

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

N/O DONÖR ATOMLU SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ  
VE STEROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖMER SONKAYA

HAZİRAN 2011

## ÖZET

### N/O DONÖR ATOMLU SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE STEROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SONKAYA, Ömer

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2011, 156 Sayfa

Bu çalışmada, salisilaldehit ile t-bütilamin ve anilinin etkileştirilmesinden imin bileşikleri, bu bileşiklerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesinden N-alkil/aril-o-hidroksibenzilamin bileşikleri [1, 2] sentezlendi. N-alkil/aril-o-hidroksibenzilamin bileşiklerinin trimer ( $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ) ile 1:1 mol oranında THF çözücüsü içerisinde etkileştirilmesinden monospiro-fosfazen türevleri [3, 4] sentezlendi. Monospiro-fosfazen bileşikleri ile pirolidin, morfolin ve 1,3-diaminopropanın reaksiyonlarından [5-16] bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elemental analiz, MS, FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR teknikleri verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Tek kristalleri elde edilen bileşik [4]'ün kristal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşiklerin stereojenik özellikleri [5-8] CSA ilaveli  $^{31}\text{P}$ -NMR çalışmaları ile belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfor-azot bileşikleri, Spiro-siklofosfazen, Aminofosfazen

## ABSTRACT

### THE SYNTHESIS OF N/O DONOR TYPE CYCLOPHOSPHAZENE COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR STEREOGENIC PROPERTIES

SONKAYA, Ömer

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2011, 156 Pages

In these study, N-alkyl/aryl-o-hydroxybenzylamines [1, 2] have been obtained by the reduction of corresponding imines which prepared by the reactions of t-butylamine and aniline with 2-hydroxybenzaldehyde in alcohol solution, with  $\text{NaBH}_4$ . The monospiroscyclophosphazene derivatives [3, 4] have been obtained from the reactions of 1 equiv. Of  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (trimer) with 1 equiv. N-substituted-o-hydroxybenzylamines in THF solutions. The reactions of compounds have been obtained the reaction of monospirocyclotriphosphazenes with pyrrolidine, morpholine and 1,3-diaminopropane [5-16].

The structure of the compounds have been elucidated by elemental analyses, MS, FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR techniques. The crystal structure of [4] is determined by X-ray crystallography. The stereogenic properties of compounds [5-8] are confirmed by  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy on addition of the chiral solvating agent (CSA).

**Key Words:** Phosphorus-nitrogen compounds, *Spiro*-cyclophosphazene, Aminophosphazene

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde danışmanım olan, çalışacağım konuları belirleyen ve yön veren, bana özgür bir araştırma olanağı sağlayarak çalışmanın her aşamasında hem bilimsel hem de manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunuyorum.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Serkan Yeşilot'a ve Sayın Uzman Bünyemin Çoşut'a, sentezlenen bileşiklerin yapılarının X-ışınları kristallografisi ile tayin edilmesini sağlayan, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e şükranlarımı sunuyorum.

Her zaman desteklerini gördüğüm ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca benden desteklerini esirgemeyen, beni teşvik eden sevgili aileme ve Sayın Sinem Erbay'a gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

***Canım Aileme***

*Hayatta muvaffak olmak için üç şey lazımdır:*

*Dikkat, intizam, çalışma.*

*Mevlana*

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                     |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                           | I    |
| ABSTRACT.....                                                                       | II   |
| TEŞEKKÜR.....                                                                       | III  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | V    |
| ÇİZELGELER.....                                                                     | IX   |
| ŞEKİLLER.....                                                                       | XI   |
| SİMGE VE KISALTMALAR .....                                                          | XIII |
| GİRİŞ .....                                                                         | 1    |
| 1.1.Fosfazen Tarihsel gelişimi.....                                                 | 1    |
| 1.2.Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....                                  | 2    |
| 1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri..... | 3    |
| 1.4. Fosfazenlerin Adlandırılması .....                                             | 4    |
| 1.5. Fosfazenlerin Sentezi .....                                                    | 7    |
| 1.5.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi .....                                          | 8    |
| 1.5.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi .....                                     | 10   |
| 1.6. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları .....                                     | 11   |
| 1.7. Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerleşme .....                                    | 14   |
| 1.8. Fosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları .....                                      | 15   |
| 1.9. Trimerin Bifonksiyonel Gruplarla Tepkimeleri .....                             | 17   |
| 1.10. Fosfazenlerin Stereojenik Özellikleri .....                                   | 17   |
| 1.10.1 Stereokimya.....                                                             | 17   |
| 1.10.2. Enantiyomerlerin adlandırılması (R-S) sistemi.....                          | 21   |
| 1.10.3. Enantiyomerlerin özellikleri (optikçe aktiflik) .....                       | 22   |
| 1.10.4. Rasemik yapılar .....                                                       | 23   |
| 1.10.5. Mezo yapılar .....                                                          | 23   |

|                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.11. Fosfazen halkasındaki fosfor atomu veya atomları üzerinde stereojeniklik                                                                                                                                               | 25 |
| 1.12. Anizokronizm .....                                                                                                                                                                                                     | 27 |
| 1.13. Kiral Konfigürasyonları Belirlemede Kullanılan Yöntemler .....                                                                                                                                                         | 29 |
| 1.14. Fosfazenlerin Uygulama Alanları .....                                                                                                                                                                                  | 34 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM .....                                                                                                                                                                                                  | 36 |
| 2.1 Cihazlar .....                                                                                                                                                                                                           | 36 |
| 2.2. Kimyasallar .....                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| 2.3.Çözücüler.....                                                                                                                                                                                                           | 37 |
| 2.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması .....                                                                                                                                                       | 38 |
| 2.5. Yöntem .....                                                                                                                                                                                                            | 39 |
| 2.5.1. N-Süstitüe Amin Bileşiklerinin Sentezi .....                                                                                                                                                                          | 39 |
| 2.5.1.1 N-tert-bütil-o-hidroksobenzilamin (1) .....                                                                                                                                                                          | 40 |
| 2.5.1.2 N-fenil-o-hidroksobenzilamin (2).....                                                                                                                                                                                | 40 |
| 2.5.2. Mono-spiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi .....                                                                                                                                                                         | 40 |
| 2.5.2.1. 3-tersiyerbütil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-<br>benzoksazafosforin-[2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ][1,3, 5, 2,4,6] triaza trifosforin (3) bileşiğinin<br>sentezi .....           | 41 |
| 2.5.2.2. 3-Fenil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-<br>[2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ][1,3,5,2,4,6] triaza trifosforin (4) bileşiğinin sentezi .....                        | 42 |
| 2.5.3. Disüstitüe ve tamamen süstitüe monospiro-fosfazen bileşikleri sentezi ..                                                                                                                                              | 42 |
| 2.5.3.1. 3-Tersiyerbütil-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-<br>benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (5) bileşiğinin<br>sentezi. .... | 43 |
| 2.5.3.2. 3-Tersiyerbütil-4,4-dimorfolino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-<br>benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (6) bileşiğinin<br>sentezi. .... | 44 |
| 2.5.3.3. 3-Fenil-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-<br>benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (7) bileşiğinin<br>sentezi. ....         | 44 |

|                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.3.4. 3-Fenil-4,4-dimorfolino-,6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (8) bileşığının sentezi. ....                | 45 |
| 2.5.3.5. 3-Tersiyerbütıl-4,4-6,6-tetraprolidino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (9) bileşığının sentezi. ....             | 45 |
| 2.5.3.6. 3-Tersiyerbütıl-4,4-6,6-tetramorfolino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (10) bileşığının sentezi. ....            | 46 |
| 2.5.3.7. 3-Fenil-4,4,6,6-tetrapirolidino-4,6,6-trikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (11) bileşığının sentezi. ....    | 46 |
| 2.5.3.8. 3-Fenil-4,4,6,6-morfolino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (12) bileşığının sentezi. ....                          | 47 |
| 2.5.4. Di-spiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi .....                                                                                                                                                                            | 47 |
| 2.5.4.1. 3-ter-bütıl-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (13) Bileşığının sentezi .....   | 48 |
| 2.5.4.2. 3-fenil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (14) Bileşığının sentezi.....        | 48 |
| 2.5.5. Tamamen süstitüe di-spiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi .....                                                                                                                                                           | 49 |
| 2.5.5.1. 3-ter-bütıl-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (15) Bileşığının sentezi ..... | 50 |
| 2.5.5.2. 3-fenil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (16) Bileşığının sentezi.....      | 50 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI .....                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| 3.1. Bileşiklerin Yapı Analizleri.....                                                                                                                                                                                        | 51 |
| 3.1.1. Bileşik 3'ün Yapı Analizi .....                                                                                                                                                                                        | 52 |
| 3.1.2. Bileşik 4'ün Yapı Analizi .....                                                                                                                                                                                        | 53 |
| 3.1.3. Bileşik 5'ün Yapı Analizi .....                                                                                                                                                                                        | 54 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.4. Bileşik 6'ün Yapı Analizi .....                                                                     | 55 |
| 3.1.5. Bileşik 7'ün Yapı Analizi .....                                                                     | 56 |
| 3.1.6. Bileşik 8'ün Yapı Analizi .....                                                                     | 57 |
| 3.1.7. Bileşik 9'ün Yapı Analizi .....                                                                     | 58 |
| 3.1.8. Bileşik 10'ün Yapı Analizi .....                                                                    | 59 |
| 3.1.9. Bileşik 11'ün Yapı Analizi .....                                                                    | 60 |
| 3.1.10. Bileşik 12'ün Yapı Analizi .....                                                                   | 61 |
| 3.1.11. Bileşik 13'ün Yapı Analizi .....                                                                   | 62 |
| 3.1.12. Bileşik 14'ün Yapı Analizi .....                                                                   | 63 |
| 3.1.13. Bileşik 15'ün Yapı Analizi .....                                                                   | 64 |
| 3.1.14. Bileşik 16'ün Yapı Analizi .....                                                                   | 65 |
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....                                                                              | 66 |
| 4.1. Bileşiklerin Sentezi İle İlgili Yorumlar .....                                                        | 66 |
| 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz Sonuçları.....                                                | 66 |
| 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ile İlgili Yorumları.....                                              | 67 |
| 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar .....                                 | 68 |
| 4.5. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar .....                   | 68 |
| 4.6. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar .....                   | 71 |
| 4.7. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar .....                    | 72 |
| 4.8. X-ışınları Spektrumları ile İlgili Yorumlar .....                                                     | 73 |
| 4.8.1. Bileşik 4'ün X-ışınları Yapı Analizi.....                                                           | 73 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                            | 81 |
| EKLER.....                                                                                                 | 92 |
| EK 1. Bileşiklerin ESI-MS, FT-IR, <sup>1</sup> H-, <sup>13</sup> C-, <sup>31</sup> P-NMR spektrumları..... | 92 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u>                                                              | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 2.1. Kimyasallar .....                                                      | 37           |
| 2.2. Çözücüler .....                                                        | 37           |
| 2.3. Di-sübsitüe ve tamamen sübsitüe monospirofosfazen bileşikleri .....    | 42           |
| 2.4. Di-spiro-fosfazen bileşiklerinin sentezi .....                         | 47           |
| 2.5. Tamamen sübsitüe di-spiro-fosfazen bileşikleri .....                   | 48           |
| 3.1. Bileşiklerin $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum değerleri .....             | 50           |
| 3.2. Bileşik 3 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 51           |
| 3.3. Bileşik 4 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 52           |
| 3.4. Bileşik 5 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 53           |
| 3.5. Bileşik 6 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 54           |
| 3.6. Bileşik 7 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 55           |
| 3.7. Bileşik 8 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 56           |
| 3.8. Bileşik 9 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....   | 57           |
| 3.9. Bileşik 10 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri .....  | 58           |
| 3.10. Bileşik 11 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 59           |
| 3.11. Bileşik 12 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 60           |
| 3.12. Bileşik 13 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 61           |
| 3.13. Bileşik 14 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 62           |
| 3.14. Bileşik 15 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 63           |
| 3.15. Bileşik 16 için $^1\text{H}$ - ve $^{13}\text{C}$ -NMR verileri ..... | 64           |
| 4.1. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin FT-IR verileri .....               | 66           |
| 4.2. $^{31}\text{P}$ -NMR değerleri üzerinde CSA'nın etkisi .....           | 69           |
| 4.3. Bileşik 4'ün parametre detayları ve kristal bilgileri.....             | 73           |
| 4.4. Bileşik 4'ün seçilmiş bağ uzunlukları ve seçilmiş bağ açıları .....    | 74           |
| 4.5. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları .....                 | 77           |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

### Sayfa

- 1.1. Fosfazenlerin Genel Gösterimi .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.2. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.3. Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.4. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.5. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.6. Geminal ve non-geminal bileşikler .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.7. spiro- ve ansa- bileşikler .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.8. spiransa- ve bino- bileşikler .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.9. Halka oluşma mekanizması.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.10. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.11. Trimer ile aminlerin  $S_N^1$  tipi reaksiyon mekanizması**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.12. Trimer ile aminlerin  $S_N^2$  tipi reaksiyon mekanizması**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.13. Nongeminal değişim .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.14. Trimerde oluşabilecek geminal, non-geminal ve cis-trans izomerler**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.15. Bifonksiyonel gruplarla trimerin reaksiyonundan meydana gelebilecek olası yapılar.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.16. P-N köprülü spiro ve ansa siklofosfazen bileşikleri oluşumu**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.17. İzomerlerin alt sınıfları.....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.18. Stereoizomerler .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.19. sağ el ve sol el gösterimi a) Ayna görüntüsü, b) Çakışmayan sağ ve sol el **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

- 1.20. a) 2-bütanolün enantiyomeri olan I ve II' nin üç boyutlu çizimleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.21. Dört farklı grubu taşıyan düzgün dörtyüzlü karbon atomu. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.22. 2-bütanolün numaralanırılması ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.23. 2,3-dikloropentan yapıları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.24. 2,3-diklorobütan yapıları ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.25. mezo-2,3-diklorobütanın simetri düzlemi. .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.26. Tek kiral merkez olan süstitüent konumları **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.27. Tek kiral merkez bileşikler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.28. İki kiral merkezli bileşikler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.29. İki kiral merkezde beklenen izomerler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.30. İki Kiral merkezli dispiro-fosfazen bileşikleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.31. Üç kiral merkez içeren fosfazen bileşikleri.. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.32. Üç kiral merkezli oluşabilecek izomer türleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.33. Üç kiral merkezde oluşabilen izomerler ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.34. Anizokronik kripta-fosfazen bileşiği ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.35. Eu(hfc)<sub>3</sub> ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.36. Eu(dcm)<sub>3</sub> ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.37. (S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.38. (S)- 2,2,2-trifluoro-1-phenylethanol ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.39. <sup>31</sup>P- NMR kaydırma reaktifi kullanıldığı pikler **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 1.40. Süstitüe trimer bileşiğinin cis- ve trans- izomerleri **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
- 2.1. N-süstitüe amin bileşikleri sentez yöntemi ..... 39
- 2.2. Mono spiro-fosfazen bileşikleri sentez yöntemi ..... 40
- 2.3. Disüstitüe ve tamamen süstitüe mono-*spiro*-fosfazen bileşikleri sentezi.... 42
- 2.4. di-spiro- fosfazen bileşikleri sentezi ..... 46
- 2.5. Tamamen süstitüe di-spiro-fosfazen bileşikleri sentezi ..... 48

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.Bileşik (7)'nin 30:1 oranında CSA ilavesi ile $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundaki değişimi.....                                         | 69 |
| 4.2. <b>a)</b> Bileşik 4'nin ORTEP3 çizimi, <b>b)</b> Fosfazen halka konformasyonu, <b>c)</b> Altı elemanlı spiro halka konformasyonu ..... | 75 |

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler Dizini

|      |                           |
|------|---------------------------|
| Å    | Angström                  |
| °C   | Santigrad                 |
| mmol | Milimol                   |
| NMR  | Nükleer Magnetik Rezonans |
| Hz   | Hertz                     |

### Kısaltmalar Dizini

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| THF               | Tetrahidrofuran        |
| Pyr               | Pirolidin              |
| TCE               | Tetrakloroetan         |
| s-TCE             | Simetriktetrakloroetan |
| NaBH <sub>4</sub> | Sodyumborhidrür        |



## 1. GİRİŞ

Fosfazen, fosfor ile azot atomu arasında çift bağ bulunduran düz zincirli ya da halkalı yapıdaki bileşiklere verilen isimdir. Lineer fosfazenlerde uç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve polifosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar inorganik, organik veya organometalik birimler olabilmektedir [1].

Literatürde en çok çalışma yapılmış olan bileşikler düz zincirli  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N=PCl}_3$  poli(diklorofosfazen), halkalı yapıda trimer  $(\text{NPCl}_2)_3$  ve tetramer  $(\text{NPCl}_2)_4$  bileşikleridir.

Süstitüe fosfazen bileşikleri yan gruplara bağlı olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Fosfazenlerdeki  $\text{P=N}$  bağının kararlı olması nedeni ile fosfazen türevleri ısı, radyasyon, yanma, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahip olabilmektedir.

Bu nedenle, polifosfazen türevleri, elastomer, yanmaz fiber, filmler, hidrofob ve süper hidrofob malzeme, biyouyumlu malzemeler (membran, hidrojel, ilaç salınım aracı, enzim immobilizasyonu ve yapay organ mühendisliği), enerji depolama birimi (yakıt hücreleri, yarı iletkenler, katı elektrolitler), sıvı kristal malzemeler, nonlinear optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar gibi çok geniş alanlarda uygulanması bulunmaktadır [2]. Halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin ise özellikler antikarsinojen [3], antibakteriyel ve DNA etkileşimleri [5,6], güncel olarak çalışılan konulardır.

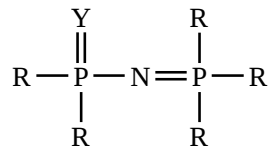
### 1.1.Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

Fosfazen kimyası Liebig ve rose tarafından 1834 yılında “Ann. Chem.” Dergisinin aynı sayısında yapmış oldukları yayınlar ile başlamıştır [7,8]. Rose ve Leibig  $\text{NH}_3$  ile  $\text{PCl}_5$  tepkimesinden beyaz, katı, kristal yapıda bir bileşik elde etmişlerdir. On yıl sonra Gerhard ve Laurent yaptıkları analizler sonucunda bu bileşiğin basit formülünün  $\text{NPCl}_2$  olduğunu bulmuşlar ve sonraki yirmidört yıl içerisinde Gladstone,

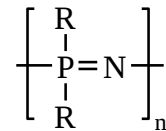
Holmes ve Wichelhaus bileşiğın formülünün  $(\text{NPCl}_2)_3$  olduğunu bulmuşlardır. 1930'lu yıllarda Schenk ve Romer  $(\text{NPCl}_2)_3$  bileşiğini  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ve  $\text{PCl}_5$  in simetrik tetrakloetan (s-TCE) çözücüsü içerisindeki tepkimesinden sentezlemişlerdir. Bu yöntem günümüzde bileşiğın sentezi için kullanılan yöntemdir. Trimerin halkalı yapısı 1980 yılında Amerikan kimyacı H.N. Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes ayrıca  $(\text{NPCl}_2)_{3-7}$  bileşiklerini izole ederek bu maddelerin erime noktası gibi fiziksel özelliklerini ve bu maddelerin yüksek sıcaklıklarda elastomerik bir materyala dönüştüğünü belirterek buna “inorganik kauçuk” ismini vermiştir. 1936 yılında X-ışını kırınımı çalışmaları inorganik kauçuğın düz zincirli polimerik yapıda olduğunu göstermiştir. Özellikle, düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiğının Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlenmesinden sonra [9] bu bileşiklerin polimerleri konusunda çok hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. 1960'lı yılların başından beri bir taraftan alkoliz, aminoliz, organometalik vb. bileşiklerle süstitüsyon reaksiyonları, diğer taraftan polimerlerin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusundaki çalışmalar 1990'lı yıllardan sonra çok büyük bir ivme kazanmış ve çok sayıda makale, patent vb. çalışmalar yapılmıştır. Fosfazenler üzerindeki çalışmalar günümüzün en ilgi çekici konularından birisi olmaya devam etmektedir.

## 1.2.Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

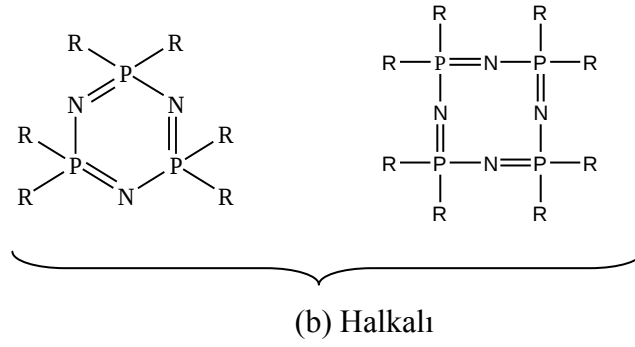
Fosfazenler düz zincirli (asiklik)  $[(\text{R})\text{HN}=\text{PX}_3, \text{X}_2\text{P}(\text{Y})\text{N}=\text{PX}_3 (\text{R:alkil}; \text{X:halojen, alkil, aril, alkoksi, amino}; \text{Y= O, S})]$  (a), halkalı (siklik) $[(\text{NPX}_2)_n (\text{X: F, Cl Br}; n=3-12)]$  (b) ve polimerik (c) yapıda olabilirler.



(a) Düz zincirli



(c) Polimerik (n:15000)

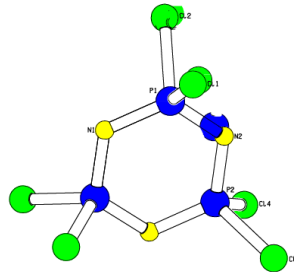


**Şekil 1.1.1** Fosfazenlerin Genel Gösterimi

### 1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Trimerin katı hal yapısı ilk olarak 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada halkadaki P-N bağı uzunluğu 1,7-1,8 Å ve Cl-P-Cl bağı açısı  $102^\circ$  olarak bulunmuştur [9]. Moleküllerin özelliklerine bağlı olarak bağ uzunlukları ve açılarının değiştiği görülmüştür.

Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimerde fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1,581 Å dur. N-P-N bağ açısı ortalama  $118,8^\circ$  ve P-N-P bağ açısı  $120,9^\circ$ , dış bağ açısı Cl-P-Cl  $101,8^\circ$  dir.

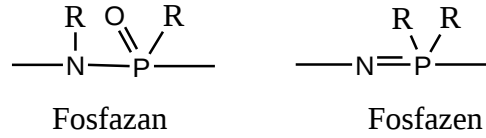


**Şekil 1.2.** Trimerin tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı

Trimer D<sub>3h</sub> nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi şh ayna düzlemi olarak alınır [10].

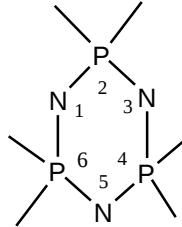
#### 1.4. Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor azot bileşiklerinin adlandırılmasında karbon bileşikleri örnek alınmıştır. N-P tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi -an son eki getirilerek fosfazan, çift bağlı olanlarda alkenlerdeki gibi sonuna -en son eki getirilerek fosfazen olarak adlandırılır. (Şekil 1.3.).



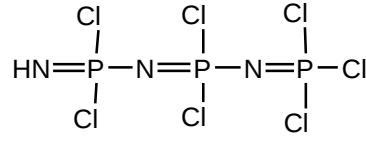
**Şekil 1.3.** Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi

Fosfazenlerin adlandırılmasında önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Numaralandırmaya azot atomundan başlanır [14] (Şekil 1.4).

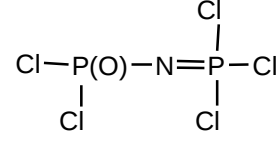


**Şekil 1.4.** Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma

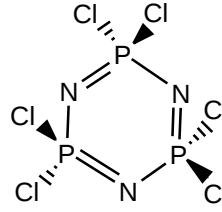
Daha sonra azot fosfor (–N=P–) grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra ön eki konulur ve fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra –en son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenlerde süstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır. Aşağıdaki I, II ve III bileşikleri bu adlandırmaya örnek olarak verilmiştir(Şekil 1.5).



2,2,4,4,6,6,6-hepta klorotrifosfaza-  
1,3,5-trien  
(I)



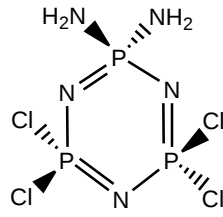
1,1-diklorofosfinil-2,2,2-  
triklorofosfazen  
(II)



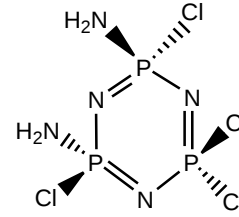
2,2,4,4,6,6,6-hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien  
(III)

**Şekil 1.5.** Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğu için daha kısa ama sistematik olmayan adlandırma kullanılır. Bu adlandırmada, çift bağlar konjuge durumda olduğundan yerleri belirtilmez, azotlar süstitüent taşımadığı için uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerine bağlanmış ise geminal, farklı fosfor üzerine bağlanmış ise nongeminal bileşiktir. IV ve V numaralı bileşikler bu adlandırmaya örnektir.



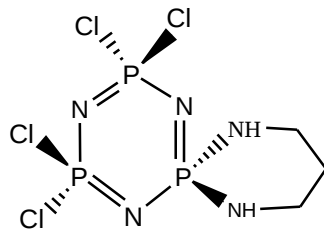
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen  
(Geminal)  
(IV)



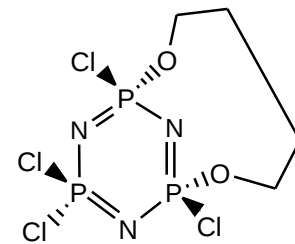
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen  
(Nongeminal)  
(V)

**Şekil 1.6.** Geminal ve non-geminal bileşikler

Birden fazla fonksiyonel grup taşıyan süstitüentün iki ucu aynı fosfora bağlanmış ise spiro, farklı fosfora bağlanmış ise ansa olarak adlandırılır. Bu sözcükler ismin başına italik olarak yazılır. İki den fazla fonksiyonel grup bulunduran süstitüentlerin fosfazen bileşiğine bağlanması durumunda meydana gelen başka bir durumdan söz edilebilir. Süstitüentün iki ucu bir fosfora ve ayrıca farklı iki fosfora bağlanmışsa spiro-ansa, iki farklı fosfazen halkasını bir köprü gibi birleştirecek şekilde bağlanmışsa bino bileşiği olarak adlandırılır.

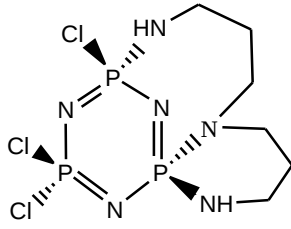


*spiro*-(propan-1,3-diamino)-tetrakloro  
siklotrifosfazen  
2,2-(propan-1,3-diamino)-4,4,6,6-  
tetraklorosiklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-  
trifosfazatrien  
(VI)

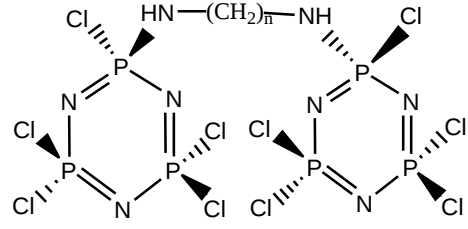


*ansa*-(bütan-1,4-dioksi)-tetrakloro  
siklotrifosfazen  
2,4-(bütan-1,4-dioksi)-2,4,6,6-  
tetraklorosiklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-  
trifosfazatrien  
(VII)

**Şekil 1.7.** *spiro*- ve *ansa*- bileşikler



*Spiransa bileşiği*  
(VIII)



*bino bileşiği*  
(IX)

**Şekil 1.8.** spiransa- ve bino- bileşikler

Son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstituentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra  $n\lambda^m$  ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir. Çifte bağın sayısı Latince belirtildikten sonra –en son eki ilave edilir. Bu ifadede ( $n\lambda^m$ ),  $\lambda^m$  fosforun yaptığı bağ sayısını, n ise bileşikteki fosforun numarasını belirtir. Yukarıdaki VI ve VII yapıları bu adlandırmaya örnek olarak verilmiştir.

### 1.5. Fosfazenlerin Sentezi

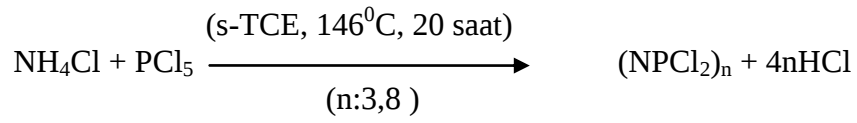
Genel olarak fosfazenler, fosfor halojenürleri ( $PX_3$ ,  $PX_5$ ) ile amonyum halojenürlerin, yüksek sıcaklıkta kaynayan organik çözücülerde (s-TCE, klor benzen gibi) tepkimesi ile sentezlenir [11].

Fosforpentaklorür ile amonyum klorürün tepkimesi sonucunda yaklaşık olarak %95 halkalı bileşikler, %5 civarında da düz zincirli bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Halkalı bileşiklerin %60'ı kadar 3 ve 4 üyeli halkalı fosfazenleri, geri kalan kısmı ise diğer oligomerleri içerir. Halkalı ve düz zincirli bileşikleri ayırmak için petrol eterindeki çözünürlük farkından faydalanılmaktadır. Üç ile sekiz arasında  $P=N$  birimine sahip halkalı bileşikler birbirinden, fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu kristallendirme veya sülfürik asit ile ekstraksiyon yöntemi ile ayrılabilir.

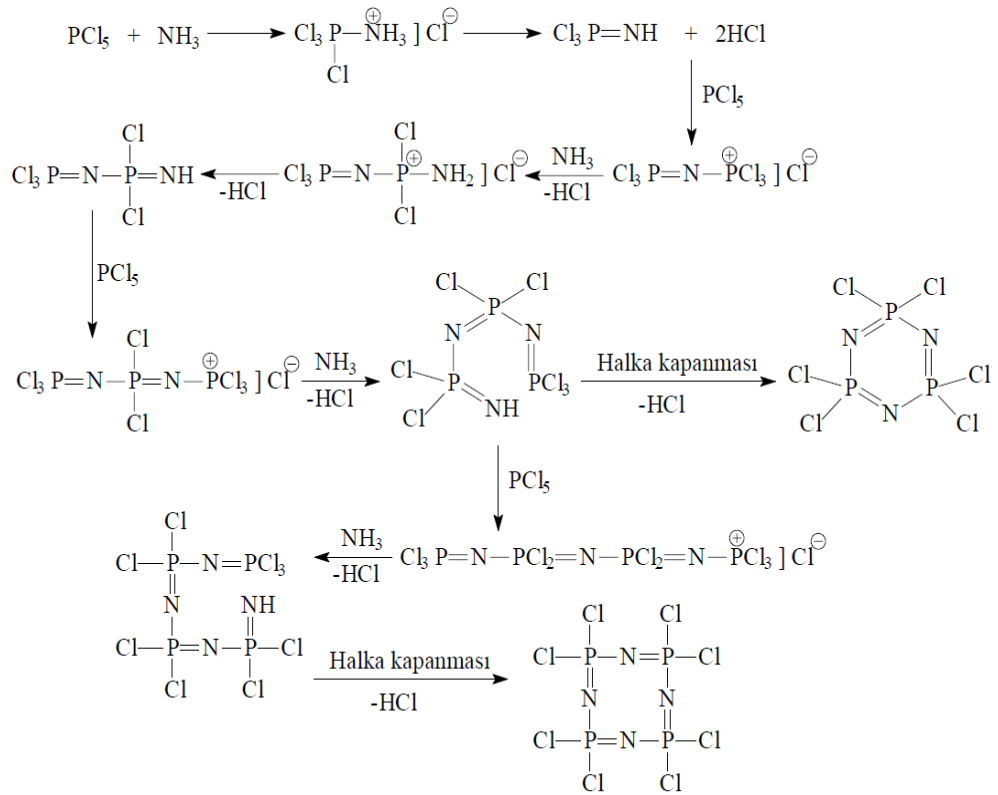
Tepkime ürünlerinin verimi, reaktiflerin özelliğine, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişir [12].

### 1.5.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler (s-TCE ve klorbenzen) içinde kaynatılmasından elde edilir [12].



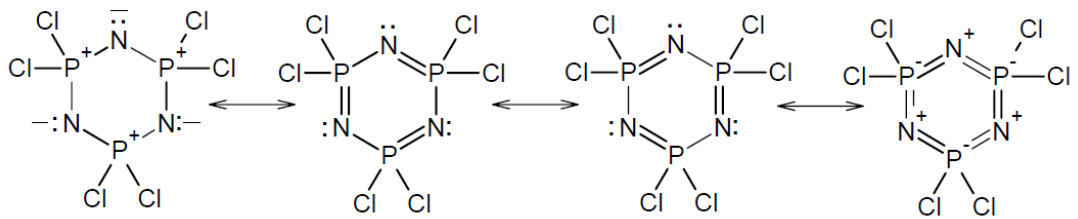
Bu reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir. Reaksiyon ortamında  $\text{NH}_4\text{Cl}$  den oluştuğu farz edilir.



Şekil 1.9. Halka oluşma mekanizması

Reaksiyonun ana ürünleri olan halkalı trimer  $[(\text{PNCl}_2)_3]$  ve tetramer  $[(\text{PNCl}_2)_4]$  bileşikleri ile birlikte yan ürün olarak az miktarda büyük halkalı ve düz zincirli türevleri de elde edilir. Trimer ve tetramer bileşikleri kararlıdır ve reaksiyon karışımından, indirgenmiş basınçta yapılan fraksiyonlu destilasyonla ayrılıp daha sonra polar olmayan bir çözücünde kristallendirilerek saf olarak elde edilebilirler ya da kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılırlar.

Halkalı fosfazenler, düz zincirli fosfazenlere kıyasla daha kararlıdır. Bunun nedeni, fosfazen bileşiklerinin siklik türevlerinde, benzende meydana gelen Kekule tipi rezonansa benzer elektron delokalizasyonunun oluşmasıdır. Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor beş bağ yaparak valans elektronlarının tamamını bağ yapımında kullanırken, azot ise üç bağ yapmış ve bir çift bağ yapmamış elektrona sahiptir. Fosfor ile azot atomları arasında bir  $\sigma$  bağı ve bir  $\pi$  bulunmaktadır.  $\pi$  bağı oluşumunda azotun pz orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır.  $\pi$  bağı için en uygun d orbitalleri dxz ve  $d x^2-y^2$  dir. P ile N arasındaki  $\pi$  bağında  $d x^2-y^2$  halka dışı  $\pi$  bağında dxz orbitali kullanılır. Fosfazen halkası benzene benzemektedir ve elektron hareketiyle meydana gelen rezonans formülleri aşağıdaki gibidir [13].

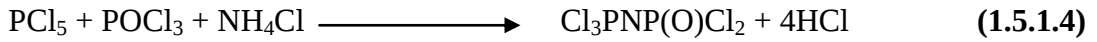
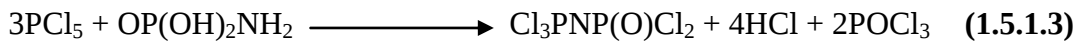
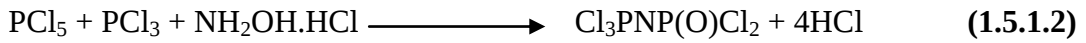


**Şekil 1.10.** Siklofosfazenlerin rezonans formülleri

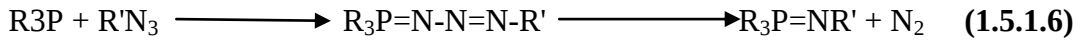
$(\text{NPF}_2)_3$ ,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ,  $(\text{NPBr}_2)_3$  bileşikleri bilinen halofosfazenlerden bazılarıdır. Bu bileşiklerde fosfor-halojen arasındaki bağı kuvvetine bağlı olarak yer değiştirme reaksiyon hızları  $(\text{NPF}_2)_3 < (\text{NPCl}_2)_3 < (\text{NPBr}_2)_3$  sırasına göre artmaktadır [14].

### 1.5.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

Düz zincirli fosfazenler, fosforpentaklorür'ün, çeşitli maddelerle uygun koşullardaki tepkimelerinden elde edilebilir[11]. Bu tepkimelere eşitlik 1.5.1.1- 1.5.1.5'de örnek verilmiştir.

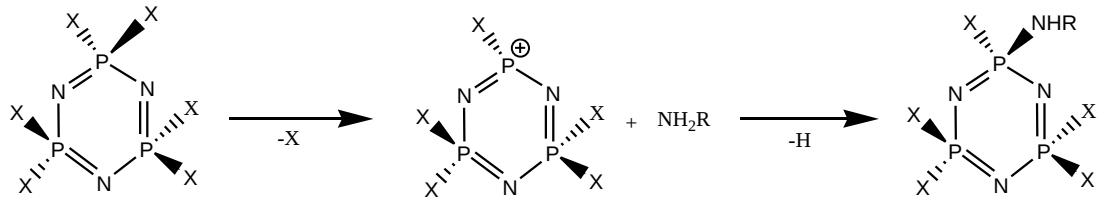


Eşitlik 1.5.1.6'da gösterildiği gibi trialkilfosfin bileşikler ile azotür bileşiklerinin Standinger tepkimesi ile de düz zincirli fosfazenler sentezlenebilmektedir[15].

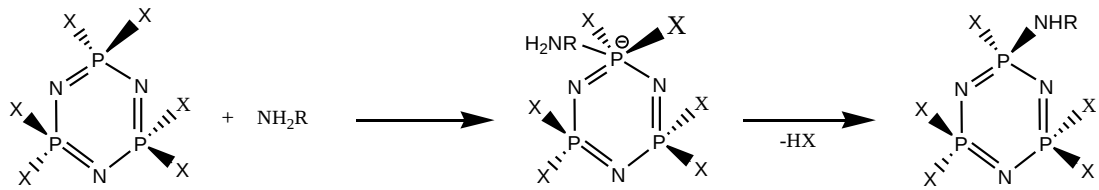


### 1.6. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Halofosfazen reaksiyonlarının büyük bir kısmı fosfor üzerindeki F ve Cl gibi halojenür atomların nükleofillerle yer değiştirmesini esasına dayanır. Halofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar, siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “nükleofilik yer değiştirme” reaksiyonlarıdır. Fosfazenlerin nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri  $\text{S}_\text{N}^1$  (Şekil 1.11) ve  $\text{S}_\text{N}^2$  (Şekil 1.12.) reaksiyon mekanizmaları üzerinden yürür.



**Şekil 1.11.** Trimer ile aminlerin  $S_N^1$  tipi reaksiyon mekanizması



**Şekil 1.12.** Trimer ile aminlerin  $S_N^2$  tipi reaksiyon mekanizması

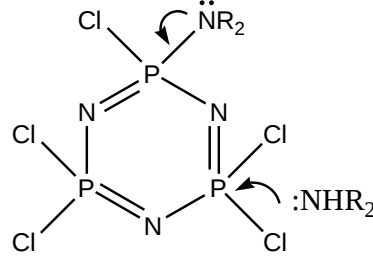
Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği belirtilmiştir [16]. Hacim olarak büyük ve kuvvetli elektron verici olan t-bütilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde “proton abstraction / chloro elimination” mekanizması önerilmiştir [16-18].

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlı olarak iki şekilde gerçekleşir.

Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietileter, benzen, tolue, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Literatürde bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyon yapıldığı belirtilmiştir [19]. Sulu ortamda çıkış maddesinin ve ya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır.

Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun

üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir (Şekil 1.13). Bu durumda nongeminal ürün baskın ya da tamamen oluşur.



**Şekil 1.13.** Nongeminal değişim

Birçok aminofosfazen türevi, kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Bazik özellik gösterirler ve genellikle organik çözücülerde çözünürler. Amino süstitüe yüksek polimerler, camsı malzemeler veya saydam, bükülebilir, film yapısında plastiklerdir. Yüksek sıcaklıklarda bozunma eğilimi gösterirler ve böyle bir süreç birçok türevin termal kararlılığını sınırlar.

Dallanmamış alkil aminler, oda sıcaklığında genellikle bütün halojenler ile yer değiştirmeye isteklidirler. Bununla birlikte, yeteri kadar ılımlı ve fosfazenin aşırısının bulunduğu reaksiyon koşullarında kısmen süstitüe olmuş fosfazenler izole edilebilirler. Metilamin ve heksaklorotrifosfazen'in tepkimesinden, geminal izomer (Erime noktası (En.): 128°C), non-geminal trans izomer (En:103°C) ve non-geminal cis izomer (En:149°C) olmak üzere üç izomer elde edildiği belirtilmiştir [20].

Dallanmış alkil aminler, yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (benzen, toluen, vs.), kaynama sıcaklığındaki tepkimelerde tamamen süstitüe olabilmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerden kısmen süstitüe olmuş fosfazenlerin izole edilebilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir [21].

Hekzaklorotrifosfazen ile p-toluidin, p-kloranilin, p-metoksianilin gibi aromatik aminlerin verdiği reaksiyondan tamamen süstitüe olmuş fosfazenlerin elde edilebileceği belirtilmiştir [21].

Dimetilamin ve heksaklorotrifosfazenin tepkimesi ile koşullara bağlı olarak mono-, di-, tri-, tetra-, ve hekza- sübstitüe fosfazenler oluştuğu bildirilmiştir. Ancak penta-sübstitüe bileşiği izole edilemediği belirtilmiştir. Dimetilamin'in bağlandığı fosfor atomuna elektron vermesi sebebiyle nongeminal mekanizma ile tepkimeye girerek aynı fosfor atomuna ikinci aminin bağlanmasını engellediği bildirilmiştir.

Halkalı sekonder aminler için morfolin ile yapılan çalışmalarda mono-,bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, ve heksakis-trifosfazenlerin dokuz çeşit türevinin sıcaklık artışı ve amin derişimine bağlı olarak hazırlanmasının mümkün olduğu bildirilmiştir. Piperidin ile trimerin reaksiyonu sonucunda, reaksiyon koşullarına bağlı olarak, non-geminal-cis-bis, non-geminal-trans-bis, nongeminal- trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis türevi ürünlerin oluştuğu bilinmektedir [22].

Çoğu reaksiyonda hidrohalojen tutucusu olarak aminin aşırısı kullanılmaktadır. Fosfazen'in tamamen sübstitüe olmasının istenmediği durumlarda aminin aşırısı fosfazenin diğer klorları ile de yer değiştirerek istenmeyen ürünler oluşumuna sebep olabilir. Bunu önlemek için sıcaklık kontrolü yapılmalı ya da fosfazenlerle tersiyer aminlerin kullanılması tercih edilmelidir.

Aminoliz reaksiyonlarında kullanılan çözücüler, sıvı aminler, kloroform, ksilen, toluen ya da benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter ya da tetrahidrofuran gibi eterler ve benzen-su gibi heterofaz sistemlerdir. İdeal olarak reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı ama amino fosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir.

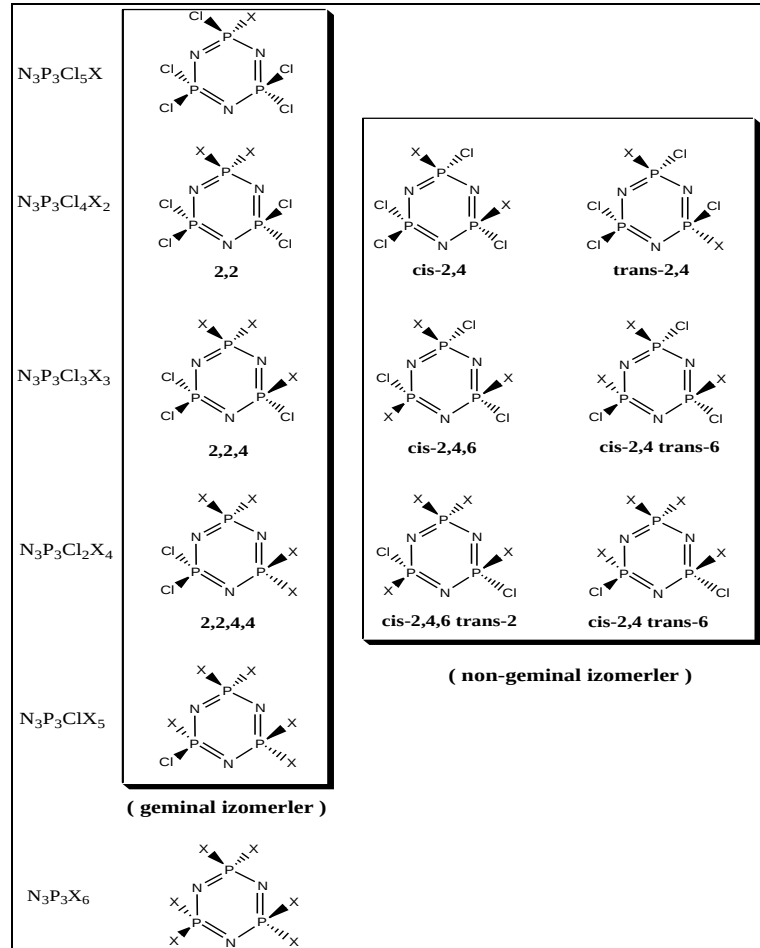
Genellikle çözücünün donma noktası veya kaynama noktası esas alınarak seçim yapılır. Farklı özücüler kullanılarak gerçekleştirilen sübstitüsyon çalışmaların olduğu ve bunların farklı sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Bu farklılıkların değişik reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değişirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürümesi için düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlatılarak yavaş yavaş yükseltilir. Mono ve bisamino

türevlerinin oluşumu için oda sıcaklığı yeterlidir. Daha fazla yer değiştirmiş türevlerin sentezi için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Bu tür reaksiyonlar için uygun kaynama noktalı çözücüler seçilmelidir.

### 1.7. Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerleşme

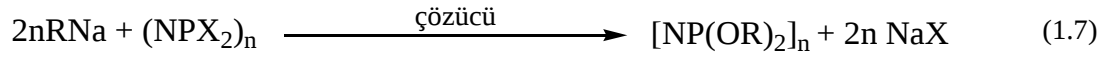
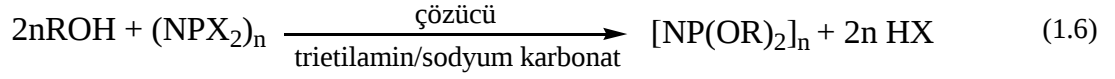
Fosfazene ikinci sübstitüentin bağlanabilmesinden itibaren iki türlü izomerlik söz konusu olmuştur. Bu izomerler geminal ve non-geminal izomerlerdir. Eğer non-geminal sübstitüsyon söz konusu ise cis ve trans olmak üzere iki tür izomer daha oluşabilmektedir. Trimerin tepkimelerinde 12 (Şekil 1.14.), tetramerin tepkimelerinde 33 adet izomer oluşma olasılığı bulunmaktadır [23].



Şekil 1.14. Trimerde oluşabilecek geminal, non-geminal ve cis-trans izomerler

### 1.8. Fosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları

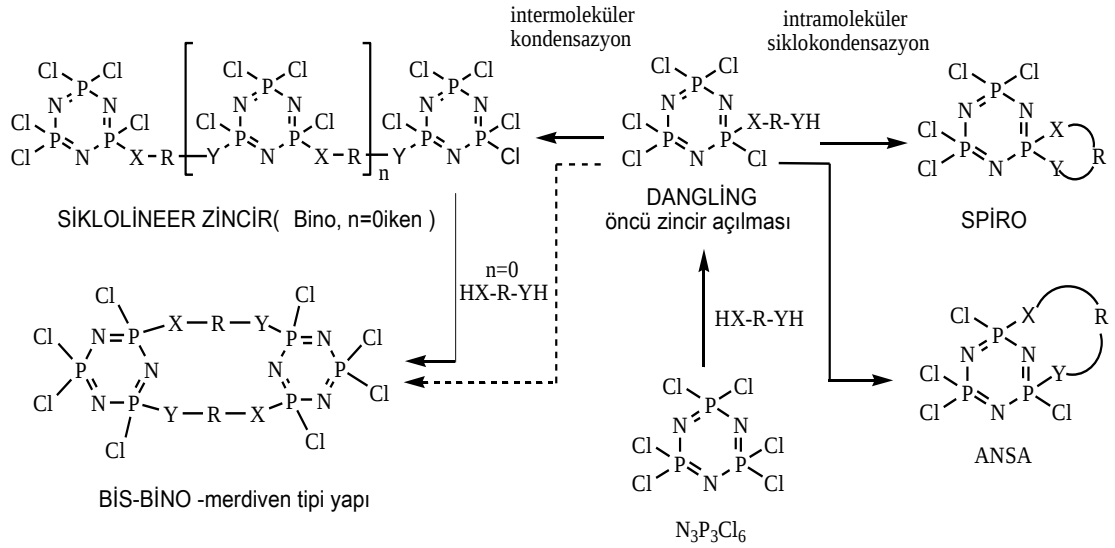
Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol gibi nükleofillerle reaksiyonları en çok çalışılan reaksiyon türlerindendir. Alkoksî veya ariloksî fosfazen elde etmenin en iyi yolu fosfazenin alkol veya aromatik hidroksi bileşiklerle reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyonlarda alkoller doğrudan kullanılabilirdiği gibi alkolatları da kullanılabilir. Alkoller doğrudan kullanıldığında ortamda açığa çıkan asidi tutmak üzere baz kullanılır [14]. Yavaş yürüyen reaksiyonlar sonunda kararlı katı veya sıvı alkoksî veya ariloksî fosfazen elde edilir. Reaksiyonların genel gösterimi eşitlik 1.6 ve 1.7’de gösterilmiştir.



Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Çözücüler, dietileter, benzen, toluen, tetrahidrofuran vb. veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru bir ortam gereklidir. Bunun için, özellikle tetrahidrofuran gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması halinde çözücüler iyice kurutulmalıdır.

### 1.9. Trimerin Bifonksiyonel Gruplarla Tepkimeleri

Trimerin bifonksiyonel nükleofillerle tepkimeleri son 20 yıl içerisinde oldukça ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Trimerin diaminler, dioller, ditioller ve aminoalkoller gibi bifonksiyonlu nükleofillerle tepkimelerinde öncelikle monosüstitüe açık zincirli (dangling) ara ürün oluşmaktadır. Nükleofilin açık olan ucu aynı fosfor atomuna bağlanarak spiro bileşik, komşu fosfor atomuna bağlanarak ansa bileşik, başka bir trimerin fosfor atomuna bağlanarak bino bileşik oluşur. Ayrıca bino bileşikler birbirlerine bağlanarak siklolineer yapıda uzun zincirli bileşikler oluştururlar (Şekil 1.15.).

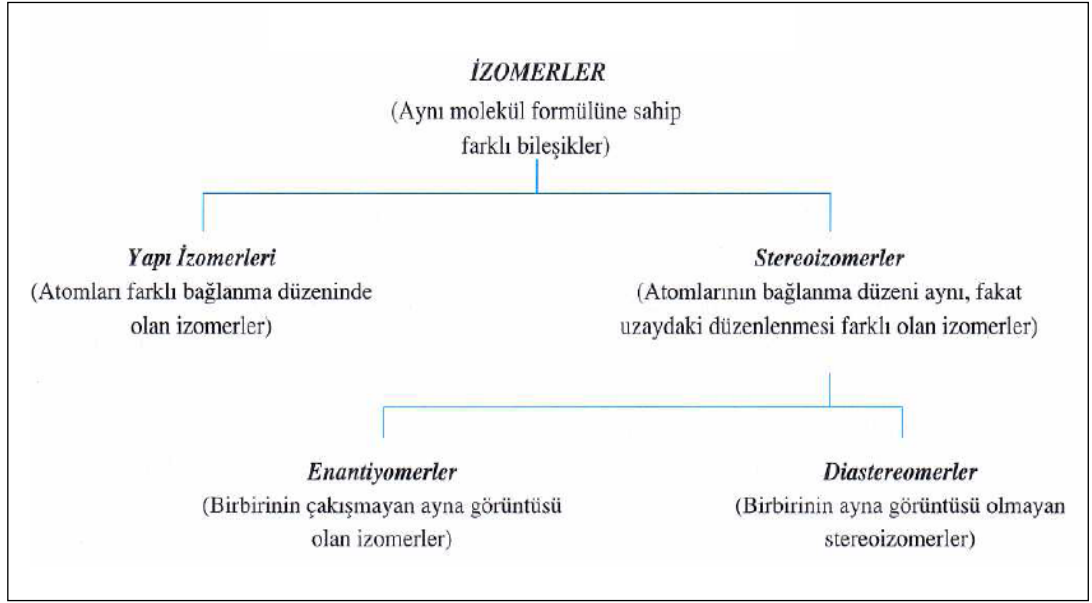


**Şekil 1.15.** Bifonksiyonel gruplarla trimerin reaksiyonundan meydana gelebilecek olası yapılar

Şekil 1.12.'de gösterilen trimer ile bifonksiyonel ligantların tepkimelerinde ana ürün spiro bileşiklerdir. Bifonksiyonel ligandın tek ucunun bağlanmış olduğu açık zincirli bileşik bir ara ürün olup eser miktarda tepkime sonucunda elde edilir. Ansa bileşikler ise diollerde yalnızca 1,3-propandiol de az miktarda izole edilebilmiştir. Trimerle aminoalkollerin reaksiyonları,  $[H_2N(CH_2)_nOH]$ ,  $n=2-6$  detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Bu aminoalkollerden 2-amino-1-etonol ve 3-amino-1-propanol trimerle 1:1 mol oranında reaksiyonlarından monospino ürünler oluştururken, daha uzun zincirli aminoalkollerin OH grubunun serbest kaldığı dangling tipi ürün oluşturduğu literatürde belirtilmiştir [24]. Ansa bileşiğin yalnızca 1,3-propilendiol ile trimerin reaksiyonundan oluştuğu fakat ürün çok az olduğu için izole edilemediği R.A. Shaw tarafından belirtilmiştir [25].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, monofonksiyonel primer aminlerin ve bifonksiyonel aminoalkollerin trimer ile tepkimelerinde NaH gibi kuvvetli bir baz varlığında kararlı P-N köprülü spiro ya da ansa siklofasfozen bileşiklerinin oluştuğu belirtilmiştir [26] (Şekil 1.16.).

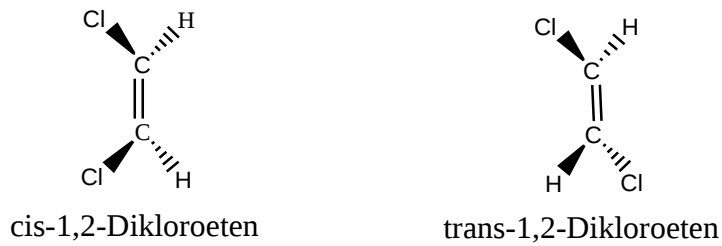




**Şekil 1.17.** İzomerlerin alt sınıfları

Yapı izomerleri atomların birbirine farklı bir sıra ile bağlanması sonucu oluşan izomerlerdir. Örneğin;  $C_4H_{10}$  kapalı formülüne sahip n-bütan ve izo-bütan birbirinin yapı izomeridir. Aynı şekilde  $C_2H_6O$  kapalı formülüne sahip etanol ve dimetileter birbirlerinin yapı izomeridir [27].

Stereoizomerler yapı izomerleri değildir, yapılarındaki atomlar aynı sırada bağlanmışlardır. Yalnızca atomların uzaydaki düzenlemeleri ile farklılaşırlar. Örneğin; akenlerin cis- ve trans- 1,2-dikloro eten stereo izomerlerdir. her iki bileşikteki atomların aynı olmasından dolayı stereoizomerler yapı izomerleri değildir (şekil1.18.).



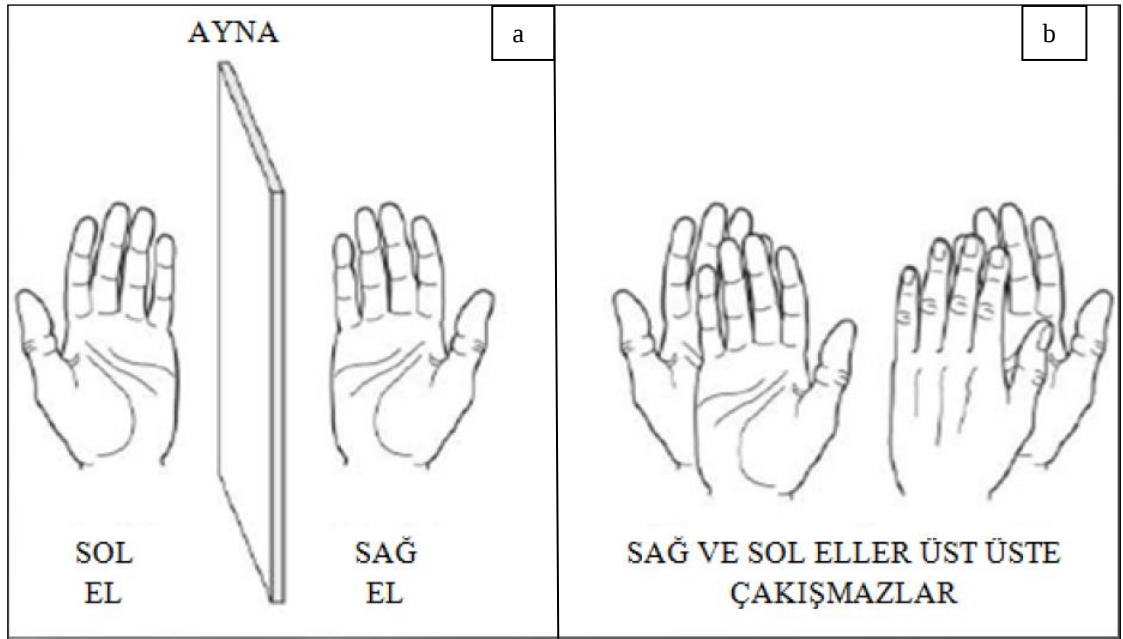
**Şekil 1.18.** Stereoizomerler

Enantiyomerler molekülleri ayna görüntüsü olan fakat birbiriyle üst üste çakışmayan stereoizomerlerdir. Diastereoizomerler ise enantiyomeri olmayan stereoizomerlerdir. cis-1,2-dikloroeten ve trans-1,2-dikloroeten molekülleri birbirlerinin ayna görüntüleri

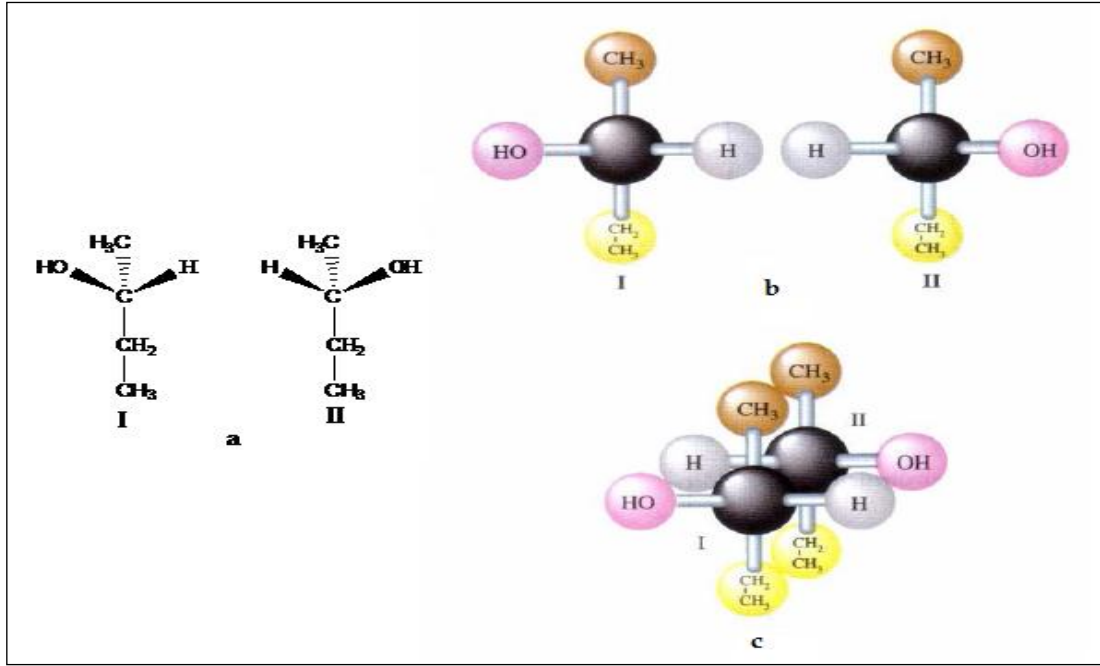
değildir. Bu nedenle cis-1,2-dikloroeten ve trans-1,2-dikloroeten diastereoizomerlerdir [27].

Enantiyomerler yalnızca molekülleri kiral olan bileşiklerle meydana gelirler, kiral molekül ayna görüntüsü ile aynı olmayan bir molekül olarak tanımlanır. Kiral molekül ve onun ayna görüntüsü enantiyomerlerdir ve kiral molekül ile ayna görüntüsü arasındaki ilişki enantiyomerik ilişki olarak tanımlanır. Kiral kelimesi “el” anlamındaki yunanca “cheir” kelimesinden gelir. Moleküllerde dahil kiral nesnelerin “el seçiciliğine” sahip olduğu söylenir. Kiral terimi enantiyomerleri tanımlamak için kullanılır. Çünkü bu molekül sol elin sağ el ile olan ilişkisi ile aynı şekilde birbirleri ile ilişkilidir. Sol elin ayna görüntüsü sağ eldir(Şekil 1.19a) [27].

Sol el ile sağ el aynı değildir, bu farklılık çakışmamaları ile açıklanır(Şekil 1.19b).

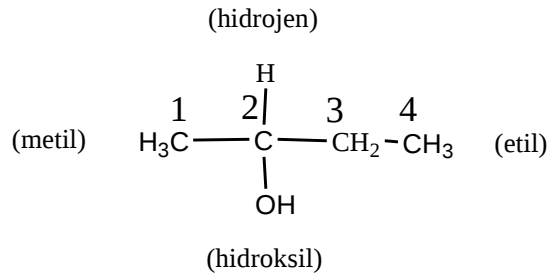


**Şekil 1.19.** sağ el ve sol el gösterimi a) Ayna görüntüsü, b) Çakışmayan sağ ve sol el. Ayna görüntüleriyle çakışabilen nesneler ve moleküller akiraldir. Örneğin, 2-bütanol kiral olup iki farklı 2-bütanol vardır ve bunlar birbirinin enantiyomeridir( Şekil 1.20).



**Şekil 1.20.** a) 2-bütanolün enantiyomeri olan I ve II' nin üç boyutlu çizimleri  
b) 2-bütanolün enantiyomer modelleri  
c) I ve II' nin çakıştırılması

Bu iki molekül birbirlerinin çakışmayan ayna görüntüleri olduğundan bu moleküller enantiyomerlerdir. Enantiyomer çiftleri daima kendisine 4 farklı grup bağlanmış bir atom içeren moleküller için mümkündür. 2-bütanol' de bu atom C-2' dir (Şekil 1.21).



**Şekil 1.21.** Dört farklı grubu taşıyan düzgün dörtyüzlü karbon atomu.

C-2'ye bağlanmış olan 4 farklı grup bir hidroksil grubu bir hidrojen atomu bir metil ve etil grubudur. C-2'deki iki grubun yerinin değiştirilmesiyle bir stereoizomer diğerine dönüşür ve C-2 bir stereomerkezdır. Stereomerkez herhangi iki grubun kendi aralarında yer değiştirilmesiyle yeni bir stereo izomer oluşturacak özellikte gruplar taşıyan bir atom olarak tanımlanır. 2-bütanoldeki 2 numaralı C atomu düzgün

dörtüzlü bir stereomerkezdır. Stereomerkez olan bir merkez atomu stereojenik olarakta adlandırılır [27].

Bir moleküldeki düzgün dörtüzlü karbona bağı grupların ikisi veya daha fazlası aynı ise bu molekül bir steromerkeze sahip değildir. Bu molekül ayna görüntüsü ile çakışır ve akıraldır. Eğer molekül bir simetri düzlemine sahip ise molekül kiral değildir. Simetri düzlemi (ayna düzlemide denir) molekülün her iki parçası birbirinin ayna görüntüsü olacak şekilde bir molekülü ikiye bölen hayali bir düzlem olarak tanımlanır. Bir simetri düzlemine sahip olan bütün moleküller akıraldır. Bu düzlem atomlarının arasından, atomlar üzerinden veya her ikisinden de geçebilir [27].

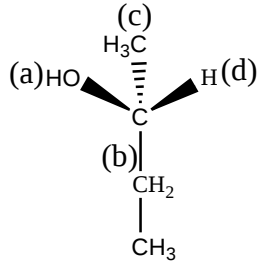
### 1.10.2. Enantiyomerlerin adlandırılması (R-S) sistemi

R.S. Cahn; C.K. Ingold ve V. Prelog tarafından önerilen, R-S sistemi veya Cahn-Ingold-Prelog sistemi olarak adlandırılan bu sistem IUPAC kurallarının bir parçasıdır. Bu sisteme göre 2-bütanolün bir enantiyomeri ( R )-2-bütanol, diğeri (S)-2-bütanol olarak tasarlanmalıdır. [ ( R ) ve ( S ) sırasıyla, sağı ve sol anlamına gelen Latince rectus ve sinister kelimelerinden gelir.] Bu molekülleri C-2' de zıt konfigürasyonlara sahip olduğı söylenir [27].

( R ) ve ( S ) konfigürasyonları şöyle belirlenir;

Stereomerkeze bağı dört gruptan her biri öncelik veya tercih sırasına göre a,b,c,d olarak işaretlenir ilk olarak stereomerkeze doğrudan bağı atomun atom numarasına dayalı olarak öncelik tayin edilir. En küçük atom numaralı gruba en düşük öncelik (d) verilir, sonraki biraz daha büyük atom numaralı gruba sonraki daha yüksek öncelik (c) verilir ve böyle devam edilir.

Stereomerkeze doğrudan bağı atomlar için atom numaraları temeline göre bir öncelik belirlenemediğinde önceliğı belirlemek için grupların sonraki atomlarına bakılır. Bu işlem farklılığın bulunduğı noktaya kadar devam eder. Örneğın, 2-bütanolün enantiyomeri üzerinde atomlar numaralandığında –OH grubu (a), -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> grubu (b), -CH<sub>3</sub> grubu (c) ve –H (d) olarak numaranlandırılır ( Şekil 1.22.)



**Şekil 1.22.** 2-bütanolün numaralandırılması

Sonra en küçük grup bize uzak olacak şekilde molekül formülü veya modeli döndürülür. a'dan b'ye ve b'den c'ye giden yol izlenir, eğer bu yön saat yelkovanı yönü ise (R), saat yelkovanı yönünün tersi ise bu enantiyomer (S) olarak belirlenir [27].

### 1.10.3. Enantiyomerlerin özellikleri (optikçe aktiflik)

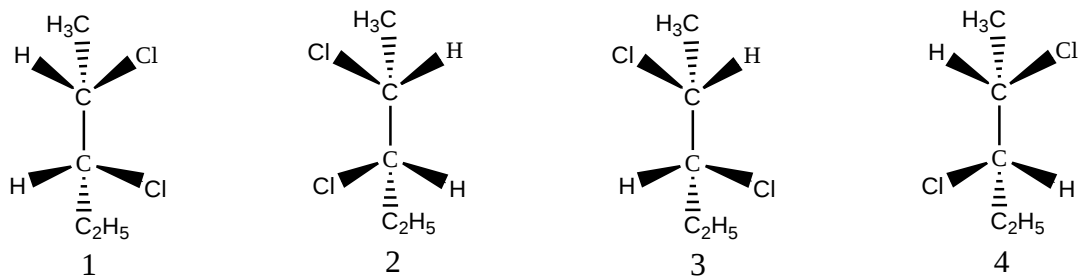
Enantiyomerler aynı erime ve kaynama noktalarına, aynı kırılma indisine, aynı çözünürlüğe, aynı spektroskopik özelliklere ve akiral reaktiflerle aynı tepkime hızlarına sahiptir. Enantiyomerler yalnızca başka bir kiral madde ile birleştikleri zaman farklı davranış gösterirler. Bir tek enantiyomerden oluşan veya bir enantiyomerin aşırısını bulunduran çözücülerde farklı çözünürlük gösterirler. Enantiyomerlerin en önemli farkı düzlem polarize ışığa karşı olan davranışlarıdır. Düzlem polarize ışığın bir demeti bir enantiyomer içerisinde geçirilirse polarizasyon düzlemi döner, ayrıca enantiyomerler düzlem polarize ışık düzlemini eşit miktarda fakat farklı yönlerde çevirirler. Eğer enantiyomer polarize ışığı saat yönünde çeviriyorsa (+) ve bunun ayna görüntüsü izomer (-) izomerdir. (+) ve (-) izomerler sırasıyla (d) ve (l) olarak isimlendirilir (d, dekstrotatori ve l, levorotatori). Enantiyomerlerin düzlem polarize ışık üzerindeki etkilerinden dolayı ayrı enantiyomerlere optikçe aktif bileşikler denir. Düzlem polarize ışığın çevrilme yönü (+) veya (-) arasında belirgin bir ilişki yoktur. Yani (R) konfigürasyonuna sahip farklı iki bileşiğin polarize ışığı çevirme yönü aynı veya farklı olabilir [27].

#### 1.10.4. Rasemik yapılar

İki enantiyomeri eşit derişimde içeren bir çözelti rasemik yapı, rasemat veya rasemik karışım olarak adlandırılır. Rasemik bir yapıda düzlem polarize ışık enantiyomerlerden biri tarafından kırıldığı aynı miktarda diğeri tarafından ters yönde kırıldığı için rasemik karışımlar optikçe aktif olmayacaktır. Rasem karışımlar genellikle ( $\pm$ ) işareti ile gösterilir. Yalnızca bir tek enantiyomer içeren optikçe aktif bir madde enantiyomerik olarak saf veya % 100 enantiyomerik saflığa sahip olarak adlandırılır. Kimyasal sentezde bazen molekülleri kiral olmayan reaktanlarla gerçekleşen tepkimeler, molekülleri kiral olan ürünler oluşturur. Herhangi bir kiral etkinin olmadığı durumlarda bu tür tepkimeler sonucu kiral ürünün molekülleri enantiyomerlerin % 50 karışımı olarak (rasem) elde edilebilir fakat optikçe aktif bir çözücü ve ya katalizör gibi kiral bir etkinin farlığında gerçekleşen tepkimelerin sonucunda enantiyomerlerden sadece birisi veya enantiyomerlerden birinin oranı fazla olacak şekilde oluşur. Bu tür tepkimelere enantiyo seçimli tepkime denir [27].

#### 1.10.5. Mezo yapılar

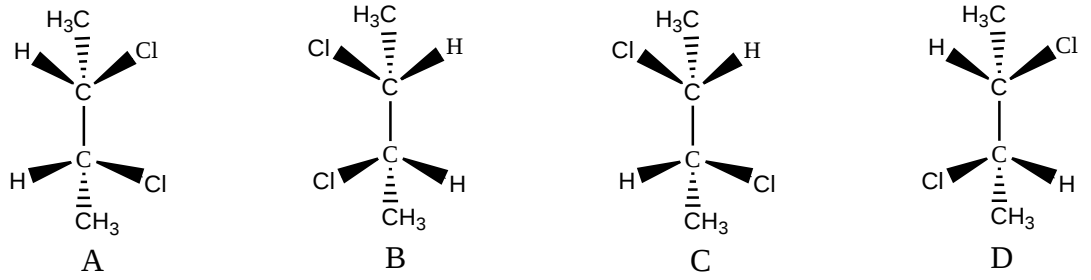
Bazı moleküller birden fazla stereomerkez içerirler, düzgün dörtyüzlü stereomerkezler nedeniyle steromerkezi gösteren bileşiklerde stereoizomerlerin toplam sayısı  $2^n$  i aşamaz, burada n stereomerkezin toplam sayısına eşittir. Örneğin; 2,3-dikloropentan iki kiral merkez içerir ve en fazla  $2^2 = 4$  farklı izomer yazılabilir (Şekil 1.23.).



Şekil 1.23. 2,3-dikloropentan yapıları

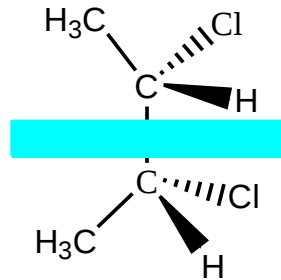
2,3-dikloropentan şekil 1.22'deki yapıları 1 ve 2 yapıları birbirinin ayna görüntüsü ve bu ayna görüntüleri çakışmadığından enantiyomerlerdir. 3 ve 4 yapıları yine birbirinin ayna görüntüsü ve çakışmadıklarından dolayı enantiyomerlerdir. Böylece

2,3-dikloropentanın toplam 4 stereo izomeri vardır. 4 izomerde optikçe aktif bileşiklerdir. Her biri ayrı ayrı polarimetreye konulacak olur ise optikçe aktiflik gösterirler. Bunun yanında 1 ve 3 yapı stereoizomerler olmakla birlikte birbirlerinin ayna görüntüsü olmadıklarından diastereomerlerdir. Diastereomerler farklı erime noktalarına, farklı kaynama noktalarına, farklı çözünürlük gibi farklı fiziksel özellikler sahiptir. İki stereomerkeze sahip bir yapı daima stereo izomere sahip olmaz bazen yalnızca 3 izomer vardır. Bu durum bazı moleküllerin stereoizomer içermelerine rağmen akiral olmalarından kaynaklanır. Örneğin; 2,3-diklorobütan bileşiği için 4 farklı izomer yazılabilir (Şekil 1.24) [27].



**Şekil 1.24.** 2,3-diklorobütan yapıları

A ve B yapısı birbirleri ile çakışmazlar ve iki yapı birbirinin enantiyomeridir fakat C ve D yapısı birbiri ile çakışır. Dolayısıyla bu ikisi enantiyomer değildir. C veya D yapıları kiral değildir. Böyle bileşikler mezo bileşikler olarak adlandırılır. Mezo bileşikler akiral oldukları için optikçe aktif değildir. Bu tür bileşikler bir simetri düzlemine sahiptir ve dolayısıyla akiral bileşiklerdir ( Şekil 1.25.) [27].

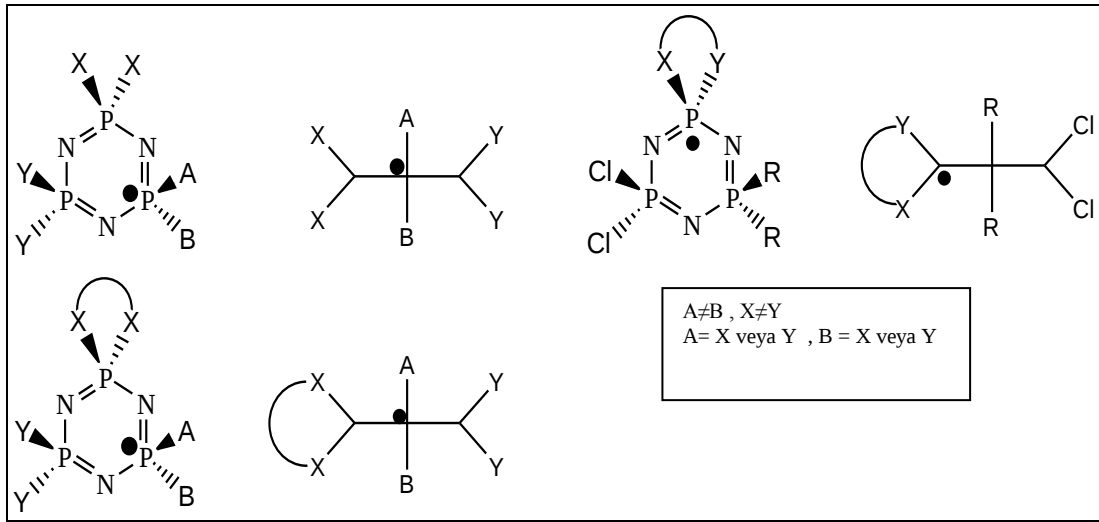


**Şekil 1.25.** mezo-2,3-diklorobütanın simetri düzlemi.

### 1.11. Fosfazen halkasındaki fosfor atomu veya atomları üzerinde stereojeniklik

Fosfazenlerdeki stereojenikliğin fosfazen halkasındaki fosfor atomlarından kaynaklanabileceği gibi fosfor atomlarına bağlı gruplardan kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [28]. Stereojenik fosfazen türevlerinin kiral özellikleri, ayrıca spektroskopik olarak da incelenmiştir [29-34].

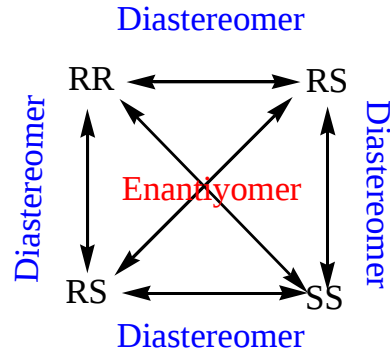
Trimer halkasının fosfor atomlarının birisi veya daha fazlası kiral merkez olabilir. Halkada kaç adet fosfor atomunun kiral olacağı süstitüentlere bağlıdır. Tek kiral merkez oluşması için gerekli olan süstitüent konumları mono ve bifonksiyonel ligandlar için şekil 1.26’ de verilmiştir [35].



**Şekil 1.26.** Tek kiral merkez olan süstitüent konumları

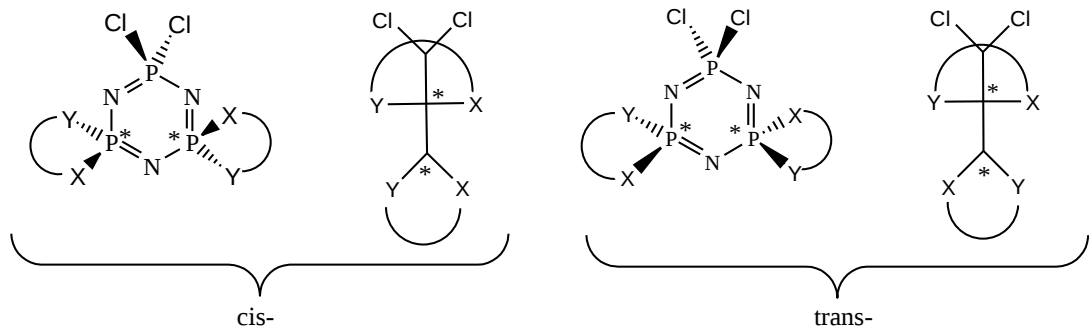
Beşli ve çalışma grubu bazı geminal disüstitütü ve mono- spiro-trifosfazen bileşiklerini dibenzilamin, piperidin, dimetilamin, pirolidin ve fenol ile 1:1 oranında etkileştirerek tek kiral merkezli bileşikleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.27.) [35].





**Şekil 1.29.** İki kiral merkezde beklenen izomerler

Bu tür bileşikler  $P_3N_3Cl_4X_2$  genel formülünde iki kiral merkezli bazı bileşikler sentezlenerek kiral özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır [21, 33-35]. İki kiral merkez bifonksiyonel ligandların trimer halkası ile dispiro yapısında oluşturdukları bileşiklerde de gözlenir(Şekil 1.30.)

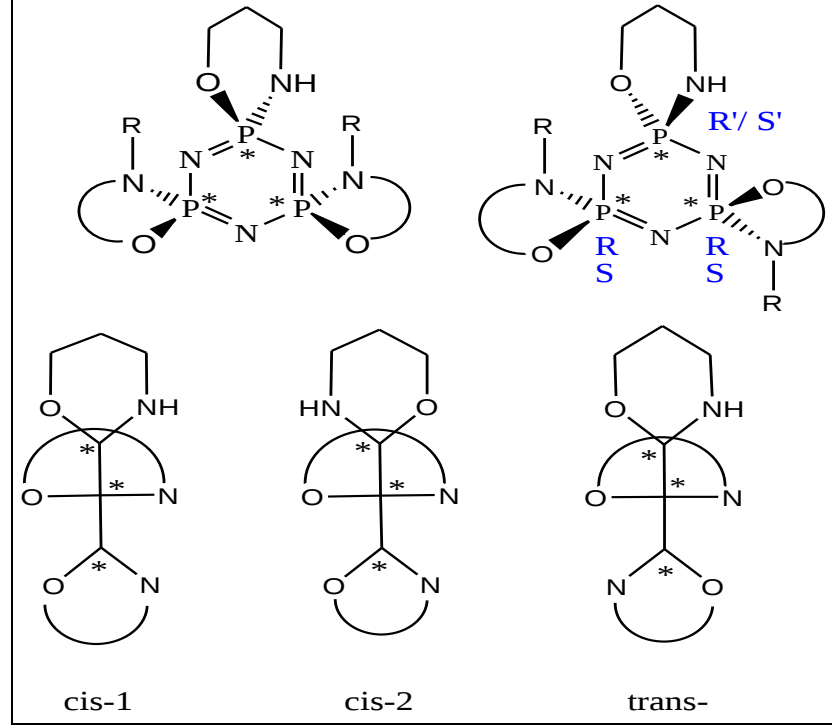


**Şekil 1.30.** İki Kiral merkezli dispiro-fosfazen bileşikler

Bu tür bileşiklerde de cis- izomer mezo, trans- izomer ise rasem karışımdır. Literatürde bu tür bileşiklerin kiral özelliklerinden de çalışmalar mevcuttur [39-42].

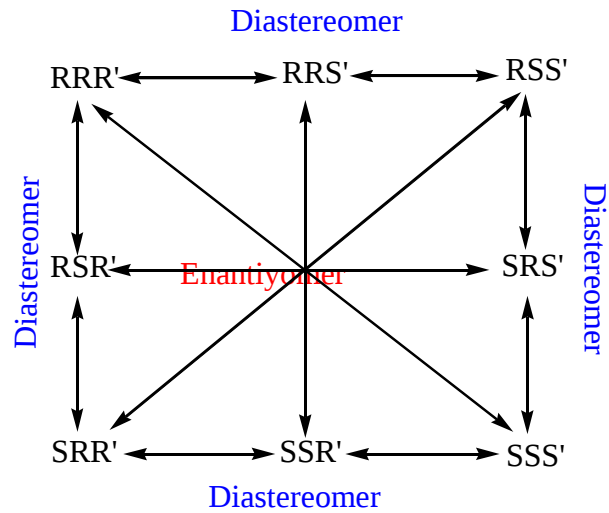
Trimerin N-alkil/aril-o-hidroksibenzilamin [39,41], N-metil-etanolamin, 3-amino-1-propanol [47] ile reaksiyonları sonucu iki stereojenik merkez içeren türevleri elde edilmiştir. Bileşiklerin yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi, kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücüsü (CSA) ilave edilerek alınan NMR spektrumlarında belirlenmiştir.

N-alkil/aryl-o-hidroksibenzilaminler ile trimerin etkileştirilmesinden elde edilen di-spiro bileşiklerin 3-amino-1-propanol ile tepkimelerinden oluşan bileşikler ise üç kiral merkez içermektedir(Şekil 1.31.) [6].



**Şekil 1.31.** Üç kiral merkez içeren fosfazen bileşikler

Üç kiral merkezli bileşiklerden teorik olarak beklenen izomer sayısı 8'dir. Oluşabilecek izomer türleri şekil 1.32'de verilmiştir.



**Şekil 1.32.** Üç kiral merkezli oluşabilecek izomer türleri

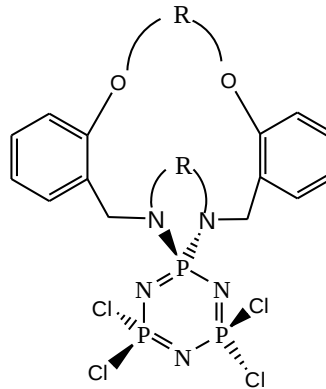
Gerçekte ise 6 optik izomer vardır. Bunlar RRR'-SSS' (trans-1) rasem karışımında iki, RRS'-SSR'(trans-2) rasem karışımından iki izomer, RSR'-SRS' (cis-1) mezo bir izomer ve SRR'-RSS' (cis-2) mezo izomerleridir(Şekil 1.33.).

|                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| RSR' $\longleftrightarrow$ SRS' | cis-1           |
| SRR' $\longleftrightarrow$ RSS' | cis-2           |
| RRR' $\longleftrightarrow$ SSS' | trans-1 (rasem) |
| RRS' $\longleftrightarrow$ SSR' | trans-2 (rasem) |

**Şekil 1.33.** Üç kiral merkezde oluşabilen izomerler

**1.12. Anizokronizm**

Çekirdeklerin aynı zamanda rezoransa gelmesine anizokronizm denir. Fosfazen kimyasında genel olarak aynı grupların bağlı olduğu gruplar eşdeğerdir. Örneğin; geminal sübsititüe  $P_3N_3Cl_4X_2$  yapısındaki iki  $PCl_2$  grubunda P atomları genel olarak eşdeğerdir. Sübsititüe gruplara bağlı olarak fosfor çekirdeklerinin birbirlerinden farklı olduğu gözlenmiştir [44-47]. Fosfor çekirdeklerinin birbirinden farklılaşmasının nedeni  $PCl_2$  gruplarının hacimli ligandların farklı kısımlarını görmesinden kaynaklanmaktadır. Anizokronizm ilk olarak hacimli yapıdaki kripta-fosfazen bileşiklerinde rastlanmıştır(şekil 1.34) [44].



**Şekil 1.34.** Anizokronik kripta-fosfazen bileşiği

Anizokronizm ile stereojeniklik arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Stereojenik merkez veya merkezler bulunduran bir bileşik anizokronik olabileceği gibi, stereojenik merkez veya merkezleri olmayan bir bileşikte anizokronik olabilir.

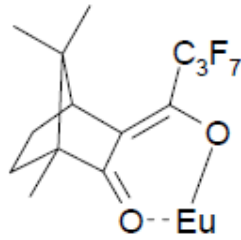
### 1.13. Kiral Konfigürasyonları Belirlemede Kullanılan Yöntemler

Fosfazenlerin kiral konfigürasyonları

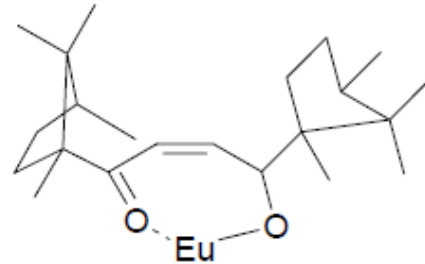
- X-ışınları kırınım yöntemi,
- $^{31}\text{P}$ -NMR ölçümleri,
- Kiral HPLC yöntemi,
- Dairesel dikroizm (CD) yöntemleriyle belirlenebilmektedir.

Tek kristali elde edilebilen bileşiklerin konfigürasyonları X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenebilmektedir. Tek kristalin elde edilemediği durumlarda ise  $^{31}\text{P}$ -NMR ölçümlerinde kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenebilmektedir.

NMR kaydırma reaktifleri olarak sıkça kullanılan Chiral Shift Reagents (CSRs), tris(3-heptafluorobutyryl -d-camphorate)europium (III),  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  (Şekil 1.35.) ve tris(d,d-dicampholymethanato) europium (III),  $\text{Eu}(\text{dcm})_3$  (Şekil 1.36.),

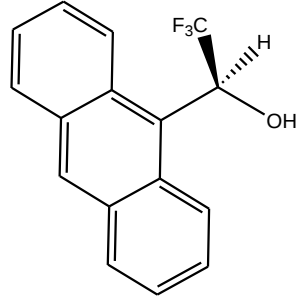


Şekil 1.35.  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$

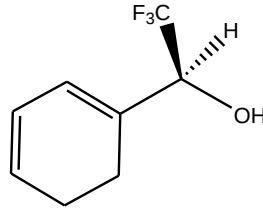


Şekil 1.36.  $\text{Eu}(\text{dcm})_3$

Chiral Solvating Agents (CSAs), (S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol (TFAE) (Şekil 1.37.) ve (S)- 2,2,2- trifluoro-1-phenylethanol (TFPE) (Şekil 1.38.) dur [48].

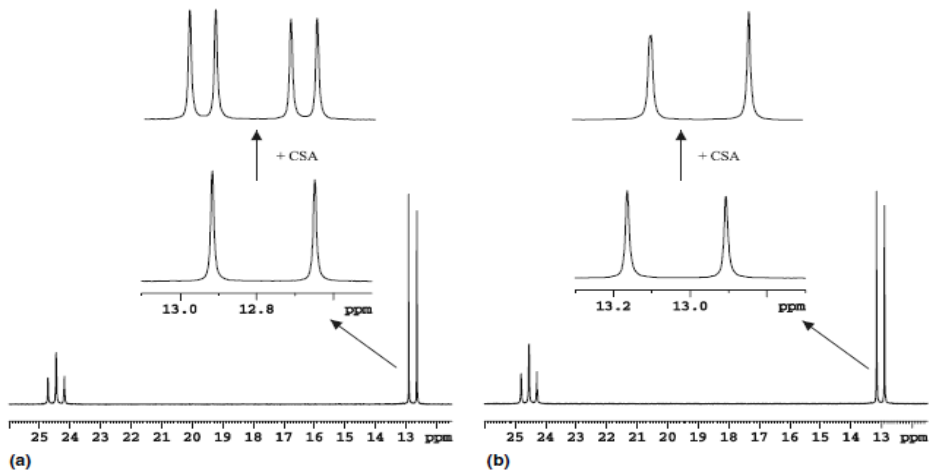


**Şekil 1.37.** (S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol



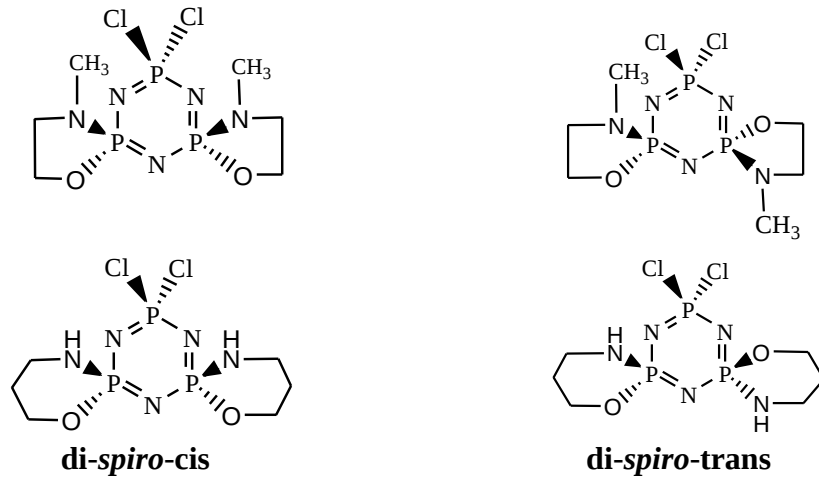
**Şekil 1.38.** (S)- 2,2,2-trifluoro-1-phenylethanol

Elde edilen bileşikler  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarında kiral kaydırma reaktifleri kullanıldığında bazı piklerin farklılığı bildirilmiştir [49]. Genel kural olarak NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye yarıldığı, mezo formun ise kimyasal kayma değerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı veya kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler olduğu gözlenmiştir(Şekil 1.39.) [50].



**Şekil 1.39.**  $^{31}\text{P}$ - NMR kaydırma reaktifi kullanıldığı pikler

Hekzaklorosiklotrifosfazenin N-metiletanolamin veya 3-amino-1-propanol ile olan reaksiyonları sonucunda *cis*- ve *trans*-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>[O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>; *cis*-, *trans* N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>2</sub> izomerleri ayrı ayrı elde edilebilmiştir (şekil 1.39). *cis*-izomer *trans*-izomerden daha önce ayrılmıştır. Bazı bileşiklerin yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücünün (CSA) ortama ilave edilmesi ve bu ilave edilmiş halinin NMR spektrumları ile kiral özellikler belirlenebilmektedir [50].



**Şekil 1.40.** Sübstitüe trimer bileşiğinin *cis*- ve *trans*- izomerleri

X-ışınları kristallografi yöntemi ile *cis*-izomerlerin *mezo*, *trans* N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>[O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> türevinin ise rasemat olduğu bulunmuştur [50].

HPLC kullanımı, daha çok yeni olup literatürde az sayıda çalışma vardır. Yeşilot ve çalışma gurubunun yaptığı çalışma da hem tek hem de iki kiral merkez içeren siklotrifosfazen türevlerinin stereojenik özellikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC ile incelemişler ve HPLC ile yapılan analizler sonucunda iki kiral merkez içeren fosfazen bileşiklerinin Rs (Resolution factor) ve  $\alpha$  (Seperation factor) değerlerinin tek kiral merkez içerenlere göre daha yüksek olduğu gözlemişlerdir [41,51].

Aynı şekilde dairesel dikroizm yöntemide çok yaygın değildir ve literatürde çok az sayıda çalışma mevcuttur [52].

#### 1.14. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme gibi uygulama alanları araştırılmıştır.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur, son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır [53,54]. Sıvı kristal maddeler hesap makineleri, telefonlar, saatler, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır.

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların gaz geçirgenliği olup olmadığı yaygın olarak araştırılmış, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gazları ile denemeler yapılmıştır [54,55]. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O<sub>2</sub> gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur [56].

Aminofosfazenlerin, tetrapirolidin türevlerinin anti-bakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip maddeler oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda özellikle pirolidin ve aziridin türevlerinin önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir [57]. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi ve hücresel nükleofillerle olan tesadüfi reaksiyonlar gibi dezavantajları vardır. Bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve aziridinilsiklofosfazen türevlerinin tedavi edici etkisini artırmak amacıyla çalışmalar mevcut bulunmaktadır. Labarre ve grubu poliaminlerden elde edilen doğrudan tümör üzerinde etkili bileşikler ile seçiciliği artırmayı hedeflemektedir [58]. Van de Grampel ve çalışma arkadaşları hücresel aktivitenin R süstitüentlerinin elektron verme gücü ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir. Aromatik oksi ve amino gruplar aziridinilfosfazenlerin hücresel özelliklerini süstitüentler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir. Aynı zamanda 1-aziridinil gruplarının DNA ile etkileşme yapabilen karbokatyonlara dönüşümlerini kolaylaştırmaktadır. Karbokatyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücresel aktifliklerini daha çok artırmaktadır [59-61].

Bugüne kadar 700'den fazla fosfazen polimer ve kopolimeri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin, ısıya karşı dayanıklı makromoleküller, biyomateryaller, ısıya duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton- ileten membranlar ( bataryalar ve yakıt hücreleri ), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır [62-65].

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Cihazlar

$^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS) ve  $^{31}\text{P}$ -NMR (%85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standart), spektrumları Varian INOVA 500 MHz spektrometresi ile (GebzeYüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Laboratuvarları) kaydedildi.

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,, Kimya Bölümü'nde belirlendi.

İnfrared spektrumları, (ATR ataçmanı ile) Bruker Vertex 70v FT-IR spektrometresi kullanılarak  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarında (KÜBTAL) kaydedildi.

Kütle spektrumları Bruker MicrOTOF LC-MS spektrometresi ile Elektronspray İonization (ESI) metodu kullanılarak (GYTE Laboratuvarları) belirlendi.

