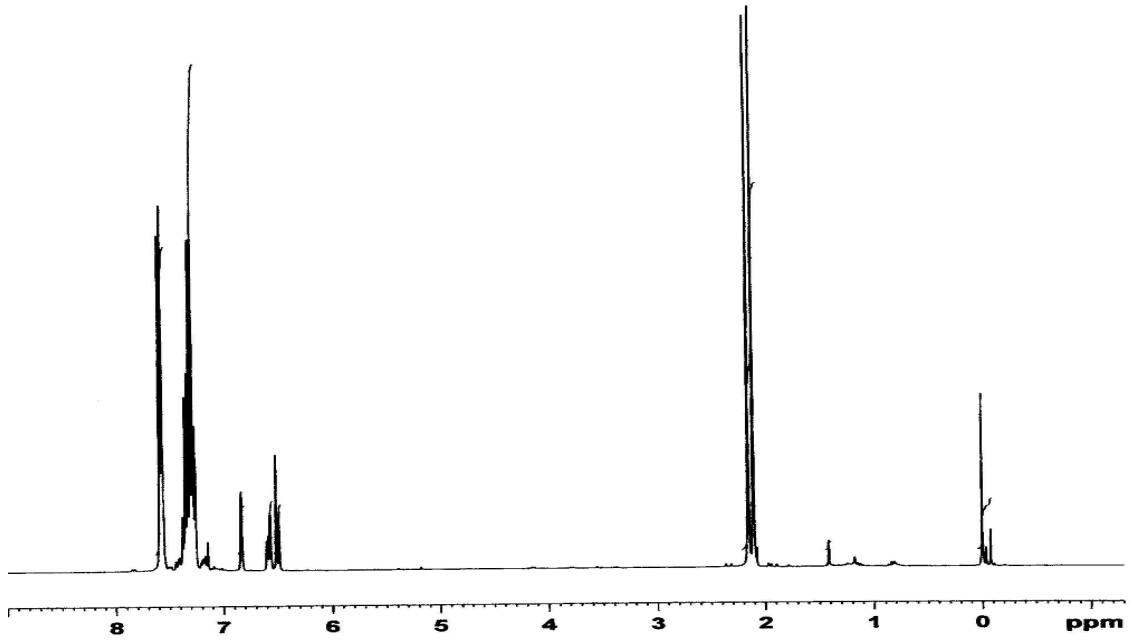
(4) Bileşiminin **FT-IR** spektrumu (Şekil 3.17) incelendiğinde;  $\nu(\text{Si-O})$   $713 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C aril})$   $1496 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H alifatik})$   $2916 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H aril})$   $3434 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli pikler gözlenmektedir.

**Çizelge 3. 4. (4) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları**

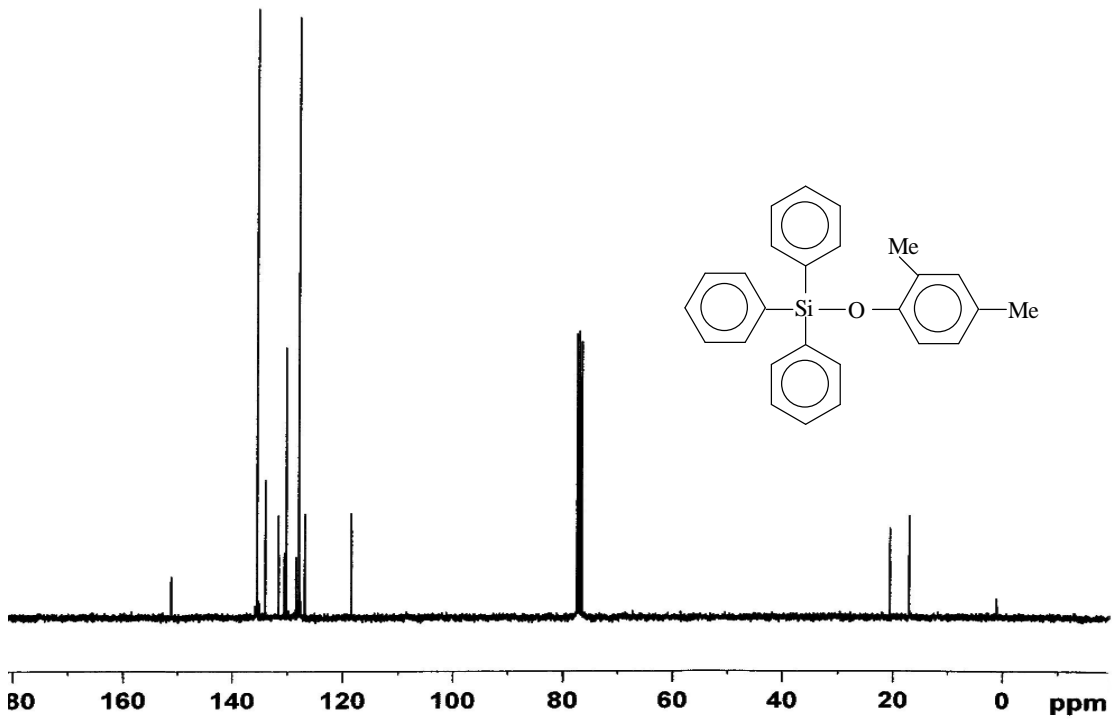
Element	% C	% H
Bulunan	80.32	6.26
Hesaplanan	82.10	6.31



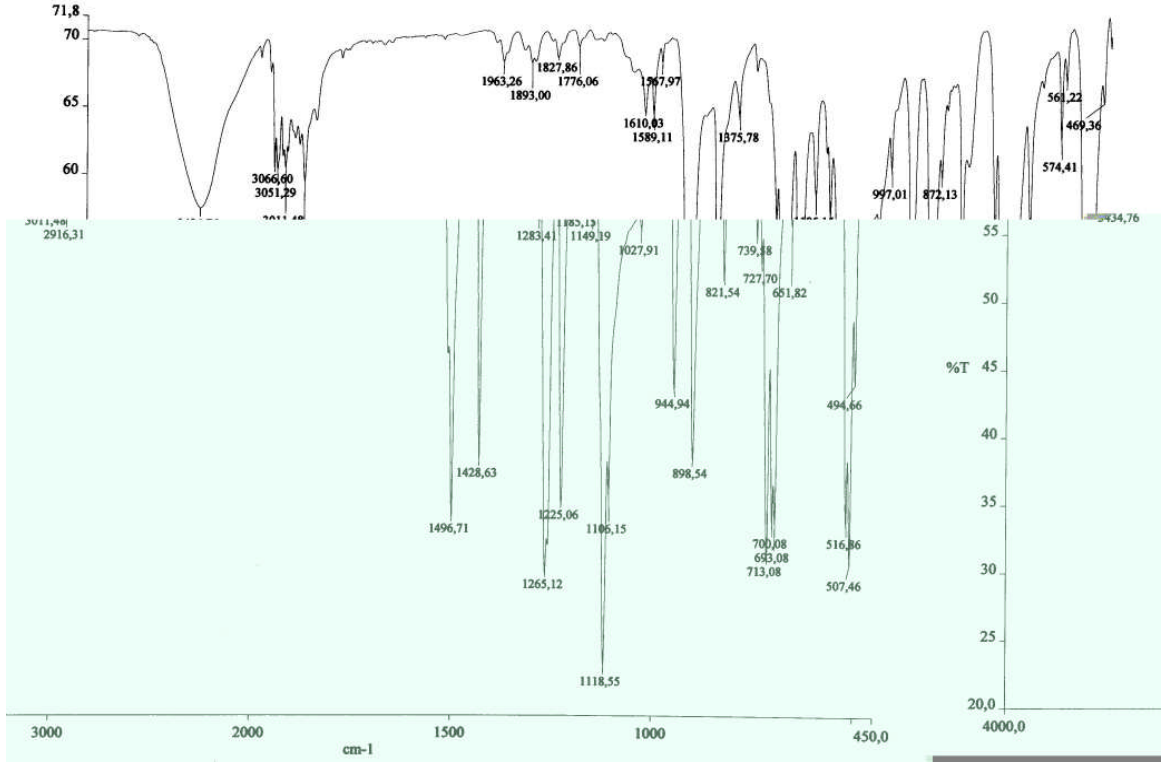
**Şekil 3.15. (4) Bileşiminin  $^{29}\text{Si}$  NMR spektrumu**



Şekil 3.16. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.17. (4) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.18. (4) Bileşiğın FT-IR Spektrumu

### 3.5. Trifenilklorosilan ile 3,4-dimetilfenolün Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (5) Yapı Analizi

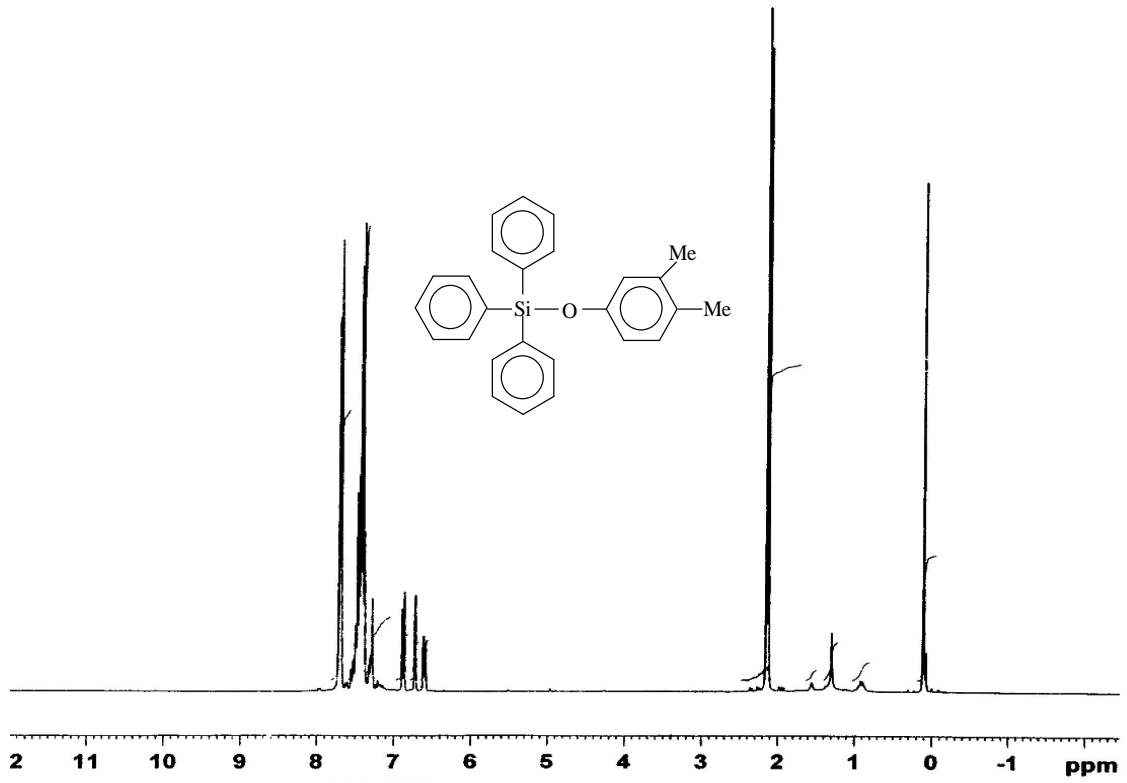
(5) Bileşiğının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 3.19) 3,4-dimetilfenolün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 3.20) ile karşılaştırıldığında 2.25 ve 2.26 ppm'deki 3 ve 4 konumlarındaki metil gruplarına ait piklerin 2.13 ve 2.26 ppm'e yani yüksek alana kaydığı aromatik halka protonlarına ait pikin 6.64 ppm'den 7.12 ppm'e yani düşük alana kaydığı görülmektedir. Ayrıca 5.63 ppm'deki hidroksil grubuna ait pikin ise kaybolduğu görülmektedir.

(5) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.21) incelendiğinde;  $\delta = 18.97$  ve  $19.85$  ppm'de 3,4- konumundaki metil karbonlarına ait bir pikler gözlenmektedir. Aromatik halkadaki karbonlara ait pikler  $\delta = 116.87, 121.23, 127.73, 130.10, 135.22, 152.97$  ppm'de gözlenmektedir.

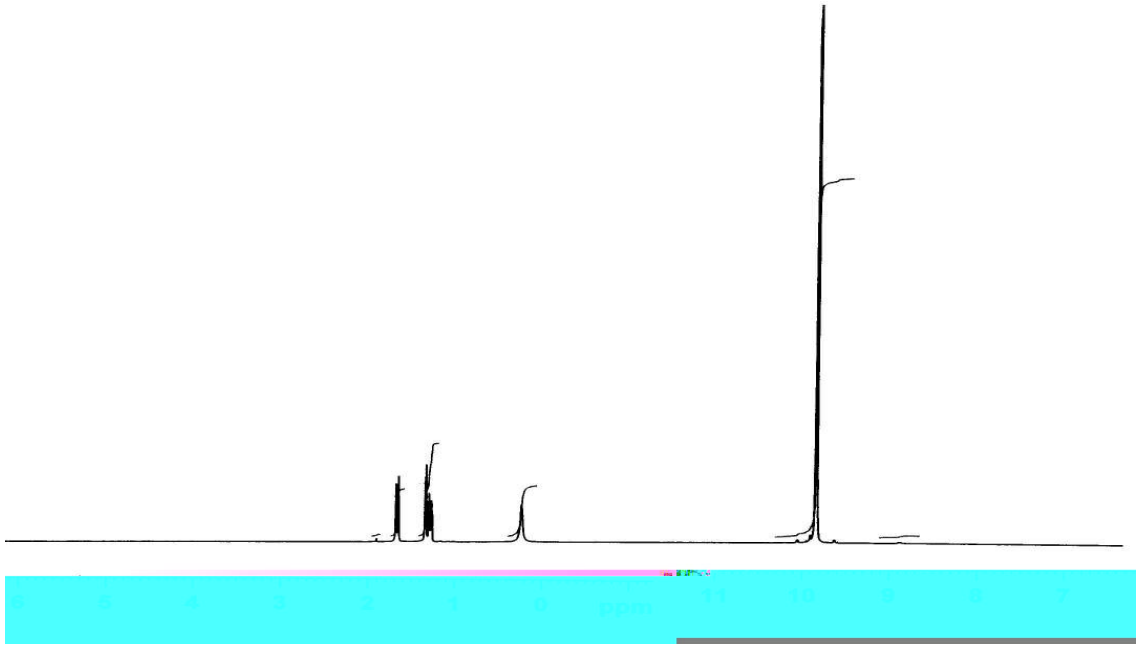
(5) Bileşiminin **FT-IR** spektrumu (Şekil 3.22) incelendiğinde;  $\nu(\text{Si-O})$   $710\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C aril})$   $1497\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H alifatik})$   $2936\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H aril})$   $3066\text{ cm}^{-1}$  de şiddetli pikler gözlenmektedir.