Bileşiklerin X-Işınları yapısı ise Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ve özel yazılımı (CAD4 software, version 1.1,1997) ile belirlendi. (Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü)

Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile yapıldı. (TÜBİTAK-ATAL)

## 2.2. Kimyasallar

Çizelge 2.1 Kimyasallar

| Madenin Adı                  | Firma Adı      | Özelliği                |
|------------------------------|----------------|-------------------------|
| Tert-bütülin                 | Merck          | %99.0                   |
| Anilin                       | Merck          | %99.0                   |
| 1,3-diaminopropan            | Fluka          | %97.0                   |
| Salisil aldehit              | Fluka          | %98.0                   |
| Pirolidin                    | Fluka          | %99.0                   |
| Morfolin                     | Fluka          | %99.0                   |
| NaBH <sub>4</sub>            | Riadel-de Haën | %98.0                   |
| Silika jel(alüminyum tabaka) | Merck          | (20X20)-60F254-UV aktif |
| Silika jel                   | Merck          | (0,063-0,200mm) 60      |
| Trietilamin                  | Fluka          | %99.0                   |
| Trimer                       | Sigma-Aldrich  | %99.0                   |

## 2.3.Çözücüler

Çizelge 2.2. Çözücüler

| Çözücü Adı      | Firma Adı      | Özelliği |
|-----------------|----------------|----------|
| Asetonitril     | Sigma -Aldrich | %99.9    |
| Etanol          | Sigma -Aldrich | %99.8    |
| Kloroform       | Sigma -Aldrich | %99.8    |
| Metanol         | Sigma -Aldrich | %99.7    |
| n-Hekzan        | Riadel-de Haën | %95.0    |
| n-Heptan        | Riadel-de Haën | %99.0    |
| Tetrahidrofuran | Merck          | %99.0    |
| Toluen          | Sigma -Aldrich | %99.5    |

## 2.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

Tetrahidrofuran :  $\text{CaH}_2$  üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

Toluen :  $\text{CaH}_2$  üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

n-Heptan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

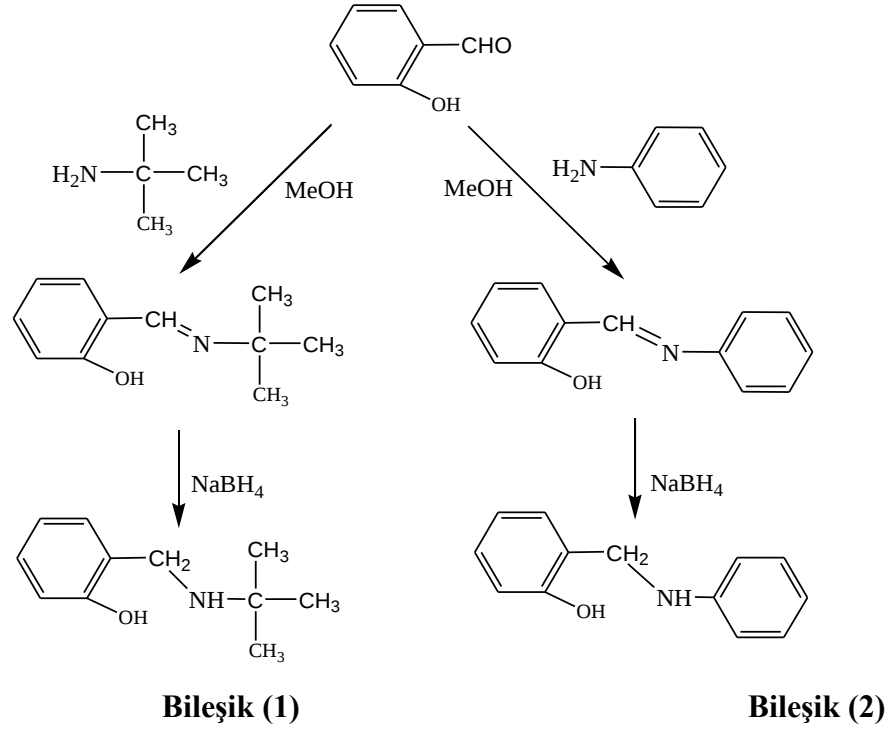
Trimer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

Asetonitril : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

## 2.5. Yöntem

### 2.5.1. N-Süstitüe Amin Bileşiklerinin Sentezi

Aminlerin sentezinde 5,00 mmol salisilaldehitin 50,0 mL metanoldeki çözeltisine 5.00 mmol primer aminin 50 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat kaynatılarak sarı renkli çözelti elde edildi. Çözelti soğutulduktan sonra parça parça  $\text{NaBH}_4$  ilave edildi. İndirgenmenin tamamlandığı ince tabakayla kontrol edildikten sonra metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan yağımsı maddeye kloroform eklenerek su ile 3 kez ekstraksiyon yapıldı. Kloroform fazları toplandı. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzanda safsızlıklar giderildi. Yağımsı amin vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1.** N-süstitüe amin bileşikleri sentez yöntemi

#### 2.5.1.1 N-tert-bütül-o-hidroksobenzilamin (1)

250 mL’lik bir balonda 5,00 mL (47,7 mmol) salisilaldehit ve 5,01 mL (47,7 mmol) ter-bütülin metanol ortamında 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye  $\text{NaBH}_4$  ilave edilerek indirgendi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile 3 kez ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz  $\text{Mg}_2\text{SO}_4$  eklenerek kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü vakumlu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım hekzan ile içinde safsızlıklardan uzaklaştırılarak saflaştırıldı. Verim: % 64 (5,4 g).

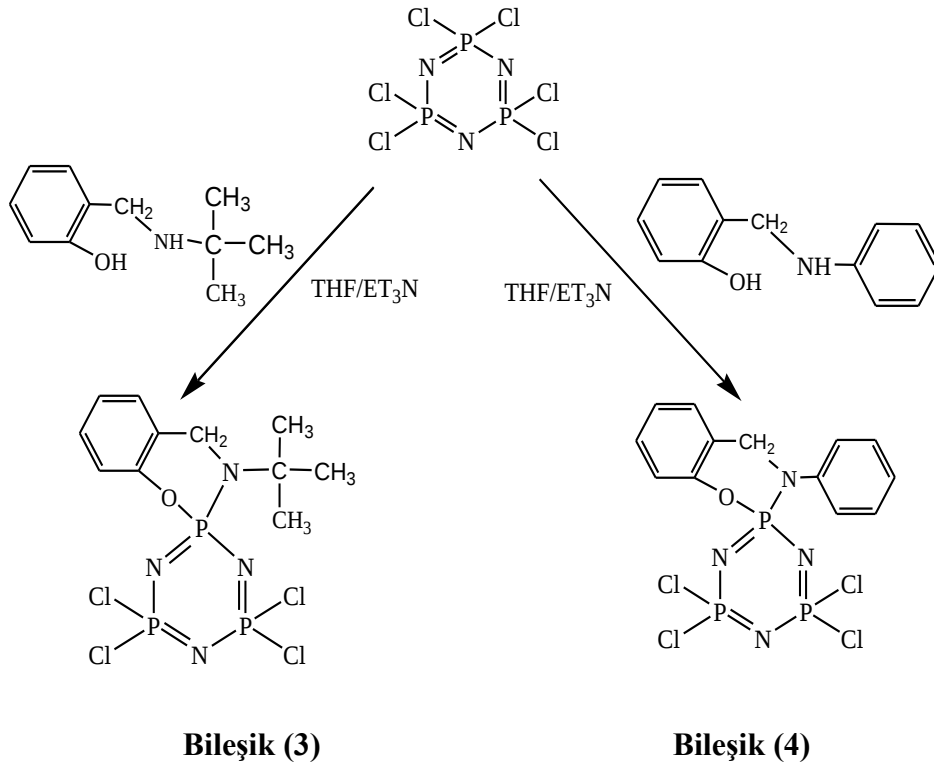
#### 2.5.1.2 N-fenil-o-hidroksobenzilamin (2)

250 mL’lik bir balonda 5,00 mL (47,7 mmol) salisilaldehit ve 4,35 mL (47,7mmol) anilin metanol ortamında 8 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltiye  $\text{NaBH}_4$  ilave edilerek indirgendi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile 3 kez ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz

Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü vakumlu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağımsı kısım hekzan ile kristallendirildi. Verim: %52 (4,9 g), Erime Noktası: 112 °C.

### 2.5.2. Mono-spiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

Monospirofosfazen bileşikleri sentezinde trimerin, N-süstitüe-o-hidroksibenzilamin bileşikleri (1 ve 2) ile 1:1 oranda THF ortamında, trietilamin varlığında reaksiyonundan mono-spirofosfazen bileşikleri sentezlendi (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Mono-spirofosfazen bileşikleri sentez yöntemi

#### 2.5.2.1. 3-tertiyerbütil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2

#### benzoksazafosforin[2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin(3) bileşiğinin sentezi

2,00 g trimer (5,75 mmol) 75 mL THF de çözöldü. Çözeltiye 3.0 mL trietilamin eklendi. N-tertiyerbütil-o-hidroksibenzilamin (1)'in (1,10 g, 5,75 mmol) 25 mL THF deki çözöltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı ve çöken beyaz renkli tuz süzölerek ayrıldı. Çözöcünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağömsü kısım elüent olarak tolüen kullanılarak

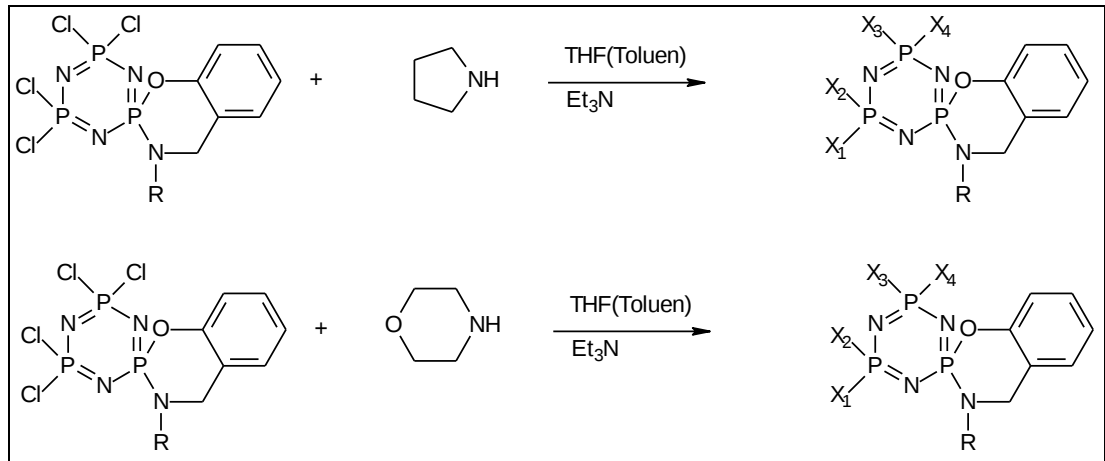
silika kolonda saflaştırıldı. n-Hekzan dan kristallendirildi  $\text{CHCl}_3$ ,  $R_f = 0,89$ , Verim % 56 (1,46 g), En: 148 °C.

#### 2.5.2.2. 3-Fenil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ ]][1,3,5,2,4,6] triaza trifosforin (4) bileşiğinin sentezi

2,00 g trimer (5,75 mmol) 75 mL benzende çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (60,0 mmol) trietilamin eklendi. N-fenil-o-hidroksibenzilamin (2)'in (1,15 g, 5,75 mmol) 25 mL benzende çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak kloroform kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. n-Hekzan dan kristallendirildi,  $R_f = 0,89$  ( $\text{CHCl}_3$ ), Verim % 24 (0,65 g), En: 118 °C.

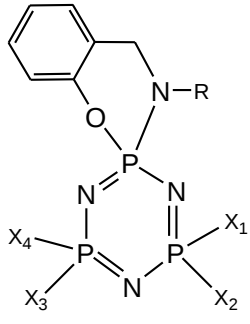
#### 2.5.3. Disüstitüe ve tamamen süstitüe monospiro-fosfazen bileşikler sentezi

Mono-*spiro*-fosfazen bileşiklerinin (3 ve 4) pirolidin ve morfolin ile 1:2 mol oranında THF ve trietilamin varlığında etkileştirilmesinden disüstitüe türevler (5-8) elde edilmiştir. Mono-*spiro*-fosfazen bileşiklerinin (3 ve 4) pirolidin ve morfolinin aşırısı ile etkileştirilmesinden (9-12) bileşikler elde edilmiştir.(Şekil 2.3.)



Şekil 2.3. Disüstitüe ve tamamen süstitüe mono-*spiro*-fosfazen bileşikler sentezi

**Çizelge 2.3.** Disübstitüe ve tamamen sübstitüe mono-*spiro*-fosfazen bileşikleri

|  | Bileşik | R                                | X <sub>1</sub>                      | X <sub>2</sub>                      | X <sub>3</sub>                      | X <sub>4</sub>                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                                                   | 5       | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | Cl                                  | Cl                                  |
|                                                                                   | 6       | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | Cl                                  | Cl                                  |
|                                                                                   | 7       | Ph                               | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | Cl                                  | Cl                                  |
|                                                                                   | 8       | Ph                               | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | Cl                                  | Cl                                  |
|                                                                                   | 9       | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     |
|                                                                                   | 10      | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O |
|                                                                                   | 11      | Ph                               | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N     |
|                                                                                   | 12      | Ph                               | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O | NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub><br>O |

**2.5.3.1. 3-Tersiyerbütil-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin(5) bileşiğinin sentezi**

1,00g (2,20 mmol) (3) bileşiği 100 mL THF de çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 0,36 mL (4,40 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen /THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi. Verim 0,75g (% 65). En: 159 °C.

**2.5.3.2. 3-Tersiyerbütil-4,4-dimorfolino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (6) bileşiğinin sentezi.**

1,00 g (2,21 mmol) (3) bileşiği 100 mL THF de çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 0,38 mL (4,42 mmol) morfolin oda sıcaklığında damla

damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. en beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu szlerek ayrıldı. c evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen/THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Hekzan ile kristallendirildi. Verim 0,74 g (% 60). En: 185 C.

**2.5.3.3. 3-Fenil-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (7) bileşiğinin sentezi.**

1,65 g (3,50 mmol) (4) bileşiği 100 mL THF de zld. Çözeltiye 5.00 mL (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 0,58 mL (7,00 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 16 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. en beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu szlerek ayrıldı. c evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen /THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi. Verim 0,38 g (% 20). En: 158 C.

**2.5.3.4. 3-Fenil-4,4-dimorfolino-,6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (8) bileşiğinin sentezi.**

1,18 g (2,18 mmol) (4) bileşiği 100 mL toluende zld. Çözeltiye 5,00 mL (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 0,38 mL (4,36 mmol) morfolin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. en beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu szlerek ayrıldı. c evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen/THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Hekzan ile kristallendirildi. Verim 0,25 g (% 19). En: 160 C.

**2.5.3.5. 3-Tersiyerbütil-4,4-6,6-tetraprolidino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2 $\lambda^5$ , 4 $\lambda^5$ , 6 $\lambda^5$ ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (9) bileşiğinin sentezi.**

1,00 g (2,12 mmol) (3) bileşiği 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 10,0 mL (72,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 7,00 mL (8,46 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen /THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Asetonitril ile kristallendirildi. Verim 0,82 g (% 63). En: 161 °C.

**2.5.3.6. 3-Tersiyerbütil-4,4-6,6-tetramorfolino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (10) bileşiğinin sentezi.**

1,00 g (2,21 mmol) (3) bileşiği 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 10,00 mL (72,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 1,14 mL (12,72 mmol) morfolin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen /THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Asetonitril ile kristallendirildi. Verim 0,47 g (% 30). En: 219 °C.

**2.5.3.7. 3-Fenil-4,4,6,6-tetrapirolidino-4,6,6-trikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin -[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (11) bileşiğinin sentezi.**

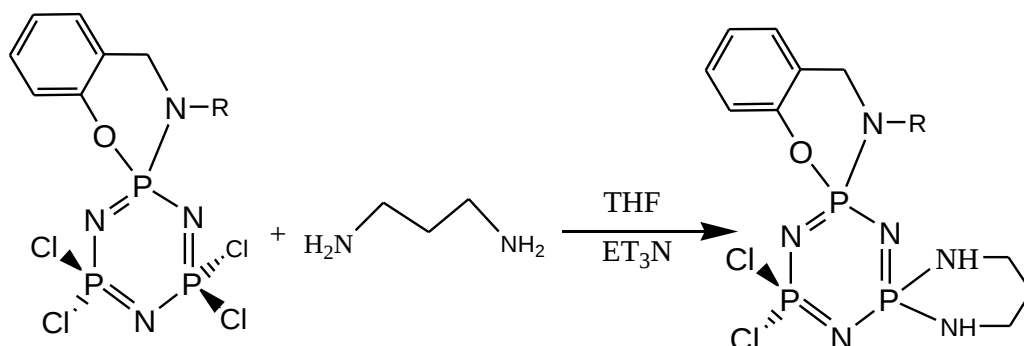
1,00 g (2,12 mmol) (4) bileşiği 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 10,00 mL (72,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 7,00 mL (8,46 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak toluen/THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi. Verim 0,45 g (% 31). En: 210 °C.

**2.5.3.8. 3-Fenil-4,4,6,6-morfolino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (12) bileşiğinin sentezi.**

1,00 g (2,12 mmol) (**4**) bileşiği 100 mL toluende çözöldü. Çözeltiye 10,0 mL (72,0 mmol) trietilamin ilave edildi. 1,14 mL (12,72 mmol) morfolin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 28 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzölerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağmsı kısım elüent olarak toluen/THF (3:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi. Verim 1,01 g (% 71). En: 217 °C.

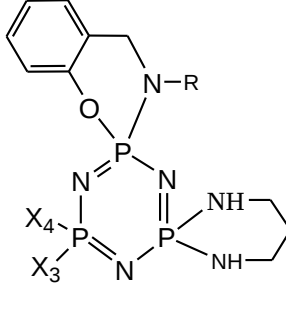
#### 2.5.4. Dispiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

Monospiro-fosfazen bileşikleri (**3 ve 4**) ile 1,3-diamino-propanın 1:1 mol oranında THF ortamındaki reaksiyonundan dispiro-fosfazen bileşikleri (**13 ve 14**) sentezlendi (şekil 2.4).



Şekil 2.4. Dispiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

Çizelge 2.4. Di-spiro-Fosfazen Bileşikleri

|  | Bileşi<br>k | R                                | X <sub>1</sub>                       | X <sub>2</sub>                       | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|----------------|
|                                                                                     | <b>13</b>   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | Cl             | Cl             |
|                                                                                     | <b>14</b>   | Ph                               | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | Cl             | Cl             |

**2.5.4.1. 3-ter-bütil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (13) Bileşiğinin sentezi**

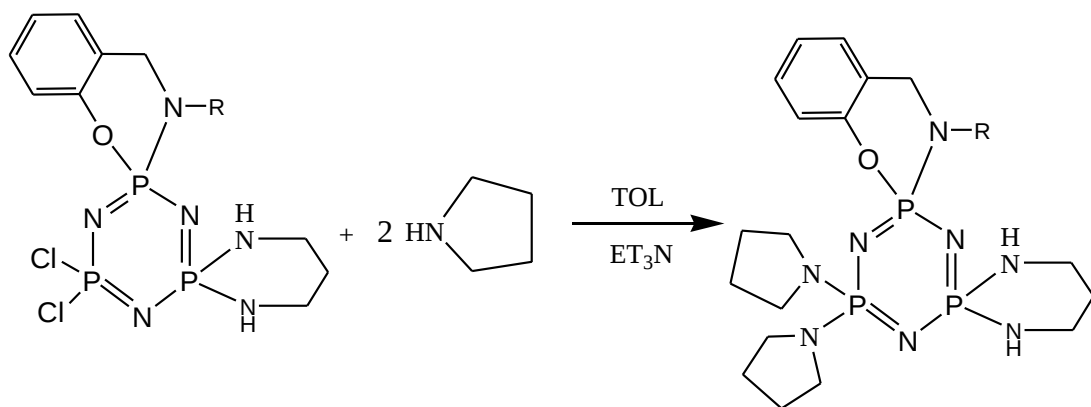
Bileşik 3'ün 1,60 g (34,6 mmol) alınarak 75 ml THF de çözüldü. Daha sonra 1:1 mol oranında 0,29 ml (34,6 mmol) 1,3-diaminopropan 75 ml THF 'de çözümlenerek içerisine damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda trietilaminhidroklorür tuzu süzüldü. Çözücüsü vakumlu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kolon kromatografide saflaştırıldı. Hekzanda kristallendirildi. R<sub>f</sub>: 0,42 (3:1 Tol:THF), Verim % 48 (0.8 g ), En:141,5 °C.

**2.5.4.2. 3-fenil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (14) Bileşiğinin sentezi**

Bileşik 4'ün 2,56 g (54,2 mmol) alınarak 75 ml THF de çözüldü. Daha sonra 1:1 mol oranında 0,45 ml (54,2 mmol) 1,3-diaminopropan 75 ml THF 'de çözümlenerek içerisine damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda trietilaminhidroklorür tuzu süzüldü. Çözücüsü vakumlu döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kolon kromatografide saflaştırıldı. Hekzanda kristallendirildi. R<sub>f</sub>: 0,53(3:1 Tol:THF), Verim % 54 (1,40 g), En:114 °C.

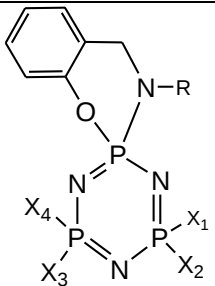
**2.5.5. Tamamen süstitüe dispiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi**

Dispiro-fosfazen bileşikleri (13 ve 14) ile pirolidin'nin 1:2 mol oranında toluen ortamındaki reaksiyonundan tamamen süstitüe dispiro-fosfazen bileşikleri (15 ve 16) sentezlendi.(şekil 2.5.)



**Şekil 2.5.** Tamamen süstitüe dispiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

**Çizelge 2.5.** Tamamen süstitüe dispiro-fosfazen Bileşikleri

|  | Bileşik | R                                | X <sub>1</sub>                       | X <sub>2</sub>                       | X <sub>3</sub>                  | X <sub>4</sub>                  |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                                                    | 15      | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N |
|                                                                                    | 16      | Ph                               | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | NHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N |

**2.5.5.1. 3-ter-bütil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro [1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (15) bileşiğinin sentezi**

Bileşik (13)'ün 1,33 g (29,1 mmol) alınarak 75 ml toluende çözüldü. Daha sonra 0,48 ml (58,2 mmol) pirolidin 75 ml toluende çözülerek içerisine damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda trietilaminhidroklorür tuzu süzöldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Hekzan'da kristallendirildi. R<sub>f</sub>:0,20(1:1 Tol:THF), Verim % 66 ( 1,01 g), En:128 °C

**2.5.5.2. 3-fenil-4,4-1,3-diaminopropan-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (16) Bileşiğinin sentezi**

Bileşik **14**'ün 1,00 g (20,1 mmol) alınarak 75 ml toluende çözüldü. Daha sonra 0,34 ml (40,2 mmol) pirolidin 75 ml toluende çözülerek damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda trietilaminhidroklorür tuzu süzöldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kolon kromatografide saflaştırıldı. Hekzan da katılaştırıldı. 1:1 Tol:THF  $R_f$ : 0,38 ,Verim % 63 ( 0,70 g), E.N: 63 °C.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Bileşiklerin Yapı Analizleri

Bileşiklerin yapıları elemental analiz, ESI-MS, GC-MS, FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

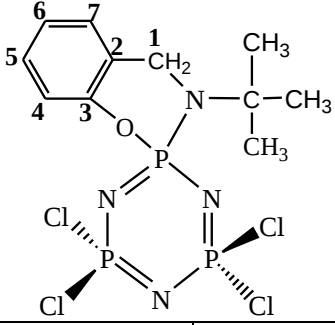
Çizelge 3.1.'de sentezlenen bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum değerleri verilmiştir.

**Çizelge 3.1** Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum değerleri

| Bileşikler    | Spin sistemi    | PX <sub>2</sub> | PCl <sub>2</sub> | P(ORN) | <sup>2</sup> J(PP)/Hz |      |      |
|---------------|-----------------|-----------------|------------------|--------|-----------------------|------|------|
| (δ=ppm, J=Hz) |                 |                 |                  |        |                       |      |      |
|               |                 | 1               | 2                | 3      | 1,2                   | 1,3  | 2,3  |
| 3             | AX <sub>2</sub> | -               | 23,39            | 5,59   | -                     | -    | 54,6 |
| 4             | AX <sub>2</sub> | -               | 24,73            | 3,80   | -                     | -    | 56,6 |
| 5             | AMX             | 14,86           | 25,49            | 10,07  | 48,,5                 | 49,6 | 57,8 |
| 6             | AMX             | 17,83           | 25,30            | 10,67  | 55,2                  | 48,5 | 55,9 |
| 7             | AMX             | 17,16           | 25,71            | 8,19   | 45,0                  | 51,1 | 58,9 |
| 8             | ABX             | 19,33           | 25,72            | 8,02   | 49,3                  | 52,3 | 57,2 |
| 9             | AB <sub>2</sub> | 18,13           | -                | 16,66  | -                     | 47,2 | -    |
| 10            | AX <sub>2</sub> | 23,04           | -                | 16,44  | -                     | 47,5 | -    |
| 11            | AX <sub>2</sub> | 19,61           | -                | 14,95  | -                     | 48,9 | -    |
| 12            | AX <sub>2</sub> | 22,13           | -                | 13,60  | -                     | 50,5 | -    |
| 13            | AMX             | 24,04           | 11,86            | 9,89   | 54,6                  | 51,8 | 59,9 |
| 14            | AMX             | 24,61           | 12,63            | 7,80   | 59,6                  | 49,5 | 61,1 |
| 15            | AMX             | 17,94           | 17,00            | 14,11  | 56,4                  | 44,3 | 58,2 |
| 16            | AMX             | 19,50           | 17,40            | 12,47  | 49,2                  | 44,0 | 50,3 |

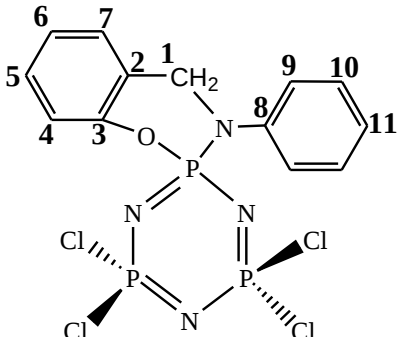
### 3.1.1. Bileşik 3'ün Yapı Analizi

Çizelge 3.2 Bileşik(3) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{P}_3\text{OCl}_4$<br>m/z: 452 (453 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 148 °C<br>Verim : % 56<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |                |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|
|                                                                                   |                                                |                                                | 29,10<br>(28,59)                                                                                                                                                                                                                             | 3,32<br>(3,08) | 12,33<br>(12,81) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)    | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| NC( <u>CH</u> <sub>3</sub> )                                                      | 1,47 (s, 9H)                                   | 28,84 ( $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,8$ )       |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| NC( <u>C</u> CH <sub>3</sub> )                                                    | -                                              | 57,35 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 3,8$ )     |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,25 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16,5$ ) | 45,00 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,5$ )     |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| AR-H                                                                              | 7,12-7,19 (m, 4H)                              | -                                              |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                              | 128,15 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6,3$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                              | 150,34 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,8$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                              | 118,38 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6,3$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                              | 129,54 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                              | 124,86 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                              | 126,14 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                |                  |

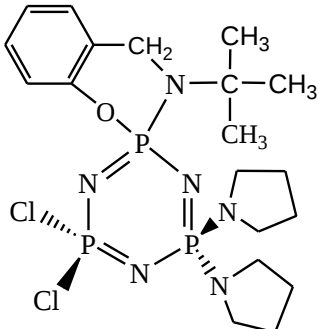
### 3.1.2. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.3** Bileşik(4) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{P}_3\text{OCl}_4$<br>m/z: 472 (473 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 118 °C<br>Verim : % 24<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |                  |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                   |                                                |                                                | 32,92<br>( 32,56 )                                                                                                                                                                                                                           | 2,34<br>( 2,40 ) | 11,82<br>( 11,60 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)    | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,72 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15,0$ ) | 52,46 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,5$ )     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| AR-H                                                                              | 7,23-7,85 (9H)                                 | -                                              |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                              | 124,70 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7,4$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                              | 150,25 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 7,5$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                              | 119,10 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 8,8$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                              | 129,52 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                              | 127,04 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                              | 127,50 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>8</sub>                                                                    | -                                              | 141,31 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,5$ )    |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>9</sub>                                                                    | -                                              | 124,80 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6,30$ )   |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>10</sub>                                                                   | -                                              | 129,85 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |
| C <sub>11</sub>                                                                   | -                                              | 126,71 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                              |                  |                    |

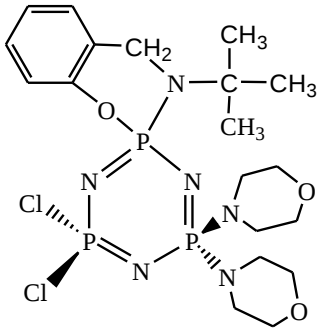
### 3.1.3. Bileşik 5'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.4** Bileşik(5) için  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                      | Kapalı Formülü: C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub><br>m/z: 422 (423 [MH] <sup>+</sup> )<br>En: 159 °C<br>Verim : % 65<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br><table border="1"> <thead> <tr> <th>%C</th> <th>%H</th> <th>%N</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>43,60<br/>( 43,63 )</td> <td>5,97<br/>( 5,93 )</td> <td>16,06<br/>( 16,06 )</td> </tr> </tbody> </table> | %C | %H | %N | 43,60<br>( 43,63 ) | 5,97<br>( 5,93 ) | 16,06<br>( 16,06 ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|--------------------|------------------|--------------------|
| %C                                                                                | %H                                                   | %N                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |    |    |                    |                  |                    |
| 43,60<br>( 43,63 )                                                                | 5,97<br>( 5,93 )                                     | 16,06<br>( 16,06 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |    |    |                    |                  |                    |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                  | <sup>13</sup> C-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |    |    |                    |                  |                    |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                  | -                                                    | 56,10 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 3,5)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |    |    |                    |                  |                    |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                  | 1,36 (s, 9H)                                         | 29,82 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,5)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |    |    |                    |                  |                    |
| NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                                  | 3,14 (m, 4H), 3,22 (m, 4H)                           | 45,95 ( <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4,3), 46,25 ( <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 5,1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |    |    |                    |                  |                    |
| NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                                  | 1,81 (m, 4H), 1,87 (m, 4H)                           | 26,31(d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9.3 ), 26,36(d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9,5)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |    |    |                    |                  |                    |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,19 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 14,5)    | 44,75 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,6)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |    |    |                    |                  |                    |
| AR-H                                                                              | 6,96-7,13 (m, 4H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7,8) | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                    | 128,57 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,4)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                    | 151,16 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 8,9)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                    | 117,91 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                    | 128,65 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                    | 123,54 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |    |    |                    |                  |                    |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                    | 125,77 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |    |    |                    |                  |                    |

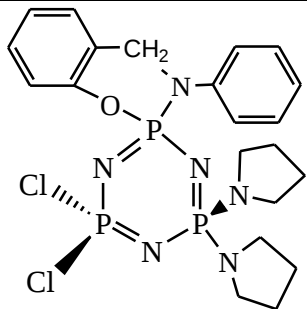
### 3.1.4. Bileşik 6'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.5 Bileşik(6) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri**

|  |                                             |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_6\text{P}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$<br>$m/z$ : 554 (555 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 185 °C<br>Verim : % 60<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |          |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|
|                                                                                   |                                             |                                                | 41,09                                                                                                                                                                                                                                                    | 5,63     | 15,13     |
|                                                                                   |                                             |                                                | ( 41,28 )                                                                                                                                                                                                                                                | ( 5,39 ) | ( 14,99 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                         | -                                           | 56,68 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,6$ )            |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                         | 1,47(s, 9H)                                 | 29.15 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,4$ )            |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 3,18 ve 3,23 (m, 8H)                        | 44,67 ve 44,89                                 |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 3,66 ve 3,76 (m, 8H)                        | 67,22 ve 67,27 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6,6$ )   |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,22 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 16,2$ )     | 45.07 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2,6$ )            |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| AR-H                                                                              | 6,85-7,2 (m, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ )  | -                                              |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                           | 128,40 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,2$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                           | 151,02 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9,0$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                           | 117,94 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,2$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                           | 129,14 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                           | 124,20 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                           | 126,21 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                          |          |           |

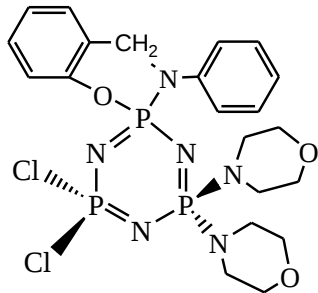
### 3.1.5. Bileşik 7'nin Yapı Analizi

**Çizelge 3.6** Bileşik(7) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                             | Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{P}_3\text{OCl}_2$<br>m/z: 542 (543 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 158 °C<br>Verim : % 20<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |                  |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                   |                                             | 46,41<br>( 45.94 )                                                                                                                                                                                                                           | 5,01<br>( 4.76 ) | 15,47<br>( 15.61 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                                               |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$                                                         | 3,14 ve 3,22 (m, 8H)                        | 43,66 ve 44,11 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,4$ )                                                                                                                                                                                                 |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$                                                         | 1,61 ve 1,88 (m, 8H)                        | 24,19 ve 24,37 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9,4$ )                                                                                                                                                                                                 |                  |                    |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,83 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 14,6$ )     | 50,50 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2,1$ )                                                                                                                                                                                                          |                  |                    |
| AR-H                                                                              | 7,10-7,48 (m, 9H)                           | -                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                           | 123,12 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,7$ )                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                           | 148,98 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8,5$ )                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                           | 116,82 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,9$ )                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                           | 126,79 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                           | 127,04 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                           | 124,80 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |
| C <sub>8</sub>                                                                    | -                                           | 141,43 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |
| C <sub>9</sub>                                                                    | -                                           | 124,13 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ )                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| C <sub>10</sub>                                                                   | -                                           | 127,13 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |
| C <sub>11</sub>                                                                   | -                                           | 121,66 (s)                                                                                                                                                                                                                                   |                  |                    |

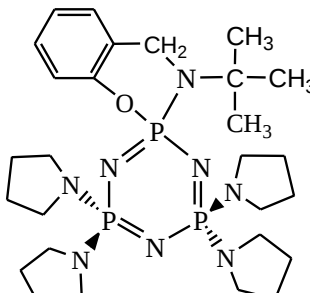
### 3.1.6. Bileşik 8'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.7** Bileşik(8) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                             |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{P}_3\text{O}_3\text{Cl}_2$<br>m/z: 574 (575 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 178 °C<br>Verim : % 19<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>% C                      % H                      % N |                  |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                   |                                             |                                                | 43,83<br>( 44,02 )                                                                                                                                                                                                                                      | 4,73<br>( 4,72 ) | 14,61<br>( 15,30 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 2,60- 3,19 (m, 8H)                          | 43,98 ve 44,72                                 |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 3.60 ve 3.74 (m, 8H)                        | 67,14 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4,9$ )            |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{Ar-CH}_2$                                                                  | 4,70 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 14,2$ )     | 52,92                                          |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{AR-H}$                                                                     | 7,01-7,47 (m, 9H)                           | -                                              |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_2$                                                                      | -                                           | 125,76 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,5$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_3$                                                                      | -                                           | 150,90 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8,9$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_4$                                                                      | -                                           | 118,91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7,3$ )           |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_5$                                                                      | -                                           | 128,47 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_6$                                                                      | -                                           | 126,63 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_7$                                                                      | -                                           | 127,14 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_8$                                                                      | -                                           | 143,26 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_9$                                                                      | -                                           | 124,44 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_{10}$                                                                   | -                                           | 129,28 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |
| $\text{C}_{11}$                                                                   | -                                           | 125,54 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                                         |                  |                    |

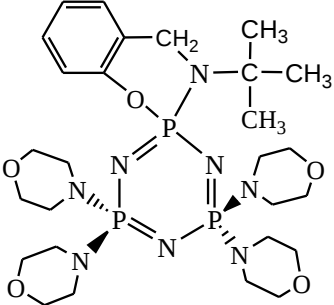
### 3.1.7. Bileşik 9'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.8** Bileşik(9) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|                                                                                   |                                                        |                                                                                                                                                                                                          |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
|  |                                                        | Kapalı Formülü: C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> N <sub>8</sub> P <sub>3</sub> O<br>m/z: 592 (593 [MH] <sup>+</sup> )<br>En: 161 °C.<br>Verim : % 63<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C %H % N |  |  |
|                                                                                   |                                                        | 54,71 7,99 18,90<br>( 54,75 ) ( 7,94 ) ( 18,91 )                                                                                                                                                         |  |  |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                    | <sup>13</sup> C-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                     |  |  |
| <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                          | -                                                      | 55,23 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 3,4 )                                                                                                                                                           |  |  |
| C( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                         | 1,66 (s, 9H)                                           | 29,16 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,4 )                                                                                                                                                           |  |  |
| N <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                         | 1,79 (m, 16H)                                          | 45,99 ve 46,25 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,3 )                                                                                                                                                  |  |  |
| NCH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>2</sub>                                          | 3,13 ve 3,23 (m, 16H )                                 | 26,40 ( d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,9 )                                                                                                                                                          |  |  |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,18 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 15,8)      | 44,86 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,0 )                                                                                                                                                           |  |  |
| AR-H                                                                              | 6,90 -7,21 (m, 4H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8,7) | -                                                                                                                                                                                                        |  |  |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                      | 129,14 ( d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,2 )                                                                                                                                                         |  |  |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                      | 152,40 ( d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 9,0 )                                                                                                                                                         |  |  |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                      | 117,57 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,8 )                                                                                                                                                          |  |  |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                      | 129,14 (s)                                                                                                                                                                                               |  |  |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                      | 122,29 (s)                                                                                                                                                                                               |  |  |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                      | 125,74 (s)                                                                                                                                                                                               |  |  |

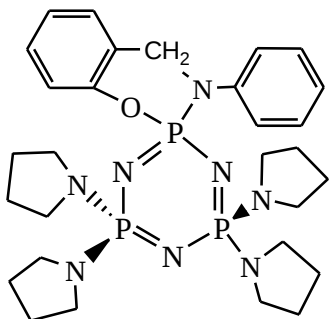
### 3.1.8. Bileşik 10'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.9** Bileşik(10) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_8\text{P}_3\text{O}_5$<br>m/z: 656 (657 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 219 °C<br>Verim : % 30<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |                  |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                   |                                                |                                                | 49,38<br>( 50,00 )                                                                                                                                                                                                                         | 7,21<br>( 6,71 ) | 17,06<br>( 16,56 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)    | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                         | -                                              | 55.85                                          |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$                                             | 1,49 (s, 9H )                                  | 29,46 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,3$ )     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| $\text{N}\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{O}$                              | 3,16 (m, 16H )                                 | 44,92 ve 44,86                                 |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\underline{\text{CH}_2}\text{O}$                                     | 3,65 (m, 16H )                                 | 67,50 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 4,3$ )     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,19 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15,5$ ) | 45,03 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2,4$ )     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| AR-H                                                                              | 6,84 -7,20 (m, 4H )                            | -                                              |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                              | 128,60 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 6,4$ )    |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                              | 151,96 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9,3$ )    |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                              | 117,61 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 5,8$ )    |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                              | 129,26 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                              | 123,27 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                              | 126,26 (s)                                     |                                                                                                                                                                                                                                            |                  |                    |

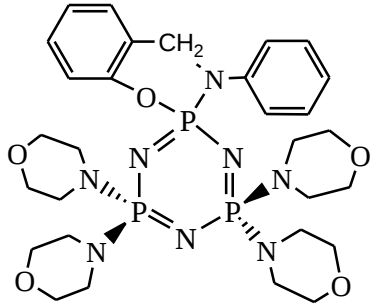
### 3.1.9. Bileşik 11'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.10** Bileşik(11) için  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|                                                                                   |                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|
|  |                                                                                        | Kapalı Formülü: C <sub>29</sub> H <sub>43</sub> N <sub>8</sub> P <sub>3</sub> O <sub>3</sub><br>m/z: 612 (613 [MH] <sup>+</sup> )<br>En: 210 °C.<br>Verim : % 97<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N<br>56.89                      7.02                      18.29<br>( 57,06 )                      ( 6,91 )                      ( 18,24 )<br>) |  |  |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                    | <sup>13</sup> C-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |  |  |
| NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                                  | 3,20 (m, 4H )                                                                          | 44,16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |  |  |
| NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                                  | 3,79 (m, 4H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,5 )                                      | 28,9 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10,4 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |  |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,74 (m, 2H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14,5 , <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 7,5 ) | 52,39 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,5 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |  |
| AR-H                                                                              | 7,15-7,44 (m, 4H )                                                                     | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |  |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                                                      | 125,24 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,7 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |  |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                                                      | 150,62 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 8,3 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |  |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                                                      | 118,92 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 8,1)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  |  |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                                                      | 126,63 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |  |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                                                      | 129,28 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |  |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                                                      | 126,71 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |  |
| C <sub>8</sub>                                                                    | -                                                                                      | 142,08 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,6 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |  |
| C <sub>9</sub>                                                                    | -                                                                                      | 126,66 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,2 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |  |  |
| C <sub>10</sub>                                                                   | -                                                                                      | 129,64 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |  |
| C <sub>11</sub>                                                                   | -                                                                                      | 124,49 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |  |  |

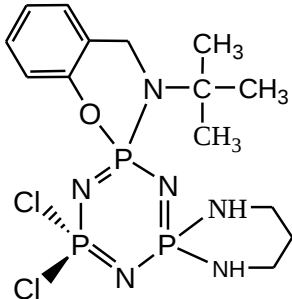
### 3.1.10. Bileşik 12'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.11** Bileşik(12) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                |                                                | Kapalı Formülü: $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{P}_3\text{O}_5$<br>m/z: 676 (677 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 217 °C<br>Verim : % 71<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan): |                  |                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|
|                                                                                   |                                                |                                                | %C                                                                                                                                                                                  | %H               | % N                |
|                                                                                   |                                                |                                                | 51.47<br>( 51,33 )                                                                                                                                                                  | 6.40<br>( 6,34 ) | 16.56<br>( 16,82 ) |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)    | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz) |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 2,58- 3,18 (m, 16H )                           | 43,88 ve 44,15                                 |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$                                                 | 3,50 ve 3,67 (m, 16H )                         | 66,67 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 4,7$ )     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,68 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14,0$ ) | 51,78                                          |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| AR-H                                                                              | 6,96-7,48 (m, 9H )                             | -                                              |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                              | 125,12 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 3,4$ )    |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                              | 150,78 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8,7$ )    |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                              | 117,82 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 7,1$ )    |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                              | 128,10 (s)                                     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                              | 125,37 (s)                                     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                              | 125,94 (s)                                     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>8</sub>                                                                    | -                                              | 143,99                                         |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>9</sub>                                                                    | -                                              | 122,72                                         |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>10</sub>                                                                   | -                                              | 128,36 (s)                                     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |
| C <sub>11</sub>                                                                   | -                                              | 124,68 (s)                                     |                                                                                                                                                                                     |                  |                    |

### 3.1.11. Bileşik 13'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.12 Bileşik (13) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri**

|  | Kapalı Formülü: C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub><br>m/z: 454 (455[MH] <sup>+</sup> )<br>En: 141,5 °C<br>Verim: % 48<br>Element analizi<br>Hesaplanan(Bulunan):<br><table><tr><th>%C</th><th>%H</th><th>% N</th></tr><tr><td>36,96</td><td>5,10</td><td></td></tr><tr><td>18,47<br/>( 36,71 )</td><td>( 5,10 )</td><td>(</td></tr><tr><td>18,45 )</td><td></td><td></td></tr></table> |                                                  |  | %C | %H | % N | 36,96 | 5,10 |  | 18,47<br>( 36,71 ) | ( 5,10 ) | ( | 18,45 ) |  |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--|----|----|-----|-------|------|--|--------------------|----------|---|---------|--|--|
| %C                                                                                | %H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | % N                                              |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| 36,96                                                                             | 5,10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                  |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| 18,47<br>( 36,71 )                                                                | ( 5,10 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | (                                                |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| 18,45 )                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                  |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <sup>13</sup> C-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)             |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| <u>C</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                          | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 44,71                                            |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C( <u>CH</u> ) <sub>3</sub>                                                       | 1,46 ( s, 9H )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 28,80 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,4 )   |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| <u>NH</u> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                         | 2,48 ve 2,57 ( bs, 2H )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | -                                                |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| NH <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                                         | 3,36 (m, 4H )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 40,90 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6,8 )   |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| NHCH <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub>                                          | 1,75 ( m, 2H )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 26,19 ( d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,2 )  |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,19 ve 4,22 (dd, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14,4, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =18,3 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 56,36 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 3,8 )   |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| AR-H                                                                              | 7,04 ve 7,27 (m, 4H )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | -                                                |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 128,44 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,8 )  |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 150,90 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 8,8 )  |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 118,02 ( d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0 ) |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 128,78 (s)                                       |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 123,77 (s)                                       |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 125,71 (s)                                       |  |    |    |     |       |      |  |                    |          |   |         |  |  |

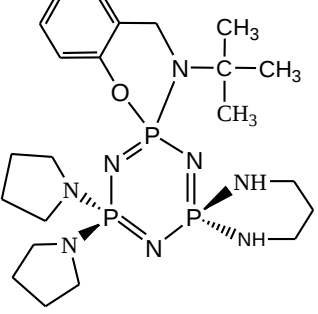
### 3.1.12. Bileşik 14'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.13** Bileşik(14) için  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|                                   |                                                                                               | Kapalı Formülü: C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub><br>m/z: 474 ( 475 [MH] <sup>+</sup> )<br>En: 114<br>Verim : % 54<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>% C                      % H                      % N<br><hr/> 40,54                      4,04                      17,73<br>(40,42)                      (4,01)<br>(17,56) |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fonksiyonel Grup                  | <sup>1</sup> H-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                           | <sup>13</sup> C-NMR<br>(δ=ppm, J=Hz)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 1,75 ve 2,61 (bs, 2H )                                                                        | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 3,12 ve 3,30 (m, 4H )                                                                         | 40,77 ve 40,80 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,9 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 1,70 (m, 2H )                                                                                 | 25,88 ( d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,8 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Ar-CH <sub>2</sub>                | 4,61 ve 4,80 (dd, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =12,5,<br><sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =17,3 ) | 51,75                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| AR-H                              | 7,12 -7,42 (m, 4H )                                                                           | -                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| C <sub>2</sub>                    | -                                                                                             | 124,53 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 5,8 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>3</sub>                    | -                                                                                             | 150,62 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 7,8 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>4</sub>                    | -                                                                                             | 118,82 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 8,2 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>5</sub>                    | -                                                                                             | 126,23 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| C <sub>6</sub>                    | -                                                                                             | 126,41 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| C <sub>7</sub>                    | -                                                                                             | 128,83 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| C <sub>8</sub>                    | -                                                                                             | 142,93 (d, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 2,0 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>9</sub>                    | -                                                                                             | 126,40 (d, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 4,0 )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| C <sub>10</sub>                   | -                                                                                             | 129,11 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| C <sub>11</sub>                   | -                                                                                             | 123,79 (s)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

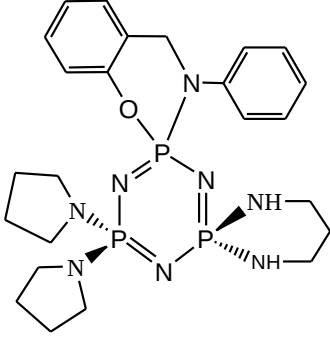
### 3.1.13. Bileşik 15'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.14** Bileşik(15) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                                     |                                                                            | Kapalı Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_8\text{P}_3\text{O}$<br>$m/z$ : 524 ( 525 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 128 $^\circ\text{C}$<br>Verim : % 66<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |        |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|
|                                                                                   |                                                                     |                                                                            | 50,31                                                                                                                                                                                                                                                      | 7,49   | 21,44   |
|                                                                                   |                                                                     |                                                                            | ( 50,30)                                                                                                                                                                                                                                                   | (7,48) | ( 22,01 |
|                                                                                   |                                                                     |                                                                            | )                                                                                                                                                                                                                                                          |        |         |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta=\text{ppm}$ , $J=\text{Hz}$ )        | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta=\text{ppm}$ , $J=\text{Hz}$ )            |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                         | -                                                                   | 55,80 ( d, $^2J_{\text{PC}} = 3,7$ )                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                                         | 1,47 (s, 9H )                                                       | 29,06 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3,6$ )                                        |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$<br>(pyr)                                                | 3,12 ve 3,19 (m, 8H )                                               | 46,15 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4,4$ ) ve 45,90 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3,9$ ) |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$<br>(pyr)                                                | 1,78 ve 1,82 (m, 8H )                                               | 26,32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9,1$ ) ve 26,26 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9,3$ ) |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 2,20 ve 2,30 (bs, 2H )                                              | -                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 3,30 ( m,4H )                                                       | 41,59 (s)                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 1,63 ( m, 2H )                                                      | 27,03 ( d, $^3J_{\text{PC}} = 5,6$ )                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,16 ve 4,25 (dd, $^3J_{\text{PH}}=13,4$ , $^2J_{\text{HH}}=17,0$ ) | 44,87                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| AR-H                                                                              | 6,90 – 7,19 (m, 4H )                                                | -                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                                   | 128,78 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5,7$ )                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                                   | 152,18 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9,5$ )                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                                   | 117,80 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6,0$ )                                       |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                                   | 127,99 (s)                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                                   | 122,44 (s)                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                                   | 125,65 (s)                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                            |        |         |

### 3.1.14. Bileşik 16'ün Yapı Analizi

**Çizelge 3.15** Bileşik(16) için  $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS ve Element analiz verileri

|  |                                                                  |                                                                        | Kapalı Formülü: $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_8\text{P}_3\text{O}$<br>m/z: 544 ( 545 $[\text{MH}]^+$ )<br>En: 63 $^\circ\text{C}$<br>Verim : % 63<br>Element analizi Hesaplanan(Bulunan):<br>%C                      %H                      % N |          |   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---|
|                                                                                   |                                                                  |                                                                        | 52,89                                                                                                                                                                                                                                                  | 6,47     |   |
| 20,66                                                                             |                                                                  |                                                                        | ( 52,75 )                                                                                                                                                                                                                                              | ( 6,47 ) | ( |
| 20,71)                                                                            |                                                                  |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| Fonksiyonel Grup                                                                  | $^1\text{H}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)                      | $^{13}\text{C}$ -NMR<br>( $\delta$ =ppm, J=Hz)                         |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ (pyr)                                                   | 3,12 (m, 8H )                                                    | 45,68 (d, $^2J_{\text{PC}}=3,6$ ) ve 45,90 (d, $^2J_{\text{PC}}=4,1$ ) |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ (pyr)                                                   | 1,64 ve 1,78 (m, 8H )                                            | 26,17 ve 26,21 (d, $^3J_{\text{PC}}=9,2$ )                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 2,30 ve 3,74 (bs, 2H )                                           | -                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 2,75 ve 2,94 (m, 4H )                                            | 41,54 (d, $^2J_{\text{PC}}=3,5$ )                                      |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$                                                        | 1,85 (m, 2H )                                                    | 26,65 ( d, $^3J_{\text{PC}}=5,6$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| Ar-CH <sub>2</sub>                                                                | 4,67 (dd, 2H , $^3J_{\text{PH}}=13,6$ , $^2J_{\text{HH}}=14,8$ ) | 50,20 (s)                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| AR-H                                                                              | 6,97 – 7,46 (m, 9H )                                             | -                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>2</sub>                                                                    | -                                                                | 125,12 (d, $^3J_{\text{PC}}=5,8$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>3</sub>                                                                    | -                                                                | 151,60 (d, $^2J_{\text{PC}}=8,4$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>4</sub>                                                                    | -                                                                | 118,59 (d, $^3J_{\text{PC}}=7,8$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>5</sub>                                                                    | -                                                                | 128,19 (s)                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>6</sub>                                                                    | -                                                                | 122,64 (s)                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>7</sub>                                                                    | -                                                                | 124,51 (s)                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>8</sub>                                                                    | -                                                                | 144,84 (d, $^2J_{\text{PC}}=1,8$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>9</sub>                                                                    | -                                                                | 125,32 (d, $^3J_{\text{PC}}=3,7$ )                                     |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>10</sub>                                                                   | -                                                                | 128,28 (s)                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |
| C <sub>11</sub>                                                                   | -                                                                | 126,15 (s)                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        |          |   |

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Bileşiklerin Sentezi İle İlgili Yorumlar

Bu çalışmada temel olarak iki farklı grup bileşik sentezlemiştir. Bu bileşikler, ligand olarak kullanılan N-alkil/aril-o-hidroksibenzilaminler ve bunların trimer ile etkileştirilmesinden elde edilen fosfazen bileşikleridir. N-alkil/aril-o-hidroksibenzilamin sentezinde öncelikle salisilaldehit ile alifatik ve aromatik aminlerin metanol ortamındaki reaksiyonlarında imin bileşikleri (shift bazları) sentezlenmiştir. Daha sonra bu imin bileşikleri yine alkol ortamında  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek N-alkil/aril-o-hidroksibenzilamin bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler % 50-60 verim ile elde edilmiştir.

Mono-spiro-fosfazen bileşikleri (**3**, **4**) ise, bu ligandların 1:1 mol oranında oda sıcaklığında ve THF çözücüsü içerisinde etkileştirilmesi ile elde edilmiştir. Daha sonra (**3**) ve (**4**) numaralı bileşiklerin pirolidin ve morfolin ile farklı mol oranlarıyla etkileştirilmesinden kısmen substitüe geminal ve tamamen substitüe fosfazen bileşikleri, yine bu bileşiklerin 1,3-diaminopropan 1:1 mol oranında etkileştirilmesinden dispiro-fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Dispiro-fosfazen bileşiklerinin pirolidin ile etkileştirilmesinden de tamamen substitüe bileşikler elde edilmiştir. Bifonksiyonel ligandlar ile trimerin 1:1 mol oranında tepkimesinden yalnızca spiro bileşikler elde edilmiştir. Bu monospiro bileşiklere 2 mol pirolidin veya morfolin bağlanması ile oluşacak olan geminal, non- geminal-cis ve non-geminal-trans ürünlerden yalnızca geminal izomerler kolon kromatografisi ile saflaştırılıp izole edilmiştir. Mono-spiro bileşiklerin (**3**, **4**) 1,3-diaminopropan ile etkileştirilmesinden de yine spiro bileşikler elde edilmiştir.

### 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz Sonuçları

Bileşiklerin tamamı C, H, N ve O atomları içermektedir, fakat element analizi C, H ve N atomları için yapılmıştır. Bu üç atom sonuçlarında teorik ve deneysel verilerin tutarlı olması oksijen analizine ihtiyaç bırakmamaktadır. Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin tamamının teorik ve deneysel element analiz sonuçları bölüm 3

“Araştırma Bulguları” çizelge 3,2–3.15’ de verilmiştir. Deneysel sonuçlar teorik değerler ile hata sınırları içerisinde uyumluluk göstermektedir. Bu sonuçlar bileşikler için düşünülen yapıları doğrulamıştır.

#### 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR ile İlgili Yorumları

Bileşiklerin FT-IR spektrumları Ek–1’ de spektrumlardan gözlenen karakteristik piklerin dalga sayıları çizelge 4,1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen Fosfzen Bileşiklerinin FTIR verileri (cm<sup>-1</sup>)

| Bileşik No | V <sub>CH</sub> aromatik | V <sub>CH</sub> alifatik | V <sub>PN</sub> | V <sub>PCI</sub> | V <sub>PNH</sub> |
|------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| 3          | 3094–3074                | 2972-2855                | 1245-1176       | 579; 483         | -                |
| 4          | 3088-3045                | 2976-2845                | 1260;1185       | 578;519          | -                |
| 5          | 3094–3074                | 2963-2865                | 1234;1169       | 584;480          | -                |
| 6          | 3094–3074                | 2966-2851                | 1248;1170       | 553;489          | -                |
| 7          | 3081-3019                | 2974-2869                | 1243;1172       | 576;517          | -                |
| 8          | 3091-3074                | 2946-2860                | 1199;1172       | 566;485          | -                |
| 9          | 3094-3074                | 2966-2851                | 1193;1169       | -                | -                |
| 10         | 3094-3074                | 2975-2847                | 1246-1180       | -                | -                |
| 11         | 3087-3067                | 2946-2860                | 1199-1172       | -                | -                |
| 12         | 3093-3070                | 2958-2846                | 1204-1174       | -                | -                |
| 13         | 3030-3048                | 2846-2960                | 1164            | 574,475          | 2976             |
| 14         | 2950-3080                | 2865-2962                | 1161            | 504,517          | 3251             |
| 15         | 2944-3063                | 2846-2870                | 1167            | -                | 3274             |
| 16         | 2950-3050                | 2866-2962                | 1165-1198       | -                | 3284             |

Bütün bileşiklerin spektrumlarında aromatik CH gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşim batları sırası ile 3098-3080, 3086-3050 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları ise 2967-2800 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenmiştir. 3250 V<sub>NH</sub> piklerinin yayvan olması 13-16 bileşiklerde NH grubunun hidrojen bağı

oluşturduğunu göstermektedir. Fosfazen halkasının  $V_{P=N}$  gerilme titreşimleri 1126 ile 1241  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenmiştir. Kısmen sübstitüe olmuş yapıdaki monospiro fosfazen türevlerinin  $V_{P-Cl}$  absorpsiyon pikleri 582-570 ve 523-524  $\text{cm}^{-1}$  aralığında iki grup halinde gözlenmiştir.

#### 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin kütle spektrumları ESI-MS (elektron sprey iyonizasyon kütle spektrometre) metodu ile alınan kütle spektrumları Ek-1’ de, spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen veriler çizelge 3.2-3.15’de verilmiştir.

Bileşiklerin mol kütleleri Cl atomunun en bol izotopu  $^{35}\text{Cl}$  esas alınarak yapılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumlarında moleküler iyon piki  $[M]^+$  veya bir proton almış halinin  $[MH]^+$  pikleri gözlenmiştir. Kütle verileri bileşiklerin beklenen yapılarını doğrulamaktadır.

#### 4.5. Sentezlenen Bileşiklerin $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Ek-1’de fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 3,1’de verilmiştir.

Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları protonla eşleşmemiş (decoupled) ve protonla eşleşmiş (coupled) olarak iki farklı şekilde alınmıştır. Bu spektrumların beraber değerlendirilmesinden ligandların spiro bağlanmış oldukları tespit edilmiştir.

$^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarındaki spin sistemleri bileşik **3**, **4**, **10**, **11** ve **12** için  $AX_2$ , bileşik **5**, **6**, **7**, **13**, **14**, **15** ve **16** için  $AMX$ , bileşik **8**  $ABX$  ve bileşik **9** ise  $AB_2$  olarak bulunmuştur.  $AX_2$  spin sisteminde spiro halkanın fosfor atomuna ait üçlü, diğer eşdeğer fosfor atomuna ait ikili pikler gözlenmiştir.  $AMX$  spin sisteminde ise üç farklı fosfor atomunun sinyalleri dörtlü pikler olarak gözlenmiştir.

Bileşik **5–8**’ de sekonder amin gruplarının fosfazen halkasına geminal bağlandığı yine protonla eşleşmiş ve eşleşmemiş spektrumların beraber değerlendirilmesinden tespit edilmiştir. Trimer ile sekonder aminlerin tepkimelerinde geminal ya da non-geminal bağlanma, sekonder amin grubuna bağlı olarak gözlenebilmektedir [66]. 1,2-etandiol, 1,3-propandiol, 1,4-bütandiol gibi bifonksiyonel nükleofiller ile trimerin

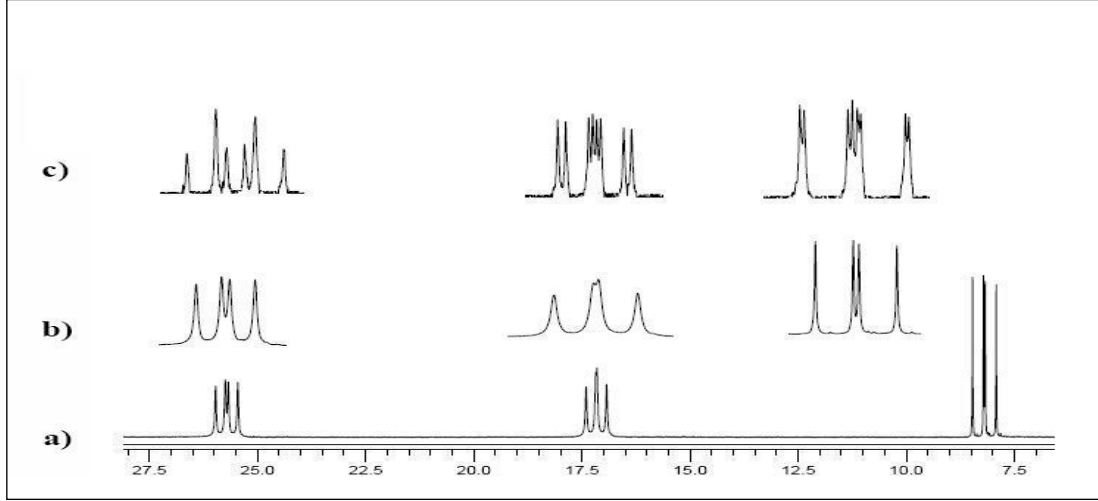
reaksiyonundan elde edilmiş mono-spiro bileşiklerin pirolidin ile 1:2 mol oranında etkileştirilmesinden oluşan bileşiklerde pirolidin gruplarının non-geminal bağlandığı literatürde belirtilmiştir [67].

Bileşiklerdeki fosfor atomlarının etkileşim sabitleri 45,0–59,9 Hz arasında bulunmuştur. Bileşik 5, 6, 7, 8, 13, 14, 15 ve 16'da bileşiklerin fosfor atomları bir adet kiral merkez içermektedir. Bu kiral merkez aril-oksi grubu içeren spiro halkanın fosfor atomudur. Beklendiği gibi bu bileşikler rasem karışım halindedirler. Bu bileşiklerin enantiyomerleri literatürde belirtilen [52, 54, 81] CSA [(S)-2,2,2-trifluoro-1-(9'-anthryl)ethanol] ilaveli <sup>31</sup>P-NMR spektrumları alınarak analiz edilmiştir. Enantiyomerlerin sinyallerindeki kimyasal kayma değişimleri 30:1 oranında CSA: Bileşik çözeltilerinden alınan <sup>31</sup>P-NMR spektrumları ile farklılıkları 5-8 bileşiklerinde belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** <sup>31</sup>P-NMR değerleri üzerinde CSA'nın etkisi

| Bileşik                                                                   | >PX <sub>2</sub> | >PCl <sub>2</sub> | >P(ORN) | X yada X <sub>2</sub>            | <sup>2</sup> J(PP)/Hz |      |      |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------|----------------------------------|-----------------------|------|------|
|                                                                           | 1                | 2                 | 3       |                                  | 1,2                   | 1,3  | 2,3  |
| Kimyasal kayma değişimleri (ppb) CSA:bileşik mol oranı 30:1               |                  |                   |         |                                  |                       |      |      |
| 5                                                                         | -4.0             | 291.7             | 151.5   | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N  | 46.9                  | 47.6 | 56.8 |
| 6                                                                         | -108             | 116.5             | -4.5    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO | 58.3                  | 58.5 | 55.0 |
| 7                                                                         | 45               | 144.5             | 73      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N  | 43.7                  | 51.9 | 57.5 |
| 8                                                                         | -190             | 150               | -4.2    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO | 48.7                  | 50.8 | 56.5 |
| Enantiyomerlerin sinyallerinin ayrılması (ppb) CSA:Bileşik mol oranı 30:1 |                  |                   |         |                                  |                       |      |      |
| 5                                                                         | 212              | 141               | 95      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N  |                       |      |      |
| 6                                                                         | 70               | 55                | 25      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO |                       |      |      |
| 7                                                                         | 38               | 149               | 28      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N  |                       |      |      |
| 8                                                                         | 80               | 200               | -       | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO |                       |      |      |

30:1 oranında CSA ilave edilmesi  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundaki her bir sinyalin eşit büyüklükte ikiye yarılmaya sebep olmuştur. Bu durum belirtilen bileşiklerin rasem karışım olduğunu göstermektedir. Örnek olarak bileşik (7)'nin spektrumu şekil 4.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.1.** Bileşik (7)'nin 30:1 oranında CSA ilavesi ile  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundaki değişimi

#### 4.6. Sentezlenen Bileşiklerin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin protonla etkileşmemiş  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Ek-1'de, spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen veriler çizelge 3.2-3.15'de verilmiştir. Spektrumların  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü içerisinde alınmıştır.

Fosfor atomlarının karbon sinyallerini ikiye yarmasından dolayı fosfor atomuna iki bağ ve üç bağ uzaklıktaki karbon atomlarının sinyalleri ikili pikler halinde gözlenmiştir.

Bileşiklerin tamamının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında elde edilen pik sayıları bileşiklerin yapılarındaki karbon sayıları ile birebir uyum içerisinde. Spektrumlarda benzilik  $\text{Ar}-\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait sinyaller 44,75-56,40 ppm aralığında ve fosfor ile iki bağ uzaklıktan etkileşim sabiti ortalama 2,5 Hz olarak bulunmuştur. Bazı bileşiklerde ise bu etkileşim sabiti 2,0 Hz'den daha küçük olduğu için sinyaller tekli pik olarak gözlenmiştir. Benzilik karbonların fosforla etkileşim sabitleri spiro halkanın

büyüklüğüne bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Beşli halkalarda bu etkileşim sabiti 6,0-7,0 Hz iken altılı halkalar 2,0-3,0 Hz aralığındadır [69].

o-hidroksibenzilamin grubu aromatik halkasındaki karbon atomlarından  $C_2$  karbon atomlarına ait pikler spektrumlarında 123,0 ile 129,0 ppm aralığında ve fosfor ile üç bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri 3,4-7,4 Hz aralığında olduğu bulunmuştur. 3,5 Hz civarındaki küçük etkileşim sabitleri azota bağlı süstitüentin fenil ve fosfor atomlarına bağlı süstitüentlerin morfolin gruplarının bağlı olduğu bileşiklerde (**8** ve **12**) gözlenmiştir.

$C_3$  karbon atomu bir tersiyer karbon olup bu atoma ait sinyaller en yüksek kimyasal kayma değerinde ve fosfor atomu tarafından iki bağ uzaklıktan ikiye yarılmış kısa pikler halinde gözlenmiştir. Fosfor ile etkileşim sabitleri 8,0-9,0 Hz civarındadır. Spiro halkadaki azot atomuna bağlı süstitüentlerdeki azota direk bağlı karbon atomları da fosfora iki bağ uzaklıktadır (benzilik karbon atomunda olduğu gibi). Aynı şekilde pirolidin ve morfolin halkalarının  $NCH_2$  karbon atomlarında fosfor atomuna iki bağ uzaklıkta olup, bu karbonlarının tamamının fosfor ile etkileşim sabitleri 5,0 Hz'den küçüktür.  $C_3$  karbon atomları ise fosfor atomu ile iki bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri 8,0-10,0 Hz aralığındadır.

Pirolidin grubu bulunduran bileşiklerde pirolidin halkalarının  $NCH_2$  karbon atomlarına ait sinyaller fosfor atomu tarafından iki bağ uzaklıktan ikiye yarılmış ikili pikler olarak 43,0-47,0 ppm,  $NCH_2CH_2$  karbon atomlarına ait sinyaller yine fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmış pikler olarak 25,0-27,0 ppm aralığında gözlenmiştir. Fosfor karbon etkileşim sabitleri  $NCH_2$  için iki bağ uzaklıktan 3,0-4,5 Hz ve  $NCH_2CH_2$  için üç bağ uzaklıktan 8,0-10,0 Hz'dir. Aynı fosfor atomuna bağlı iki pirolidin halkası spiro halkanın farklı taraflarını gördüğü için bu iki halkanın hem  $NCH_2$  hemde  $NCH_2CH_2$  karbon atom sinyallerinin kimyasal kaymaları birbirinden az miktarda (0,5 ppm kadar ) farklıdır. Halkadaki iki bağ uzaklıktan fosfor ile etkileşim sabitleri, üç bağ uzaklıktan etkileşim sabitlerine göre daha küçük olması fosfazen kimyasında yaygın olarak karşılaşılan bir durumdur.

Morfolin halkaların bulunduğu bileşiklerde, morfolin halkasının  $NCH_2$  ve  $NCH_2CH_2O$  karbon atomlarına ait sinyaller sırası ile 43,0-45,0 ppm ve 66,0-68,0

ppm aralığında çıkmıştır. Pirolidin halkalarında olduğu gibi üç bağ uzaklıkta etkileşim sabitleri, iki bağ uzaklıkta olanlara göre daha büyüktür.

Yapısında 1,3-diaminopropan bulunan bileşiklerde  $\text{NCH}_2$  ve  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  karbon atomlarına ait sinyaller sırası ile 40,0-42,0 ppm ve 26,0-27,0 ppm aralığında çıkmıştır. 1,3-diaminopropan gruplarının  $\text{NHCH}_2$  karbon atomları ile fosforların etkileşim sabitleri 5,0-7,0 Hz,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$  sinyalleri ile fosforların etkileşim sabitleri 5,0-6,0 Hz ile ikiye yarılmış pikler olarak gözlenmiştir.

#### 4.7. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Ek-1’de, spektrumların değerlendirilmesinden elde edilen kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri ise çizelge 3.2-3.15’de verilmiştir.

Bileşiklerin tamamında bulunan  $\text{Ar-CH}_2$  protonlarına ait pikler fosfor tarafından yarılmış ve etkileşim sabitleri 14,0-16,0 Hz aralığında bulunmuştur. Bu protonların fosforla etkileşim sabitleri literatürdeki benzer yapıdaki bileşikler ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmiştir [6].

Bileşik **11**, **13-16**’nın  $\text{Ar-CH}_2$  protonları birbirinden farklı bu protonların birbirini ve fosfor atomunun her bir sinyali yarması nedeniyle bu sinyaller ikilinin ikilisi (dd) olarak gözlenmiştir. Bu hidrojenlerin fosfor ile etkileşim sabitleri 13,0-16,5 Hz, hidrojenlerin birbiri ile etkileşim sabiti ise 17,0-18,0 Hz olarak bulunmuştur.

Pirolidin ve morfolin halkaları bulunduran bileşiklerde  $^{13}\text{C}$ -NMR sinyallerinde olduğu gibi  $\text{NCH}_2$  ve  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  proton sinyalleri iki gruba ayrılmıştır.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumlarında gözlenen ilginç bir durum diamino-propan halkalarındaki  $\text{NH}$  protonlarına ait sinyallerinde birbirlerinden farklı olmalarıdır.

Bileşik **3** ve **4**’deki dört klor atomunun ikisinin geminal substitüsyonu veya dördünde pirolidin, morfolin veya 1,3-diaminopropan ile substitüsyonu sonucunda

oluşan bileşiklerde  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$  ve  $\text{NHCH}_2$  grupları spiro halkanın farklı taraflarını gördükleri için birbirlerinden farklıdır.

#### 4.8. X-ışınları Spektrumları ile İlgili Yorumlar

##### 4.8.1. Bileşik 4'ün X-ışınları Yapı Analizi

Bileşiğin kristal verileri çizelge 4.3'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 4.4'de verilmiştir.

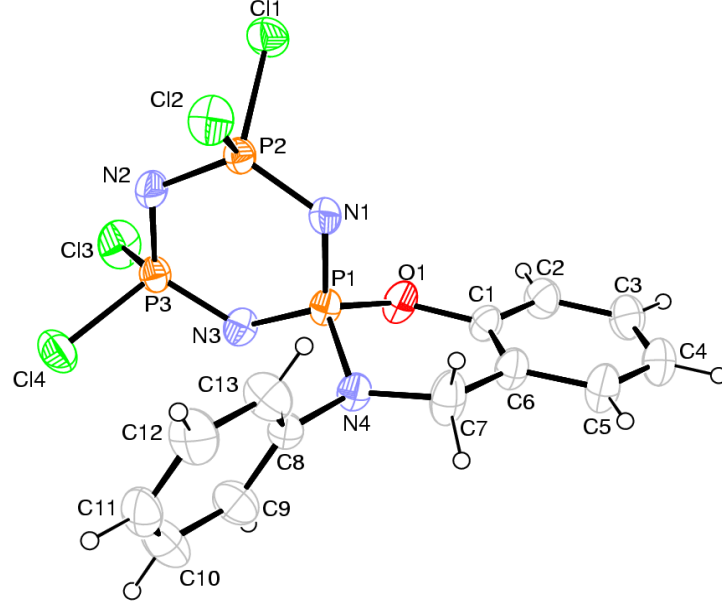
**Çizelge 4.3.** Bileşik 4'ün parametre detayları ve kristal bilgileri

|                                           |                                                               |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Kapalı Formülü</b>                     | $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4 \text{P}_3\text{OCl}_4$ |
| <b>Molekül Ağırlığı</b>                   | 473.97                                                        |
| <b>Kristal Sistemi</b>                    | Triklinik                                                     |
| <b>Uzay Grubu</b>                         | P -1                                                          |
| $a$ (Å)                                   | 8.868(8)                                                      |
| $b$ (Å)                                   | 10.765(5)                                                     |
| $c$ (Å)                                   | 11.823(6)                                                     |
| $\alpha$ (°)                              | 68.28(4)                                                      |
| $\beta$ (°)                               | 69.68(5)                                                      |
| $\gamma$ (°)                              | 68.91(5)                                                      |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                     | 948.0(11)                                                     |
| <b>Z</b>                                  | 2                                                             |
| $\mu$ (MoK $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> ) | 0.888 (Mo K $\alpha$ )                                        |
| $\rho$ (calcd) (g cm <sup>-3</sup> )      | 1.660                                                         |
| <b>Toplam Yansıması</b>                   | 12193                                                         |
| <b>Bağımsız Yansıması</b>                 | 11745                                                         |
| $R_{\text{int}}$                          | 0.0934                                                        |
| $2\theta_{\text{max}}$ (°)                | 40.00                                                         |
| $T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$         | 0.806 / 0.878                                                 |
| <b>Parametreler</b>                       | 227                                                           |
| $R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$                  | 0.0781                                                        |
| wR                                        | 0.2835                                                        |

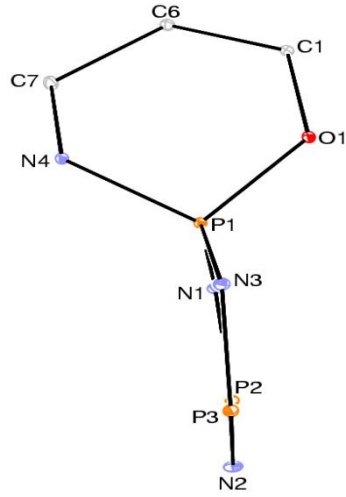
**Çizelge 4. 4.** Bileşik 4'ün seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve seçilmiş bağ açıları (°)

|             |            |             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| P1-N1       | 1.600(3)   | P1-N3       | 1.583(3)   | P2-N1       | 1.563(3)   |
| P2-N2       | 1.585(3)   | P3-N2       | 1.576(3)   | P3-N3       | 1.569(3)   |
| P1-N4       | 1.637(3)   | P1-O1       | 1.581(2)   |             |            |
|             |            |             |            |             |            |
| N1-P1-N3    | 115.28(15) | N1-P2-N2    | 119.23(16) | N2-P3-N3    | 119.73(15) |
| P1-N1-P2    | 122.90(17) | P2-N2-P3    | 119.34(18) | P1-N3-P3    | 122.57(18) |
| N3-P1-N4    | 110.81(16) | N3-P1-O1    | 107.01(15) | N1-P1-N4    | 112.30(15) |
| N1-P1-O1    | 107.51(17) | O1-P1-N4    | 102.97(13) | P1-N4-C7    | 118.5(3)   |
| P1-N4-C8    | 117.10(19) | C7-N4-C8    | 115.5(2)   |             |            |
|             |            |             |            |             |            |
| N3-P1-N1-P2 | 6.6(3)     | O1-P1-N3-P3 | -130.3(2)  | N2-P2-N1-P1 | 1.7(3)     |
| N4-P1-N1-P2 | -121.6(2)  | N1-P1-N3-P3 | -10.8(3)   | N2-P3-N3-P1 | 6.6(3)     |

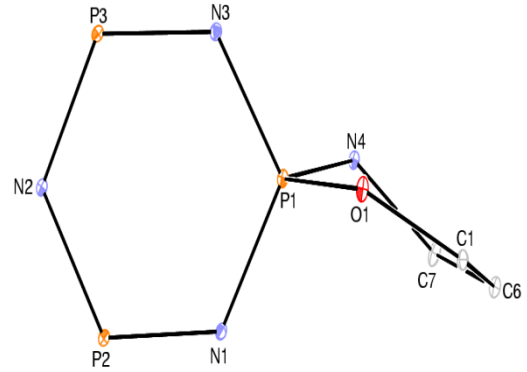
Bileşğin X-ışını kırınım yöntemi ile kristal yapısı belirlenmiştir. Bileşğin ORTEP3 çizimi, fosfazen halka konformasyonu ve altı spiro halka konformasyonu şekil 4.2’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.2 a)** Bileşik 4’nin ORTEP3 çizimi, **b)** Fosfazen halka konformasyonu, **c)** Altı elemanlı spiro halka konformasyonu

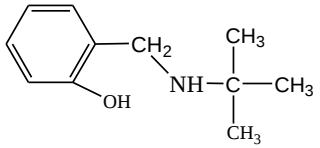
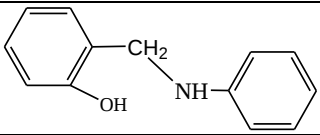
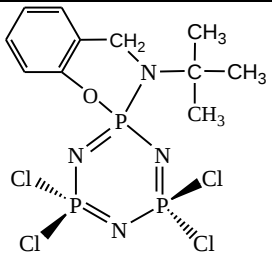
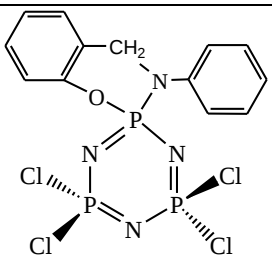
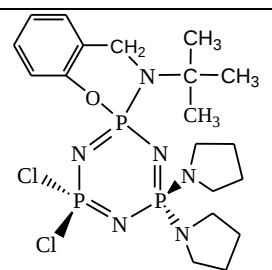
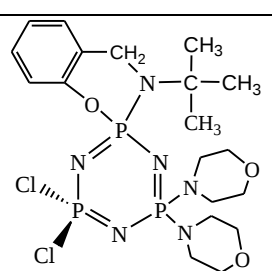
Bileşik asimetrik birimde iki molekül içermektedir. Fosfazen halkası düzlemsel olmayıp düzleşmiş kayık yapıdadır [ $Q_T = 0,107(3) \text{ \AA}$ ,  $\varphi_2=152,5(1,3)^\circ$  ve  $\theta_2 = 102,1(1,3)^\circ$ ]. Fosfazen halkasının halka içi P-N bağ uzunlukları  $1,563(3)$ - $1,600(3) \text{ \AA}$  olup, ortalama  $1,579(3) \text{ \AA}$  'dur. Halka dışı P-N bağ uzunlukları ise  $1,637(3) \text{ \AA}$  olup, halka içi bağlara göre daha uzundur. Halka içi P-N bağları ikili bağ karakteri göstermektedir. Halka dışı P-N bağı ise tekli bağ karakterindedir. Fosfazenlerde tekli ve çiftli bağ uzunlukları sırası  $1,628$ - $1,691$  ve  $1,571$ - $1,604 \text{ \AA}$  'dur(83). Son zamanlardaki fosfazenlerdeki bu ikili bağ karakterinin negatif hiper konjugasyondan kaynaklandığı ifade edilmektedir [71,72]. Bileşiğin halka içi  $N1-P1-N3(\alpha)$  açısı daralırken,  $P1-N1-P2(\beta)$  ve  $N1-P2-N2(\gamma)$  açıları standart  $N1-P1-N3$  bileşiğine göre genişlemiştir. Trimerde standart kabul edilen değerler  $\alpha = 118,3(2)^\circ$ ,  $\beta = 121,4(3)^\circ$ ,  $\gamma = 118,3(2)^\circ$  ve  $\gamma = 121,4(3)^\circ$ 'dir [73]. Fosfazen bileşiklerinde bu açı değişimleri negative hiper konjugasyon ve fosfor atomu üzerindeki yük yoğunluğundan kaynaklandığı ifade edilmiştir [71]. N4 atomu etrafındaki bağ açılarının toplamı  $351,1(2)^\circ$  olup bu durum N4 atomunun hibritleşmesinin üçgen düzlemde piramidal yapıya kaydığını göstermektedir. N4 atomunun hibritleşmesindeki piramitliğe kayması fosfazen ve spiro halkanın konformasyonundan kaynaklanmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında genel olarak yapıları, özgün formülleri ve adlandırmaları çizelge 4.5.' de verilen hepside orijinal olmak üzere toplam **16** bileşik sentezlendi. Bu bileşikler;

- N-süstitüe amin bileşiği
- Mono-*spiro*-fosfazen bileşikleri
- Di-*spiro*-fosfazen bileşikleri
- Kısmen süstitüe *spiro*-fosfazen bileşiği
- Tamamen süstitüe *spiro*-fosfazen bileşiği

Bu bileşiklerin yapıları elemental analiz, ESI-MS, , FTIR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR ve CSA- $^{31}\text{P}$ -NMR teknikleri ve X-ışınları kristallografisi yöntemi ile kesin olarak aydınlatıldı.

**Çizelge 4.5.** Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

| Bileşik No | Açık Yapısı                                                                         | Adı                                                                                                                                                                           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.         |    | N-tertiyerbütıl-o-hidroksobenzilamin                                                                                                                                          |
| 2.         |    | N-fenil-o-hidroksobenzilamin                                                                                                                                                  |
| 3.         |    | 3-tertiyerbütıl-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2 benzoksazafosforin-[2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ][1,3, 5, 2,4,6] triaza trifosforin          |
| 4.         |   | 3-Fenil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ][1,3,5,2,4,6] triaza trifosforin                    |
| 5.         |  | 3-Terziyerbütıl-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin |
| 6.         |  | 3-Terziyerbütıl-4,4-dimorfolino-6,6-dikloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin |

|     |  |                                                                                                                                                                                   |
|-----|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.  |  | 3-Fenil-4,4-diprolidino-6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin            |
| 8.  |  | 3-Fenil-4,4-dimorfolino-,6,6-dikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin           |
| 9.  |  | 3-Tersiyerbütil-4,4-6,6-tetraprolidino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin         |
| 10. |  | 3-Tersiyerbütil-4,4-6,6-tetramorfolino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin         |
| 11. |  | 3-Fenil-4,4,6,6-tetrapirolidino-4,6,6-trikloro-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin |
| 12. |  | 3-Fenil-4,4,6,6-tetramorfolino-3,4-hihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin                 |

|     |  |                                                                                                                                                                                                  |
|-----|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 13. |  | 3-tertiyerbütil-4,4-spiro-(propan-1,3-diamino)-6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin |
| 14. |  | 3-fenil-4,4- spiro-(propan-1,3-diamino)-6,6-dikloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin           |
| 15. |  | 3-ter-bütil-4,4- spiro-(propan-1,3-diamino)-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin  |
| 16. |  | 3-fenil-4,4- spiro-(propan-1,3-diamino)-6,6-dipirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin-[2λ <sup>5</sup> , 4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin      |

## KAYNAKLAR

- [1] Allcock, H. R., Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, John Wiley Sons Inc., New Jersey, 2003.
- [2] Gleria, M., Jaegler, R. D., Phosphazenes A Worldwide Insight, Nova Science Publishers Inc., New York, 2004.
- [3] Porwolik-Czomperlik, I., Siwwy, M., Şek, D., Kaczmarczyk, B., Nasulewicz, A., Jaroszewicz, I., Pelczyńska, M., Opolski, A., Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazatriene derivatives Acta Pol. Pharm., 61, 267-272, 2004.
- [4] Greish, Y. E., Bender, J. D., Lakshmi, S., Brown, P. W., Allcock, H. R., Laurencin, C. T., Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyloxynbenzoate)phosphazene composites for biomedical applications, Biomaterials, 26, 1-9, 2005.
- [5] Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L. Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z., Solak, A. O., Phosphorus-Nitrogen Compounds. 18. Sythesis, Stereogenic Properties, Structural and Elektrochemical Investigations, Biological Activities, And DNA Interactions of New spirocyclic Mono- and bisferrcenylphosphazene Derivatives., Inorg.Chem., 48, 10102-10116, 2009.
- [6] Işıklan, M., Asmafiliz, N., Özalp, E. E., İlter, E. E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Bilir, L. Y. K., Açık, L., Akyüz, E., Phosphorus-Nitrogen Compounds. 21. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, And DNA Interactions Of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors Of Chiral Phosphazenes With Stereogenic Centers Upon The Addition Of Chiral Solvating Agents, İnorganic Chemistry, 49, 7057-7071, 2010.
- [7] Liebig, J. V., Über Eine Verbindung Des Phosphors Mit Dem Stickstoff – Nachtrag, Annalen 11, 139–151, 1834.
- [8] Rose, H., Ann.Chem., 11, 131, 1834.
- [9] Meyer, K. H., Lotmar, W., Pankow, G. W., Sur Le Chlorure De Polyphosphornitrile, Caoutchouc İnorganique, Helvetica Chimica Acta. 19, 930-948, 1936.
- [10] Breza M., The Electronic Structure Of Planar Phosphazene Rings, Polyhedron, 19, 389-397, 2000.

- [11] Emsley, J., Udy, P. B., Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides J. Chem. Soc. A., 768-772, 1971.
- [12] Gladstone, J. H., Holmes, J. D., On Chlorophosphurett Of Nitrogen, and Its Products of Decomposition J. Chem. Soc. , London 17, 225-237, 1864.
- [13] Allen, C. W., Linear, Cyclic And Polymeric Phosphazenes. Coordination Chemistry Reviews, 130:137-173, 1994.
- [14] Allcock, H. R., Phosphorus-Nitrogen Compounds. New york and London, 385-395, 1972.
- [15] Singler, R. E., Willingham, R. A., Lenz, R. W., Frukawa, A. Finkelmann, H., Liquid Crystalline Side-Chain Phosphazenes, Macromolecules, 20, 1727-1728, 1987.
- [16] Lensink, C. B., Geminalbis[(Triphenylphosphoranylidene)Amino]Cyclotri Phosphazenes Synthesis: Substitution Reactions, And Nuclear Magnetic Resonance Spectra J. Chem. Soc. Dalton Trans, 8,1521–1526, 1984.
- [17] Das, S. K., Keat, B., Shaw, R. A., and Smith, B. C., Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part XVI. The Reactions Of Hexachlorocyclotriphosphazatriene Witht-Butylamine, J. Chem. Soc., 5032-5036, 1965.
- [18] Das, S. K., Keat, R., Shaw, R. A., Smith, B. C., Phosphorus-Nitrogen Compounds.Part XXII. The Reactions Of Hexachlorocyclotriphosphazatriene With Isopropylamine, J.Chem.Soc.(A), 1677-1680, 1966.
- [19] John, K., Moeller, T., and Audrieth, F. L., Phosphonitrilic Bromides. J. Am. Chem. Soc., 82; 2647-2658, 1960.
- [20] Alberti, M., Biinek, J., Marek, J., and Touzin, J., The Reaction of  $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$  ith HCl; The Crystal Structure of  $P_3N_3Cl_5(NH_2)$ , Z. anorg. allg. Chem. 623, 637-641, 1997.
- [21] Beşli, S., Coles, S. J., Davies, D. B., Hursthouse, M. B., Kiliç, A., Mayer, T. A., Shaw, R. A., and Uslu, A., Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 4. Steric and electronic effects in dibenzylamino derivatives of hexachlorocyclotriphosphazatriene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-diphenylcyclotriphosphazatriene, Acta Cryst, B58, 545-552, 2002.
- [22] Öztürk, L., Hökelek, T., Isiklan, M., and Kiliç, Z., *trans*-2,4,4,6,8,8-Hexamorpholino-2,6-bis(*n*-propylamino)cyclo-2,4,6,8-tetraphosphazetetraene, Acta Cryst. C57, 1228-1230, 2001.
- [23] Allen C. W., Regio- And Stereochemical Control İn Substitution Reactions Of Cyclophosphazenes, Chem. Rev. 91, 119-135, 1991.

- [24] Saurmies F., Zai K., Vercruysse, K., Laberre M. C., Laberre F. J., *Md. Struc.* 19, 412, 1997.
- [25] Alkubaisi A.H., Parkes H.G., Shaw R.A., Phosphorus-Nitrogen compounds. Part 58. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethane-, 1,3-Propane- and 1,4-butane-diols. Spiro, ansa, bridged and dangling derivatives and their  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectra. *Heterocycles*. 28, 347–358. 1989.
- [26] Bešli S., Coles S.J., Davies D.B., Erkovan A.O., Hursthouse M.B., Stable P-N bridged cyclophosphazenes with a spiro or ansa arrangement. *Inorg. Chem.* 47, 5042-5044, 2008.
- [27] Graham Solomon, T. W., *Organik Kimya*, 184-213, Çev.Ed :Gürol Okay., Yılmaz Yıldırım., Literatür Yayıncılık., İstanbul, 2002.
- [28] Vicente, V., Fruchier, A., and Cristau, H. J., Determination of  $^{31}\text{P}$ ,  $^{31}\text{P}$  Coupling Constants In Cyclotriphosphazenes and their influence On  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -Nmr Spectra of Phosphorus Substituents. *J. Mag. Reson. Chem.*, 41; 183-192, 2003.
- [29] Bešli, S., Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J. Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Çiftçi, G.Y. And Yeşilot, S. J. *Am. Chem. Soc.* 125(16); 4943, 2003.
- [30] Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T., Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel Spiro-Crypta-Phosphazenes. Structure Of {Pentane-3-Oxa-N,N'-Bis(1,5-Oxybenzyl)-Spiro(Propane-1',3'-Diamino)-4,4,6,6 Tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-Triphosphazatriene}. Part Ix. *J. Molecular Structure.*, 707; 139-146, 2004a.
- [31] Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z., and Hökelek, T. Phosphorus-Nitrogen Compounds : Novel Spiro-Cyclic Phosphazene Derivatives. Structure Of N,N'-Propane-Bis{[Spiro-2-(2-Oxybenzylamino)]-4,4,6,6-Tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5 Triphosphazatriene}. Part VIII. *Helv. Chim.Acta.*, 87; 2088-2099, 2004b.
- [32] İlter, E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T., Phosphorus-Nitrogen Compounds. Spiro- and Crypta-Phosphazene Derivatives: Synthesis And Spectral Investigations. Structure Of Butane-N,N'-Bis(1,4-Oxybenzyl)-Spiro(Propane-1,3-Diamino)Tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-Triphosphazatriene. Part VII. *J. Mol. Struct.*, 697; 119-129, 2004.
- [33] Tercan. B., Hökelek, T., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., and Kılıç, Z., 6'-Dichloro-3,3",4"-Tetrahydro-2h-1,3-Benzoxazine-2-Spiro-2'-(2λ5,4λ5,6λ5-Cyclotriphosphazene)-4'-Spiro-2"-2h-1,3-Benzoxazine. *Acta Cryst.*, 60(E); 795-797, 2004a.

- [34] Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., and Kılıç, Z., 4,4,6,6-Tetrachloro- 1',3'-[2,2'-(3-Oxapentane-1,5-Dioxy)Dibenzyl]-2λ5, 4λ5, 6λ5-Cyclotriphosphazene- 2-Spiro-2'-1,3,2-Diazaphospholane Benzene Hemisolvate. *Acta Cryst.*, 60(E); 1369-1372, 2004b.
- [35] Bešli, S., Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Uslu, A., Yeşilot, S., Chirality in cyclotriphosphazenes with one stereogenic centre, *Inorganic Chemistry Communications*, 7, 842-846, 2004.
- [36] Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., and Uslu, A., Chiral Configurations of Spirane-Bridged Cyclotriphosphazenes, *Eur.J. Org.Chem.*1881-1886, 2004.
- [37] Uslu, A., Evidence for a racemisation reaction giving diastereoisomers in the aminolysis of a chiral tetra-aminocyclotriphosphazene, *Inorganic Chemistry Communications*, 8, 1002-1008, 2005.
- [38] Bešli, S., Davies, D. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Şahin, Ş., Uslu, A., and Yeşilot, S., Comparison of High-performance liquid chromatography of cyclotriphosphazene derivatives with one or two equivalent stereogenic centres, *Journal of Chromatography A*, 1132, 201-205, 2006.
- [39] İlter, E. E., Asmafliz, N., Kılıç, Z., Işıklan, M., Hökelek, T., Çaylak, N., Şahin, E., Phosphorus-Nitrogen Compounds.14. Synthesis, Stereogenism, and Structural Investigations of novel N/O spirocyclic Phosphazene Derivatives, *Inorganic Chemistry*, 46, 9931-9944, 2007.
- [40] Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Şahin, Ş., Uslu, A., and Yeşilot, S., stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazene: cis(meso) and trans (racemic) isomers, *Inorg. Chem. Com.*, 7, 657-661, 2004.
- [41] Yeşilot, S., Çoşut, B., Comprasion of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyxlotriphosphazene derivates containing two equivalent centres of chirality : Cis (meso) and trans (racemic) isomers, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 88-93, 2007.
- [42] Ün, Ş. Ş., Uslu, A., Yeşilot, S., Ün, İ., Çoşut, B., Yüksel, F., Kılıç, A., The investigation of stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives with two different chiral centres, *Polyhedron* 30, 1587-1594, 2011.
- [43] İlter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Işıklan, M., Hökelek, T., Çaylak, N. and Şahin, E., Phosphorus-nitrogen compounds. 14. Synthesis, stereogenism, and structural investigations of novel N/O spirocyclic phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, 46; 9931-9944, 2007.
- [44] İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. Phosphorus–nitrogen compounds. Spiro- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-

oxybenzyl)-spiro(propene-1,3-diamino) tetrachlorocyclo-2λ5, 4λ5, 6λ5-triphosphazatriene. Part VII. J. Mol. Struct., 697; 119-129, 2004.

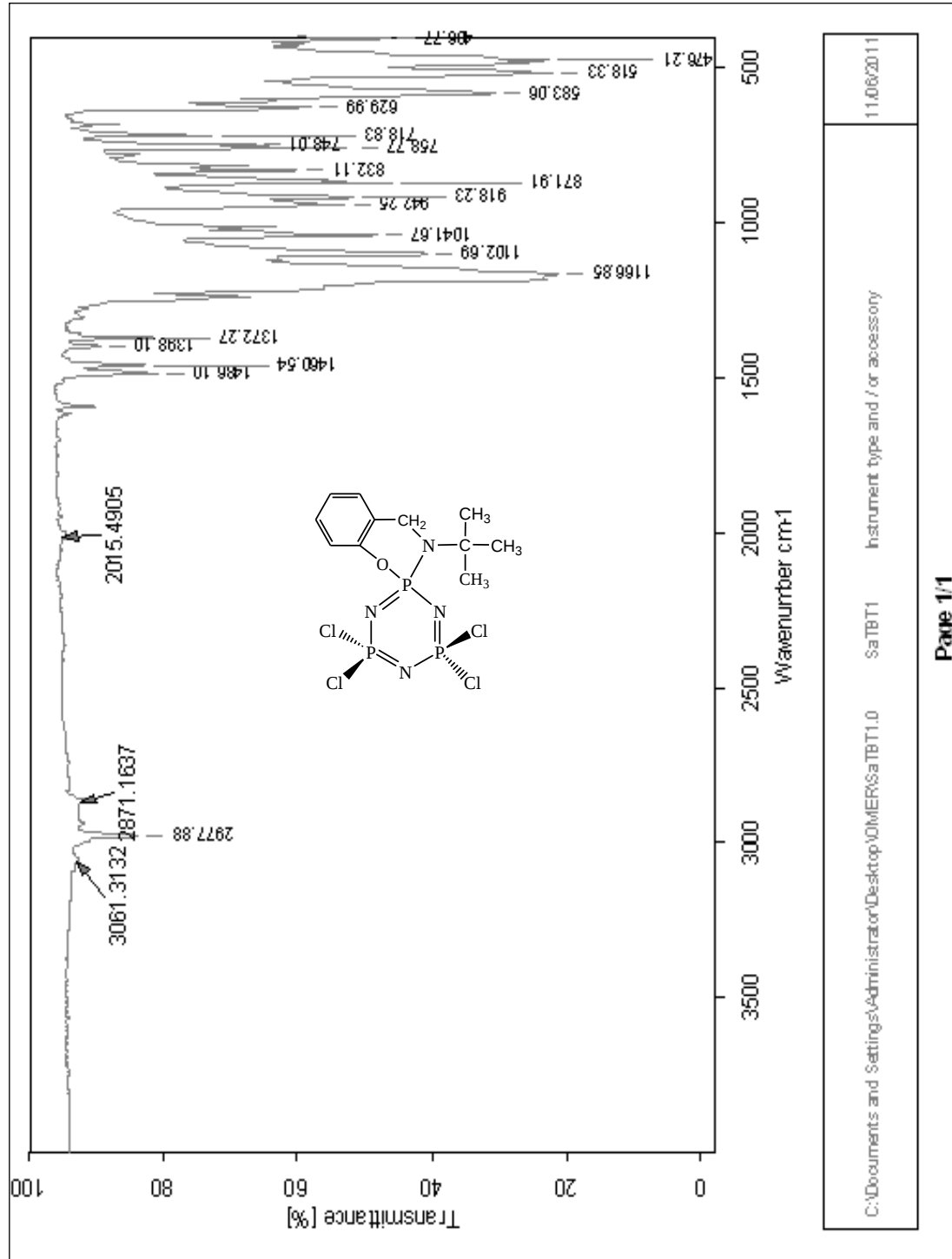
- [45] Asmafiliz, N. Kripta-fosfazen türevlerinin sentezi. Yüksek Lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 202 sayfa, Ankara 2005.
- [46] Asmafiliz, N., İlter, E.E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic spiro-crypta phosphazenes. J. Mol. Struct., 30; 172-183, 2007.
- [47] Asmafiliz, N., İlter, E.E., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Şahin, E.. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 15. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic spiro-crypta phosphazenes. J. Chem. Sci., 120(4); 363-376, 2008.
- [48] Eliel, L. E.; Samuel, H. W.; Michael, P. D.; Basic organic Chemistry, Wiley Interscience, 2001
- [49] Porwollik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, A. T., Davies, D. B., Eaton, R. J., Shaw, R. A., Diastereoisomeric Singlycyclophosphazene-Macrocyclic Compounds, Inorg.Chem., 41; 4944-4951, 2002.
- [50] Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Şahin, Ş., Uslu, A., and Yeşilot, S. Stereogenic Properties Of 1,3-Disubstitue Derivatives Of Cyclotriphosphazatriene Cis (Mezo) and Trans (Racemic) İsomers. Inorganic Chemistry Communications, 7; 657-661, 2004.
- [51] Bünyemin ÇOŞUT., İki Kiral Merkezli Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Stereojenik Özelliklerinin HPLC ve NMR ile Belirlenmesi.,Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2007.
- [52] Bui,Tam, T. T., Coles, S. J., Davies, D. B., Drake, A. F., Eaton, R. J., Hurtshouse, M. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., and Yeşilot, S., Chiral Separation and CD Characterisation of Enantiomeric Cyclotriphosphazene Derivatives, Chirality 17, 438-443, 2005.
- [53] Moriya, K., Mizuzaki, H., Kato, M., Yano, S., Kajivara, M., Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy) biphenoxy) cyclotriphosphazene, Liquid Crystals, 18, 795-800,1995.
- [54] Allcock, H. R., Nelson, C. J., Coqqio, W. D., Manners, I., Koros, W. J., Walker, D. R. B., Pessan, L. A., Gas Permeation and Selectivity of Poly(Organophosphazene) Membranes, Macromolecules, 26, 1493-1502, 1993.