**Çizelge 3.5. (5) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları**

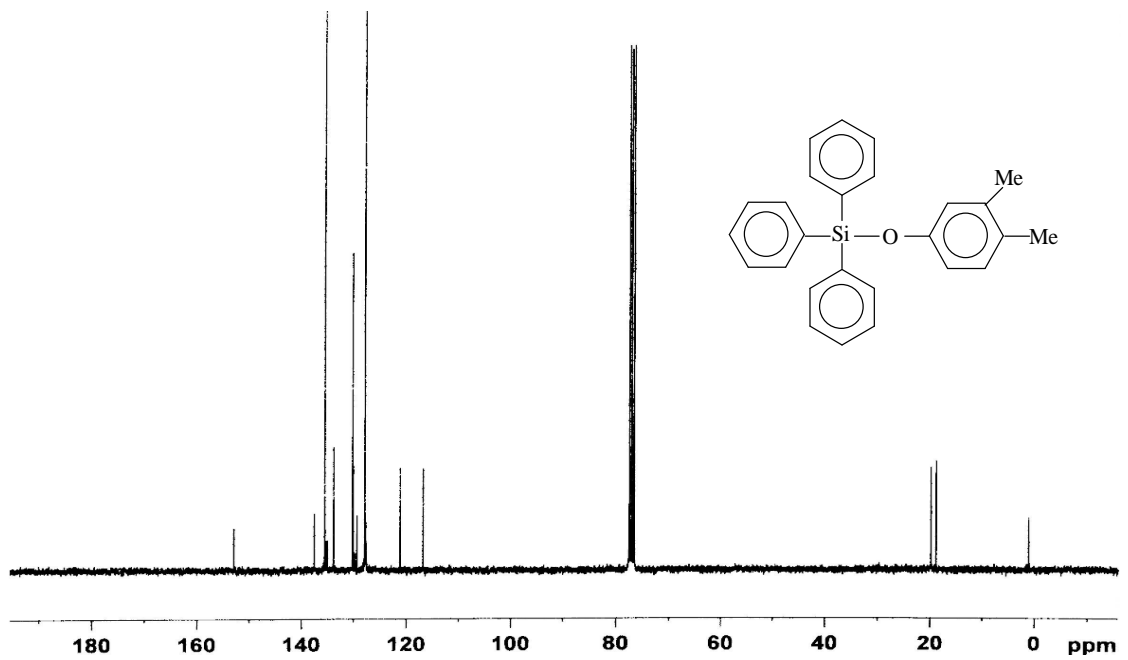
Element	% C	% H
Bulunan	81.24	6.53
Hesaplanan	82.10	6.31



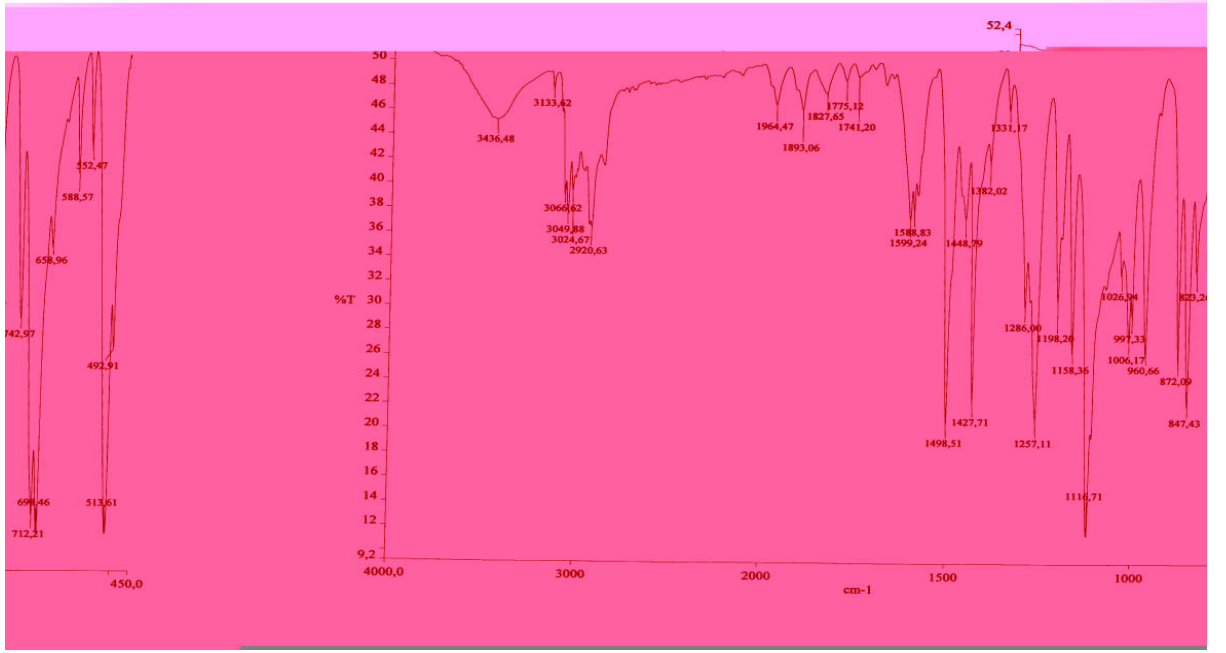
**Şekil 3.19. (5) Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**



Şekil 3.20. 3,4-dimetilfenol'ün  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.21. (5) Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.22. (5) Bileşiğın FT-IR Spektrumu

### 3.6. Klorodifenilfosfin ile 2-aminopiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (6) Yapı Analizi

(6) Bileşiğının  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.23) incelendiğinde;  $\delta = 26.02$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir. Bu bileşiğın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile klorodifenilfosfin`in spektrumu (Şekil 3.24) karşılaştırıldığında 82.07 ppm`deki pikin 26.03 ppm`e yani yüksek alana kaydığı görülmektedir. (6) Bileşiğının  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu literatür ile ( $\delta = 26.4$ ) uyumludur [77,113].

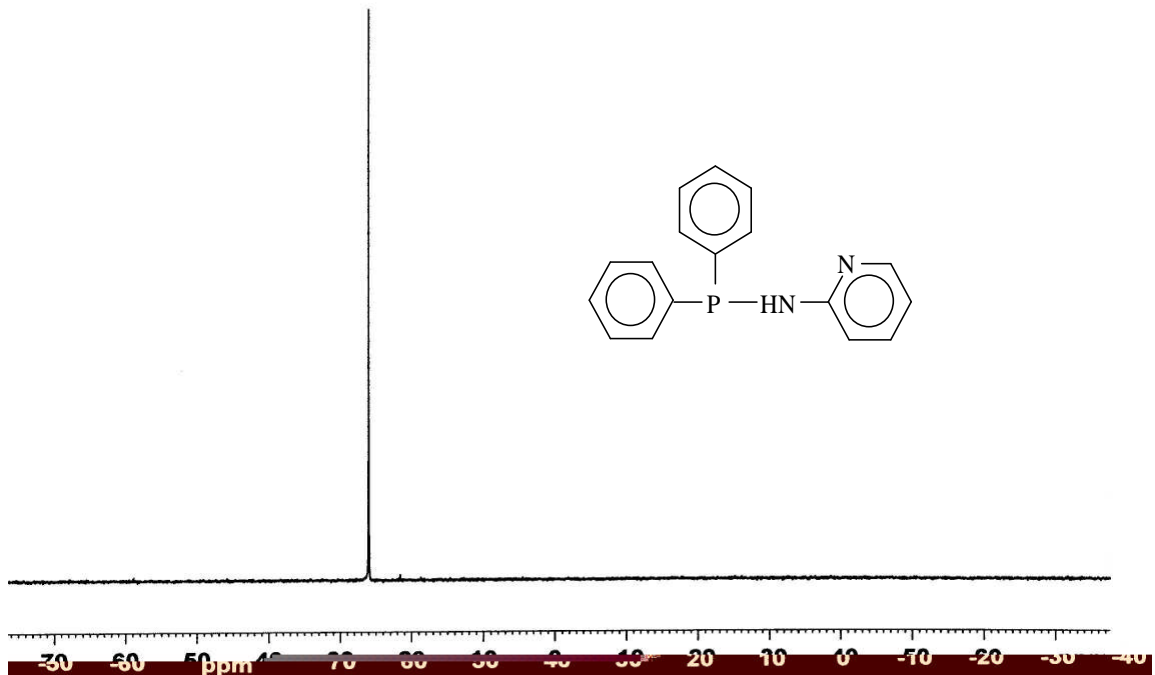
(6) Bileşiğının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.25) incelendiğinde; aromatik halka protonları 7.48- 7.50 ppm arasında multipler bir pik vermektedir. (6) Bileşiğının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu 2-aminopiridinın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 3.26) ile karşılaştırıldığında aromatik halka protonlarının 6.43 ppm`den 7.28 ppm` e yani düşük alana kaydığı görülmektedir. 4.7 ppm deki  $\text{NH}_2$  grubuna ait pikin ise 5.44 ppm`e yani düşük alana kaydığı ve pik şiddetinin ise azaldığı gözlenmektedir.

(6) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.27) incelendiğinde; 128, 129, 131, 137, 128, 139, 148, 158 ppm`de aromatik halka karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

(6) Bileşiminin FT-IR spektrumu (Şekil 3.28) incelendiğinde,  $\nu$  (P-N)  $738\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CN-aril)  $1571\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-H)  $3117\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (P-Ph)  $1432\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CH-aril)  $3055\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

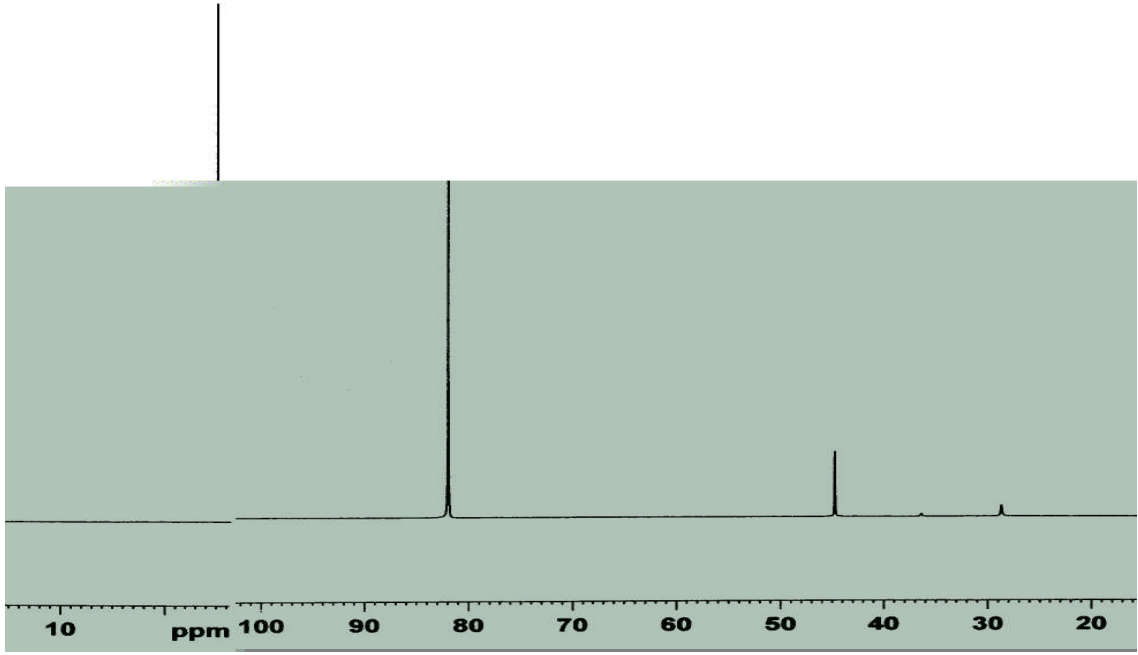
**Çizelge 3.6.** (6) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

Element	% C	% H	% N
Bulunan	72.26	5.47	10.08
Hesaplanan	73.34	5.39	10.06

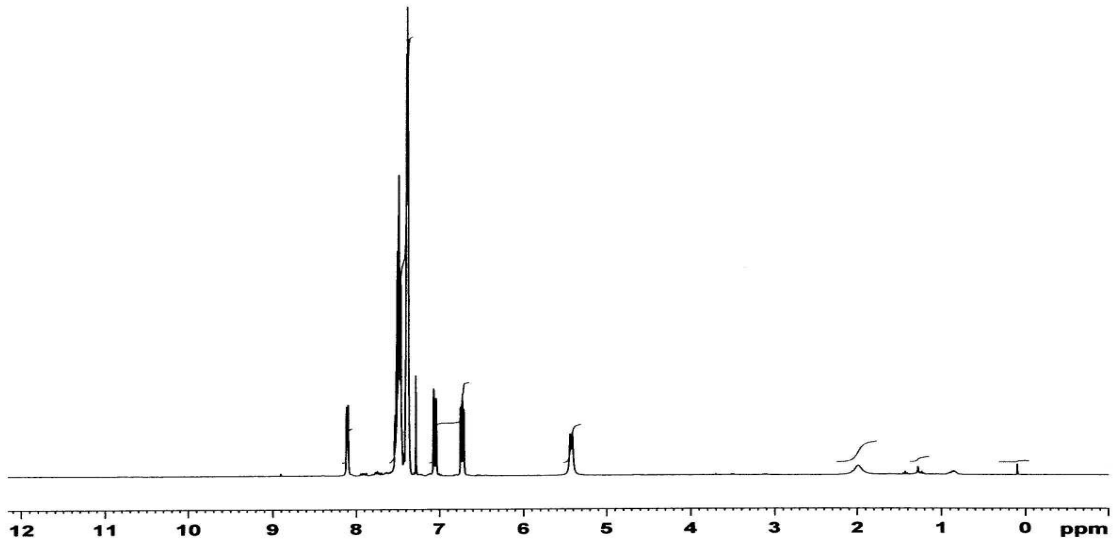


**Şekil 3.23.** (6) Bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu

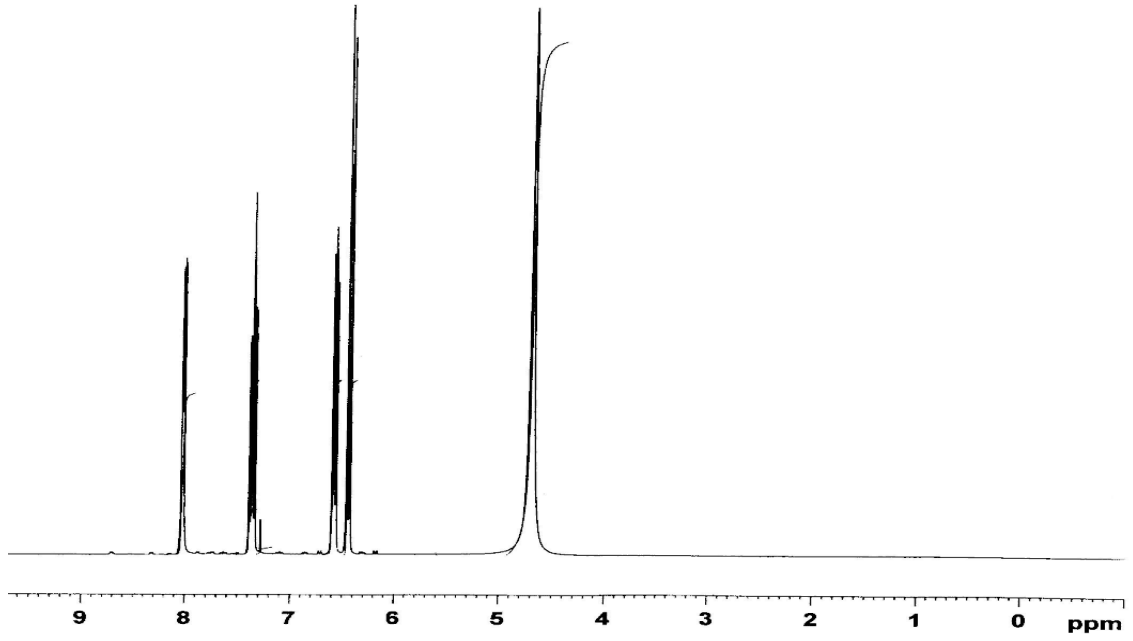




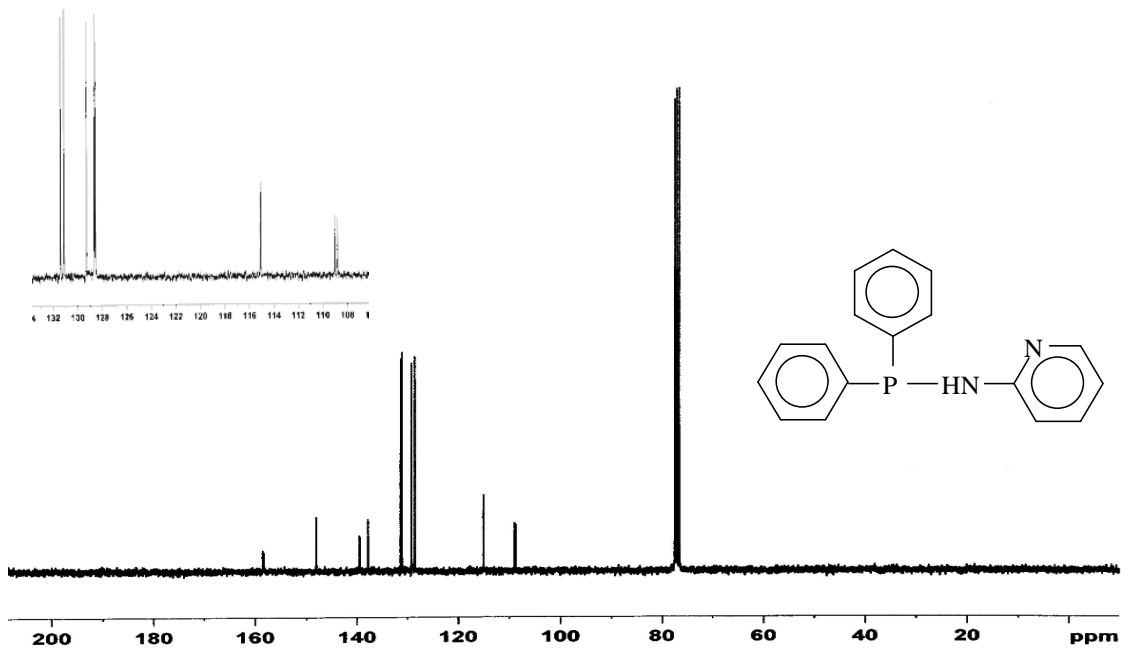
Şekil 3.24. Klorodifenilfosfin'in  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



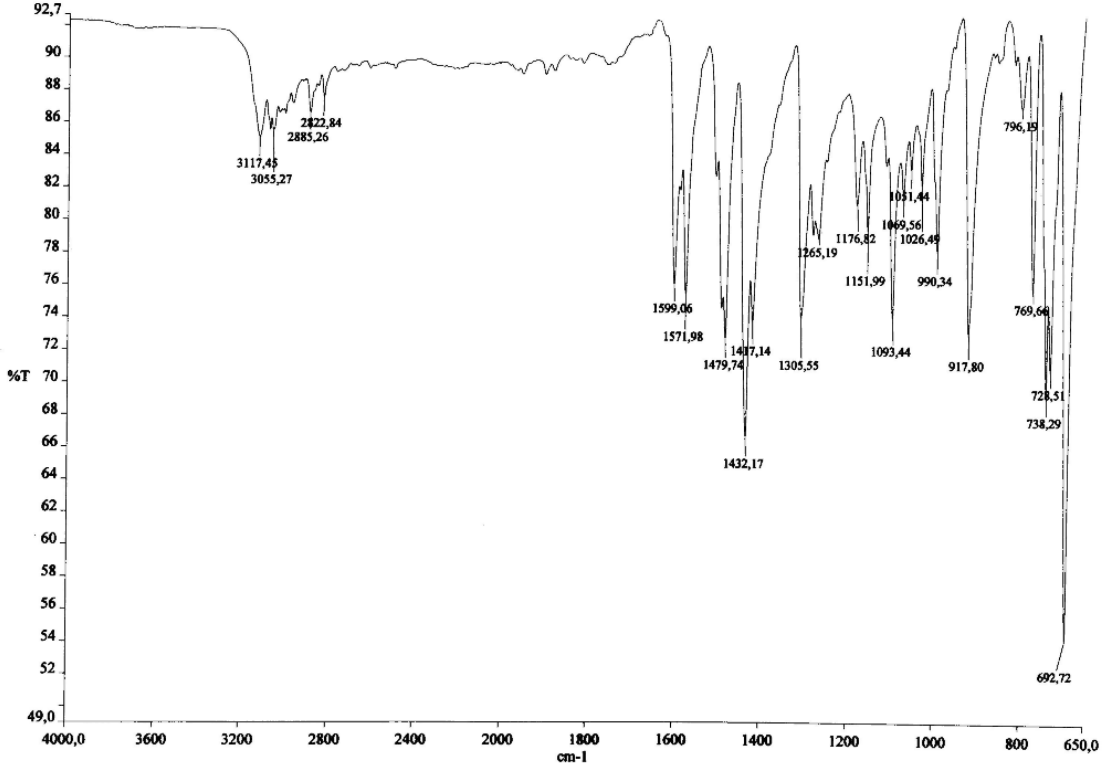
Şekil 3.25. (6) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.26. 2-aminopiridin'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.27. (6) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.28. (6) Bileşiminin FT-IR spektrumu

### 3.7. Klorodifenilfosfin ile 2-amino-3-metilpiridin`in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (7) Yapı Analizi

(7) Bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.29) incelendiğinde;  $\delta=24.22$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir. Bu bileşimin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile klorodifenilfosfin`in spektrumu (Şekil 3.24) karşılaştırıldığında 82.07 ppm`deki pikin 24.22 ppm`e yani yüksek alana kaydığı görülmektedir.

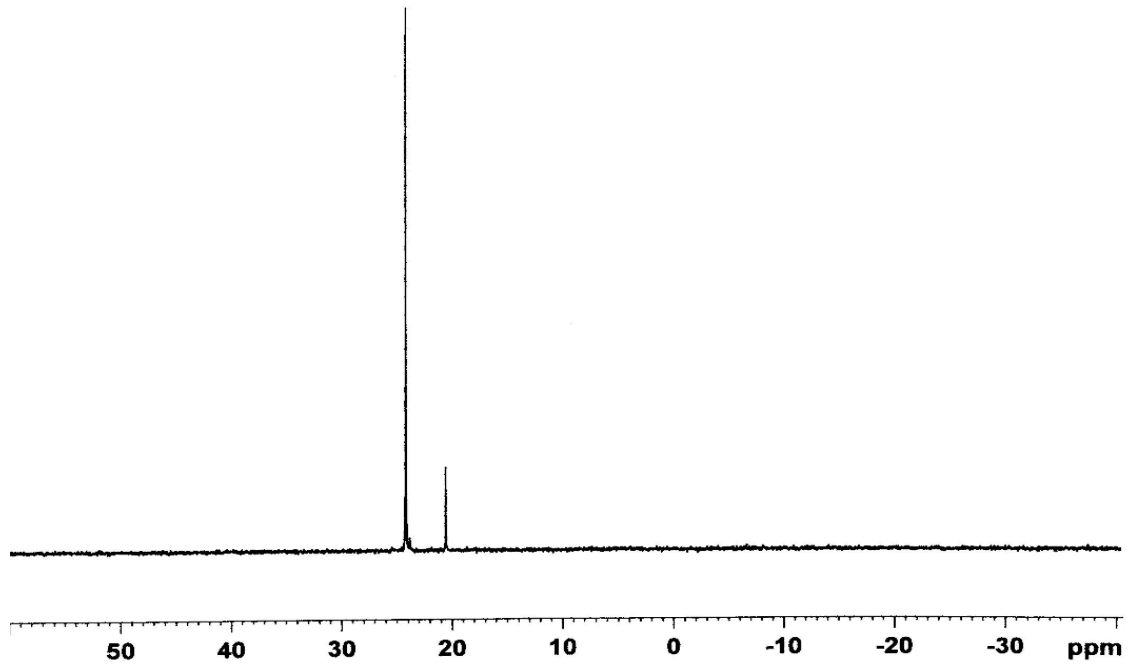
(7) Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 3.30) incelendiğinde; piridin halkasına 3-konumundan bağlı metil protonları  $\delta = 2.19$  ppm`de bir singlet pik ve aromatik halka protonları ise 7.13 – 8.12 ppm`de arasında multipler pik gözlenmektedir. 2-amino-3-metilpiridin`in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 3.31`de görülmektedir.

(7) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (Şekil 3.32) incelendiğinde;  $\delta = 17.37$  ppm`de metil karbonuna ait singlet bir pik; 128, 129, 131, 137, 140, 146, ve 156 ppm`de aromatik halka karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

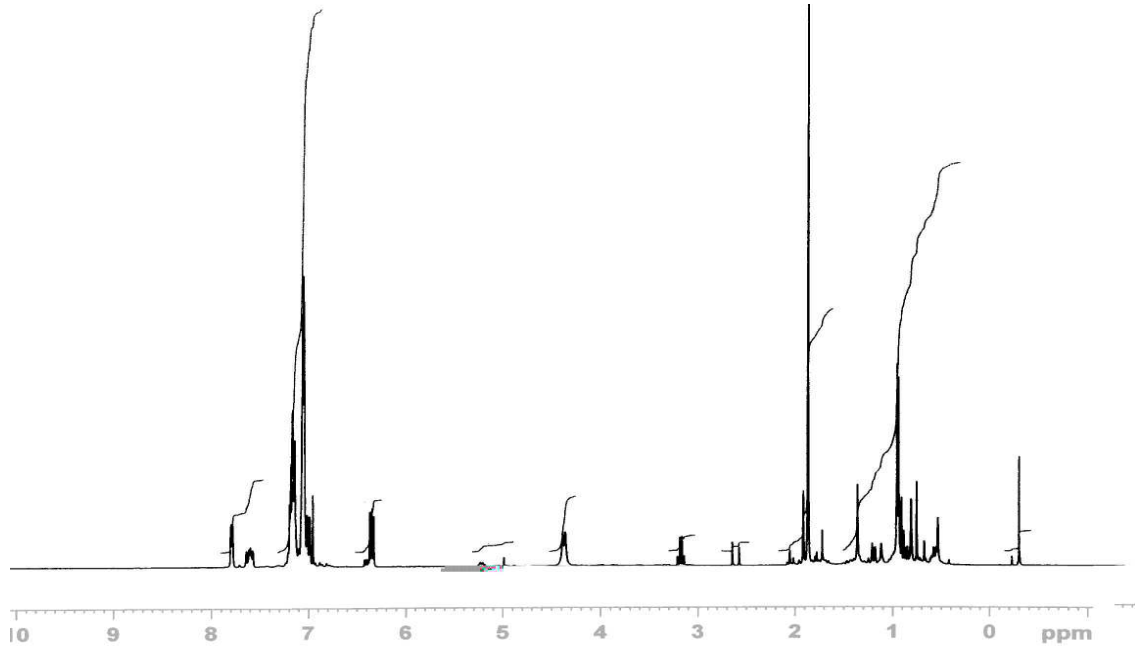
(7) Bileşiminin **FT-IR** spektrumu (Şekil 3.33) incelendiğinde;  $\nu(\text{P-N})$   $739 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-Ph})$   $1433, 1453 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH-alifatik})$   $2923 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-H})$   $3378 \text{ cm}^{-1}$  ve  $\nu(\text{C-N aril})$   $1593 \text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde şiddetli pikler gözlenmektedir.