- [55] Peterson, E. S., Stone, M. L., Mccaffrey, R. R., Cummings, D. G., Mixed-Gas Separation Properties of Phosphazene Polymer Membranes. *Separation Science and Technology*, 28, 423-440, 1993.
- [56] Zerbi, G., Sberveglieri, G., Gallazi, M. C., Faglai, G., Anchisini, R., Polyphosphazene membrane as a very sensitive resistive and capacitive humidity sensor *Int. Meeting On Chem. Sensors*, 35, 99-102, 1996.
- [57] Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzac, T. J., and Czomperlink, I. P., AIDS-Related Iymphoma Screen Results And Molecular Structure Determination Of A New Crown Ether Bearing Aziridinylcyclophosphazene, Potentially Capable Of Ion-Regulated DNA Cleavage Action., *Inorg. Chem. Acta*, 322, 138-144, 2001.
- [58] Scaffaro, R., Botta, L., La Mantia, F. P., Magagnini, P., Acierno, D., Gleria, M., Bertani, R., Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends.I: Preliminary study in a batch mixer , *Polymer Degradation and Stability* 90, 234-243, 2005.
- [59] Zhang, Jian-Guo., Zheng, Hui-Hui., Bi, Yu-Gang., Zhang, Tong-Lai., Yang, Li., and Feng, Li-Na., High energy density compounds from cyclophosphazene. II. The preparation, structural characterization and theoretical studies of 1,1-spiro-(ethylenediamino)- 3,3,5,5-tetrachlorocyclotriphosphazene and its nitration product, *Struct Chem.* 19, 297–305, 2008.
- [60] Winter, H., Grampel, Van De. J. C., Reactivity of hexachlorocyclotriphosphazene towards alkyl-lithium reagents *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 6, 1269-1275, 1986.
- [61] Asmafiliz, N., İltir, E. E., Kılıç, Z., Hökelek T. and Şahin, E., Phosphorus–Nitrogen Compounds: Part 15. Synthesis, Anisochronism and The Relation Ship Between Crystallographic and Spectral Data Ofmonotopic Spiro- Crypta Phosphazenes, *J. Chem. Sci.*, 120, 363–376, 2008.
- [62] Allcock, H. R., The Crucial Role Of Inorganic Ring Chemistry In The Development Of New Polymers phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements, 179, 661-671, 2004.
- [63] Allcock, H. R., Steely, L. B., Singh, A., Hydrophobic and Superhydrophobic Surfaces from Polyphosphazenes *Polym. Int.*, 55, 621-625, 2006.
- [64] Allcock, H. R., Kelam, E. C., III, The synthesis and applications of novel aryloxy/oligoethyleneoxy substituted polyphosphazenes as solid polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 156, 401-414, 2003.
- [65] Jaeger, R., Gleria, M., Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications *Prog. Poly. Sci.*, 23, 179-276, 1998.

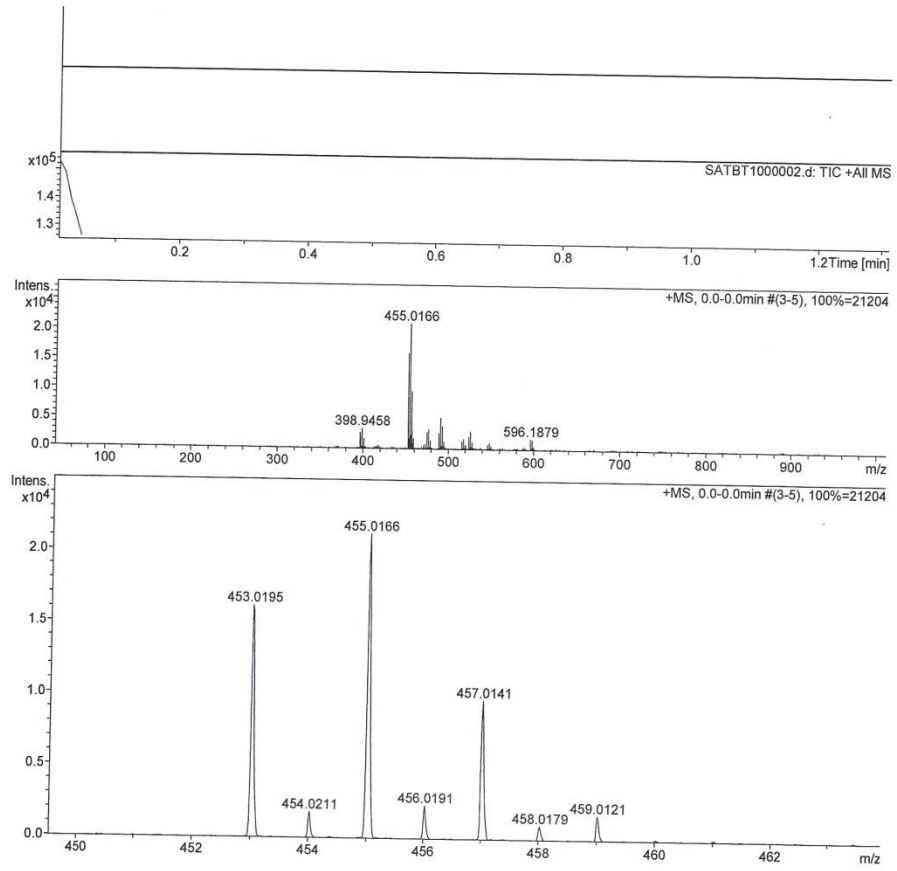
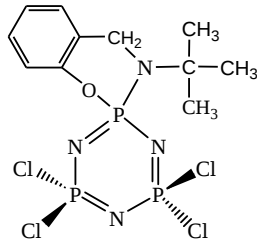
- [66] Allen, C. W., Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes Chem. Rev., 91,119–135, 1991.
- [67] Alkubaisi, A. H., Hursthouse, M. B., Shaw (née Gözen) L. S., and Shaw, R. A., Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 3. The structures of  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}](\text{NC}_4\text{H}_8)_4$  and *trans*- $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}](\text{NC}_4\text{H}_8)_2\text{Cl}_2$  and a comparison with  $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]\text{Cl}_4$ . The effect of replacing the electron-withdrawing chlorine atoms by electron-releasing pyrrolidino groups. P-O bond lengths and their relationship to spin-spin coupling constants,  $^3\text{J}(\text{POCC})$ , Acta Cryst. B44, 16-22, 1988.
- [68] S.J. Coles, B. Davies, R. J. Eaton, A. Kılıç, R. A. Shaw, G. Yenilmez Çiftçi, Structural and stereogenic properties of spiro- and ansa-substituted 1,3-propanedioxy derivatives of a spermine-bridged cyclotriphosphazene, Polyhedron, 25, 953-962, 2006.
- [69] Seda Çoşkun., N/O Donörlü Spiro Halkalı Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi, Sterojenik, Spektroskopik Ve Kristallografik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek lisans tezi., Kırıkkale Üniversitesi., 2011.
- [70] Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen A.G., and Taylor, R., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 2 , p. 1, 1987.
- [71] Chaplin, A.B., Harrison, J. A., and Dayson, P. J., Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes , Inorg. Chem. 44, 8407-8417, 2005.
- [72] Krishnamurthy, S .S., Phosphazenes and Phosphazanes—The Nature of the P-N Bond Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 87 ,101, 1994.
- [73] Bullen, G. J., An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilic chloride), J. Chem. Soc. A 1450, 1971.

## EKLER

### EK 1. Bileşiklerin ESI-MS, FT-IR, $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları



Bileşik 3'ün FT-IR Spektrumu

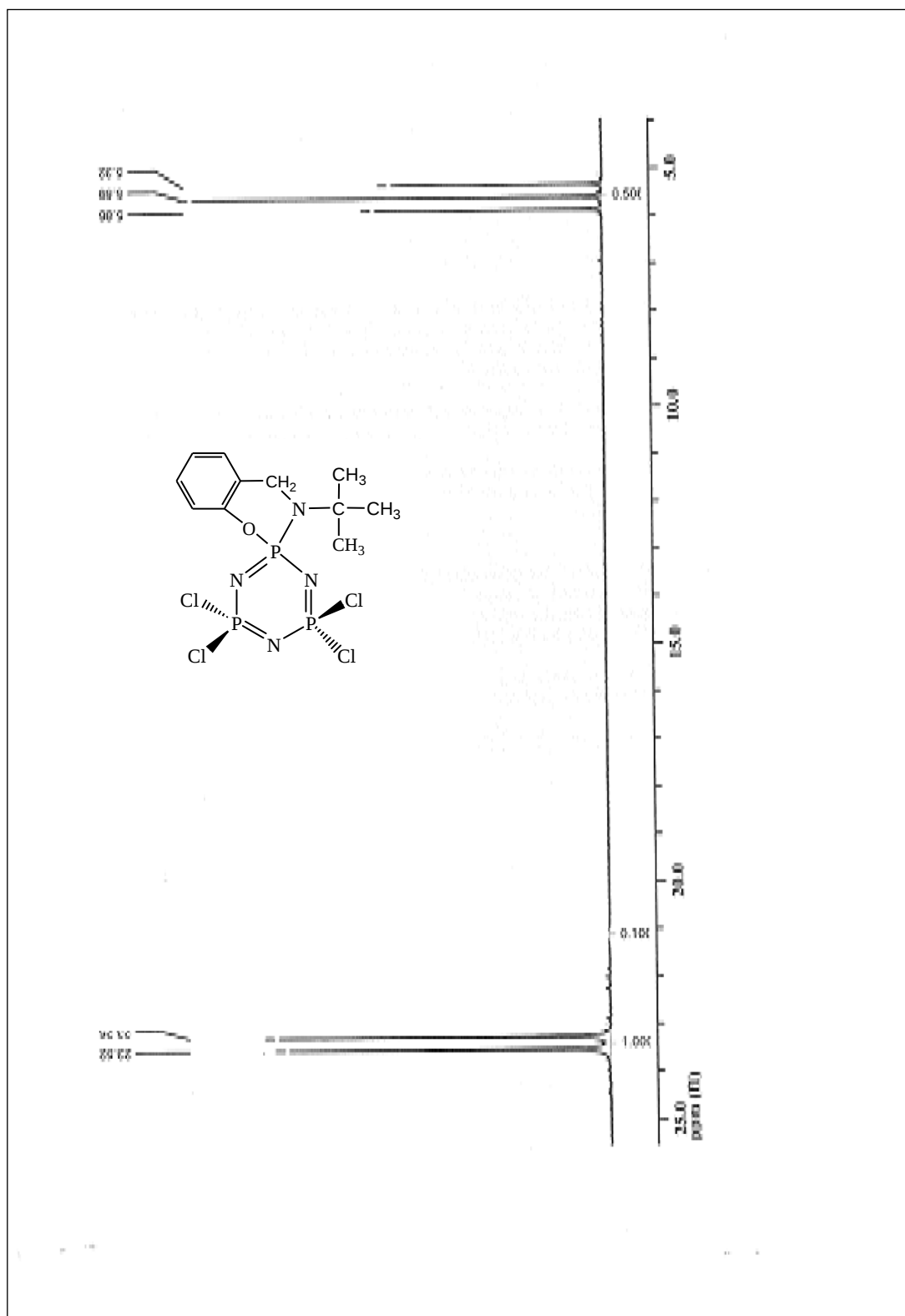


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

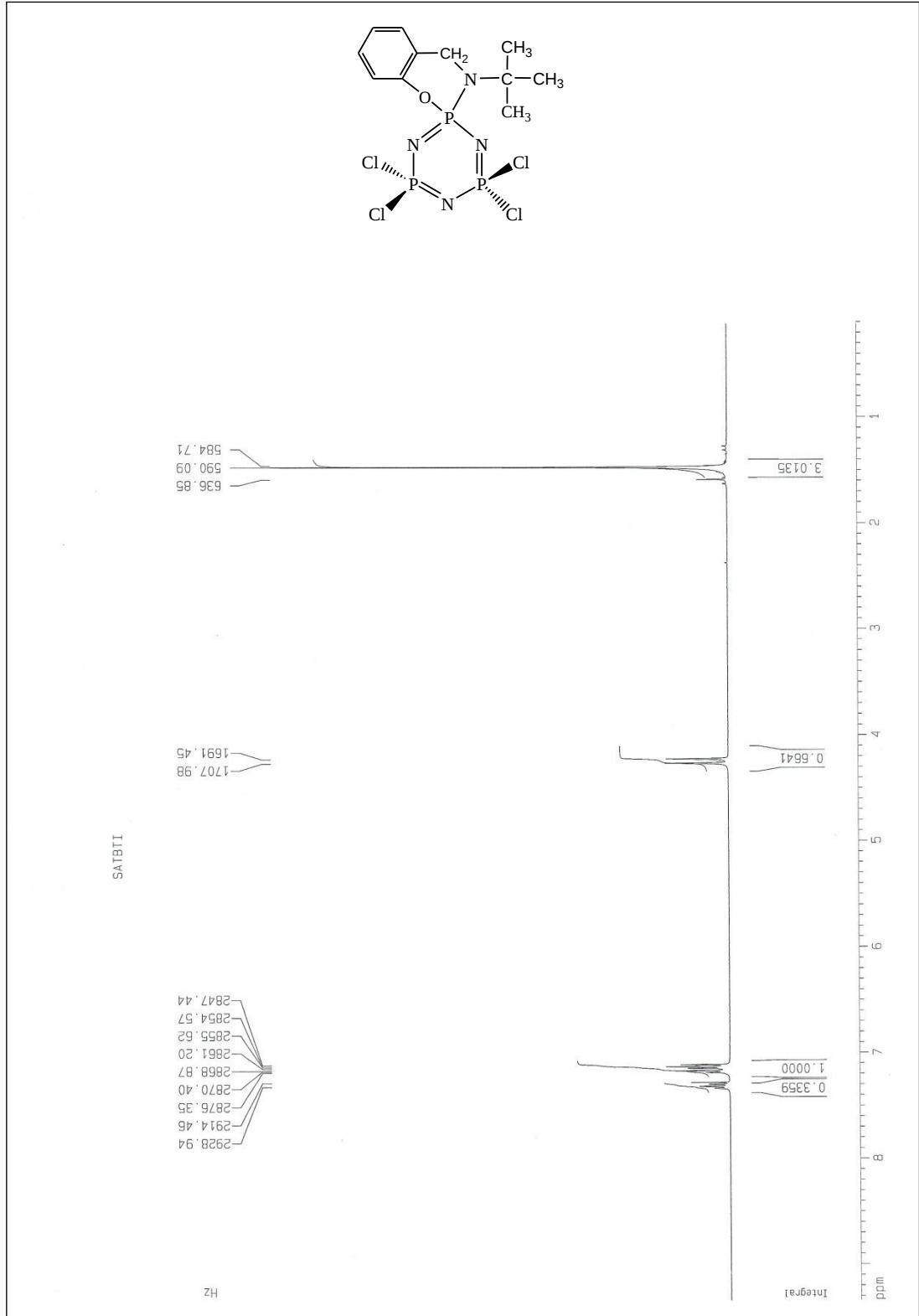
printed: 6/30/2008 1:16:10 PM

Page 1 of 1

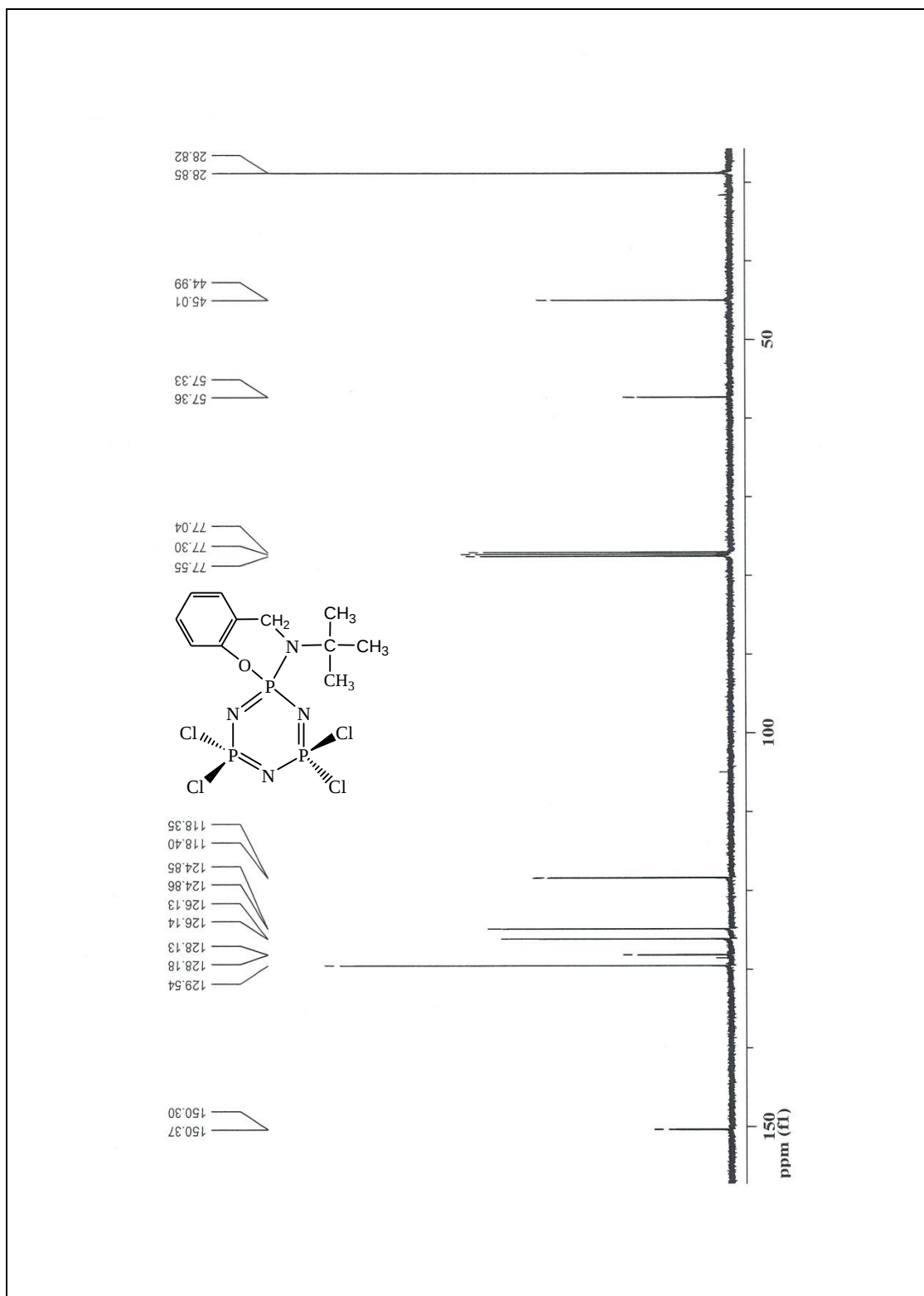
Bileşik 3'ün Kütle Spektrumu



Bileşik 3'ün <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu

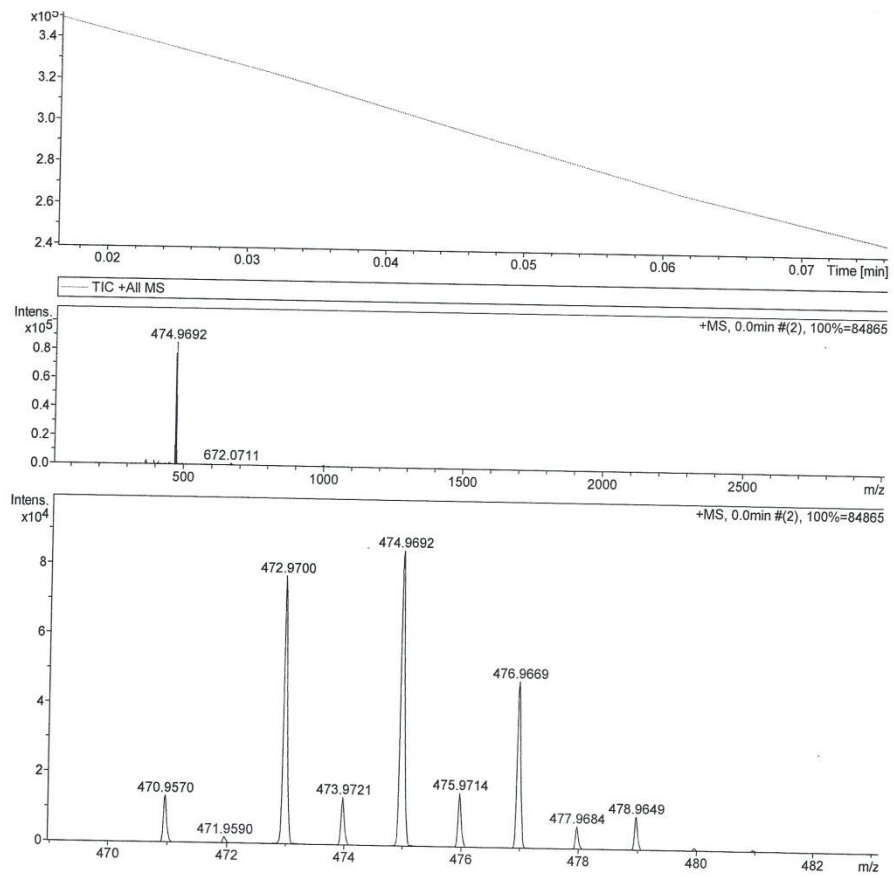
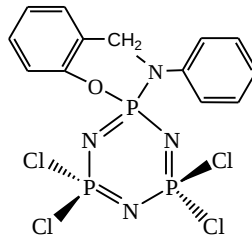


Bileşik 3'ün  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik **3**'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



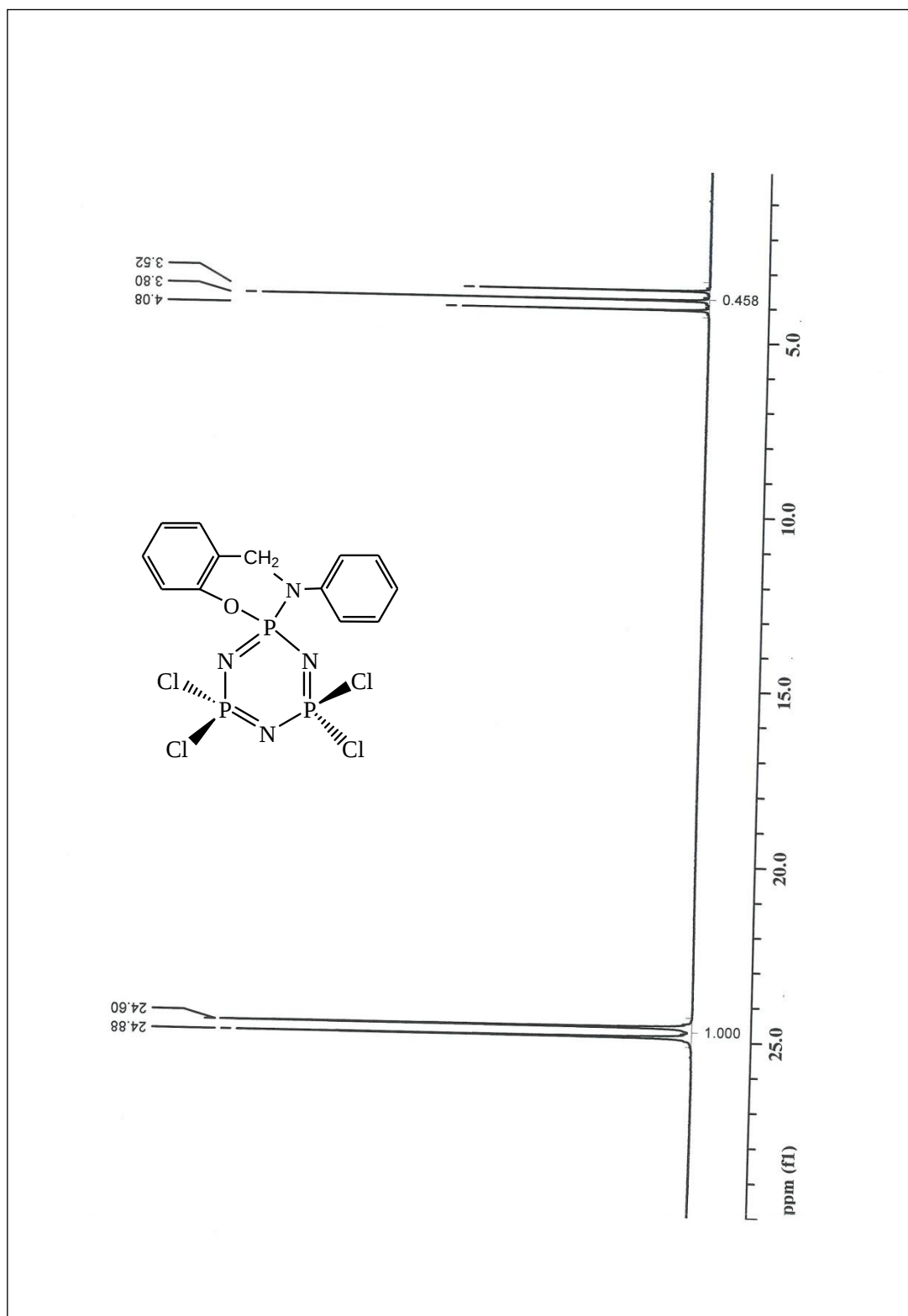


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

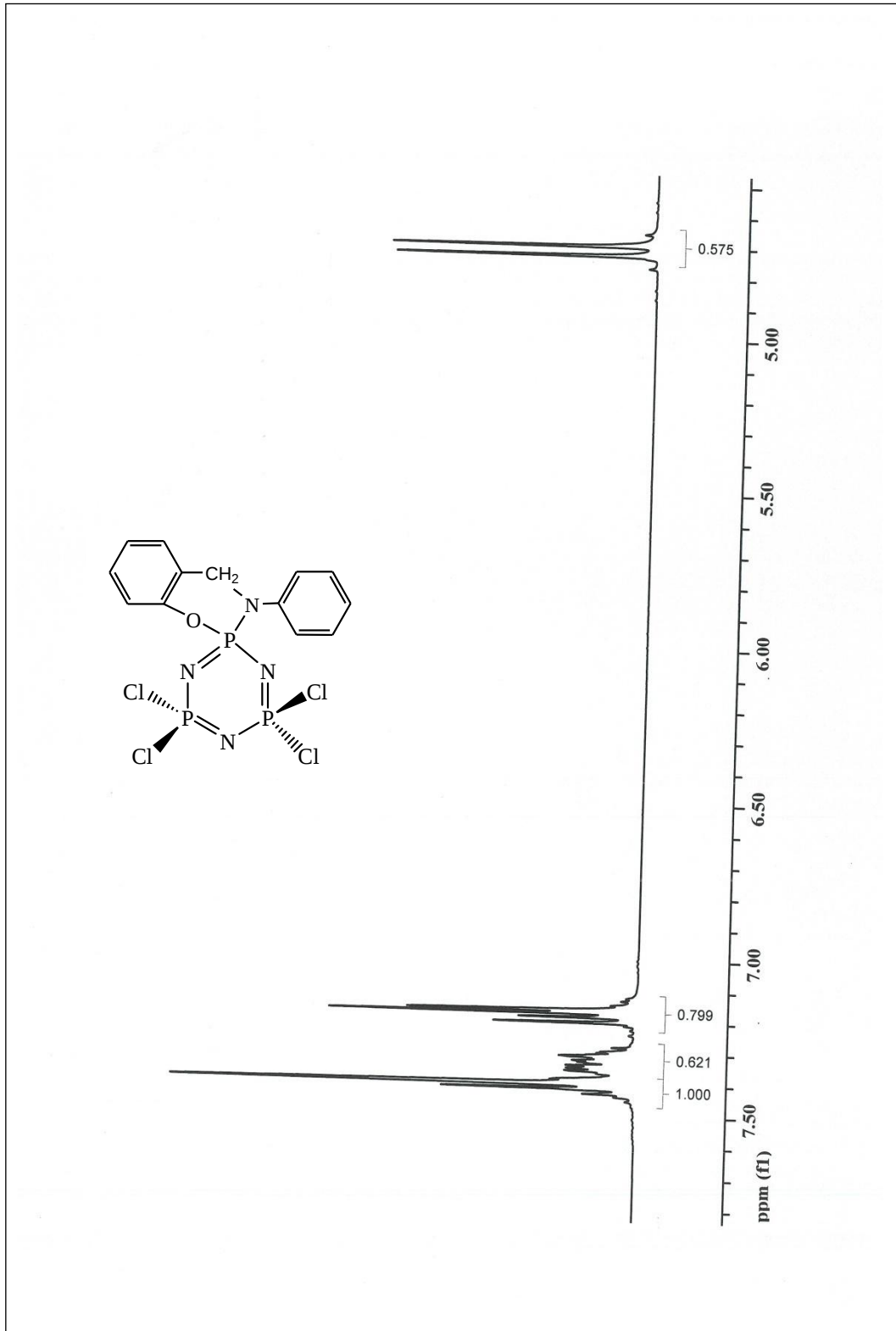
printed: 6/30/2008 12:55:21 PM

Page 1 of 1

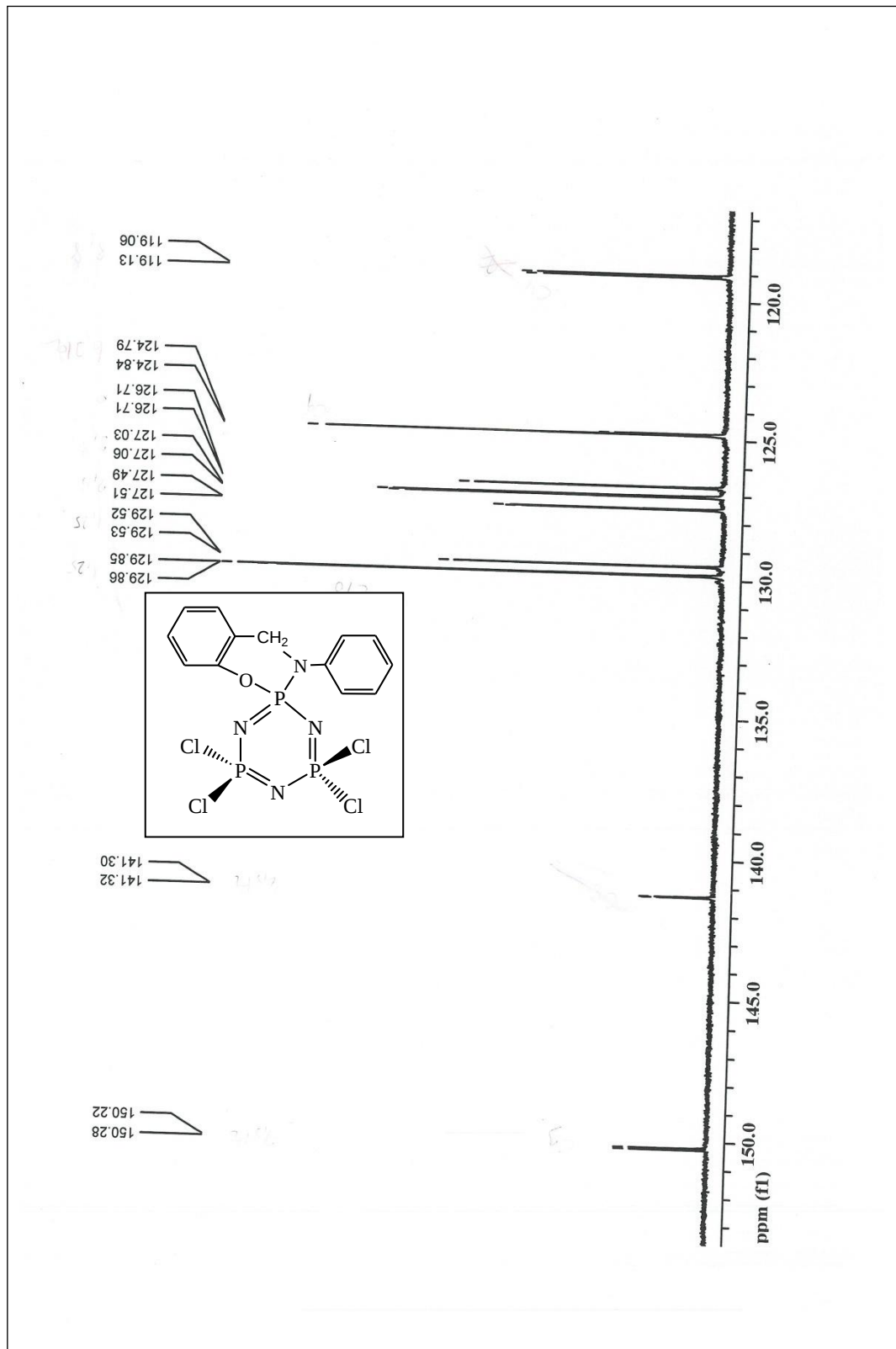
Bileşik 4'ün Kütle Spektrumu



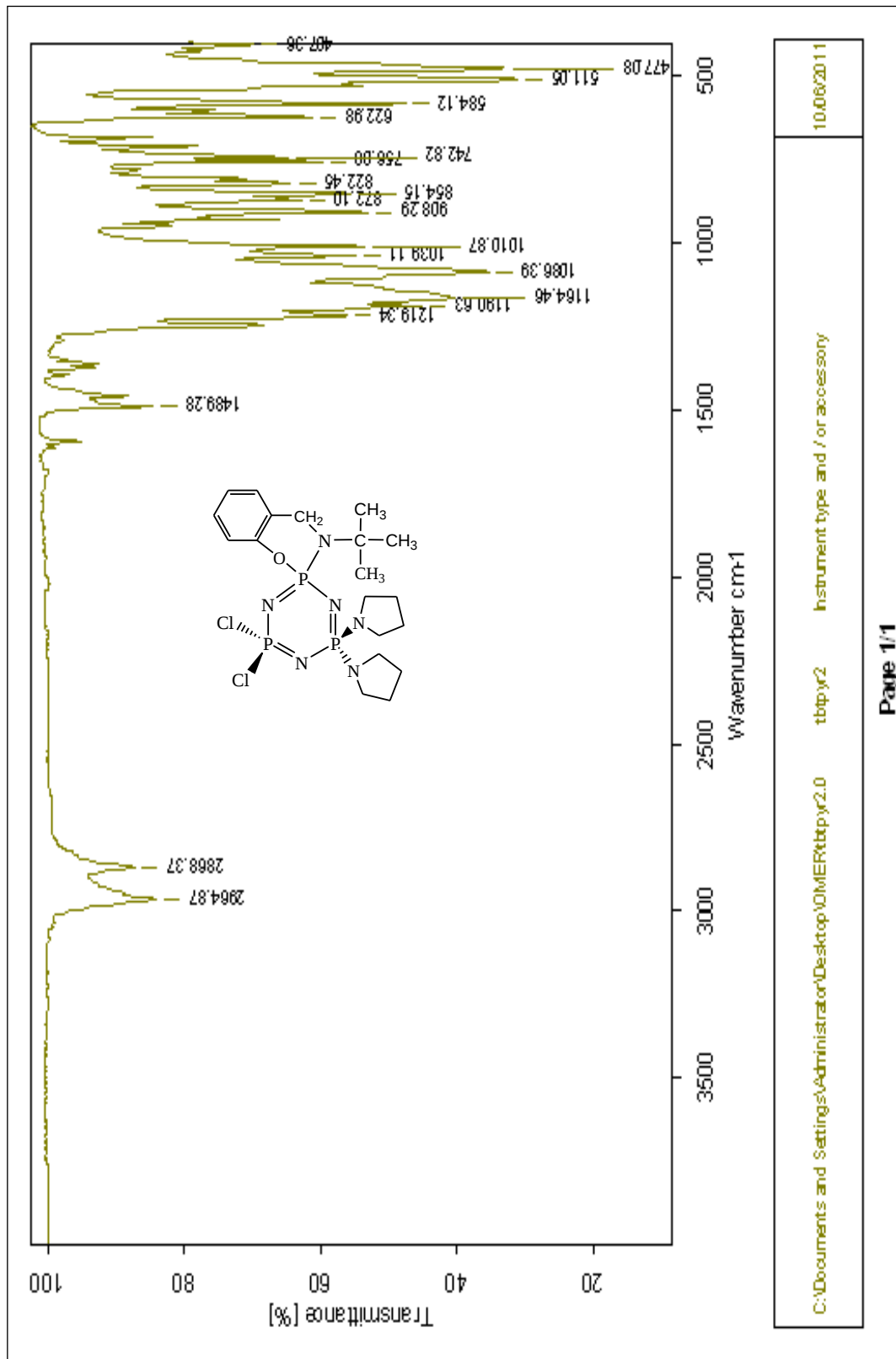
Bileşik **4**'ün  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



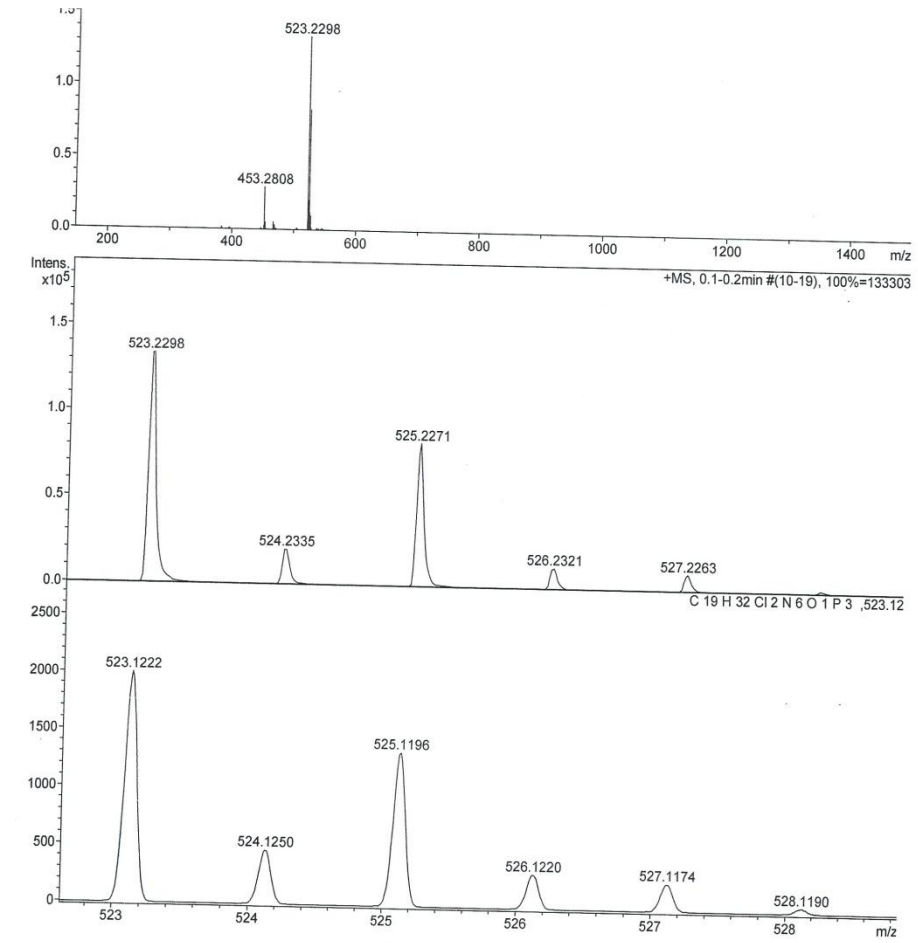
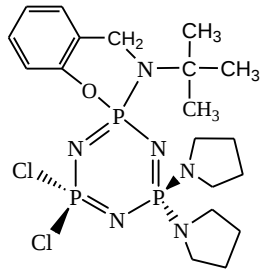
Bileşik 4'ün  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 4'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 5'in FT-IR Spektrumu