**Çizelge 3.7.** (7) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

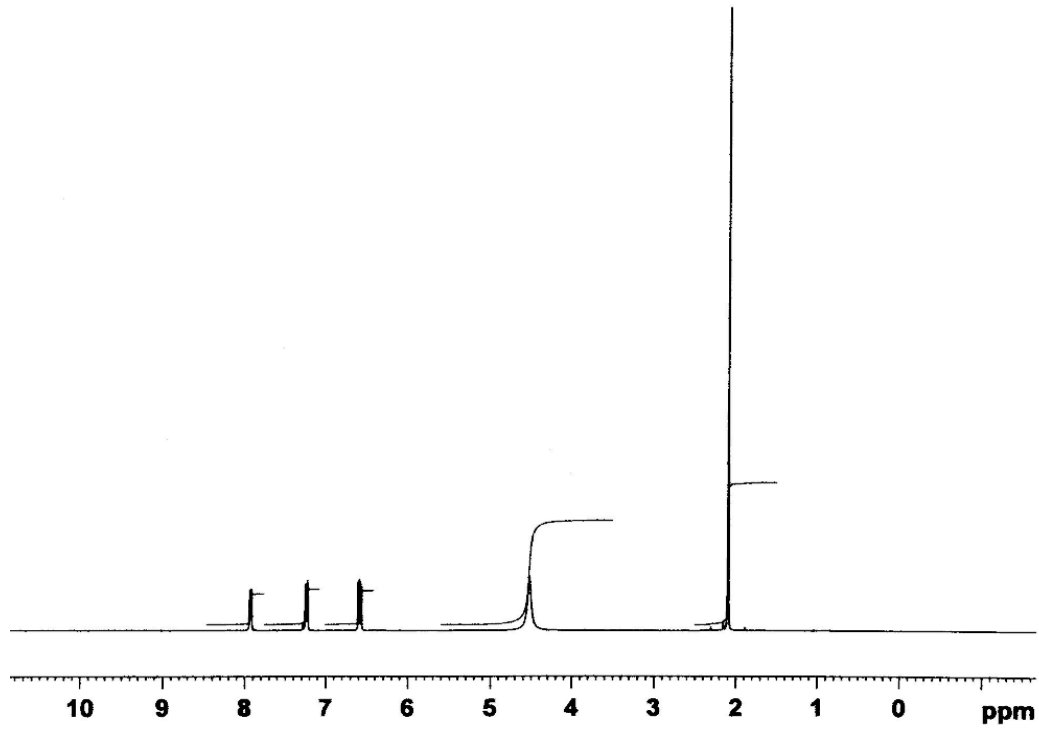
Element	% C	% H	% N
Bulunan	74.00	6.02	9.03
Hesaplanan	73.94	5.83	9.58



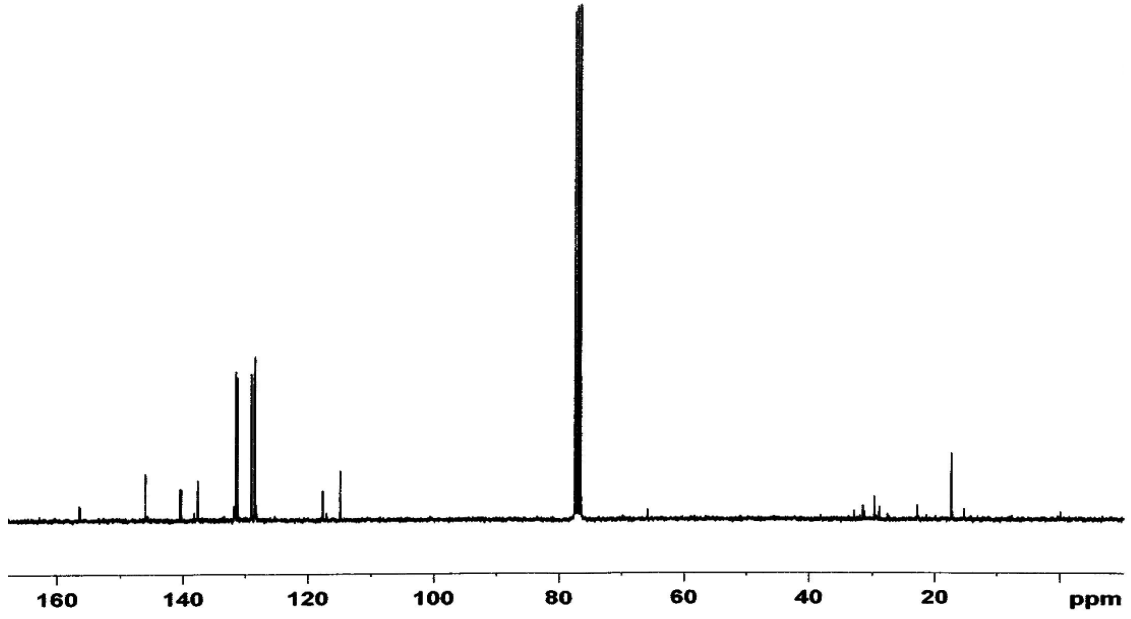
**Şekil 3.29.** (7) Bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu



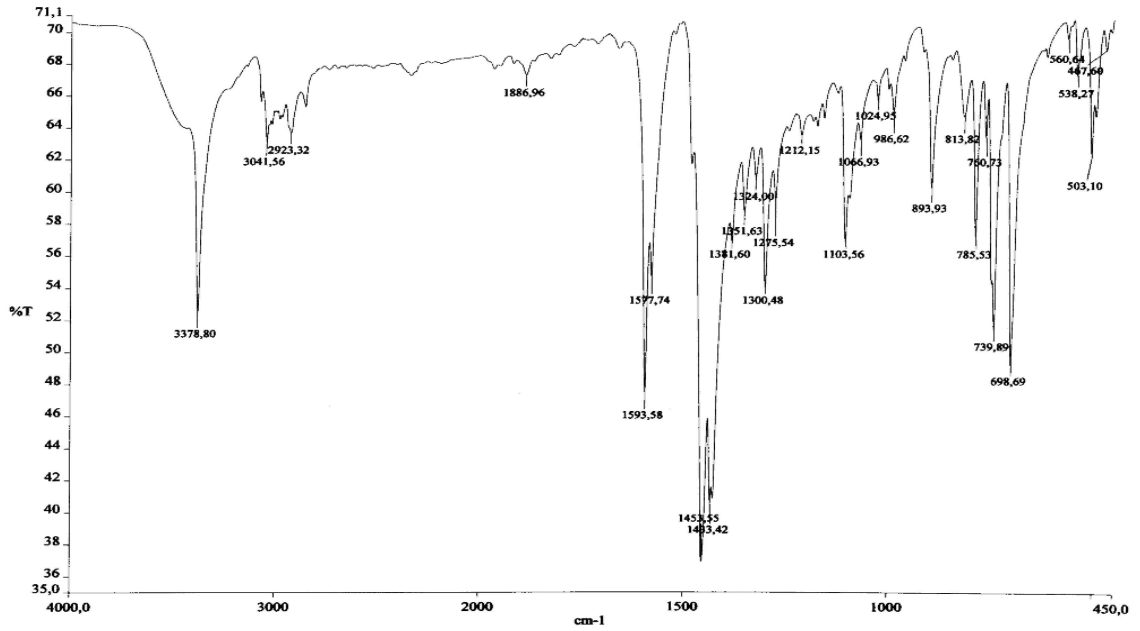
Şekil 3.30. (7) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.31. 2-amino-3-metilpiridin'in <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.32. (7) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 3.33. (7) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

### 3.8. Klorodifenilfosfin ile 2-amino-4-metilpiridin'in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (8) Yapı Analizi

(8) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu (Şekil 3.34) incelendiğinde ( $\text{CDCl}_3$ ) ;  $\delta = 25.58$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir. Bu bileşiğin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile

klorodifenilfosfin`in spektrumu (Şekil 3.24) karşılaştırıldığında 82.07 ppm`deki pikin 25.58 ppm`e yani yüksek alana kaydığı görülmektedir.

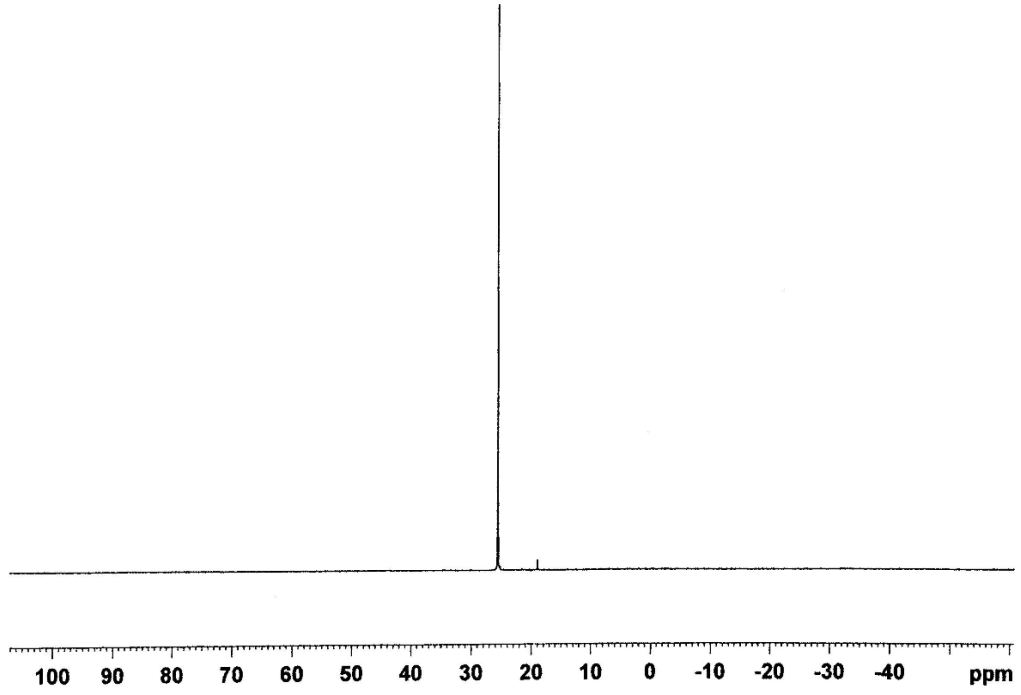
(8) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.35); piridin halkasına 4-konumundan bağlı metil protonları  $\delta = 2.27$  ppm`de bir singlet ve aromatik halka protonları ise  $\delta = 7.44 - 7.92$  ppm arasında bir multipler gözlenmektedir. Bu spektrum 2-amino-4-metilpiridin`nin spektrumu (Şekil 3.36) ile karşılaştırıldığında; metil grubuna ait pik 2.18 ppm`den 2.27 ppm`e yani düşük alana, aromatik halka protonlarının 7.90 ppm`den 7.92 ppm`e yani düşük alana kaydığı gözlenmiştir.

(8) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu (Şekil 3.37) incelendiğinde ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 21$  ppm`de metil karbonuna ait singlet bir pik ;  $\delta = 128, 129, 131, 139, 147, 149$  ppm`de halka daki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

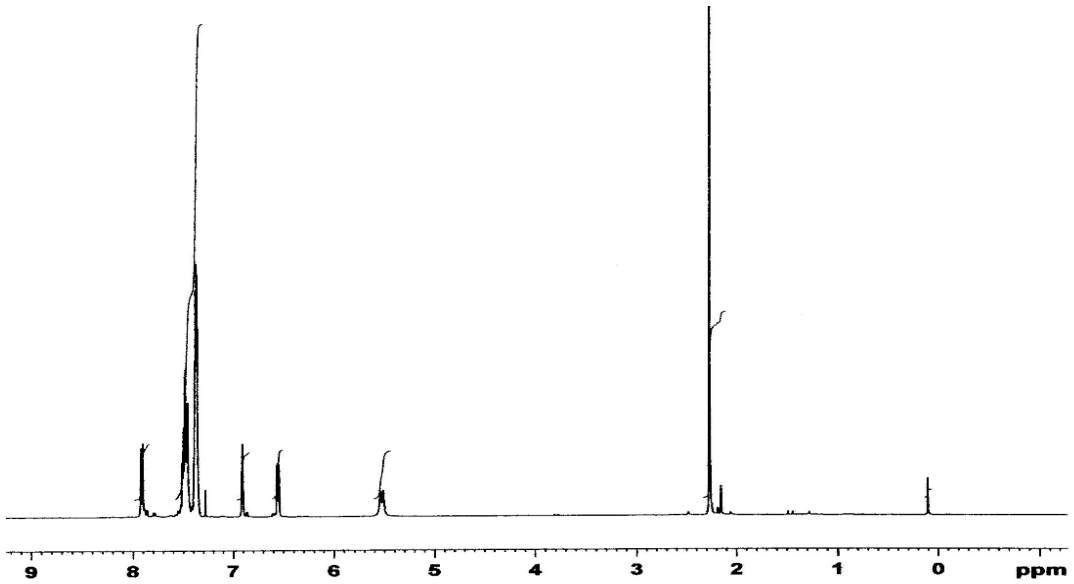
(8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu (Şekil 3.38) incelendiğinde;  $\nu$  (P-N)  $735\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CN-aril)  $1566\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-H)  $3436\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (P-Ph)  $1433\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CH-aril)  $3121\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