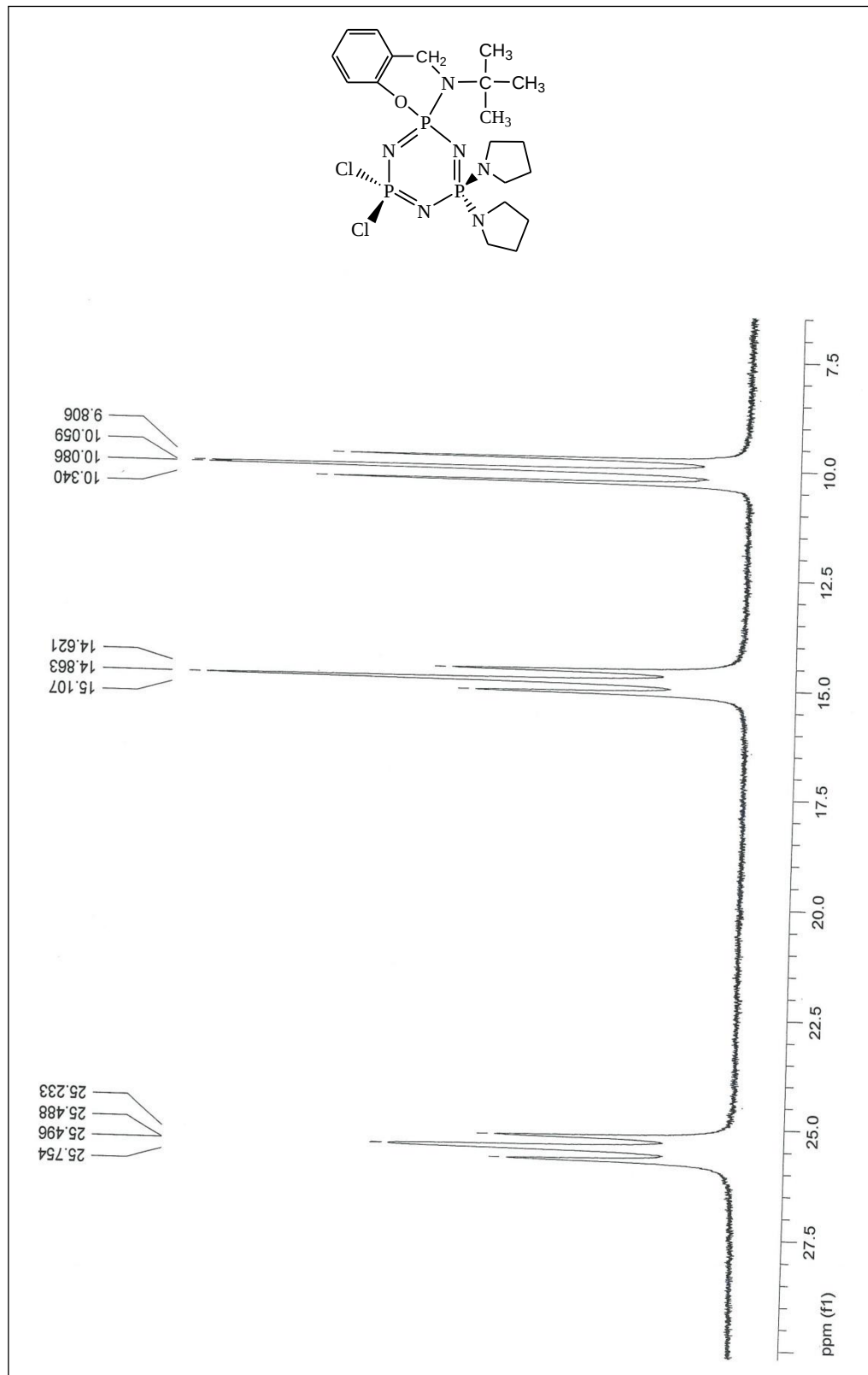


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

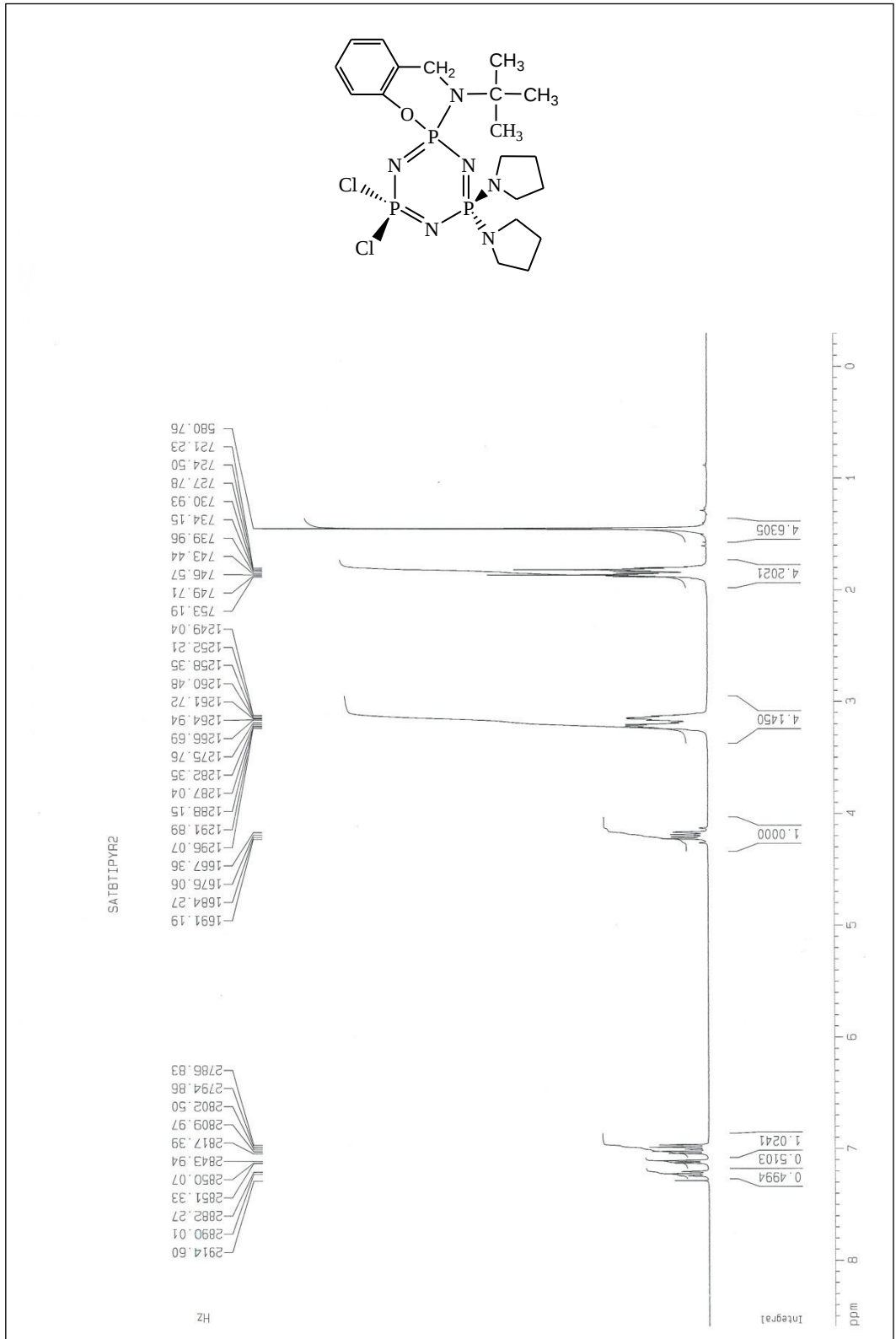
printed: 4/29/2009 4:43:59 PM

Page 1 of 1

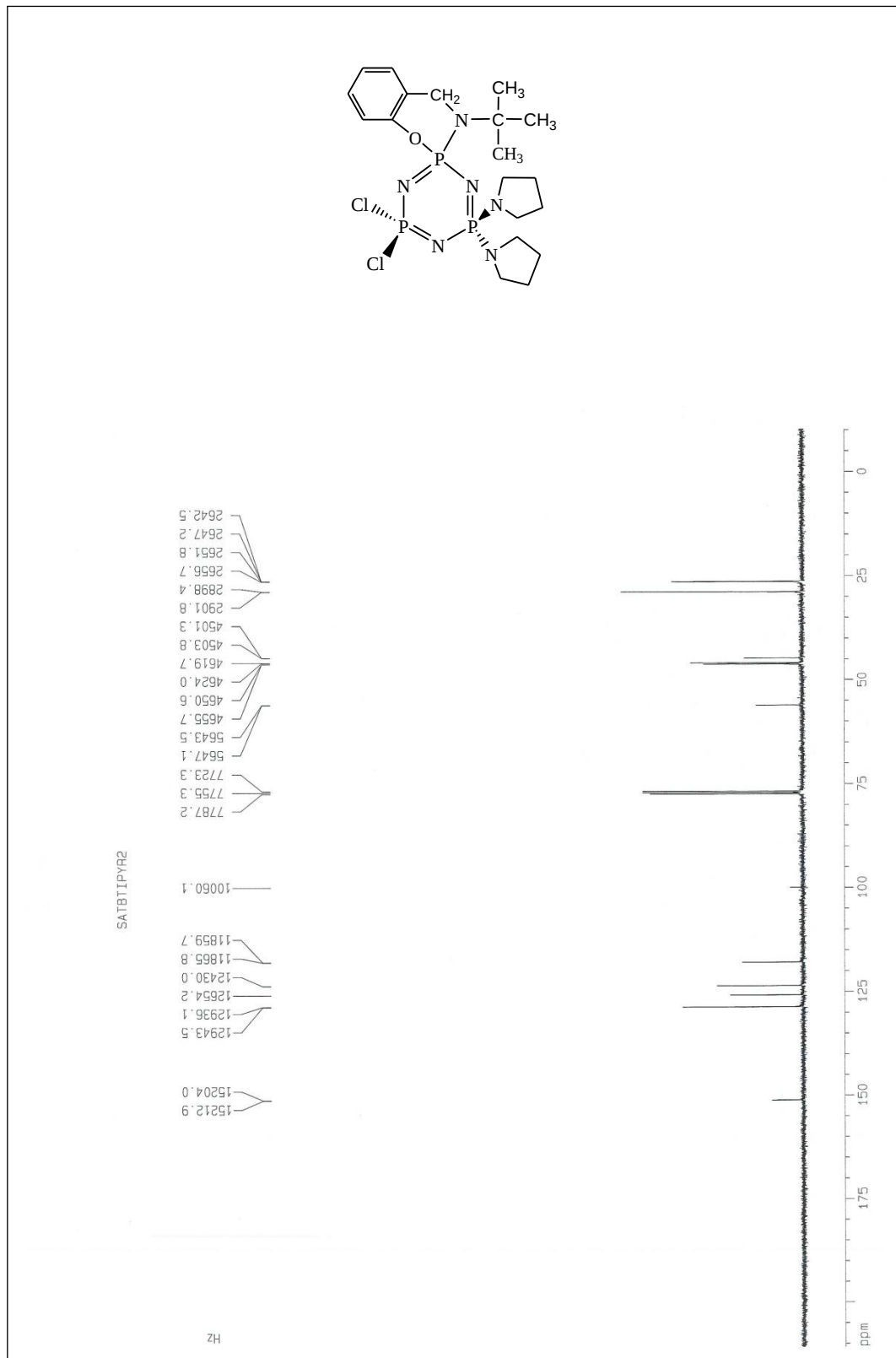
Bileşik 5'in Kütle Spektrumu



Bileşik 5'in <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu

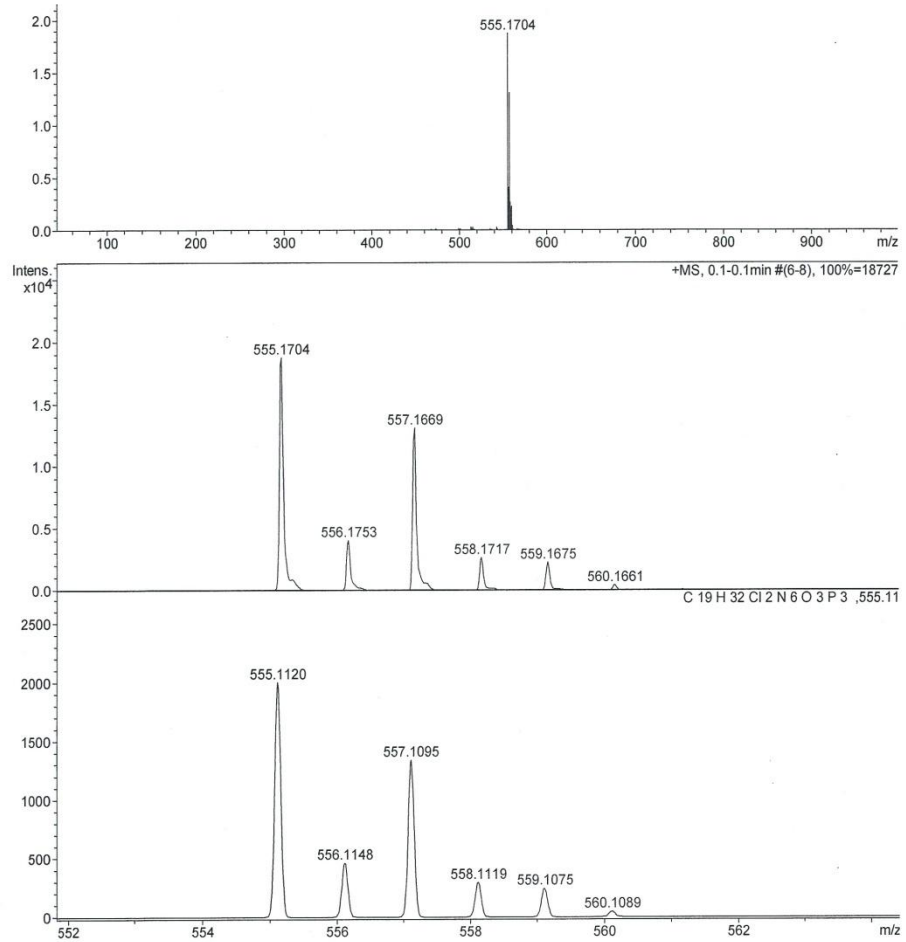
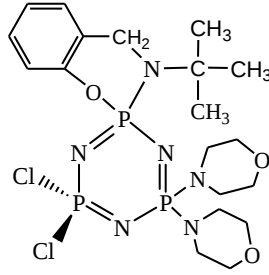


Bileşik 5'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 5'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



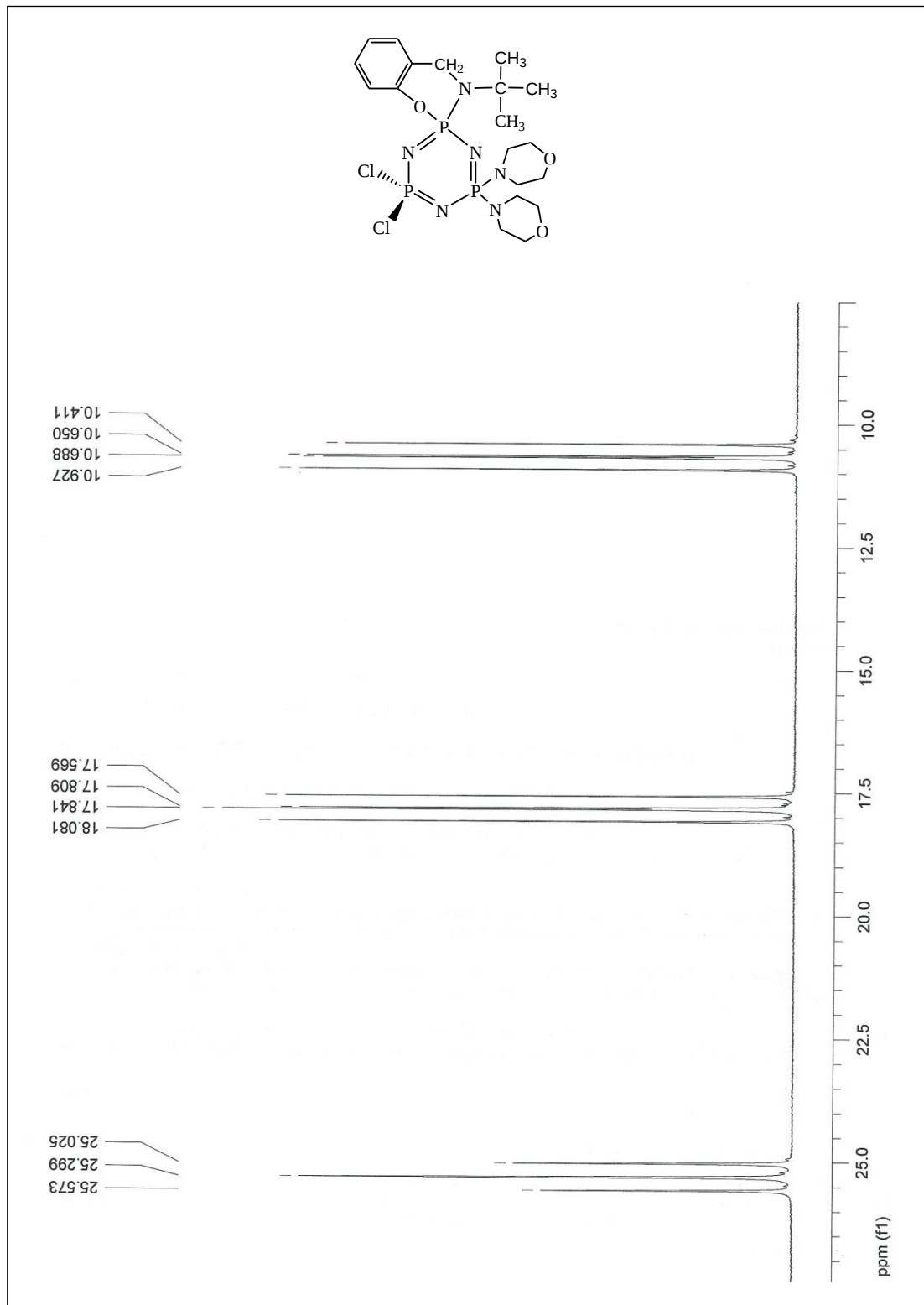


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

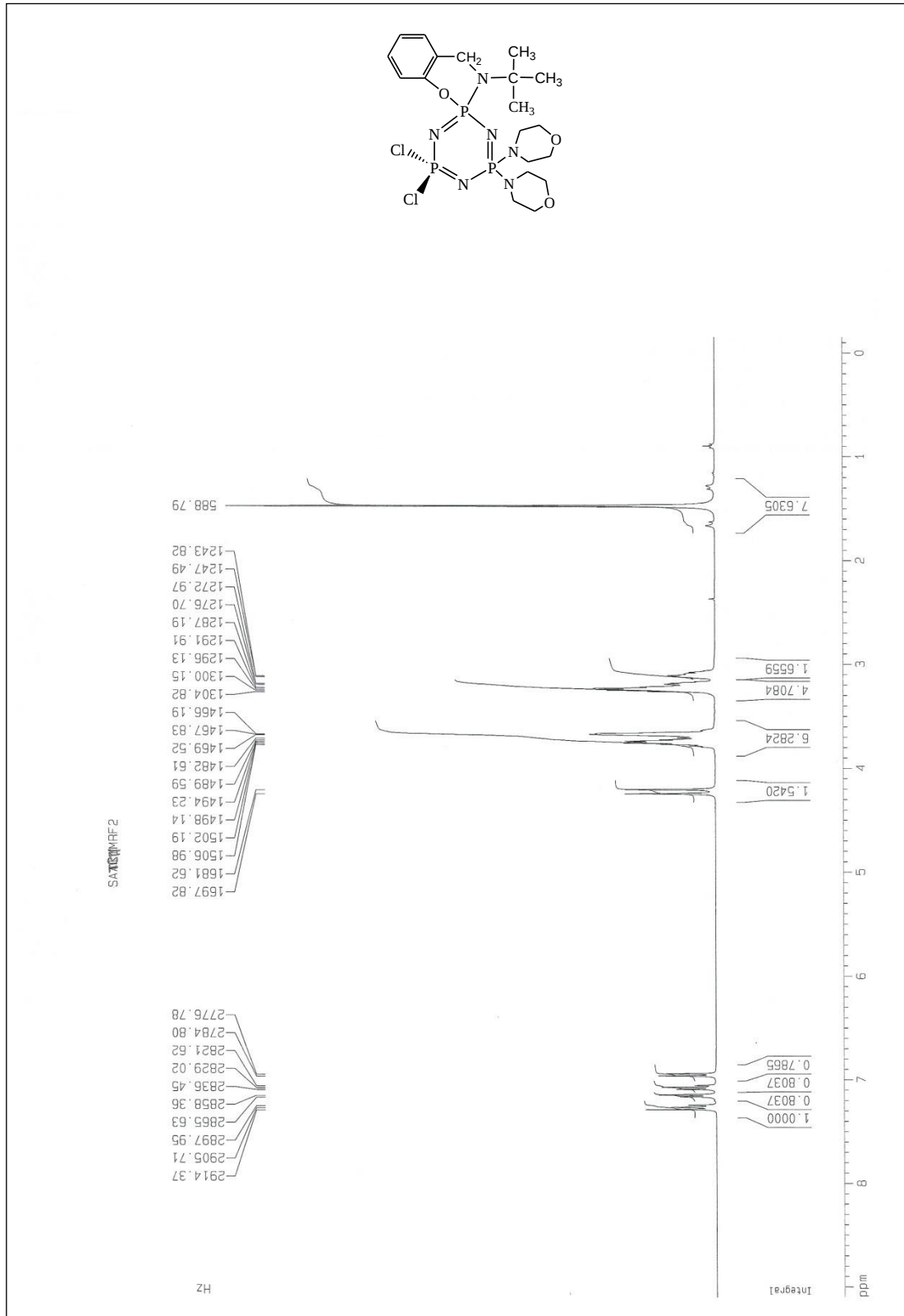
printed: 4/16/2009 11:10:14 AM

Page 1 of 1

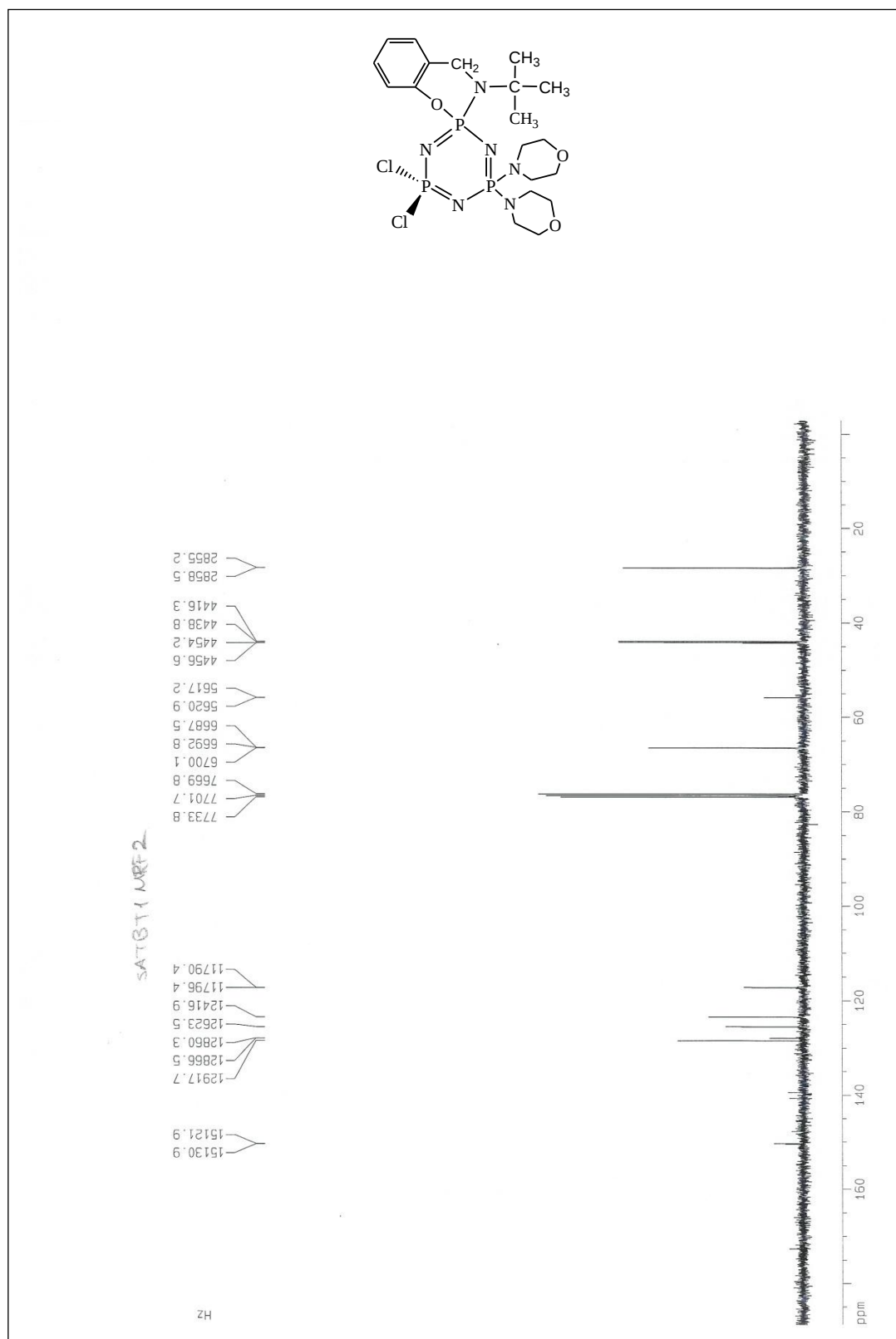
Bileşik 6'nın Kütle Spektrumu



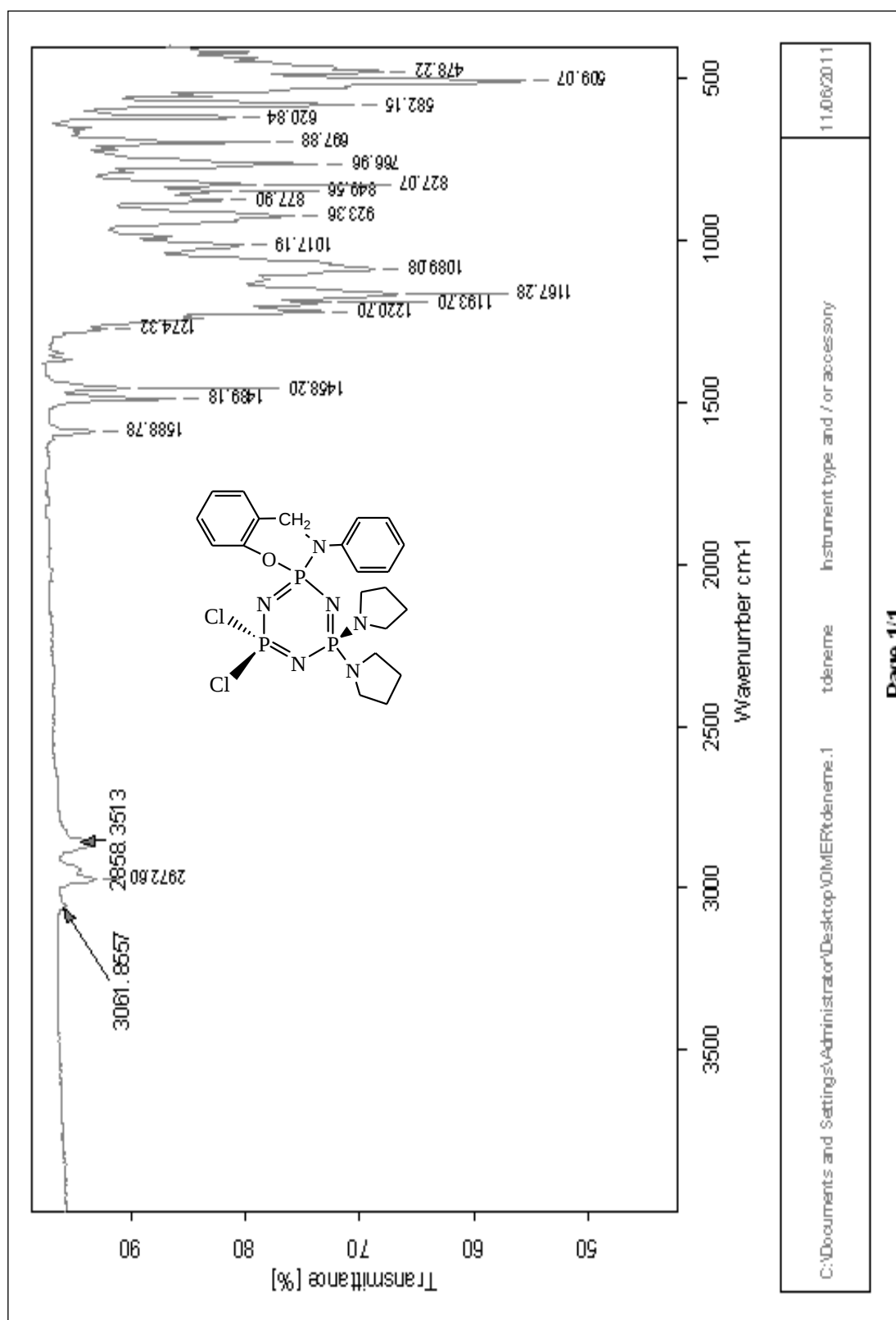
Bileşik **6'**'nın  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



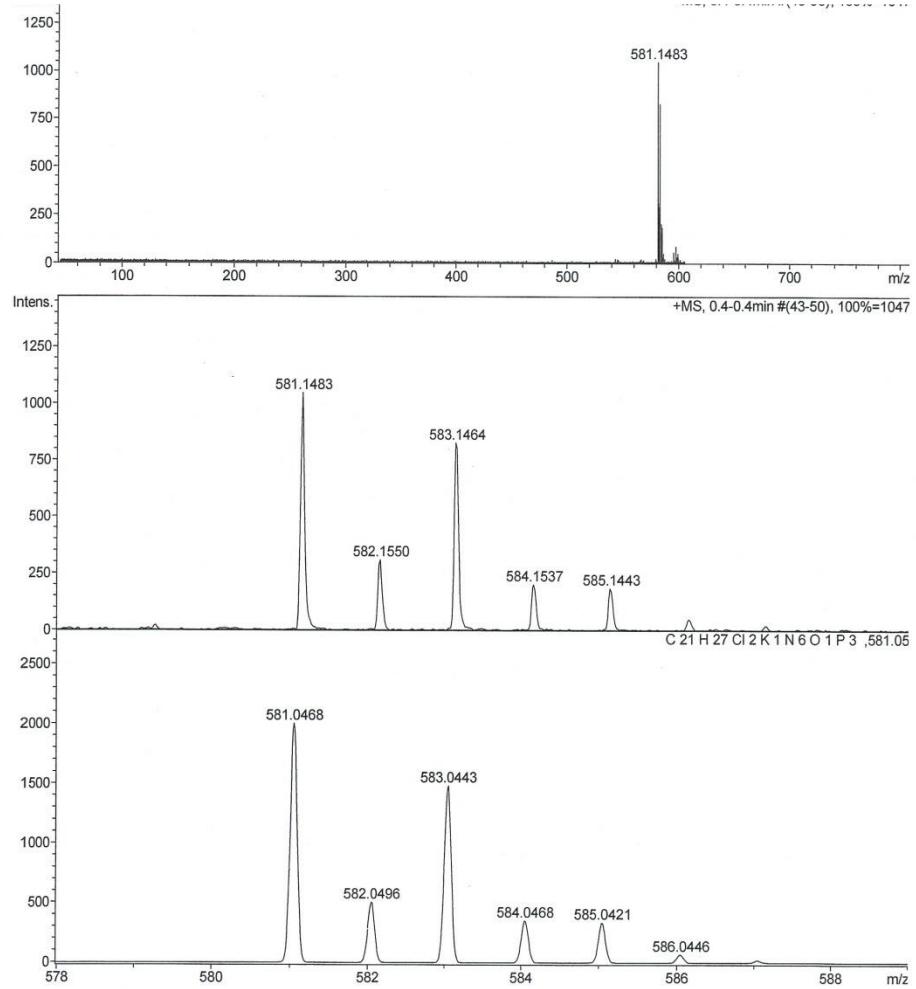
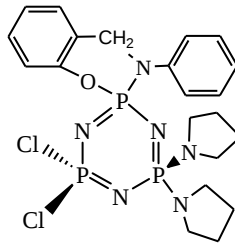
Bileşik 6'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Bileşik 6'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 7'nin FTIR Spektrumu

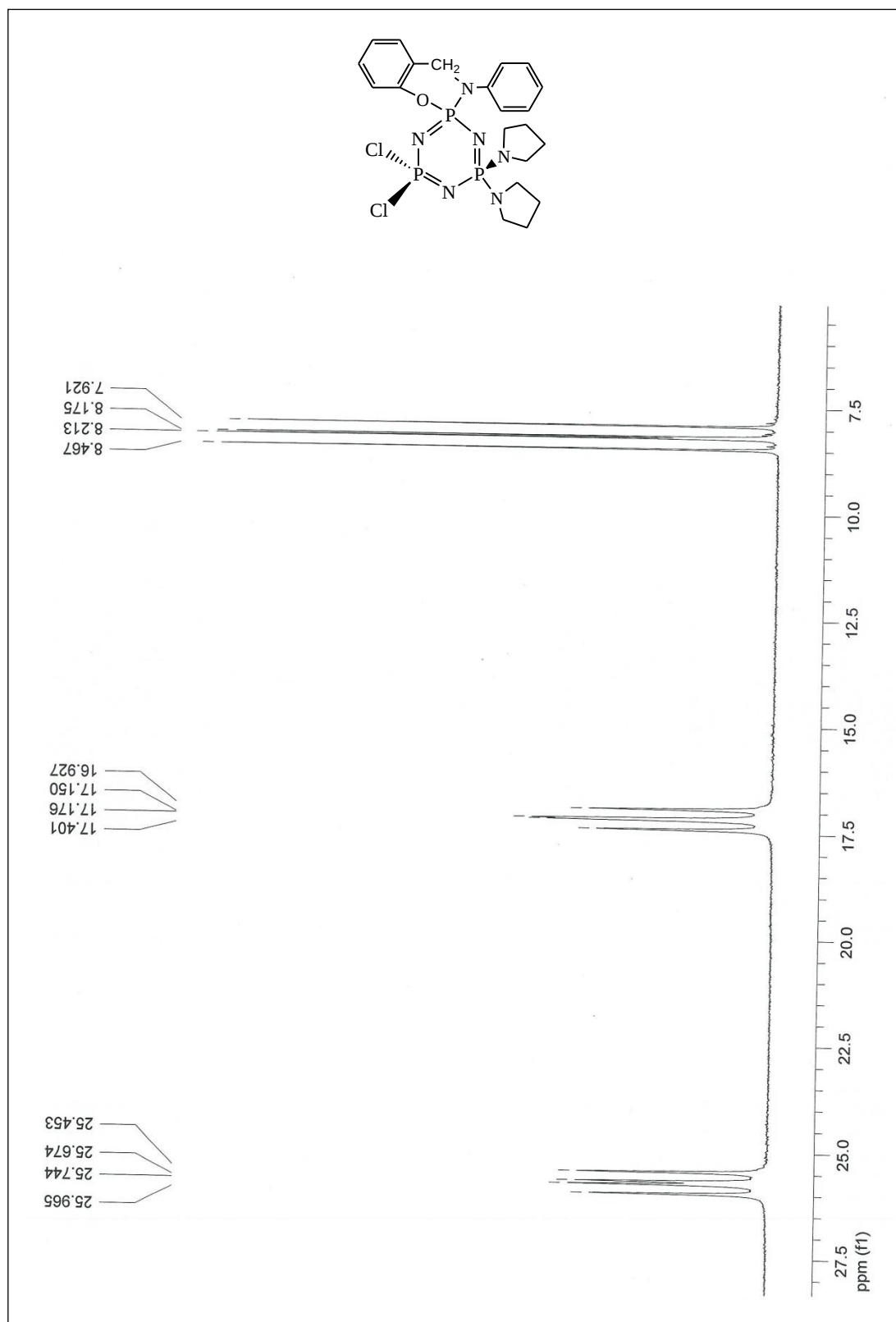


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

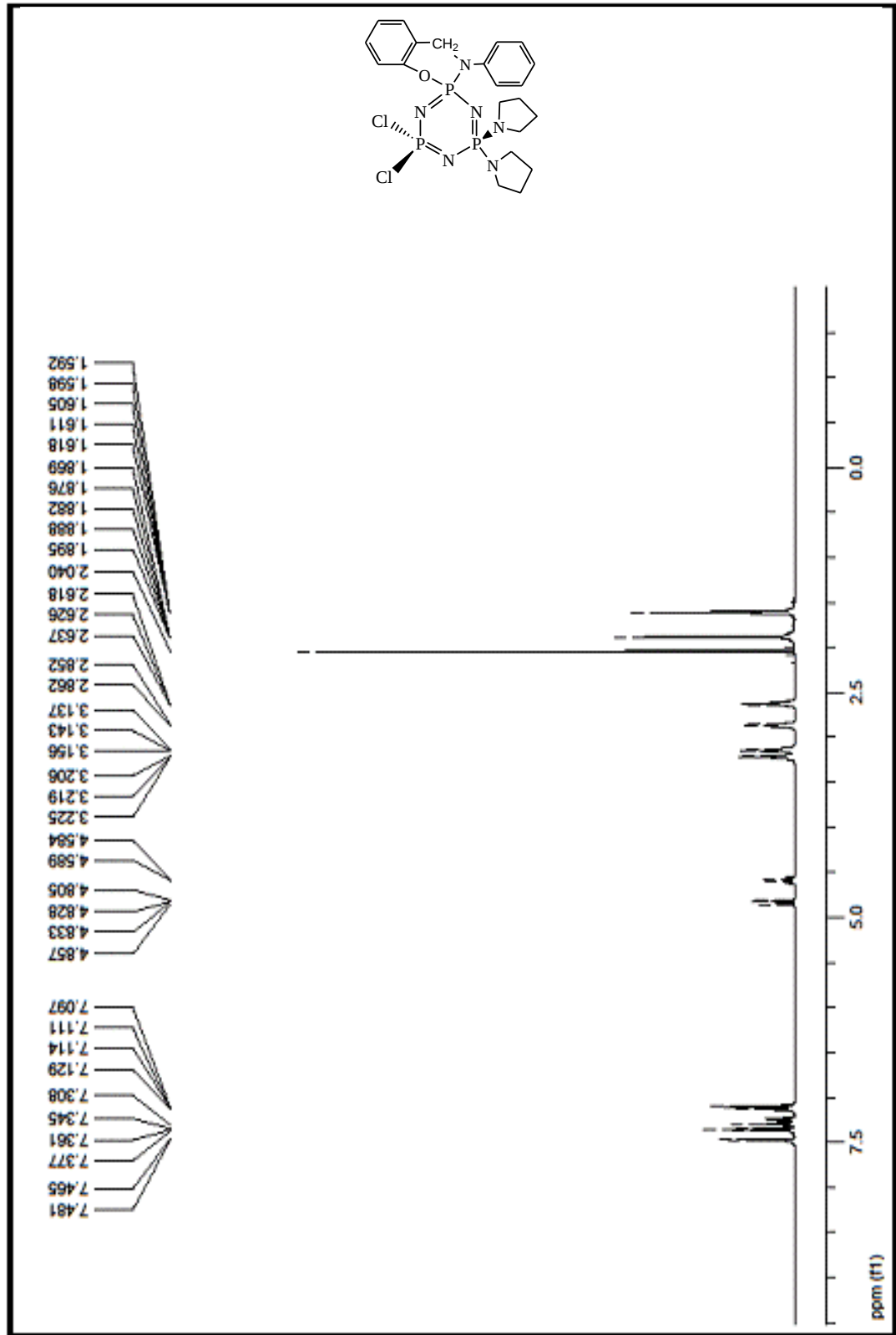
printed: 8/4/2009 3:59:22 PM

Page 1 of 1

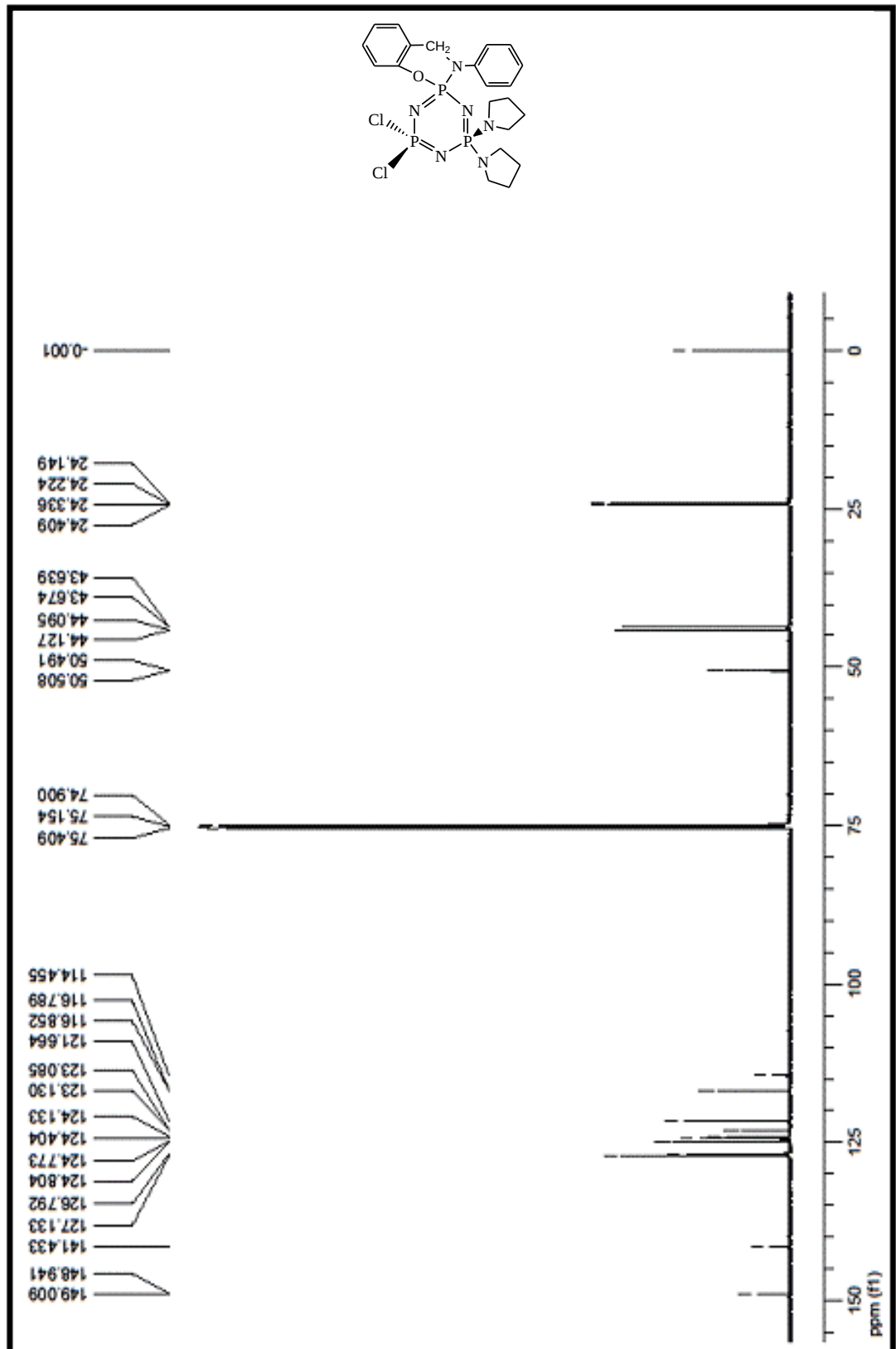
Bileşik 7'nin Kütle Spektrumu



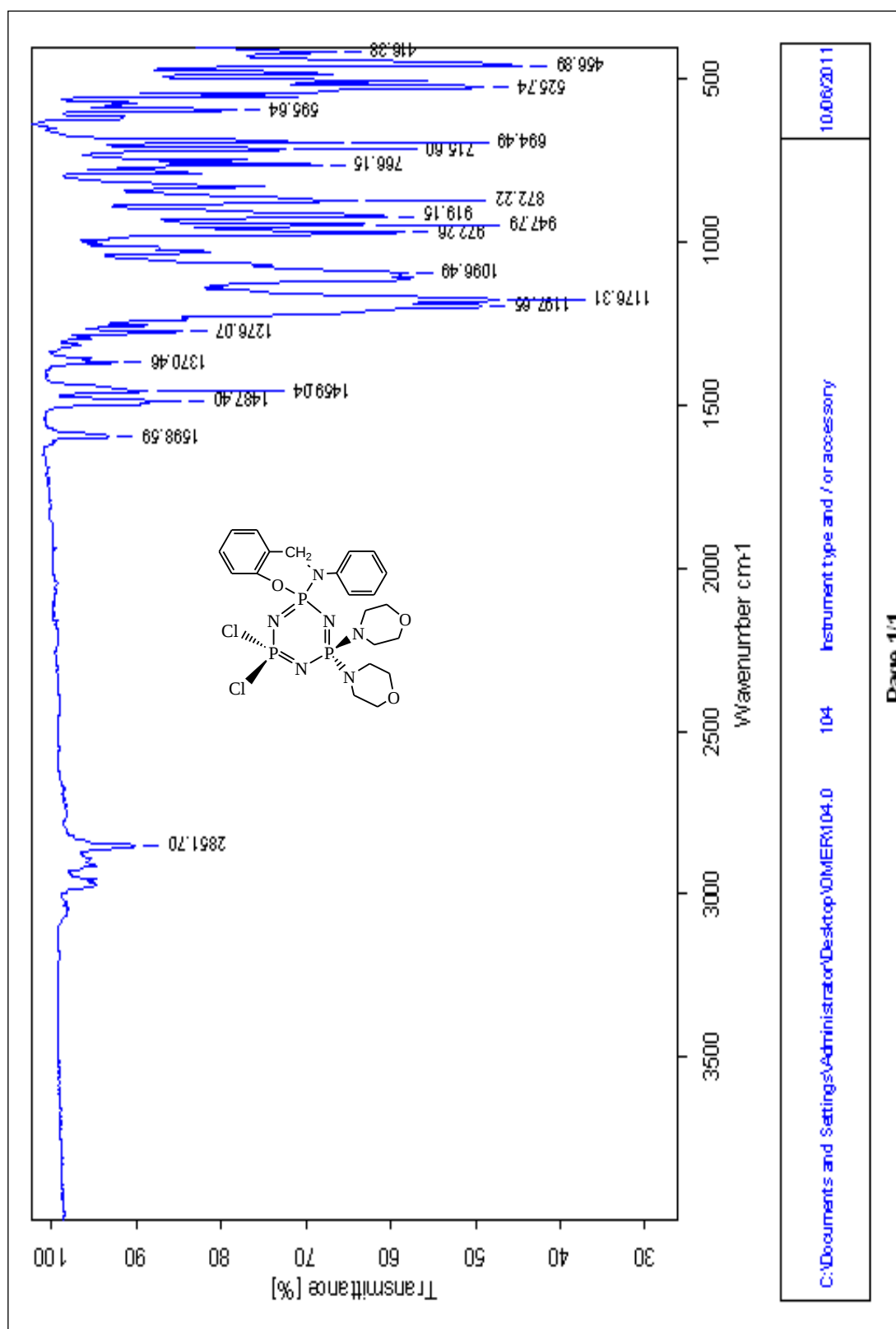
Bileşik 7'nin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



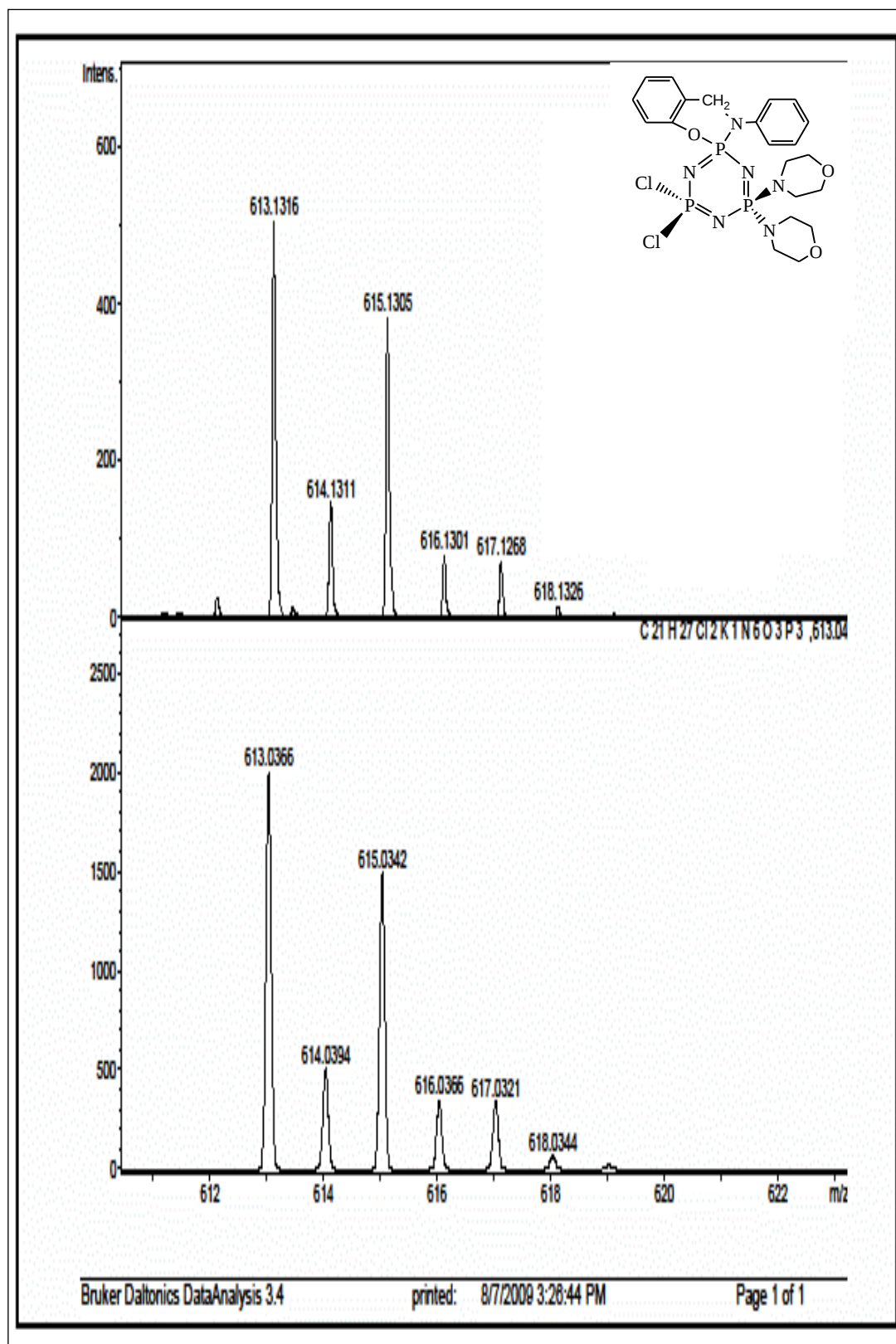
Bileşik 7'nin  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