**Çizelge 3.8. (8) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları**

Element	% C	% H	% N
Bulunan	72.57	5.97	9.53
Hesaplanan	73.94	5.83	9.58

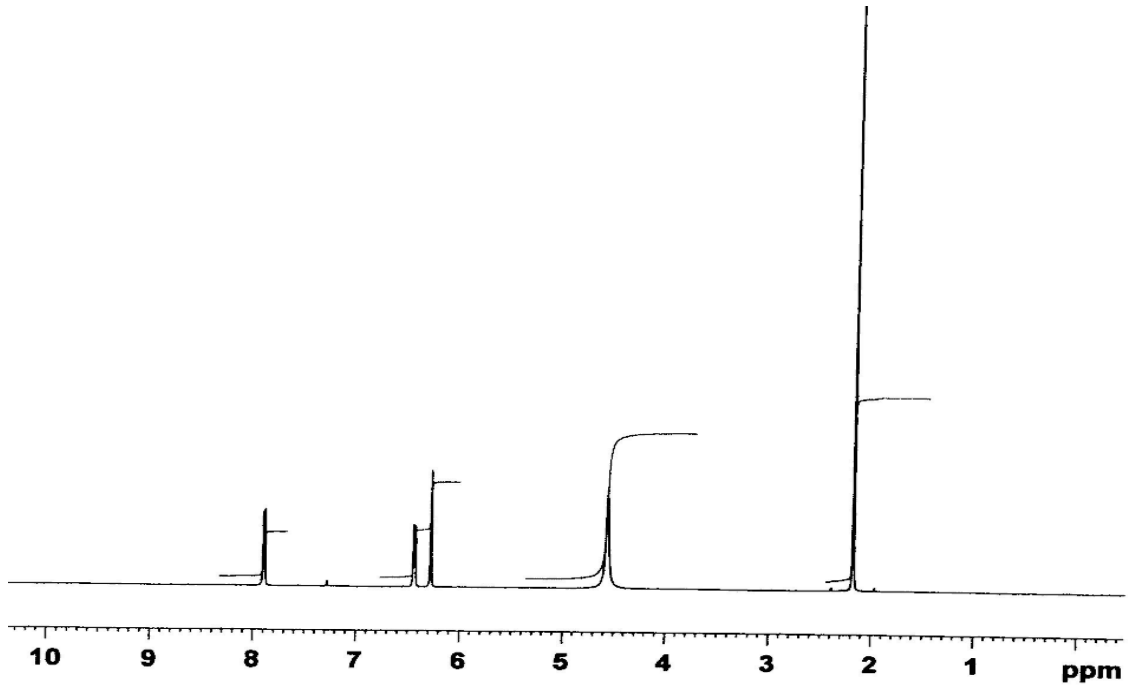


Şekil 3.34. (8) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

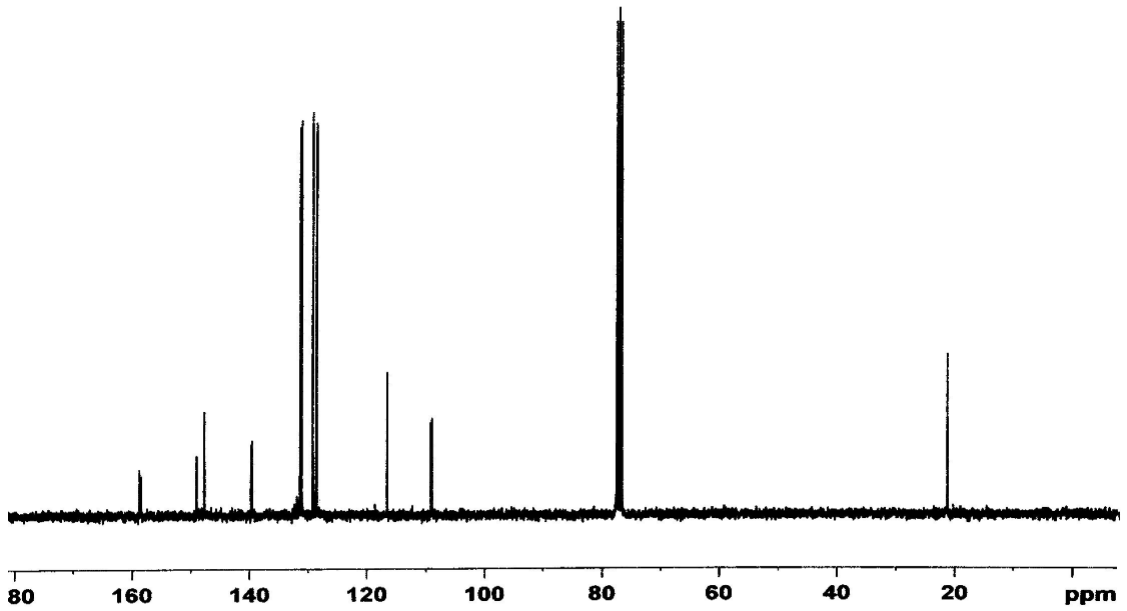


Şekil 3.35. (8) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

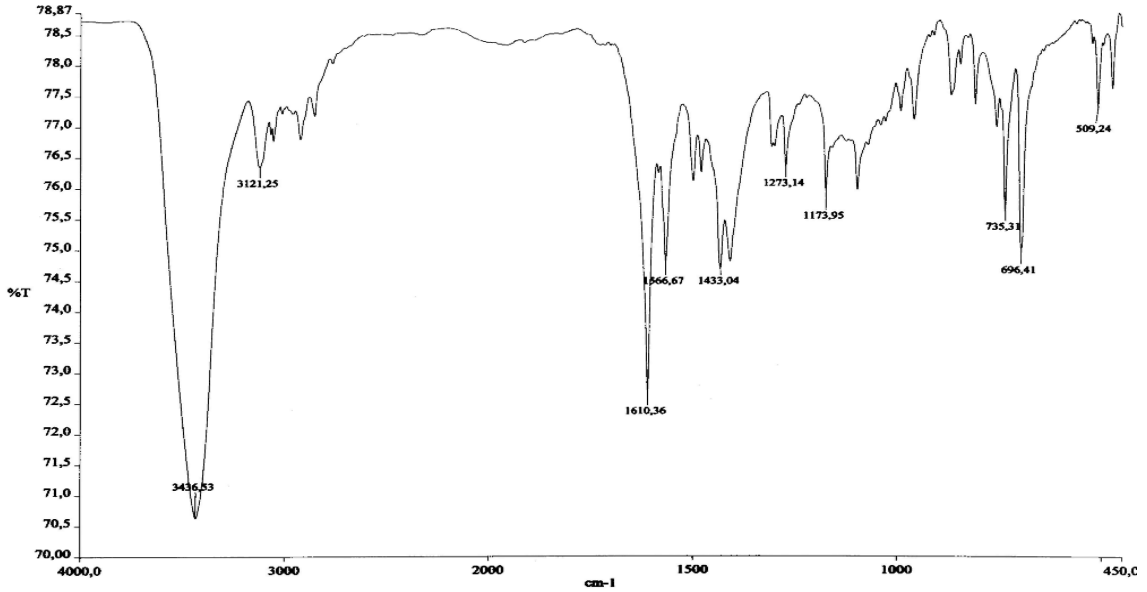




Şekil 3.36. 2-amino-4-metilpiridin `nin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.37. (8) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR spektrumu



Şekil 3.38. (8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

### 3.9. Klorodifenilfosfin ile 2-amino-5-metilpiridin'in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (9) Yapı Analizi

(9) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.39) incelendiğinde;  $\delta = 26.30$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir. Bu bileşiğin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile klorodifenilfosfin'in spektrumu (Şekil 3.24) karşılaştırıldığında 82.07 ppm`deki pikin 26.30 ppm`e yani yüksek alana kaydığı görülmektedir.

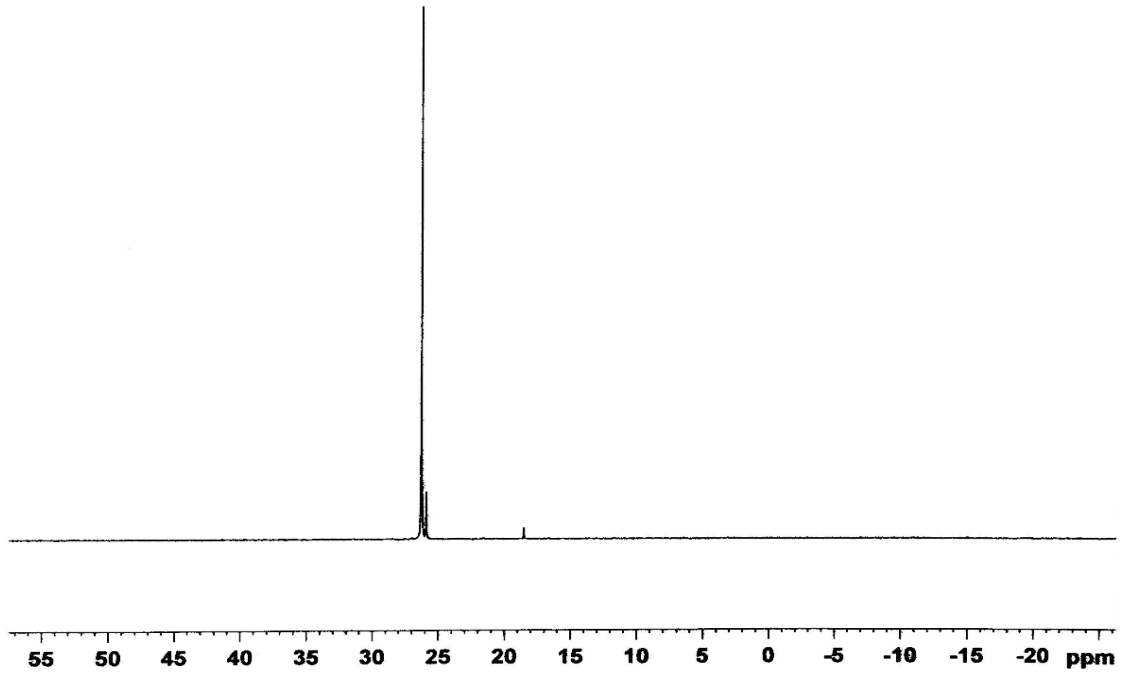
(9) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.40) incelendiğinde; piridin halkasına 5-konumundan bağlı metil protonlarının  $\delta = 2.20$  ppm`de bir singlet, aromatik halka protonlarının ise 7.35- 7.48 ppm`de multipler pik verdiği gözlenmektedir. (9) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile 2-amino-5-metilpiridin'in  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (Şekil 3.41) karşılaştırıldığında 5- konumundaki metil grubuna ait pikin 2.15 ppm`den 2.20 ppm`e yani düşük alana, aromatik halka protonlarının 6.43 ppm`den 6.96 ppm`e yani düşük alana kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca  $\text{NH}_2$  grubuna ait pikin 4.41 ppm`den 5.35 ppm`e yani düşük alana kaydığı ve yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir.

(9) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.42) incelendiğinde; metil karbonunun  $\delta = 17.46$  ppm`de bir pik verdiği gözlenmektedir. Aromatik halka karbonlarına ait pikler ise 123, 128, 129, 131, 138, 139, 147, 156 ppm`de gözlenmektedir.

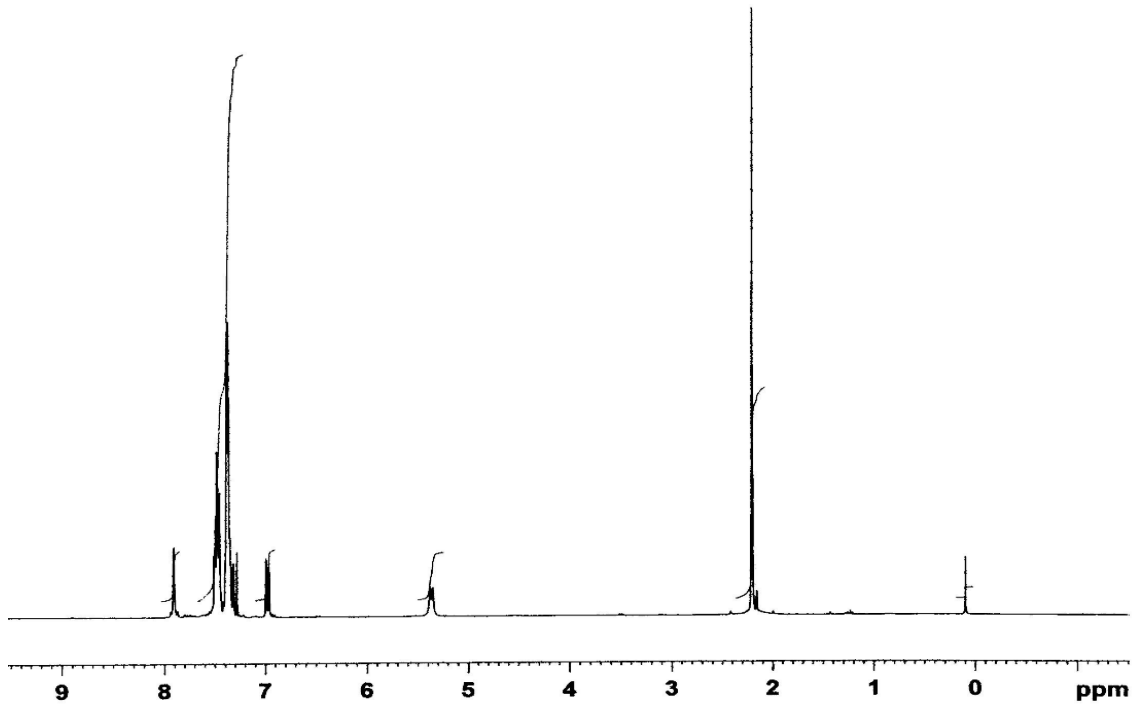
(9) Bileşiminin FT-IR spektrumu (Şekil 3.43) incelendiğinde;  $\nu(\text{P-N})$   $735\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH-aromatik})$   $3111\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-Ph})$   $1433\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH})$   $3636\text{ cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler gözlenmektedir.

**Çizelge 3.9.** (9) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

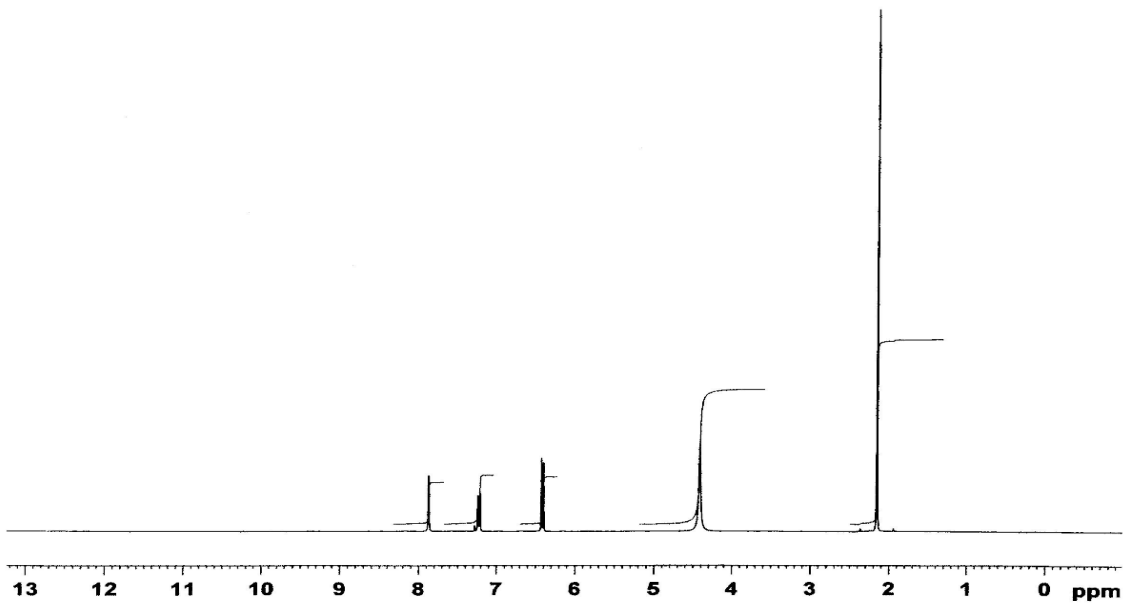
Element	% C	% H	% N
Bulunan	73.12	6.06	9.55
Hesaplanan	73.94	5.83	9.58