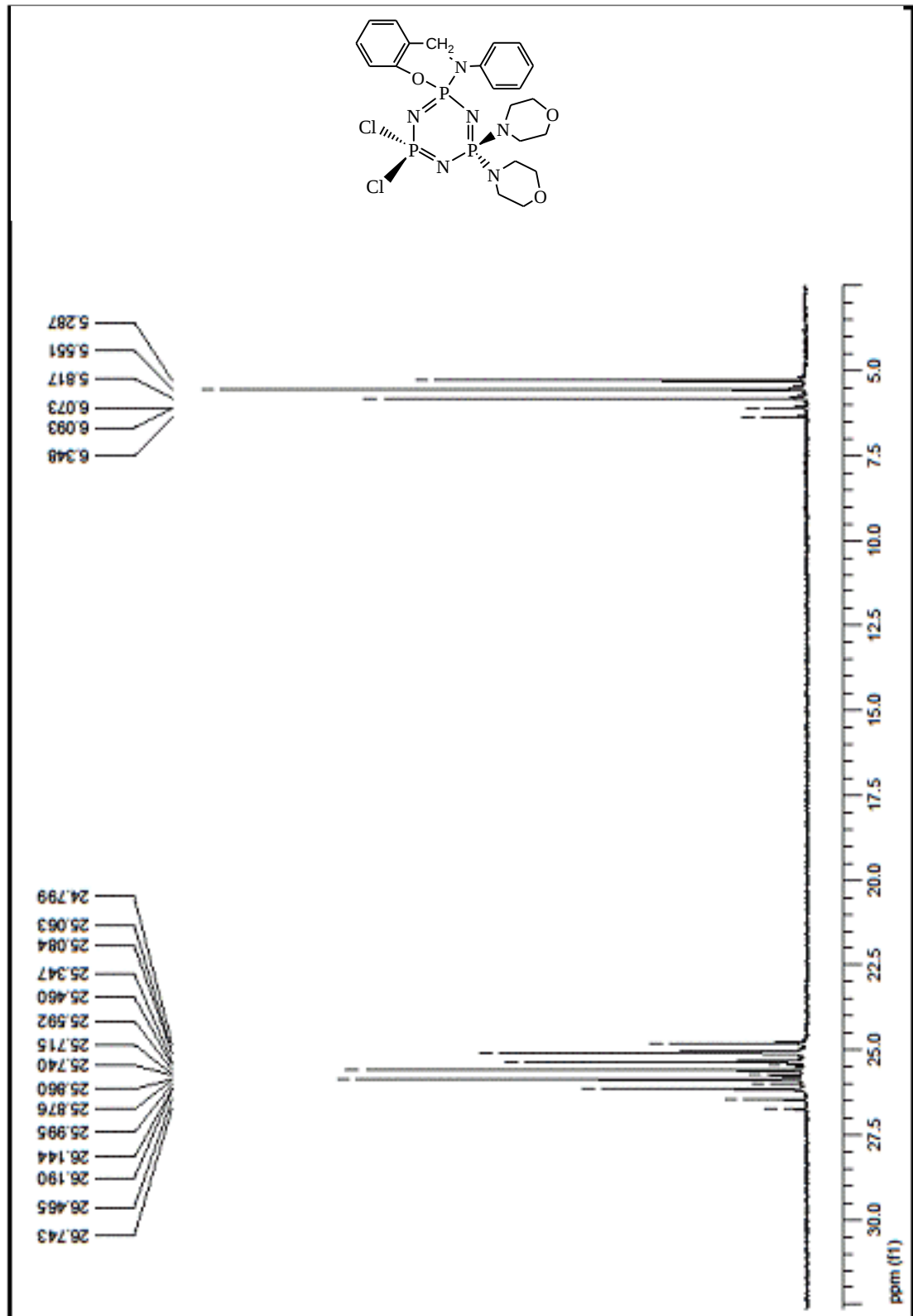


Bileşik 7'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

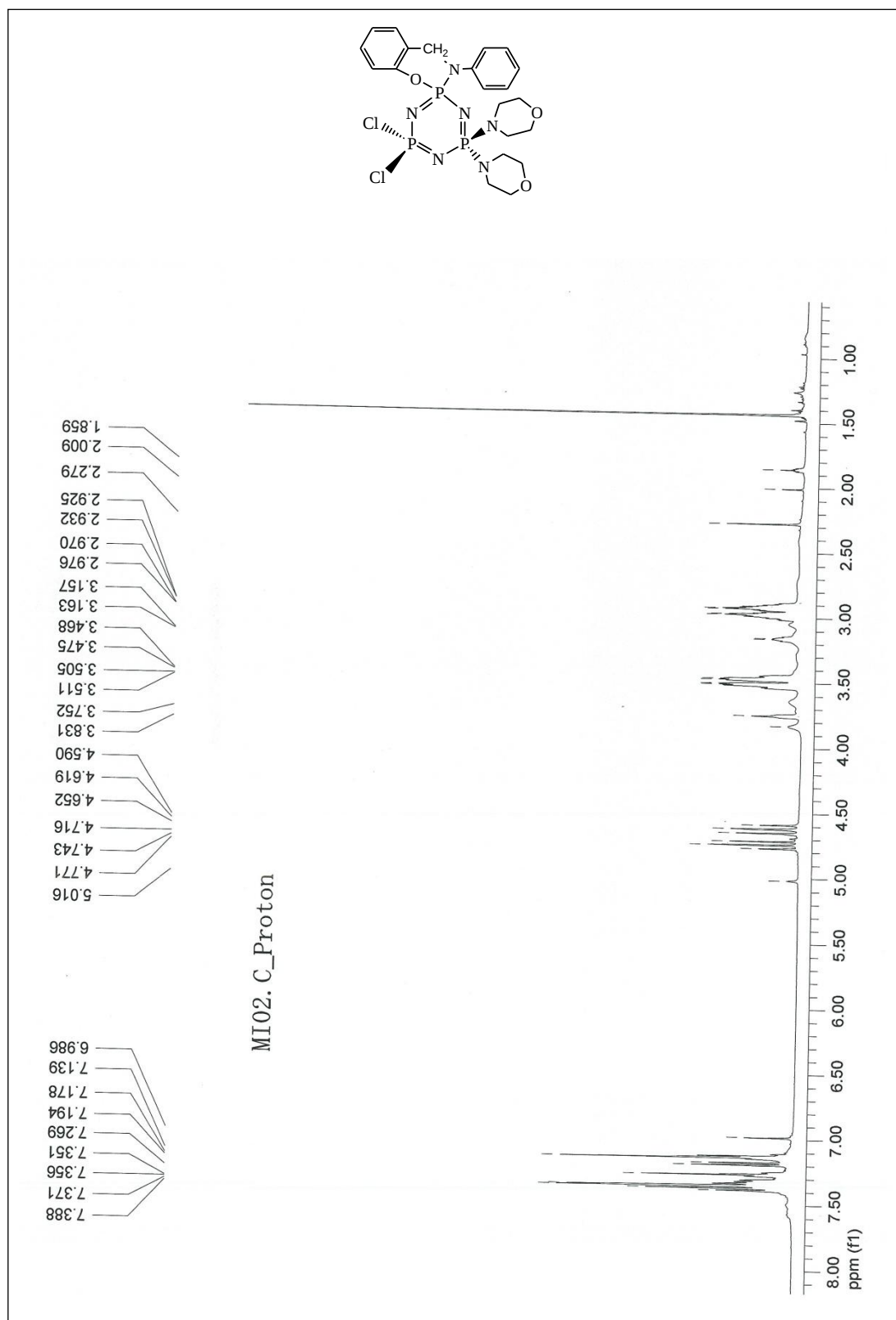


Bileşik 8'in FTIR Spektrumu

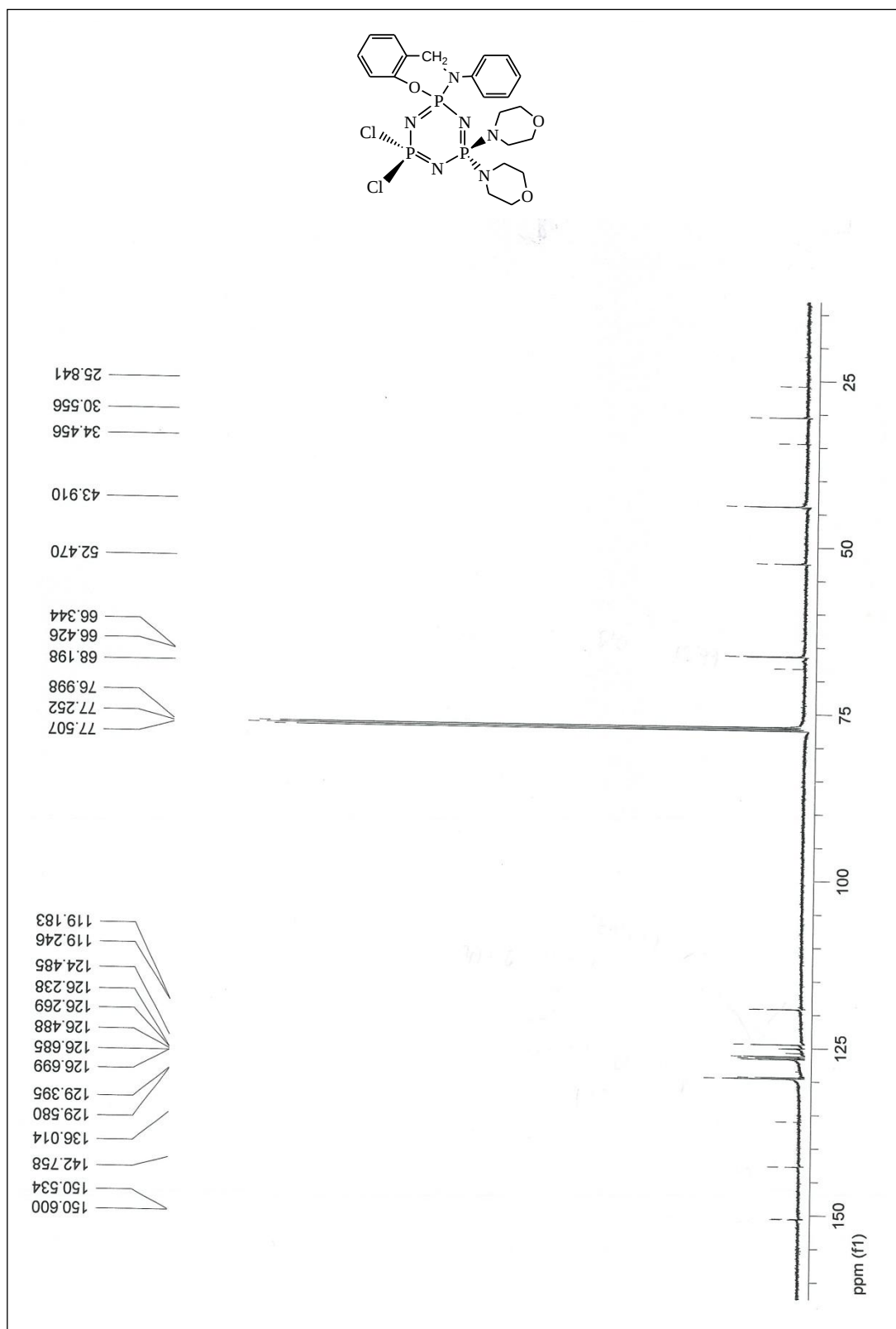




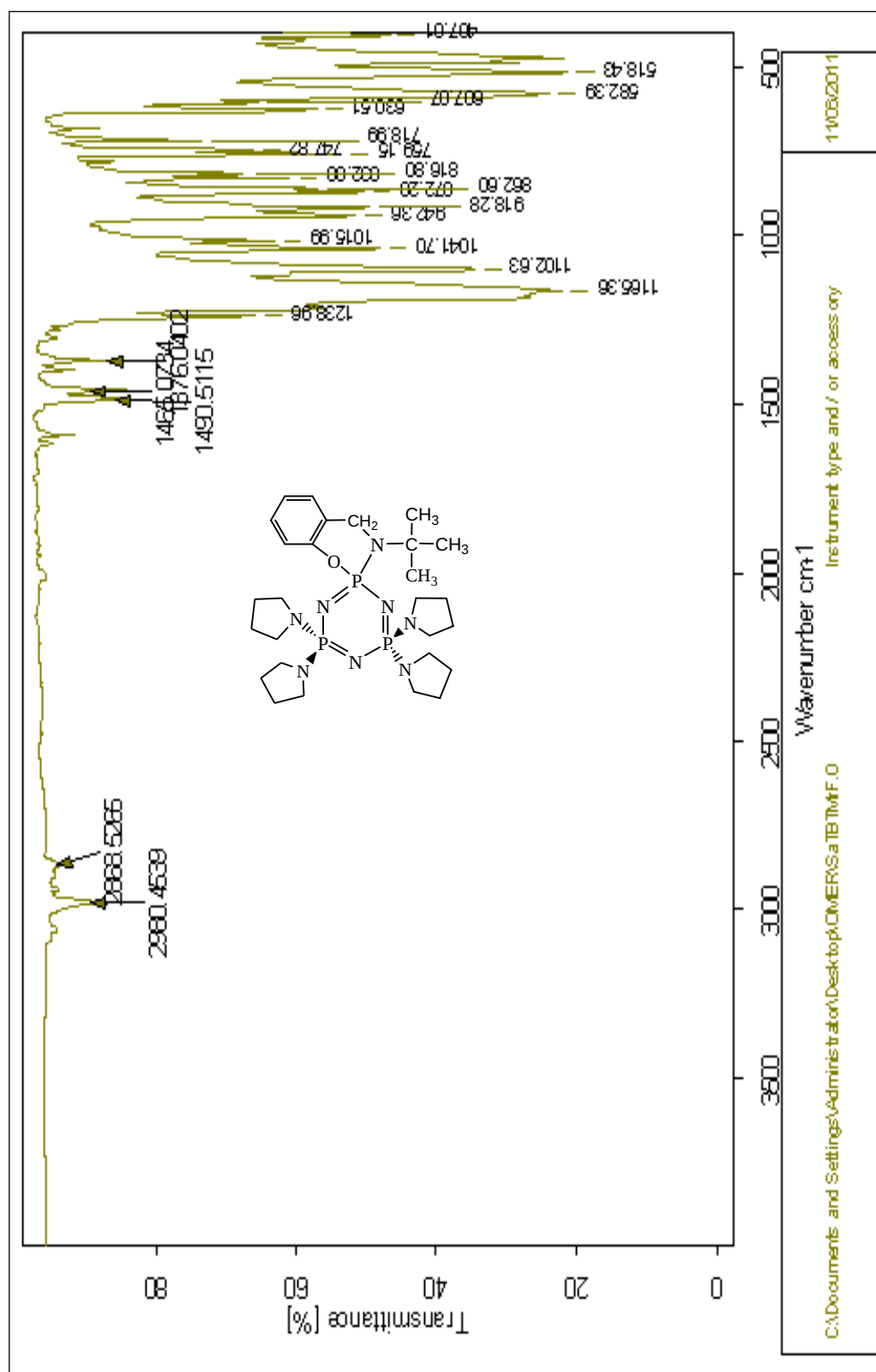
Bileşik **8**'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



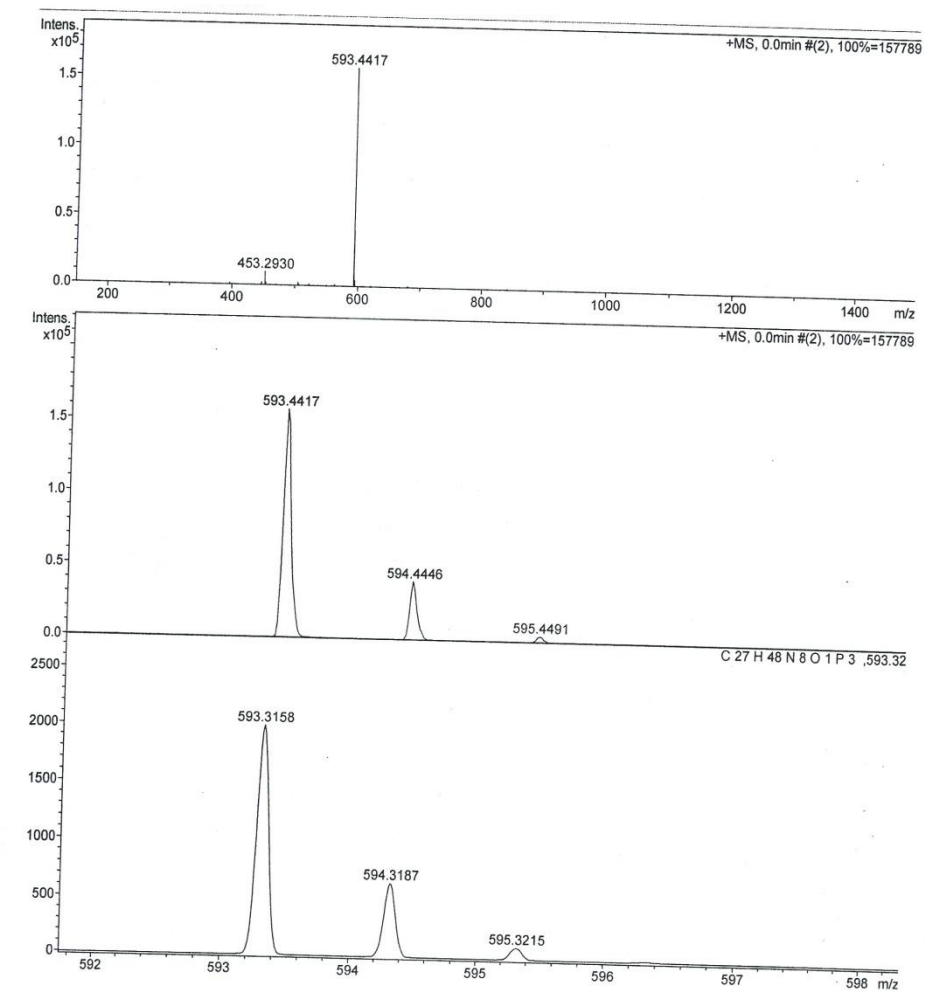
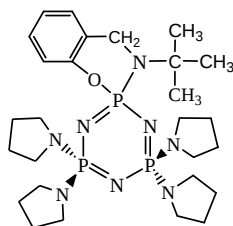
Bileşik **8**'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik **8**'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 9'nin FTIR Spektrumu

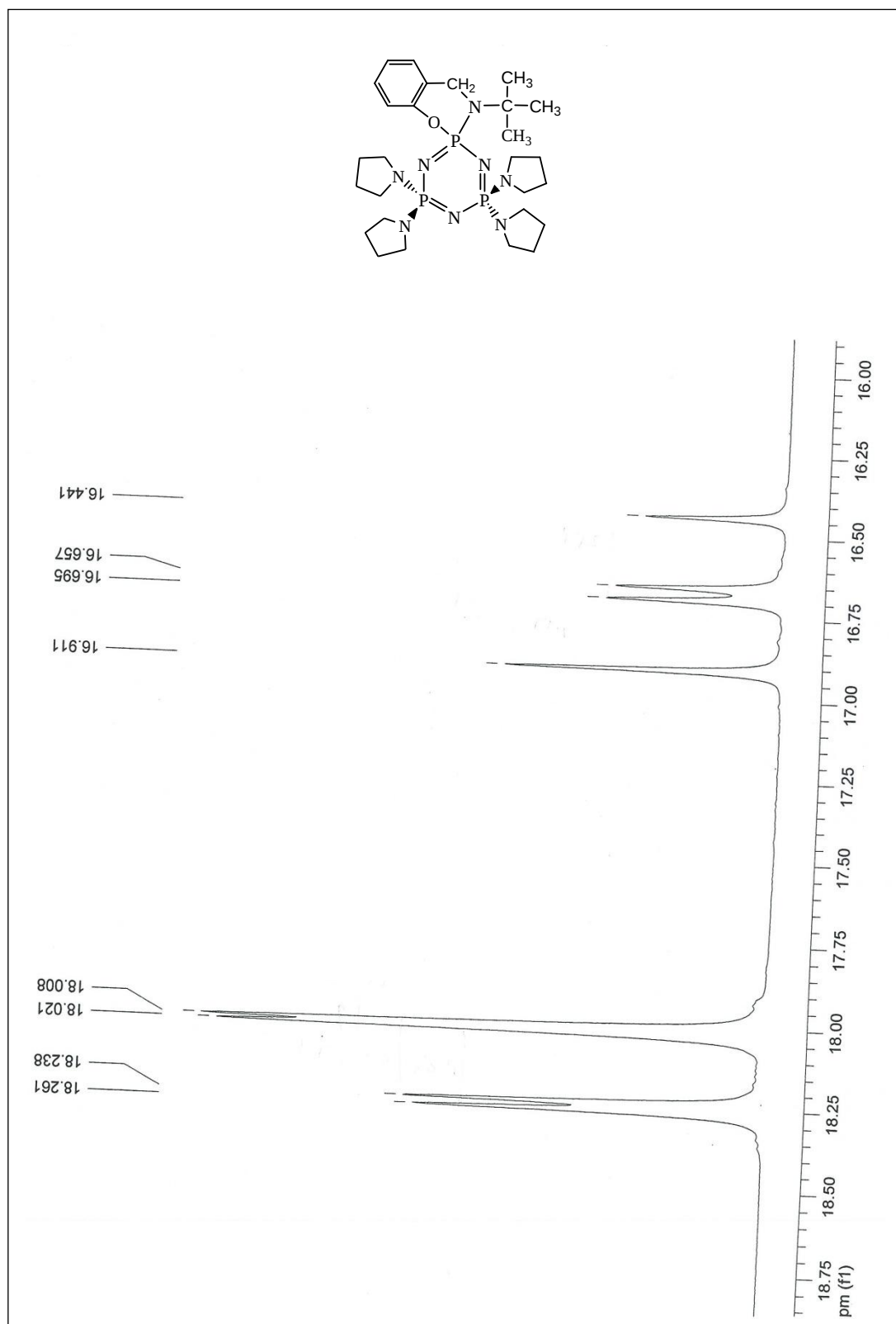


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

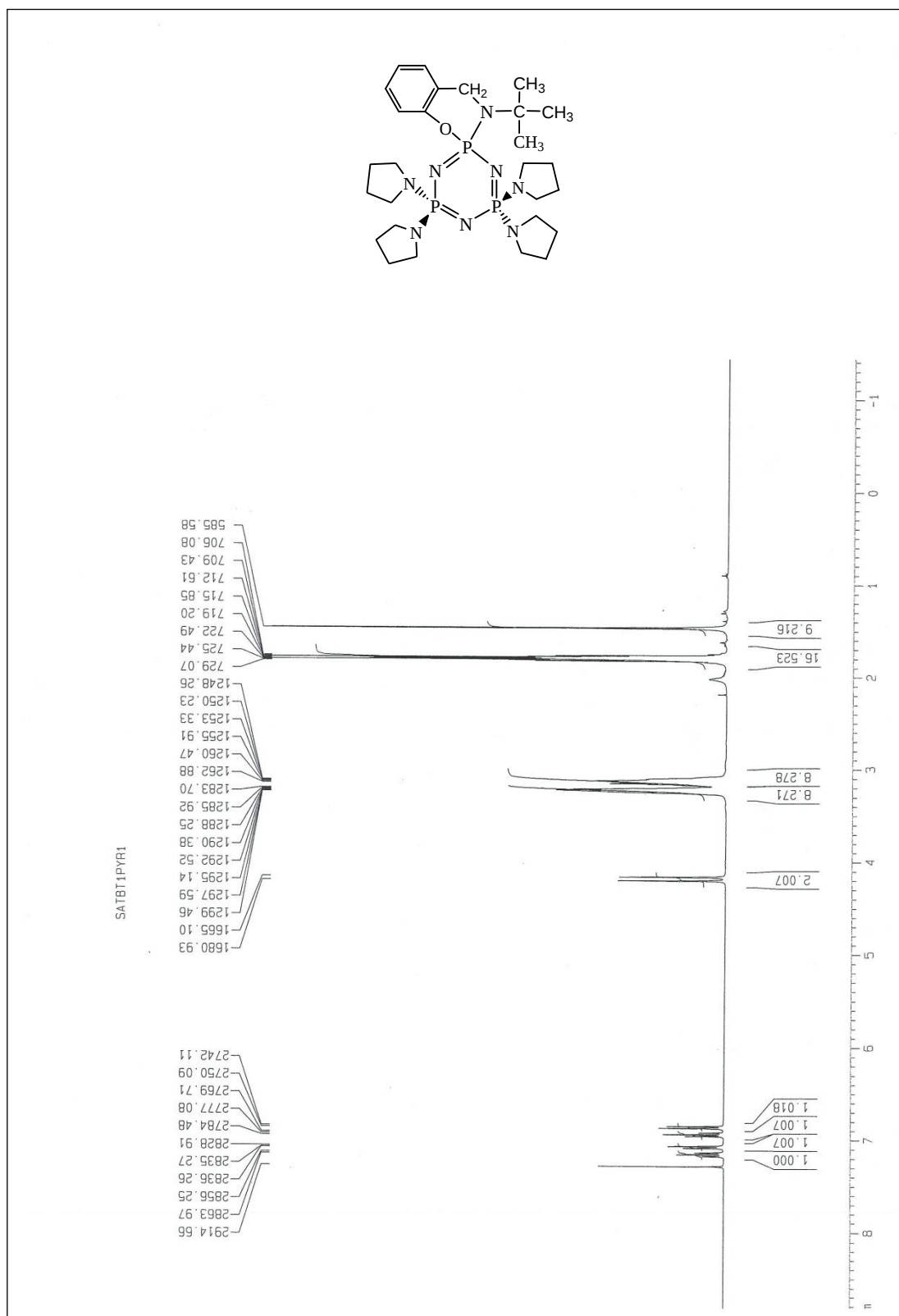
printed: 4/29/2009 4:40:05 PM

Page 1 of 1

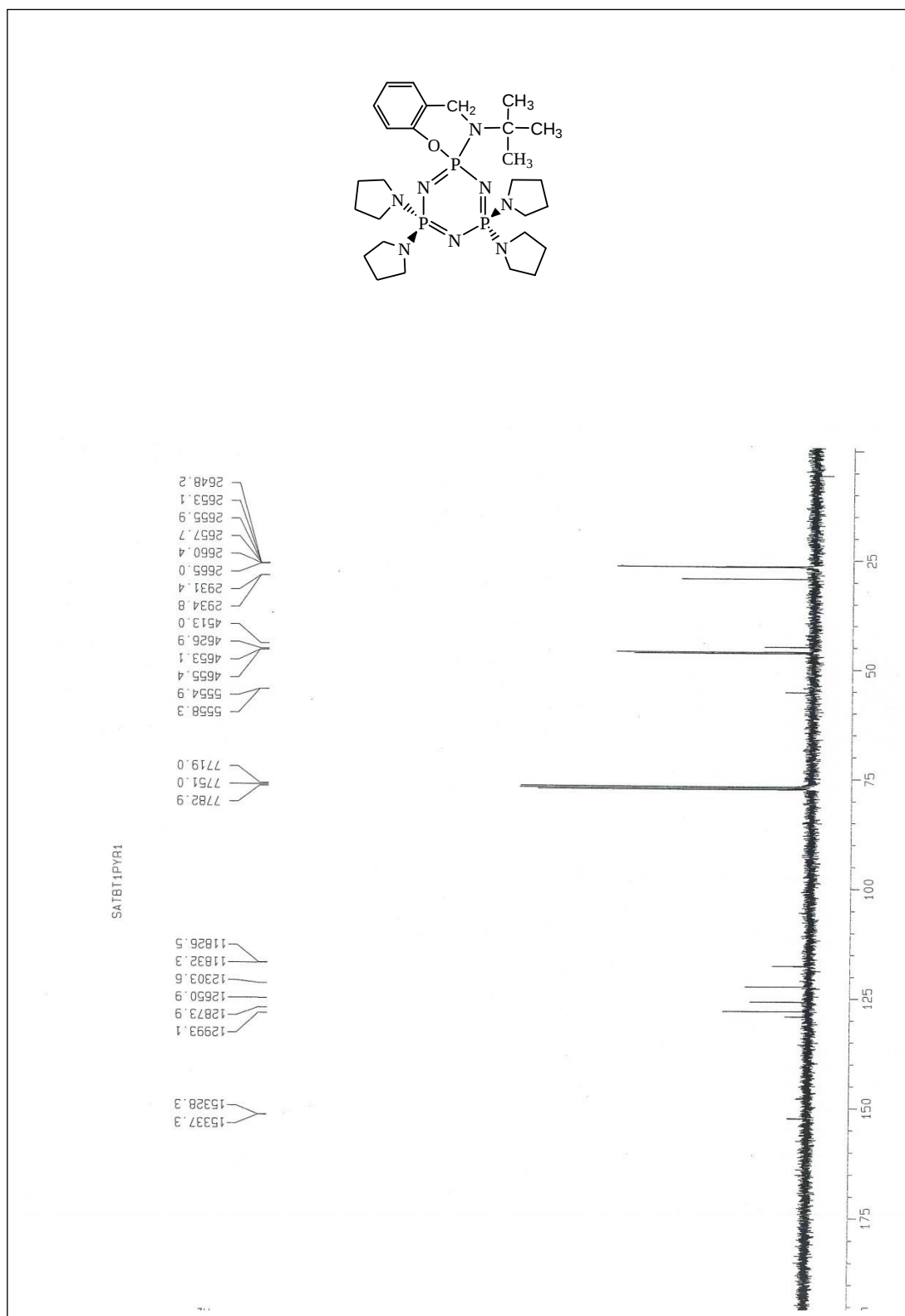
Bileşik 9'un Kütle Spektrumu



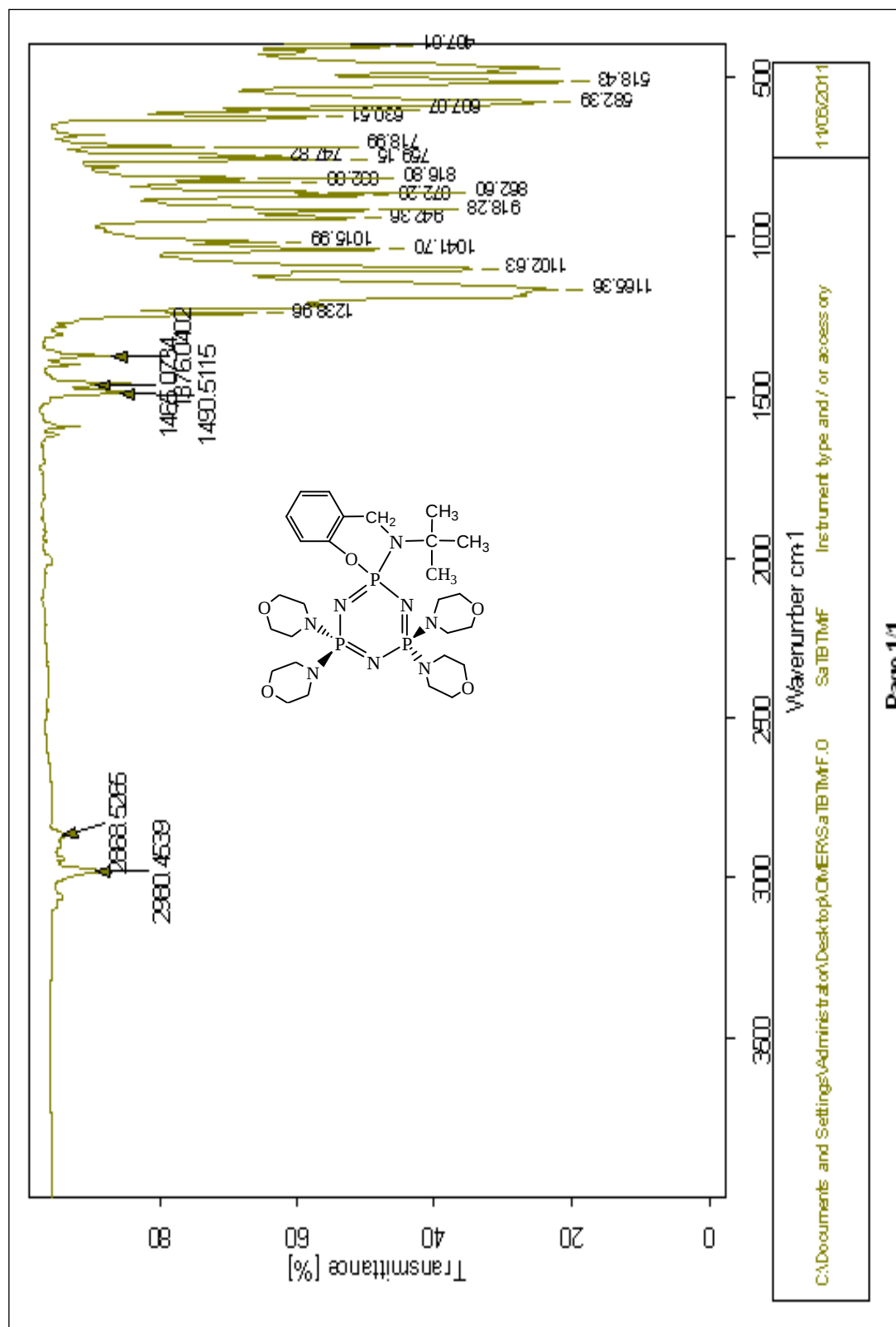
Bileşik 9'un  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



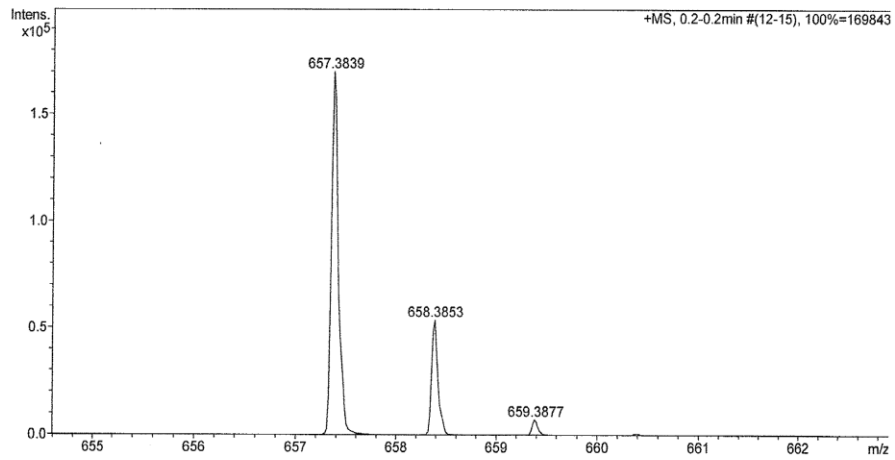
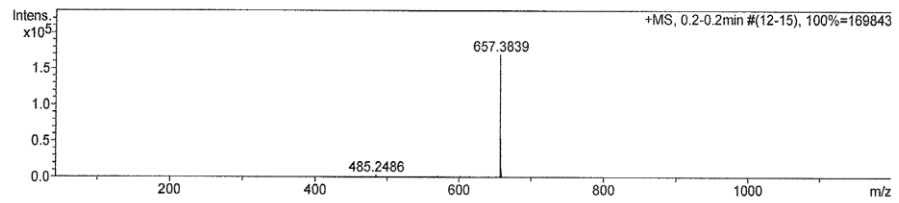
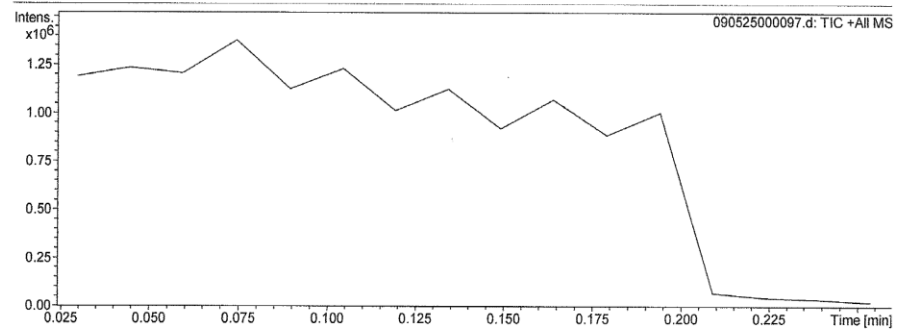
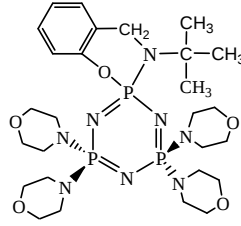
Bileşik 9'un  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 9'un  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 10'un FTIR Spektrumu

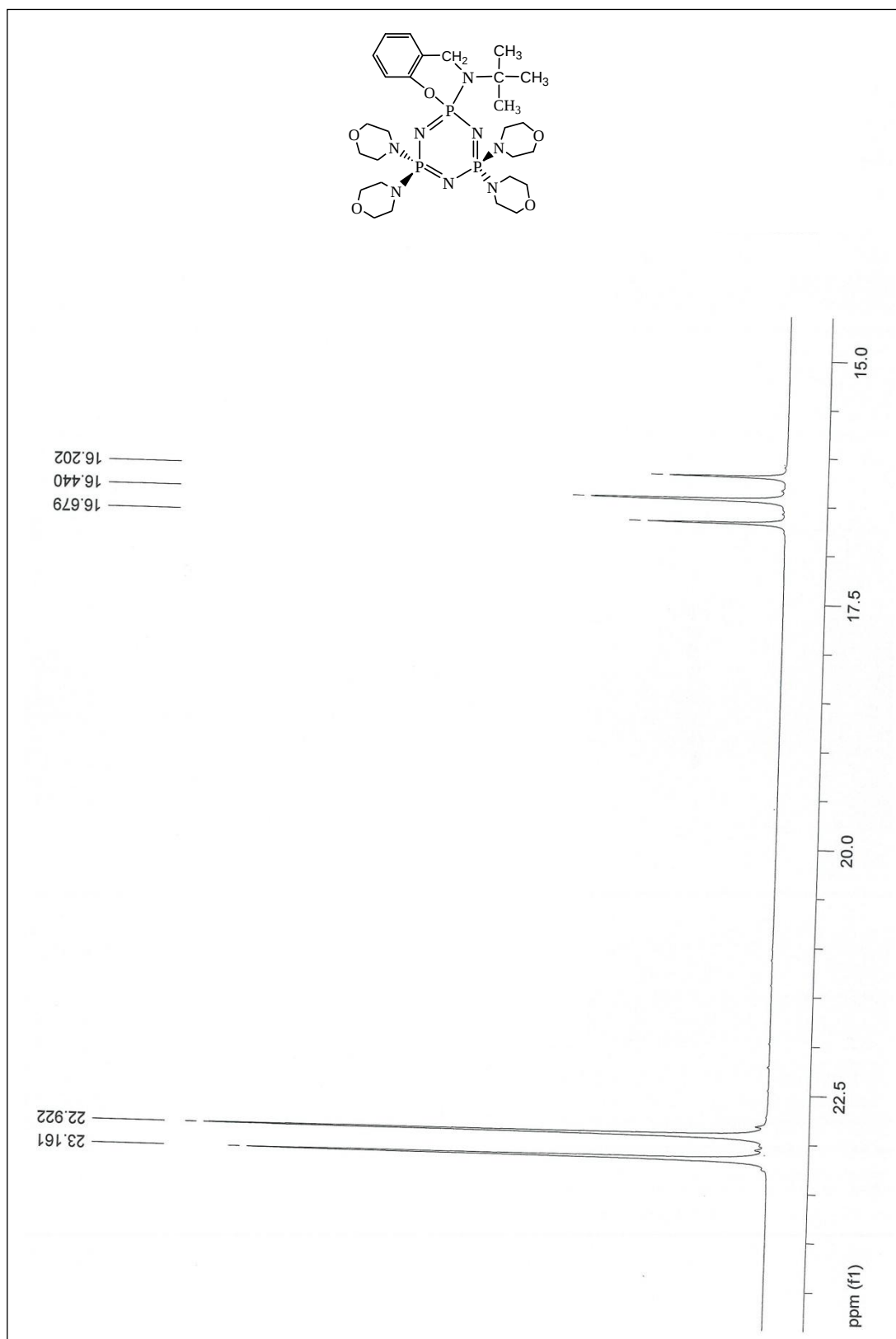


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

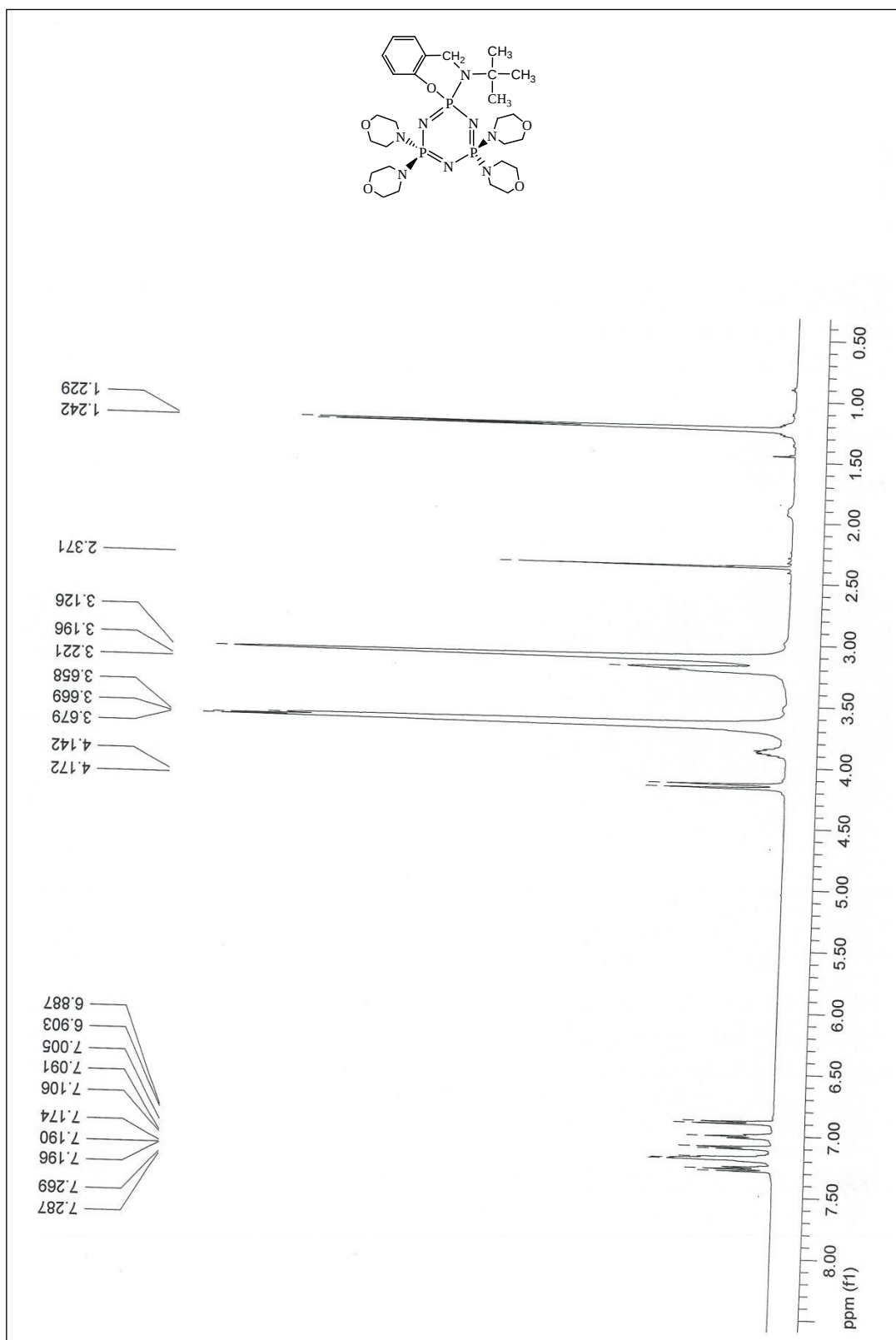
printed: 6/16/2009 1:54:16 PM

Page 1 of 1

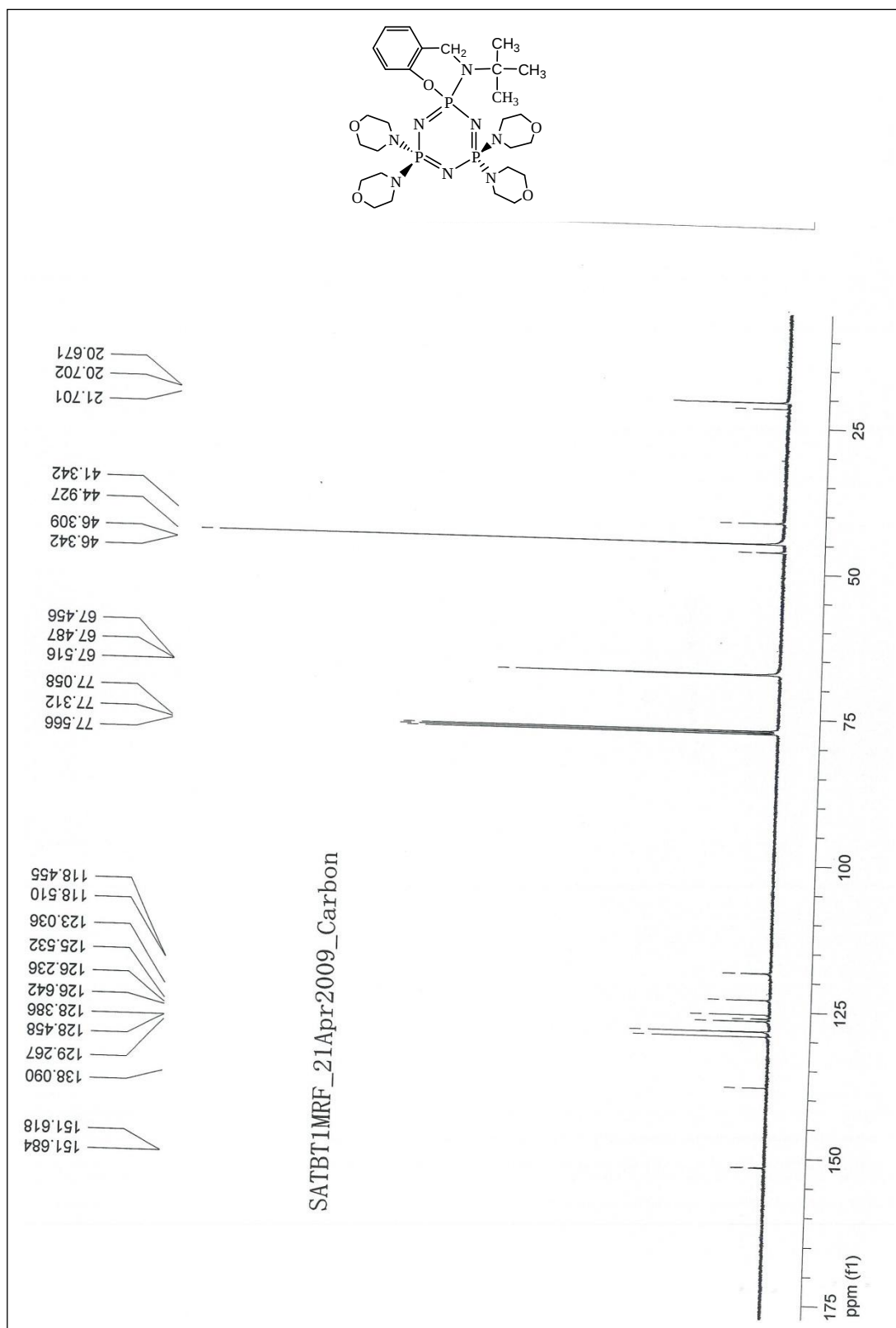
Bileşik 10'un Kütle Spektrumu



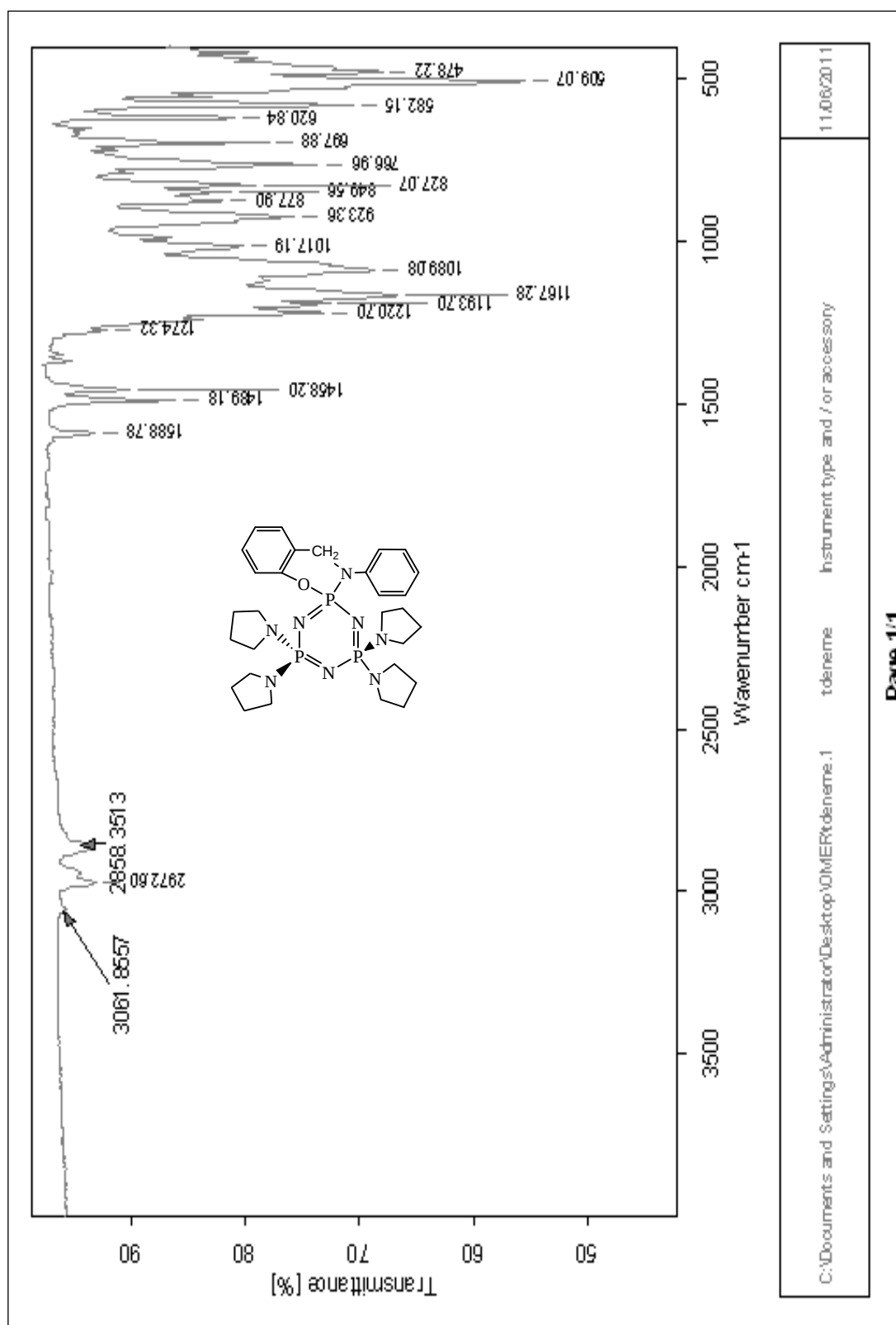
Bileşik **10**'un  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



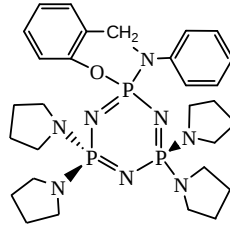
Bileşik **10**'un  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 10'un  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