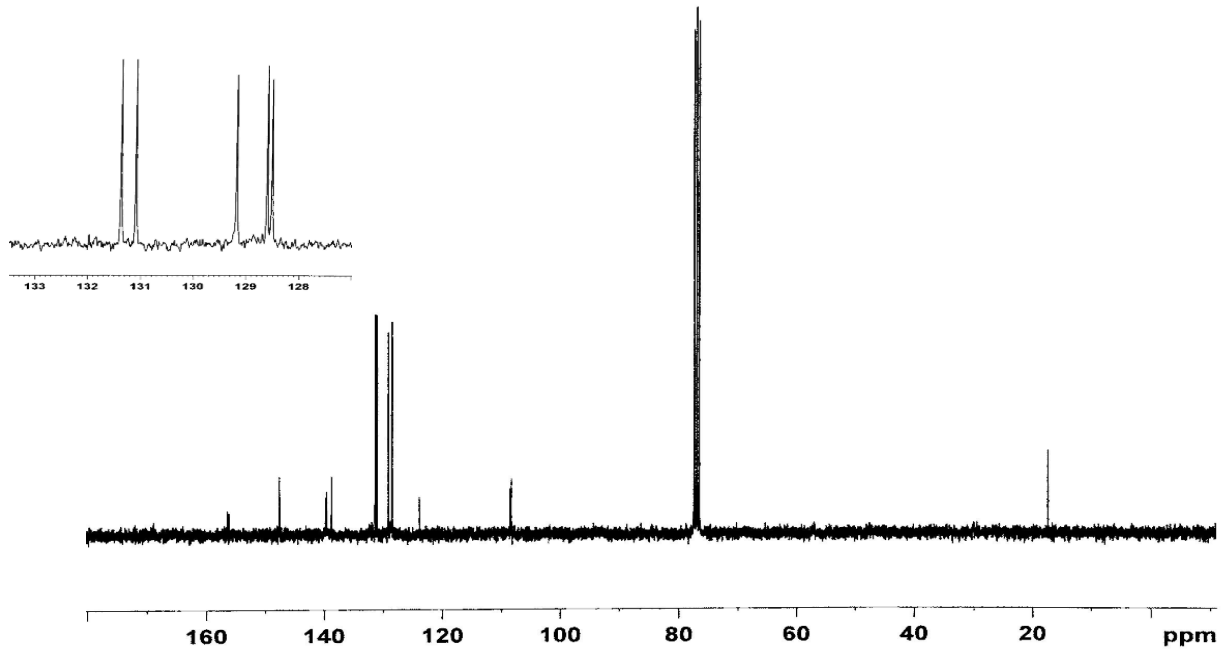
**Şekil 3.39.** (9) Bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu



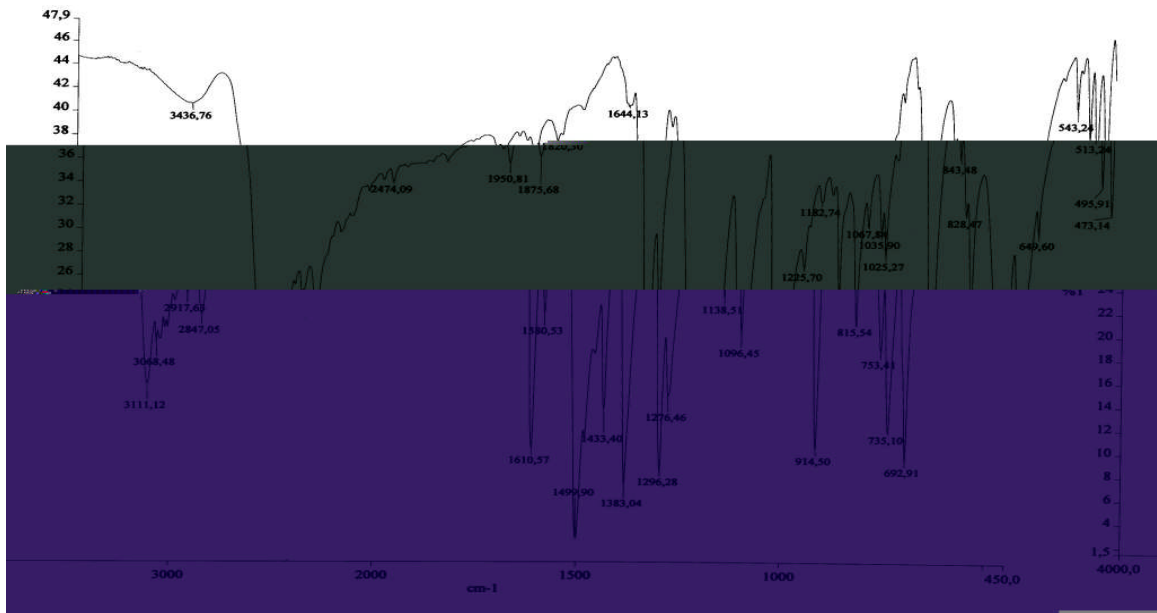
Şekil 3.40. (9) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.41. 2-Amino-5-metilpiridin in <sup>1</sup>H NMR spektrumu



Şekil 3.42. (9) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 3.43. (9) Bileşiğinin FT-IR spektrum

### 3.10. Klorodifenilfosfin ile 2-amino-6-metilpiridin'in Etkileştirilmesi Sonucu Oluşan Ürünün (10) Yapı Analizi

(10) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.44) incelendiğinde;  $\delta = 26.14$  ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir. Bu bileşiğin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu ile klorodifenilfosfin'in spektrumu (Şekil 3.24) karşılaştırıldığında 82.07 ppm`deki pikin 26.14 ppm`e yani yüksek alana kaydığı görülmektedir.

(10) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.45) incelendiğinde; piridin halkasına 6-konumundan bağlı metil protonlarının  $\delta = 2.41$  ppm`de bir singlet, aromatik halka protonlarının ise 7.14- 7.52 ppm`de multipler pik verdiği gözlenmektedir.

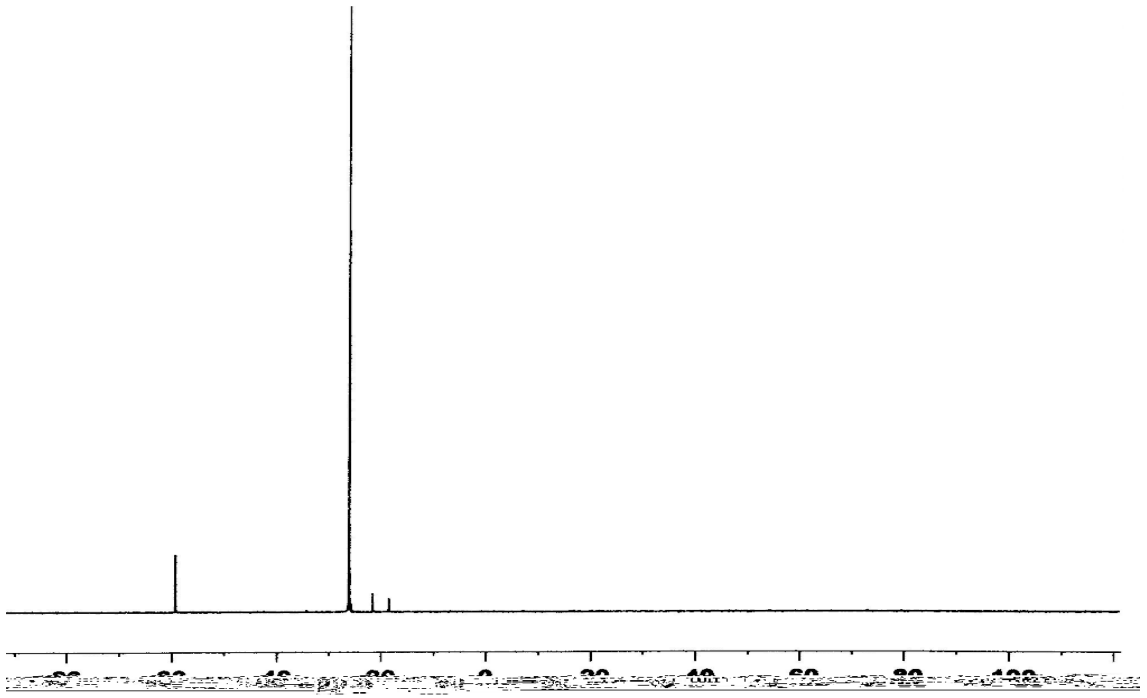
(10) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ) (Şekil 3.46) incelendiğinde; metil karbonunun  $\delta = 24.20$  ppm`de bir pik verdiği gözlenmektedir. Aromatik halka karbonlarına ait pikler ise, 114, 127, 128, 129, 130, 132, 139, 158 ppm`de gözlenmektedir.

(10) Bileşiğinin FT-IR spektrumu (Şekil 3.47) incelendiğinde;  $\nu(\text{P-N})$  748  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH-aromatik})$  3045  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P-Ph})$  1433  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH})$  3280  $\text{cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler gözlenmektedir.

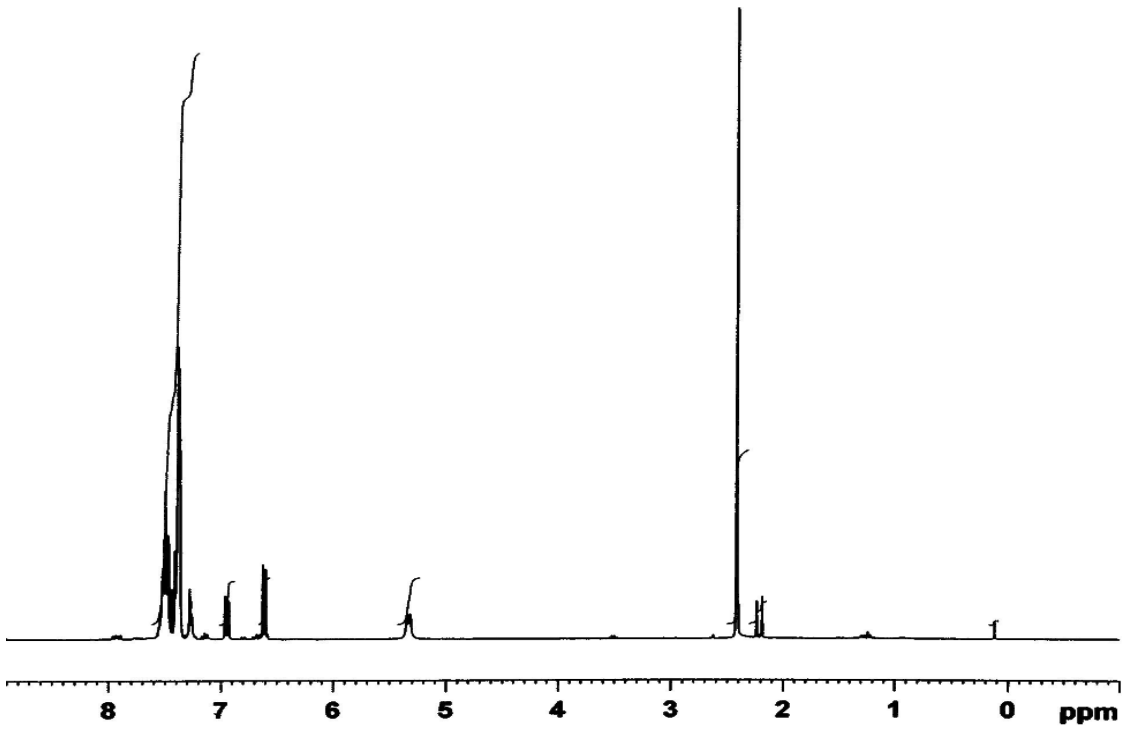
**Çizelge 3.10. (10) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları**

Element	% C	% H	% N
Bulunan	72.95	5.91	9.14
Hesaplanan	73.94	5.83	9.58

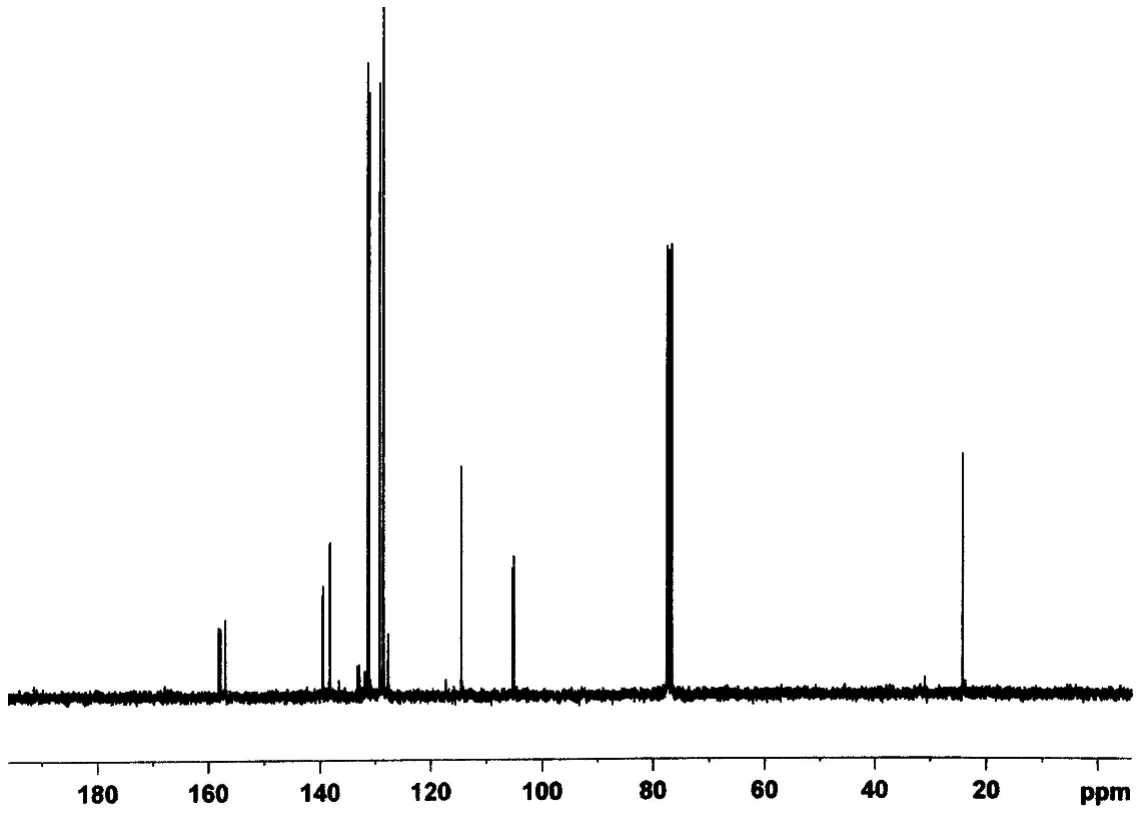
(6), (7), (8), (9), (10) Bileşiklerinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde; sırasıyla  $\delta = 26.02$ ,  $\delta = 24.22$ ,  $\delta = 25.58$ ,  $\delta = 26.30$  değerleri literatür değerleri ile uyumludur [77, 113-115].



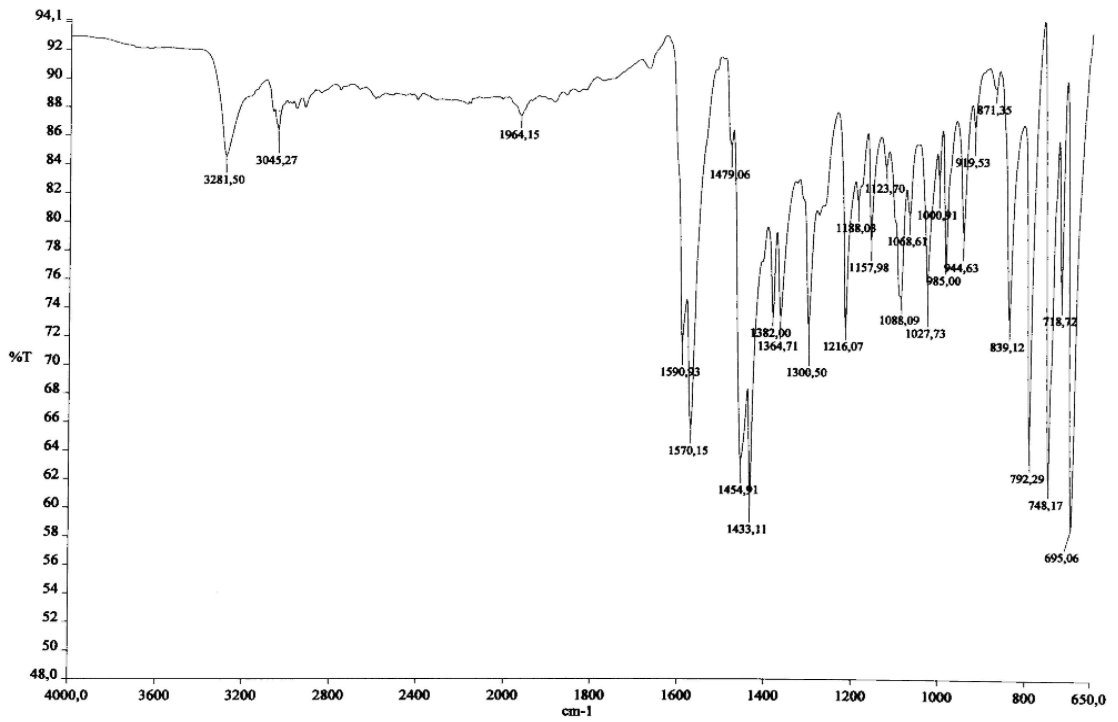
Şekil 3.44. (10) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu



Şekil 3.45. (10) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.46. (10) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 3.47. (10) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Monomerik organosilisyum bileşikleri silisyum kimyasından farklı olarak geniş uygulama alanlarından dolayı önemli ürünlerdir. Bu grup silanlar en fazla kullanılan silan grubudur.

Son yıllarda aminofosfin ligandları ile hazırlanan komplekslerin farklı katalitik reaksiyonları yaygın olarak incelenmektedir. Bu reaksiyonlar alilik alkilasyon, aminasyon, Heck, Suzuki, Sonogashira, hidroformilasyon, hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarıdır.

Hazırlanan bu tez iki ana başlık altında toplanabilir:

1. Trifenilchlorosilanın fenol ve aminopridin türevleri ile olan reaksiyonları
2. Klorodifenilsilanın fenol ve aminopridin türevleri ile olan reaksiyonları

Hazırlanan tez çalışması kapsamında, P-N ve Si-O bağı içeren çeşitli bileşikler (1-10) sentezlenmiştir ve sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Kullanılan maddeler havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olduğundan dolayı çalışmalar argon atmosferinde (inert ortam) gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak; sentezlenen fosfin bileşiklerinin metal komplekslerinin hazırlanması ve hazırlanan komplekslerin katalitik özelliklerinin araştırılması planlanmaktadır. Ayrıca sentezlenen yeni silil eter bileşiklerinin özelliklerinin de araştırılması planlanmaktadır. Bu nedenlerden dolayı sentezlenen bileşiklerin yararlı olacağı ümit edilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] S. Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi kitabevi, 5. baskı, 2005, 337–338.
- [2] N. Karacan, P. Gürkan, *İnorganik Kimya*, Palme yayıncılık, Ankara, 2002, 250.
- [3] B. Çetinkaya, *Kavramlarla Anorganik Kimya*, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya, 1993, 325.
- [4] L. H. Tagle, C. A. Terraza, P. Alvarez, *Synthesis and characterization of Poly(carbonates) and Poly(thiocarbonates) Derived from Diphenols Containing Silicon as Central Atom, Phosphorus, Sulfur and Silicon and Related Elements*, 181 (2006) 239–248.
- [5] J. M. Jasinski, S. M. Gates, *Acc. Chem. Res.*, 24, 1991, 9.
- [6] S. Özkar, B. Çetinkaya, A. Gül, Y. Gök, *Anorganik Kimya*, Bilim yayıncılık, 3. baskı, Ankara, 1999, 234–235.
- [7] D. Panov, A. Ploom, A. Tuulmets, *Steric Effects of Alkylmagnesium Chlorides in the Grignard Reaction with Silanes, Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 181 (2006) 2807–2816.
- [8] L. H. Sommer, J. D. Citron *Group VIII metal-catalyzed reactions of organosilicon hydrides with amines, hydrogen halides, and hydrogen sulfide, J. Org. Chem.*, 32 (1967) 2470–2472.
- [9] J. R. Hwu, B. L. Chen, C. F. Lin and B. L. Murr, *Electronic and steric effects of silyl groups in silicon-directed Norrish type cleavages, J. Organomet. Chem.*, 686 (2003) 198–201.
- [10] F. K. Cartledge, *Steric effects on reactivity in silicon chemistry, Organometallics*, 2 (1983) 425.
- [11] B. Arkles, In G. S. Silverman and P. E. Rakita (Eds.), *Handbook of Grignard Reagents*, Chapter 32 (Marcel Dekker), New York, 1996
- [12] A. Tuulmets, D. Panov and M. Sassian, *On the mechanism derived from kinetic solvent effect of Grignard reactions with silanes, Tetrahedron lett.*, 44 (2003) 3943.
- [13] J. Wargler, Th. Doert, G. Roewer, *Synthesis of Amines from imines in the coordination sphere of silicon-surprising photo –Rearrangement of hexacoordinate organosilanes, Angew. Chem., Int. Ed.*, (43) (2004) 2441–2444.
- [14] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Reactivity of penta and hexa coordinate silicon compounds and their role as reaction intermediates, Chem. Rev.*, 93 (1993) 1371.
- [15] J. Wargler, D. Gerlach, G. Roewer, *2-N-(Quinoline-8-yl)iminomethylphenolate-A(ONN)-tridentate ligand system in silicon complex chemistry, Inorganica Chimica Acta*, 360 (2007) 1935–1942.
- [16] M. G. Asadi, K. D. Safa, and Z. A. Shamsi, *Synthesis of Hindered Silyl Ethers via Fragmentation Reactions, Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178 (2003) 2073–2079.
- [17] V. Bartzoka, M. R. McDermott, and M. A. Brook, *Protein Silicone Interactions, Adv. Mater.*, 11 (1999) 257–259.
- [18] M. Zeldin, K. J. Wynne, H. R. Allcock, *Inorganic and Organometallic Polymers: macromolecules Containing Silicon, Phosphorus and Other Inorganic Elements*, American Chemical Society, Washington, 1988.
- [19] H. R. Allcock, *In Phosphorus-Nitrogen Oligomers and Polymers, Inorg. React. And methods*, 12 (2007) 1455.
- [20] L. J. Procopio, D. H. Berry, *Dehydrogenative coupling of trialkylsilanes mediated by ruthenium phosphine complexes: catalytic synthesis of carbosilanes, J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4039.

- [21] For a review on silanol: P.D. Lickiss, *The synthesis and structures of organosilanes*, **Adv. Inorg. Chem.**, 42 (1995) 147–262.
- [22] A. Purkayastha, J.B. Baruah, *Silicon-oxygen bonding on diphenylsilane through palladium(II)-catalysed reactions*, **Appl. Organomet. Chem.**, 14 (2000) 477–483.
- [23] C. Lorenz, U. Schubert, *An efficient catalyst for the conversion of hydrosilanes to Alkoxysilanes*, **Chem. Ber.**, 128 (1995) 1267.
- [24] D. A. Armitage, R. J. P. Corriu, T. C. Kendrick, B. Prabhoo, T. D. Tilley, J. W. White, J. C. Young, *The Silicon Heteroatom Bond*, Wiley: New York, 1991.
- [25] A. Purkayastha, J. B. Baruah, *Synthetic methodologies in siloxanes*, **Appl. Organomet. Chem.** 18 (2004) 166–175.
- [26] K. Hirabayashi, A. Mori, J. Kawashima, M. Suguro, Y. Nishihara and T. Hiyama, *Palladium-catalyzed cross-coupling of silanols, silanediols and silanetriols promoted by silver (I) oxide*, **J. Org. Chem.**, 65 (2000) 5342–5349.
- [27] H. Dagobert, R. Thomas, S. Helmut, *of diphenylsilanediol in presence of Ti-, Zr-, Al-, Sn- and Si- alkoxides*, **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 7 (1996) 217.
- [28] T. C. Bedard, J. Y. Corey, *Conversion of hydrosilanes to alkoxysilanes catalyzed by  $Cp_2TiCl_2/nBuLi$* , **J. Organomet. Chem.**, 428 (1992) 315.
- [29] H. Cheng, R. Tamaki, R. M. Laine, F. Babonneau, Y. Chujo, and D. R. Treadwell, *Neutral Alkoxysilanes from Silica*, **J. Am. Chem. Soc.**, 122 (2000) 10063–10072.
- [30] K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Synthesis of cyclopropylsilanols by the simmons-smith reaction of alkenylsilanols and lithium Alkenylsilanolates*, **Tetrahedron Lett.** 38 (1997) 461–464.
- [31] K. Takaku, H. Shinokubo, K. Oshima,  *$\gamma$ -Regioselective reaction of metaloxysilyl-substituted allyllithium derived from allyldiphenylsilanol*, **Tetrahedron Lett.** 38 (1997) 5189–5192.
- [32] T. W. Greene, P. G. M. Wurtz, *Protective Groups in Organic Synthesis*, second ed., Wiley, New York, 1991.
- [33] P. J. Kocienski, D. Enders, R. Noyori and B. M. Trost, Thieme, *Protecting Groups*, **Foundation of Organic Chemistry Series**, Stuttgart, New York, 1994, 28.
- [34] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck and W. E. Piers,  *$B(C_6F_5)_3$ -catalyzed silylation of Alcohols: A mild, General Method for synthesis of silyl Ethers*, **J. Org. Chem.**, 64 (1999) 4887–4892.
- [35] R. J. P. Corriu, R. Perz and C. Reye, *Activation of silicon-oxygen, silicon-nitrogen bonds in heterogenous phase: some new methods in organic synthesis*, **Tetrahedron**, 39 (1983) 999–1009
- [36] Y. Tanebe, H. Okumura, A. Maeda and M. Murakami, *Mild and practical method for the silylation of alcohols using hydrosilanes and disilanes promoted by TBAF catalyst*, **Tetrahedron Lett.**, 35 (1994) 8413–8414
- [37] F. L. Bideau, T. Coradin, J. Henique and E. Samuel, *On a new catalyzed silylation of alcohols by phenylhydrosilanes*, **Chem. Commun.**, (2001), 1408–1409
- [38] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, *Alcoolyse selective diorganosilanes catalyse per un complexe du rhodium*, **J. Organomet. Chem.**, 114 (1976) 135.
- [39] L. N. Lewis, N. Lewis, *Preparation and structure of platinum Group Metal Colloids: without solvent*, **Chem. Mater.**, 1 (1989) 106.
- [40] L. N. Lewis, *On the Mechanism of Metal Colloid catalyzed Hydrosilylation: Proposed Explanations for Electronic Effects and Oxygen Cocatalysis*, **J. Am. Chem. Soc.**, 112 (1990) 5998.
- [41] Y. Ito, M. Sugimoto, M. J. Murakami, *Palladium(II) acetate-tert-alkyl Isocyanide as a highly efficient catalyst for the inter and intramolecular bis-silylation of carbon-carbon triple bonds*, **J. Org. Chem.**, 56 (1991) 1948–1952.

- [42] C. Shlenk, A. Kleij, W. H. Frey, V.G. Koten, *Macromolecular-Multisite catalysts obtained by Grafting Diaminoaryl Palladium(II) complexes onto a hyperbranched-Polytrialkylsilane support*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 39 (2000) 3445–3447.
- [43] M. N. Bakola-Christanopoulou, *Silylation-desilylation of quinones and their derivatives*, **Appl. Organomet. Chem.**, 15 (2001) 889–900.
- [44] M. Schellhaas, H. Waldmann, *Protecting Group Strategies in organic synthesis*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 35 (1996) 2056–2083.
- [45] I. Fleming and N. K. Terret, *Stereocontrol in organic synthesis using silicon containing compounds. A synthesis of (1)-dihydronepetalactone using the  $S_E^2$  reaction of an allylsilane*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1** (1998) 2645.
- [46] M. Narisawa, S. Kitano, M. Ito, K. Okamura, *Synthesis of Silicon Carbide Fiber from Blended precursor of organosilicon polymers*, **J. Am. Ceram. Soc.**, 78 (1995) 3405.
- [47] N. R. Reddy, B.P.S. Chauhan, T. Hayashi, M. Tanaka, *Palladium-Catalyzed Dehydrogenative Polymerization between Hydrosilones and Quinones or Hydroquinone*, **Chem. Letters**, 29 No:3 (2000) 250.
- [48] A. Purkayastha, J. B. Baruah, *A new catalyst system for silyl ether synthesis*, **Silicon chemistry**, 1 (2002) 229–232.
- [49] E. Lukevics, M. Dzintara, *The alcoholysis of hydrosilanes*, **J. Organomet. Chem.**, 295 (1985) 265.
- [50] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2000 44–92.
- [51] L. D. Quin, *A Guide to Organophosphorus Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 2000 375.
- [52] G. S. Quin, S. Jankowski, L. D. Quin, *Fragmentation of a phenylphosphonamidic acids as a new technique for the generation of phenyl dioxophosphorane*, **Phosphorus, Sulfur, silicon and the related elements**, 115 (1996) 93-98.
- [53] G. Grüttner and M. Wiernik, *Chem. Ber.*, 48 (1915) 1473.
- [54] L. D. Quin, S. G. Borleske, and J. F. Engel, *Synthesis and spectral characterization of some C-alkylphospholes and phospholecarboxylates*, **J. Org. Chem.**, 38 (1973) 1858-1866.
- [55] L. Malatesta and A. Sacco, **Ann. Chim.** 44 (1954) 134.
- [56] E. W. Abel, M. A. Bennelt and G. Wilkinson, *Substituted corbonly compounds of chromium, molybdenum, tungsten and manganese*, **J. chem. soc.**, (1959) 2323.
- [57] A. E. Burg and G. B. Street, *Perfluoromethylphospine-Nikel Compounds, including a New Volatile Heterocycle*, **Inorg. chem.**, 5 (1996) 1532.
- [58] W. B. McCormack ( to E. I. Dupont de Nemours and Co) U.S. Patents 2,663,736 ve 2,663,737 ( Dec. 22, 1953), *Chem. Abstr.* 49, 7601 (1955).
- [59] L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
- [60] L. D. Quin in A. R. Katritzky, C. W.Rees, and E. F. V. Scriven, eds., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 1, Pergamon Pres, Oxford, UK, Chapter 1, 1996,
- [61] Th. C. Kleybach, R. Lauers and F. Bickelhaupt, *Syntheses of mesityldiphenylmethylenephospine: a stable compound with a localized phosphorus: carbon bond*, **J. Am. Chem. Soc.**, 100 (1978) 4886.
- [62] R. Appel and A. Westerhaus, *(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si...C≡P, ein silylfunktionelles phosphoralkin*, **Tetrahedron Lett.**, (1981) 2159.

- [63] E. G. Bent, R. Schaeffer, R. C. Haltiwanger and A. D. Norman, *Triphenylphosphine oxide cocrystallization of tris(diazophosphole)molybdenium complex*, **J. Organomet. Chem.**, 364 (1989) C25.
- [64] F. Rommez, C. P. Maden and S. R. Heler, *A Crystalline Tetraalkoxyalkylphosphorone from the reaksiyon of Trimethyl phosphine with on  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Ketone.3-Benzylidene-2,4-pentanediane.  $P^{31}$  and  $H^1$  Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, **J. Am. Chem. Soc.**, 87 (1965) 731.
- [65] D. Goranstein and F. H. Westhelmer, *Nuclear magmetic resanonce evidence for the pathways of pseudorotation in alkylaxyphosphorones*, **J. Am. Chem. Soc.**, 92 (1970) 634.
- [66] Organic syntheses, Coll. Vol. VI, 776 (1988) .
- [67] K. Isslab, U. Kühne and F. Krech, *1,5 -Aza-phosphabicyclo[3.2.1] octon-Bildung und Reaktionsverhalten*, **Z. Anorg. Allg.**, 523 (1985) 7.
- [68] S. Chan, H. Goldwhile, H. Keyzer, D. G. Rousell, R. Tong, *Substituted phosphirans*, **Tetrahedron**, 25 (1969) 1097.
- [69] M. C. Hoff and P. Hill, *Acid-Catalyzed Addition of Phosphino to Olefins*, **J. Org. Chem.**, 24 (1959) 356.
- [70] H. R. Hayes, *The Controlled Alkylation of mono-n-alkylphosphines*, **J. Org. Chem.**, 31 (1966) 3817.
- [71] *Organik Syntheses*, Coll. Vol. VIII, 57 (1993) .
- [72] W. A. Hendorsan, Dr. and S. A. Buckler, *The Nucleophilicity of Phosphines*, **J. Org. Chem.**, 82 (1960) 5794.
- [73] T. Kawashima, R. D. Kroshefsky, R. A. Kok and J. G. Verkade, *Optical resolution studies of cyclophosphonide*, **J. Org. Chem.**, 43 (1978) 111.
- [74] G. R. Newkome, *Pyridylphosphines*, **Chem. Rev.** 93 (1993) 2067.
- [75] Z. Z. Zhong and H. Cheng, *Chemistry of 2-(diphenylphosphino)pyridine*, **Coord. Chem. Rev.**, 147 (1999) 1.
- [76] P. Espinet and K. Soulantica, *Phosphine-pyridyl and related ligants in synthesis and catalysis*, **Coord. Chem. Rev.**, 193 (1999) 499.
- [77] S. M. Aucott, A.M. Z. Slawin and J. D. Woollins, *The Co-ordination chemistry of 2-(diphenylphosphinoamino)pyridine*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2000, 2559-2575
- [78] R. Contreras, J. M. Grevy, Z. G.-Hernandez, M. G.-Rodriguez, and B. Wrackmeyer, *Aminodiphenylphosphanes: Isotope-Induced Chemical Shifts  $^1\Delta^{14/15}$ , Coupling Constants  $1J(^{31}P, ^{15}N)$ , and Chemical Shifts  $\delta^{15}N$  and  $\delta^{31}P$* , **Heteroatom Chemistry**, 12 (2001) 6.
- [79] B. Beagley, J. C. Briggs, A. Hossiny, W. E. Hill, T. J. King, C. A. McAuliffe and K. Minten, *Tertiary phosphine adducts of manganese (II) dihalides. The X-ray crystal structure of di-iodo(phenyldimethylphosphine)manganese(II)*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1984, 305 – 306.
- [80] A. Pidcock, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands*, MacMillan, London, 1973, 3.
- [81] C. A. McAuliffe, W. A. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibin Complexes of Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979.
- [82] F. Agbossou, J. F. Carpentier, F. Hapiot, *The aminophosphine-phosphinites and related ligands: synthesis, coordination chemistry and enantioselective catalysis*, **Coord. Chem. Rev.**, 178–180 (1998) 1615.
- [83] P. Bhattacharyya, J. D. Woolins, *Bis(diphenylphosphino)amine and related chemistry*, **Polyhedron**, 14 (1995) 3367.

- [84] F. Agbossou-Niedercorn, I. Suisse, *Chiral aminophosphine phosphinite ligands and related auxiliaries: Recent advances in their design, coordination chemistry and use in enantioselective catalysis.*, **Coord. Chem. Rev.**, 242 (2003) 145.
- [85] H. Bricout, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Bis(aminophosphine)-nickel complexes as efficient catalysts for alkylation of allylic acetates with stabilized nucleophiles*, **Tetrahedron Lett.**, 37 (1996) 6105
- [86] B. Cornils, E. G. Kuntz, *Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes*, **J. Organomet. Chem.**, 502 (1995) 177
- [87] K. G. Gaw, M. B. Smith, J. W. Steed, *Preparation, properties and reactions of metal-containing heterocycles: Part C: tetraazotetraphospadimolybdacyclophanes: synthesis, isolation, characterization and X-ray crystal structures*, **J. Organomet. Chem.**, 664 (2002) 294
- [88] B. Gümgüm, O. Akba, F. Durap, L. T. Yıldırım, D. Ülkü, S. Özkar, *Synthesis, characterization, crystal and molecular structure of diphenyloxophosphinoethylene-diamines*, **Polyhedron**, 25 (2006) 3133–3137.
- [89] E. Drent, P. Arnoldy and P. H. M. Budzelaar, *Efficient palladium catalysts for the carbonylation of alkynes*, **J. Organomet. Chem.**, 455 (1993) 247.
- [90] A. Lightfoot, P. Schnider and A. Pfaltz, *Enantioselective Hydrogenation of olefins with Iridium-Phosphanodihydrooxazole catalysts*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 37 (1998) 2897
- [91] P. Von Matt and A. Pfaltz, *Chiralphosphinoaryldihydrooxazoles as Ligands in Asymmetric catalysis Pd catalyzed Allylic Substitution*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 32 (1993) 566.
- [92] J. M. Brown, D. I. Hulmes and T. P. Layzell, *Effective asymmetric hydroboration catalysed by a rhodium complex of 1-(2-diphenylphosphino-1-naphthyl) isoquinoline*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 35 (1997) 4957.
- [93] H. Yoshida, E. Shirakawa, T. Kurahashi, Y. Nakao and T. Hiyama, *Palladium-Iminophosphine-catalyzed Alkynylstannylation of alkynes*, **Organometallics**, 19 (2000) 5671.
- [94] T. Tsuda, S. Morikawa and T. Saegusa, *Functionalized phosphine ligands in transition metal-catalyzed organic synthesis. Nickel (0)-catalyzed cycloaddition of terminally unsubstituted diynes and carbon dioxide to bicyclic Z-pyrones*, **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, (1989) 9.
- [95] H. Cheng and Z. Zhang, *Chemistry of 2-(diphenylphosphino)pyridine*, **Coord. Chem. Rev.**, 22 (1983) 1229.
- [96] A. S. C. Chan, C. Chen, R. Cao, M. R. Lee, S. M. Peng and G. H. Lee, *New Rhodium Pyridylphosphine complexes and Their Application in Hydrogenation Reactions*, **Organometallics**, 16 (1997) 3469.
- [97] M. Bourghida, M. Widhalm, *Steric hindrance versus asymmetric induction: new PN-ligands for carbon-carbon coupling reactions*, **Tetrahedron Asymm.**, 9 (1998) 1073.
- [98] S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *Synthesis of N-aryl chlorides with aza-crown ethers via Pd-catalyzed amination reactions of aryl chlorides with aza-crown ethers*, **Tetrahedron**, 60 (2004) 11837.
- [99] M.T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Synthesis and catalytic activity of dendritic diphosphine metal complexes*, **Angew. Chem. Int. Edn**, 36 (1997) 1526.
- [100] J. Cheng, Y. H. Sun, F. Wang, M.J. Guo, J. H. Xu, Y. Plan, Z. G. Zhang, *A copper- and amine-free Sonogashira reaction employing ammophosphines as ligands*, **J. Org. Chem.**, 69 (16) (2004) 5428.

- [101] M. L. Clarke, D. J. Cole-Hamilton, J. D. Woollins, *Synthesis of bulky, electron rich hemilabile phosphines and their application in the Suzuki coupling reaction of aryl chlorides*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (2001) 2721.
- [102] C. Abu-Gnim, I. Amer, *Phosphine oxides as ligands in the hydroformylation reaction*, **Organomet. Chem.**, 516 (1996) 235.
- [103] R.W. Guo, A. J. Lough, R. H. Morris, D. T. Song, *Asymmetric hydrogenation of ketons catalyzed by Ruthenium Hydride complexes of a Beta-aminophosphine ligand derived from Norephedrine*, **Organometallics**, 23 (23) (2004) 5524.
- [104] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands*, **Chem. Commun.**, (2002) 858.
- [105] M. Shibasaki, E. M. Vogl, T. Ohshima, *Asymmetric Heck Reaction*, **Adv. Synth. Catal.**, 346 (2004) 1533.
- [106] B. Gümgüm, N. Biricik, F. Durap, İ. Özdemir, N. Gürbüz, W. H. Ang and P. J. Dyson, *Application of N,N-bis(diphenylphosphino)aniline palladium(II) complexes as pre-catalysts in Heck coupling reactions*, **Appl. Organomet. Chem.** 21 (2007) 711–715.
- [107] H. L. Milton, M. V. Wheatley, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Synthesis and coordination of 2-diphenylphosphinopicolinamide*, **Polyhedron**, 23 (2004) 3211–3220.
- [108] A. D. Burrows, M. F. Mahon and M. T. Palmer, *Ether functionalised aminophosphines: synthesis and co-ordination chemistry of palladium(II) and platinum(II) complexes*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (2000) 1669.
- [109] T. Hosokawa, Y. Wakabayashi, T. Tsuji and S. I. Murahashi, *A chiral amidophosphine bearing a P-N bond and its  $\pi$ -allyl palladium(II) chemistry*, **Chem. Commun.**, (1996) 859
- [110] S. Naili, J. F. Carpentier, F. Agbossou, A. Mortreux, G. Nowogrocki and J. P. Wignacourt, *Platinum (II) Aminophosphine-and Amidophosphine-phosphinite complexes: synthesis, structure and use in catalytic Asymmetric Hydroformylation of styrene. Crystal structure of [(5)-1-(diphenylphosphino)-2-(((diphenylphosphino)-oxy)methyl)pyrrolidine] dichloroplatinum(II)*, **Organometallics**, 14 (1995) 401.
- [111] J. M. Brunel and G. Buono, *Enantioselective rhodium catalyzed hydroboration of olefins using chiral bis(aminophosphine) ligands*, **Tetrahedron Lett.**, 40 (1999) 3561.
- [112] A. D. Burrows, M. F. Mahon and M. T. Palmer, *Amine – functionalised aminophosphines: synthesis, reversible co-ordination to platinum and use in heteronuclear dimer formation*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (2000) 3615–3619.
- [113] M. L. Clarke, A.M. Z. Slawin, M. V. Wheatly and J. D. Woollins, *“Synthesis and structures of novel rhodium complexes of multi-functionalised amine-phosphine ligands”*, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2001, 3421-3429.
- [114] A. M. Z. Slawin, K. G. Gaw and M. B. Smith, *Orthometalation of Functionalized Phosphinoamines with Late Transition Metal Complexes*, **Organometallics**, 18 (1999) 3255–3257.
- [115] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, M.B. Smith, and J. D. Woollins, *Palladium (II) and Platinum (II) Complexes of Heterodifunctional Ligand  $Ph_2PNHP(O)Ph_2$* , **Inorg. Chem.**, 35 (1996) 3675–3682.

## ÖZGEÇMİŞ

Nilay KAN, 1978 yılında Malatya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya’da tamamladı. 1999–2000 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı. 2002–2003 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezsiz Yüksek Lisans programını kazandı. 2004–2005 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu. 2005 yılında İnönü üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Tezli Yüksek Lisans’a başladı.