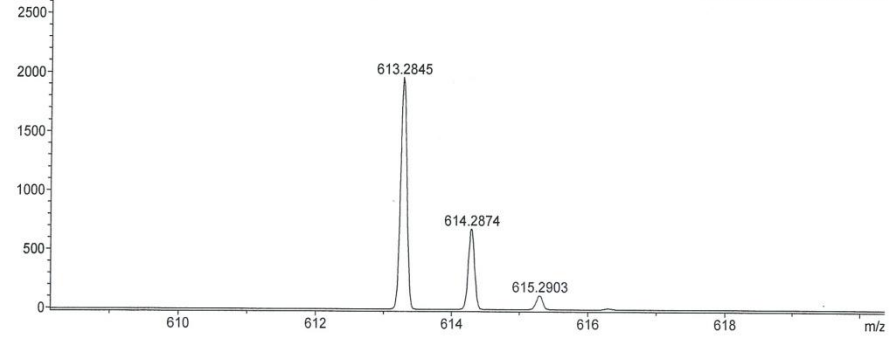
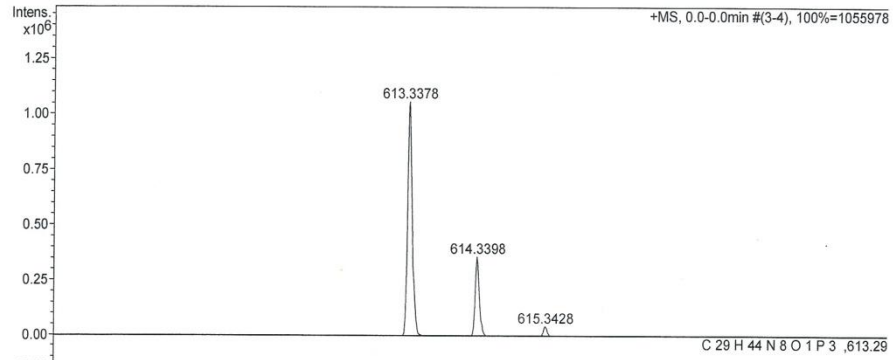
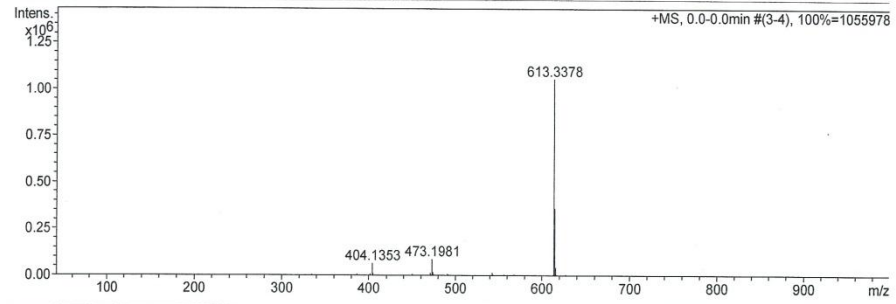


Bileşik 11'in FTIR Spektrumu



Sample name  
Comment SAAT1PYR

Instrument micrOTOF

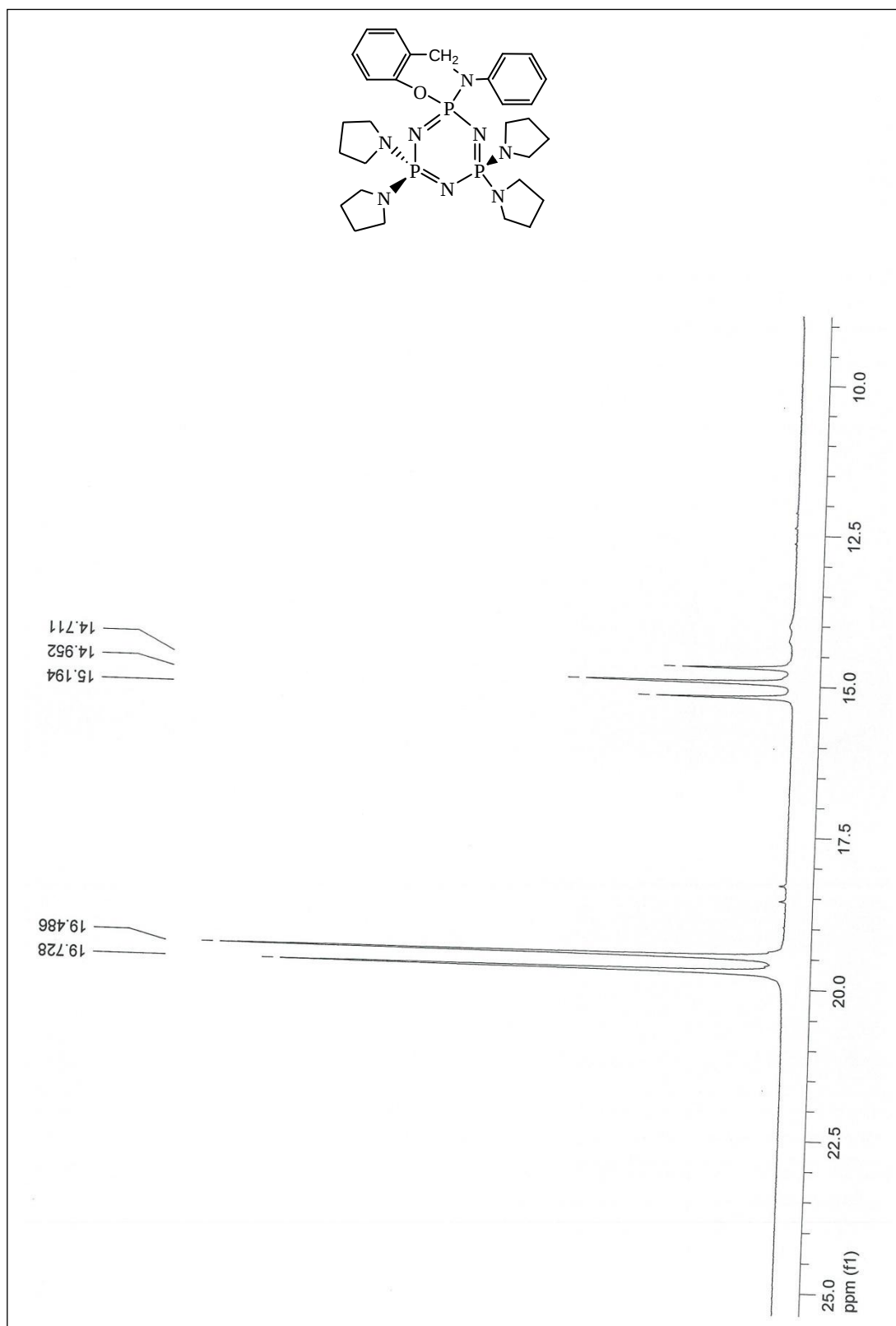


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

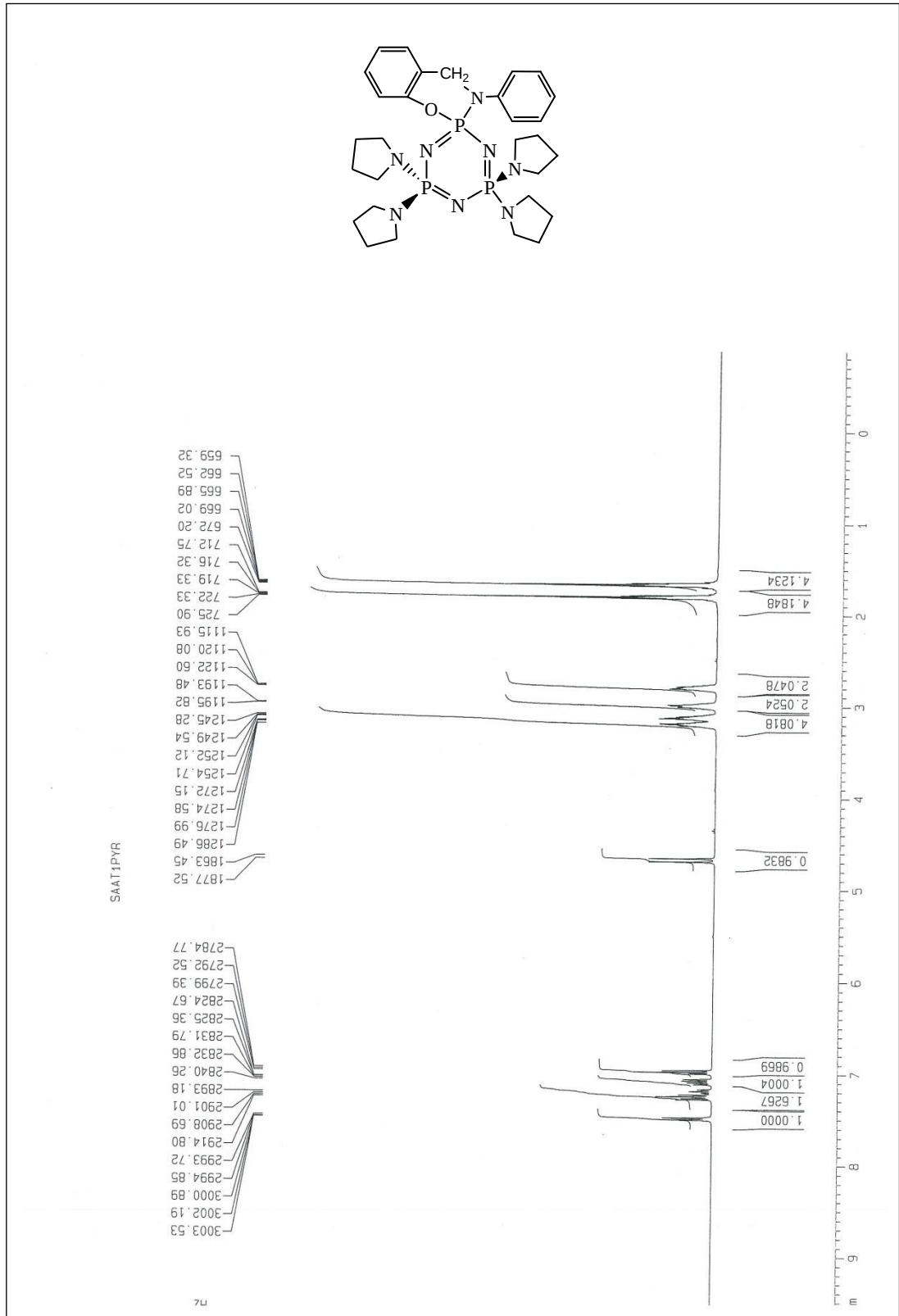
printed: 4/16/2009 10:43:36 AM

Page 1 of 1

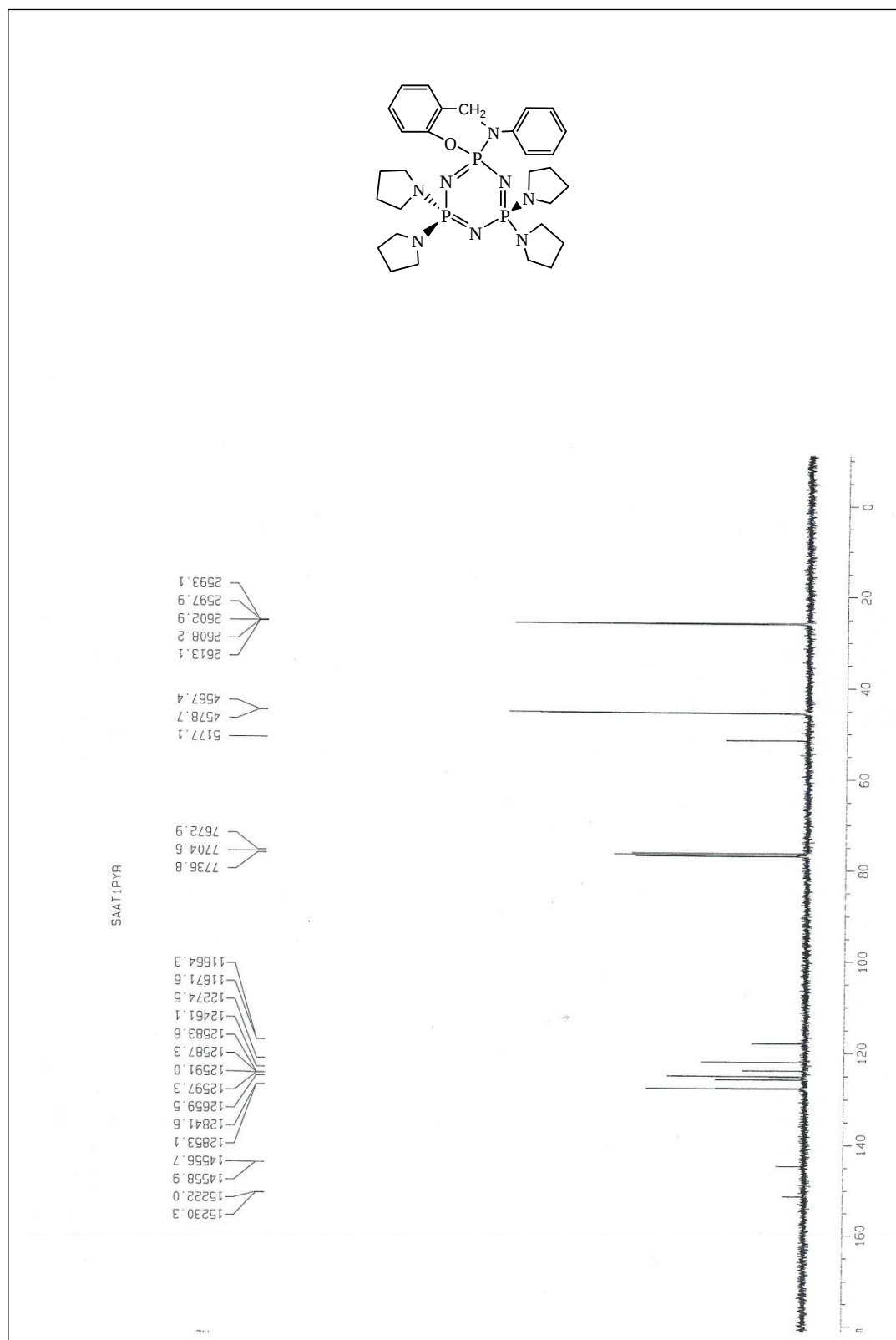
Bileşik 11'in Kütle Spektrumu



Bileşik **11**'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu

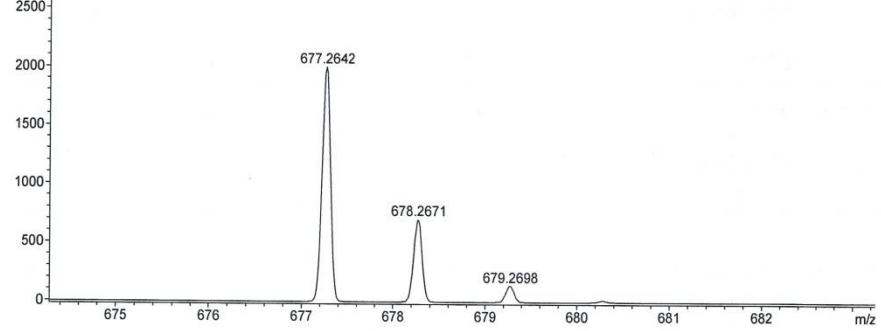
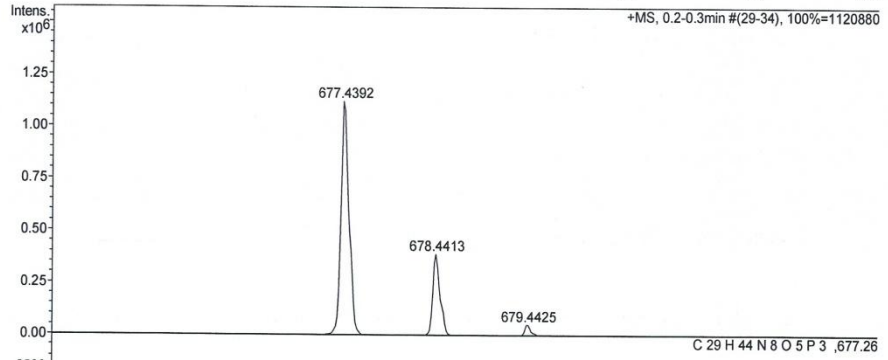
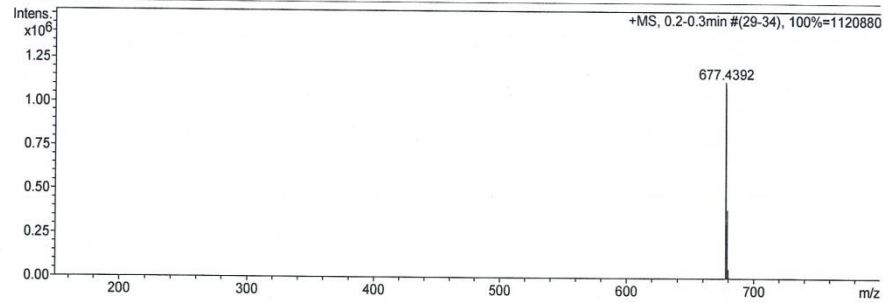
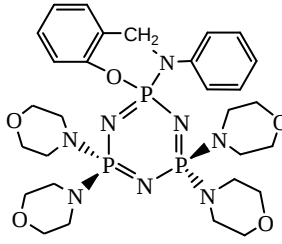


Bileşik 11'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 11'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



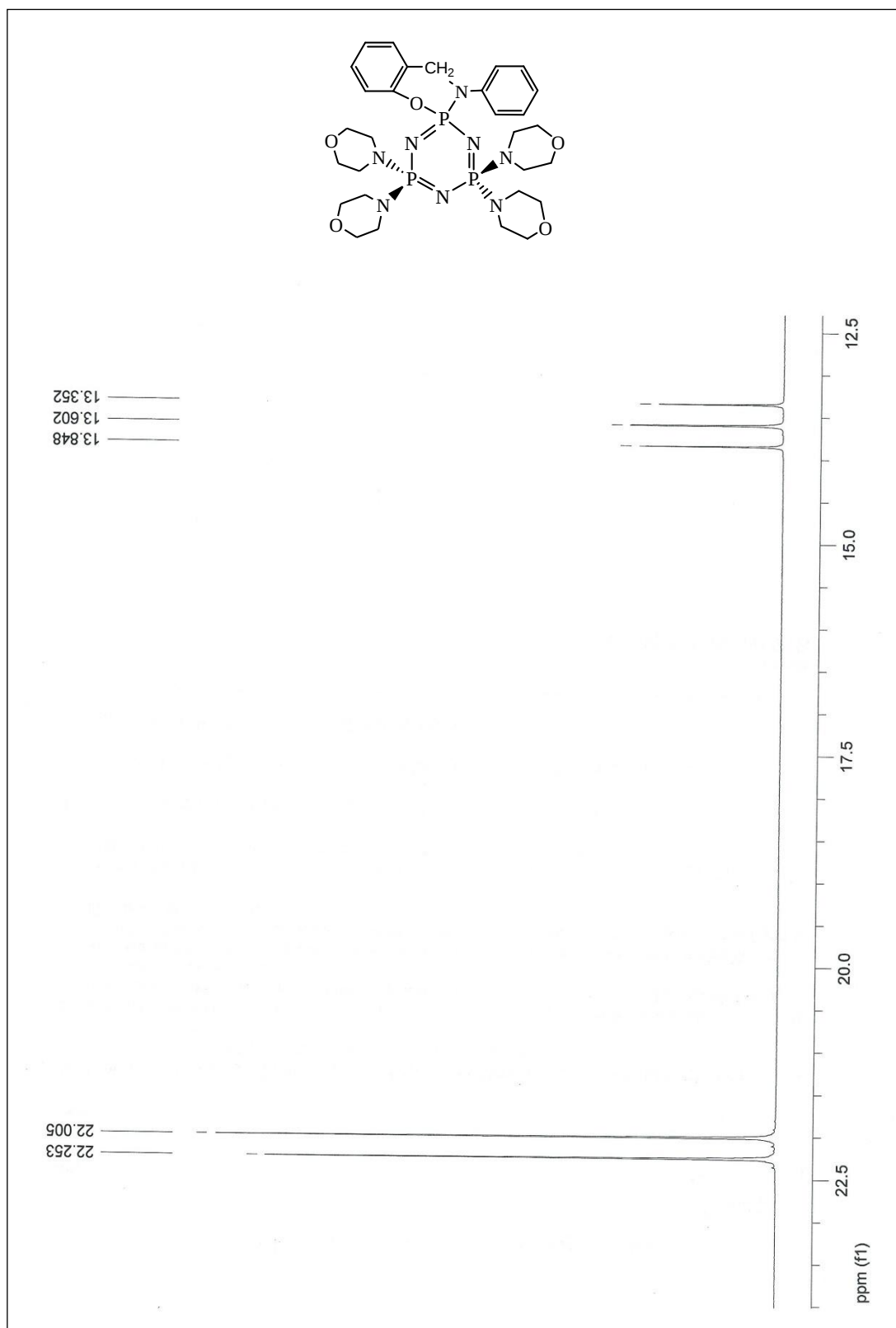


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

printed: 1/20/2009 3:42:49 PM

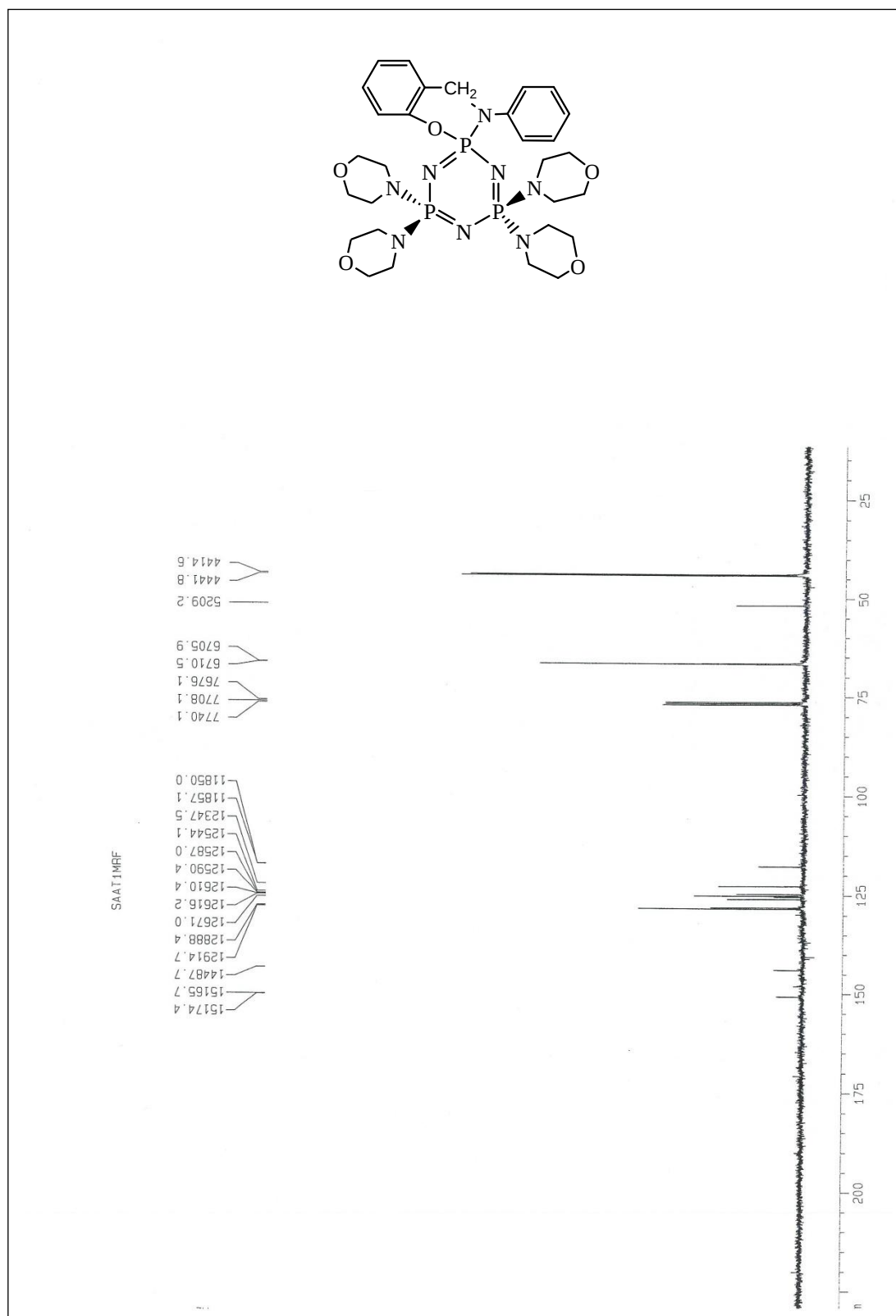
Page 1 of 1

Bileşik 12'nin Kütle Spektrumu

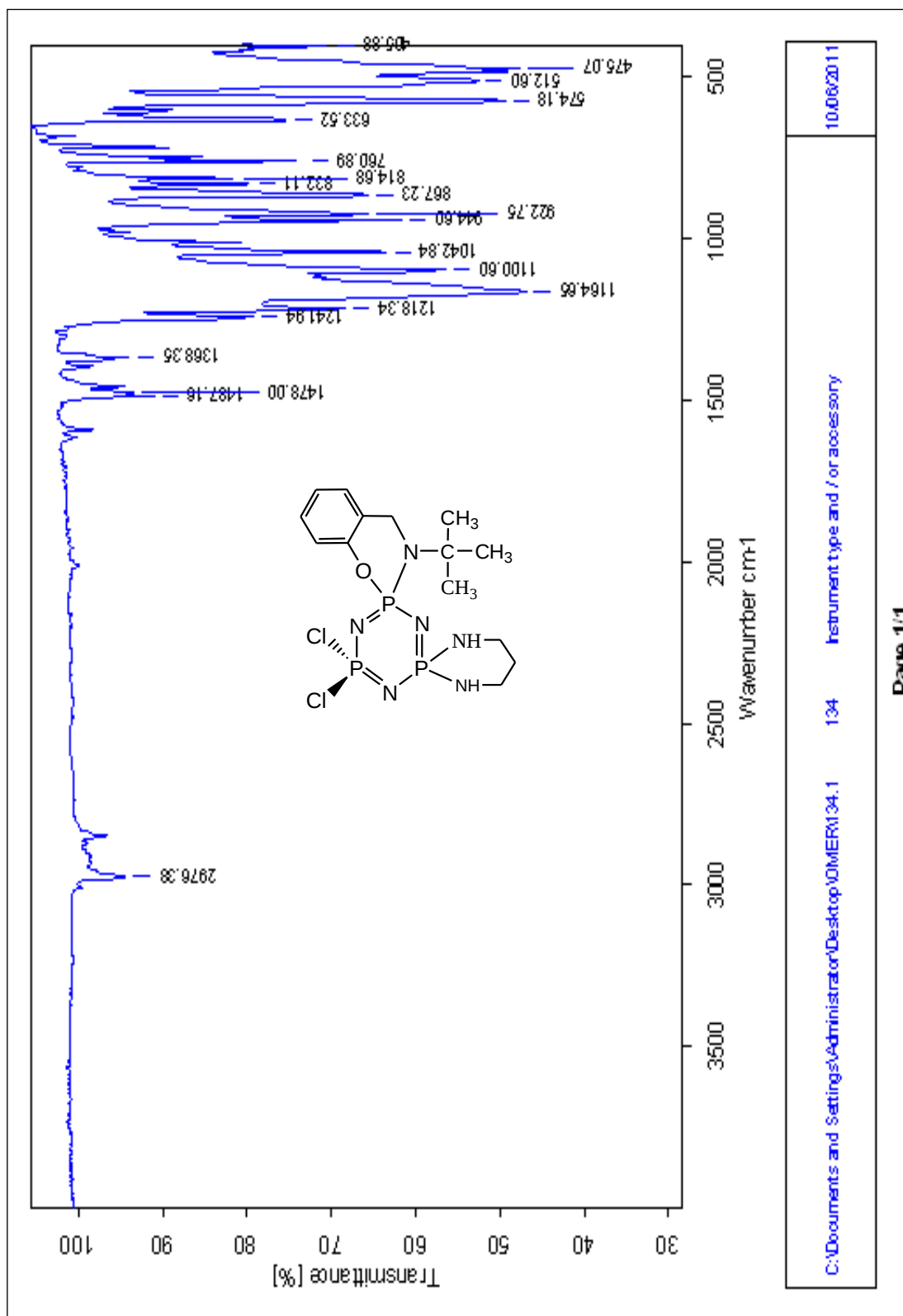


Bileşik 12'nin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu

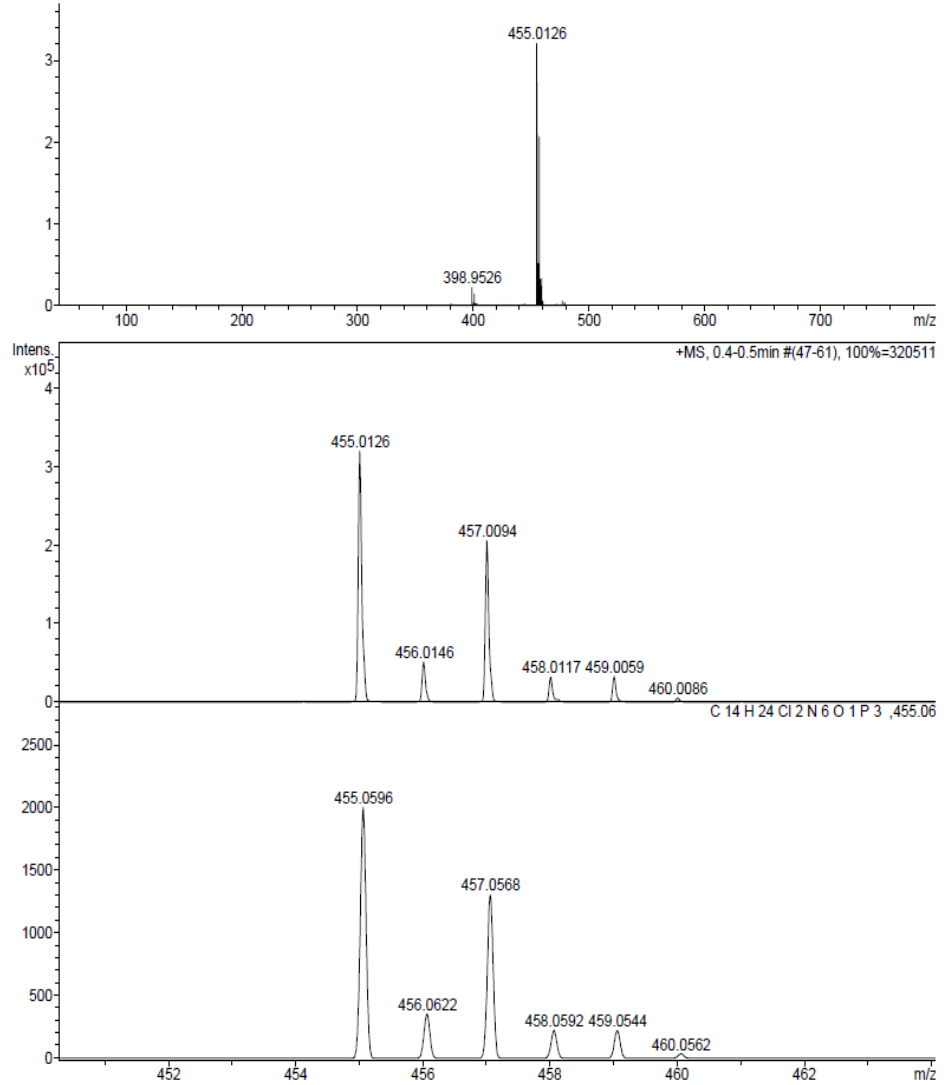
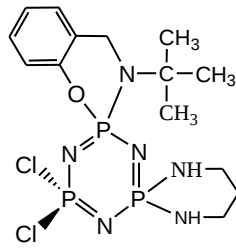




Bileşik 12'nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



Bileşik 13'ün FTIR Spektrumu

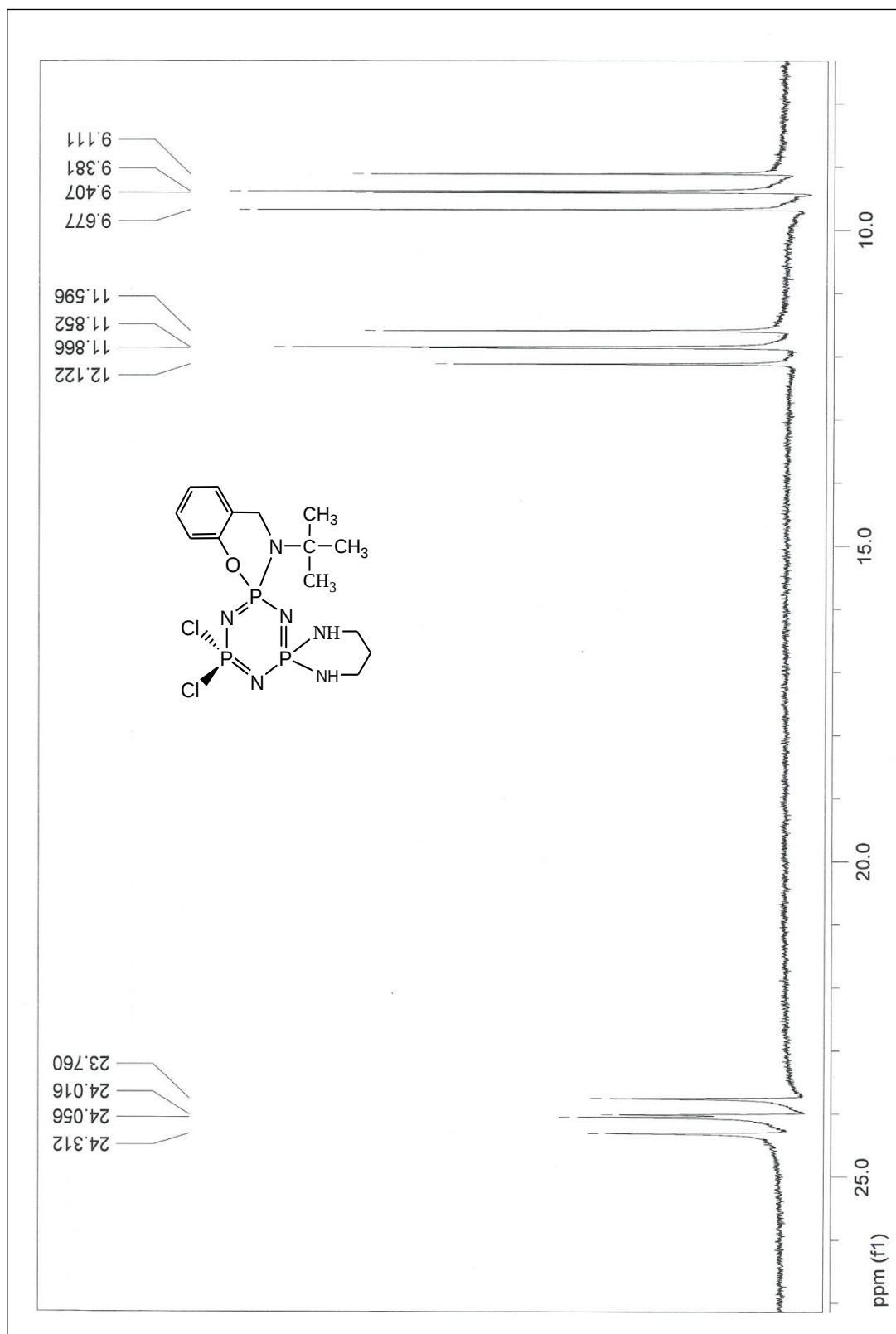


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

printed: 10/27/2010 10:39:45 AM

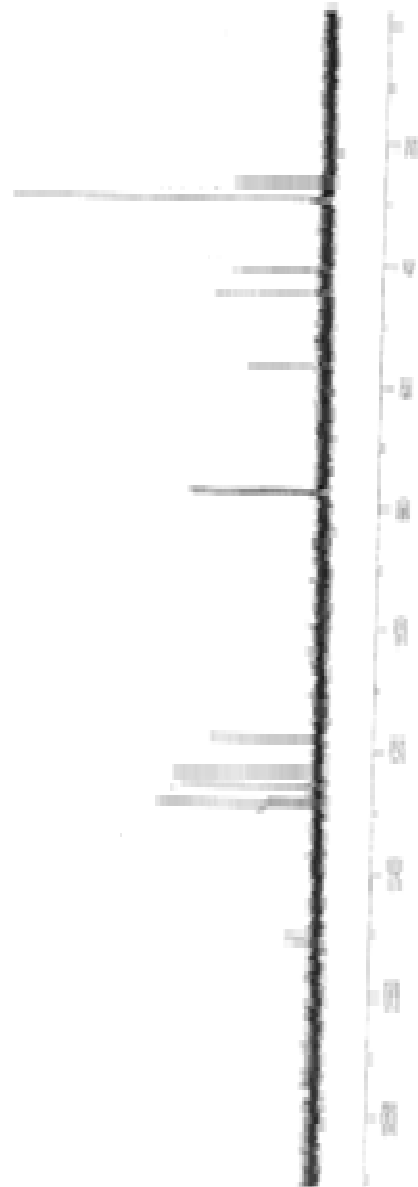
Page 1 of 1

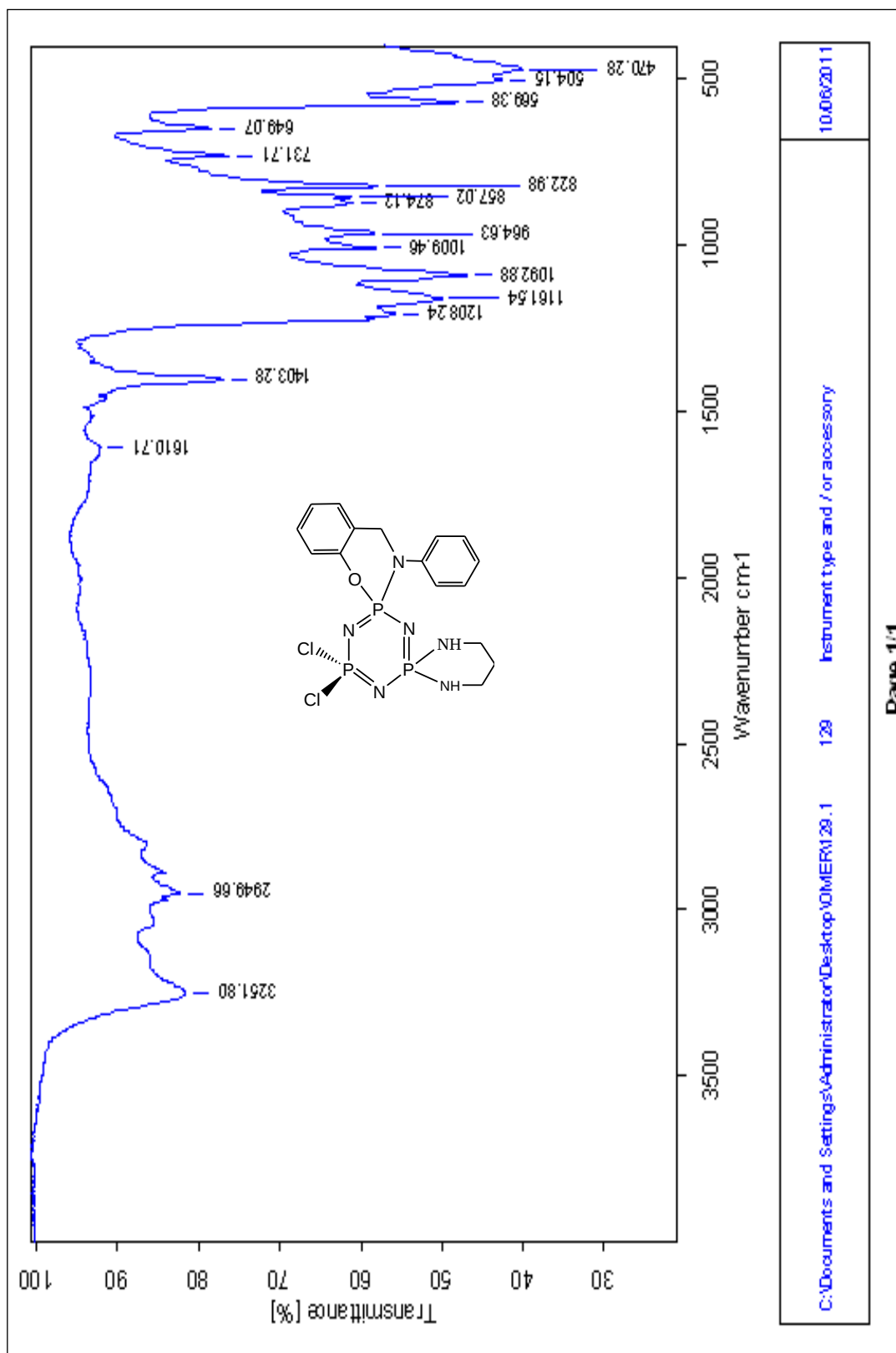
Bileşik 13'ün Kütle Spektrumu



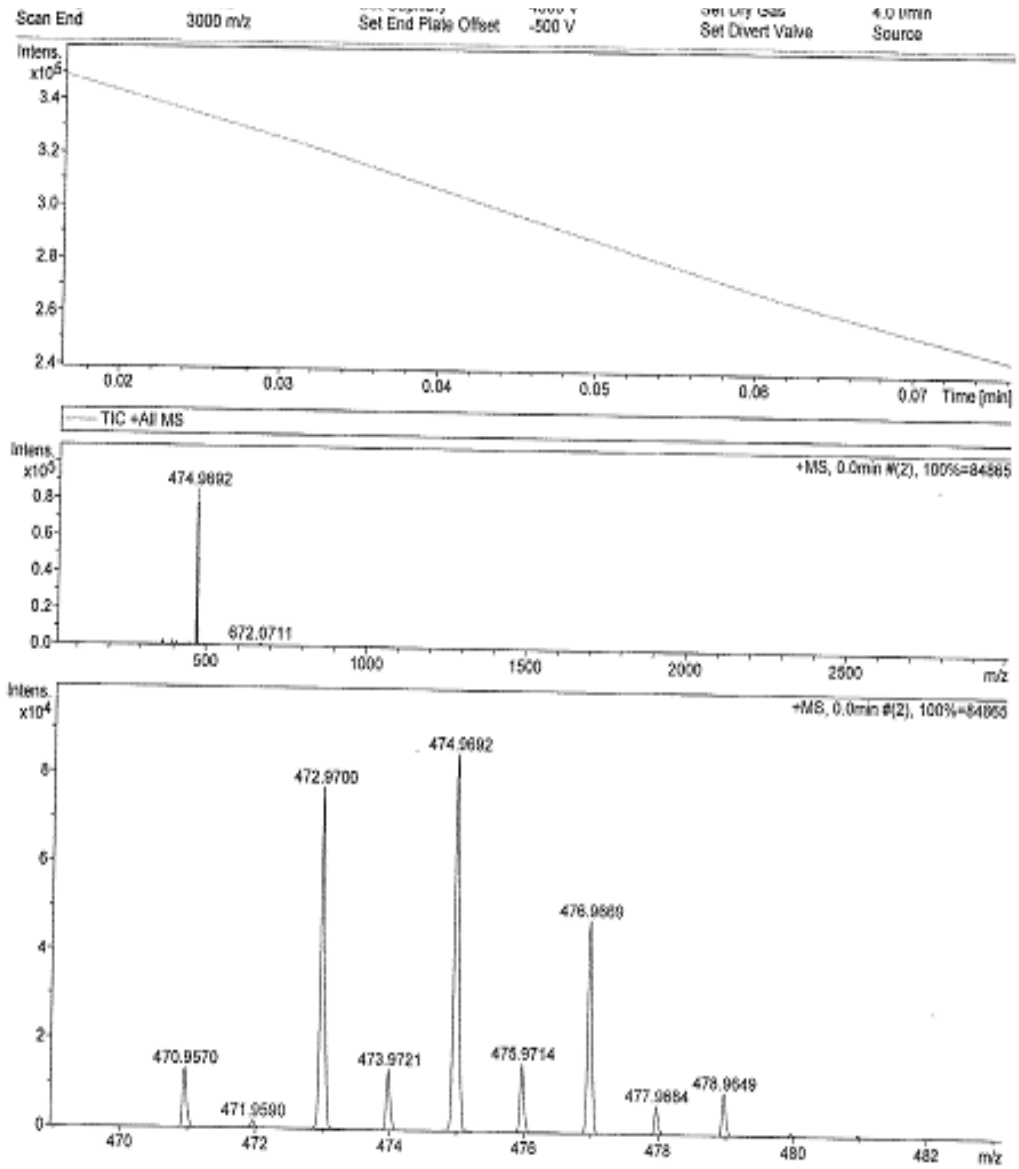
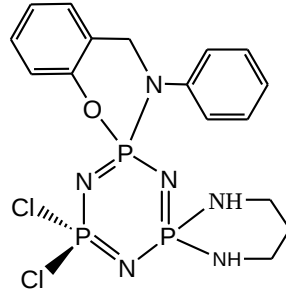
Bileşik 13'ün <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu



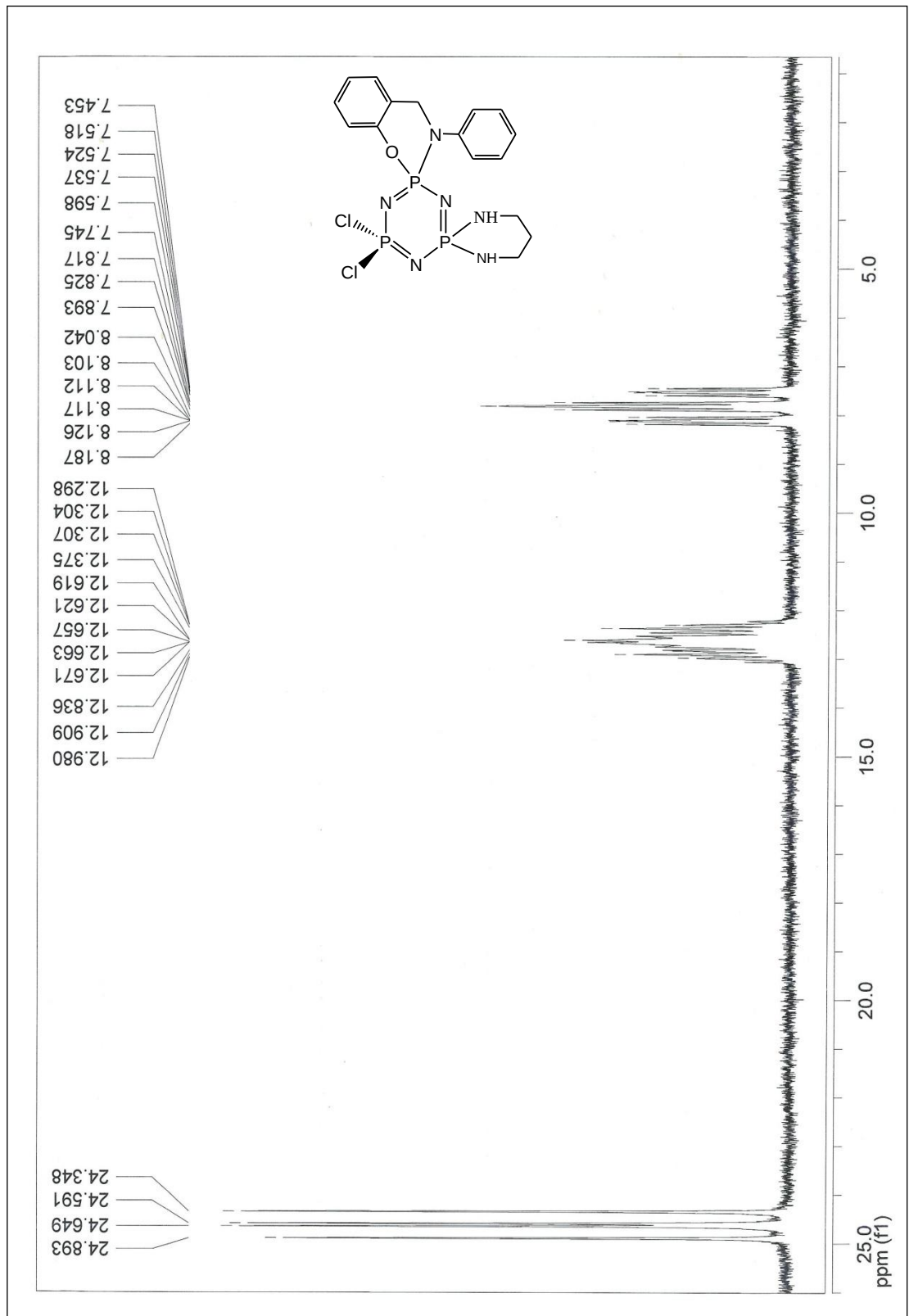




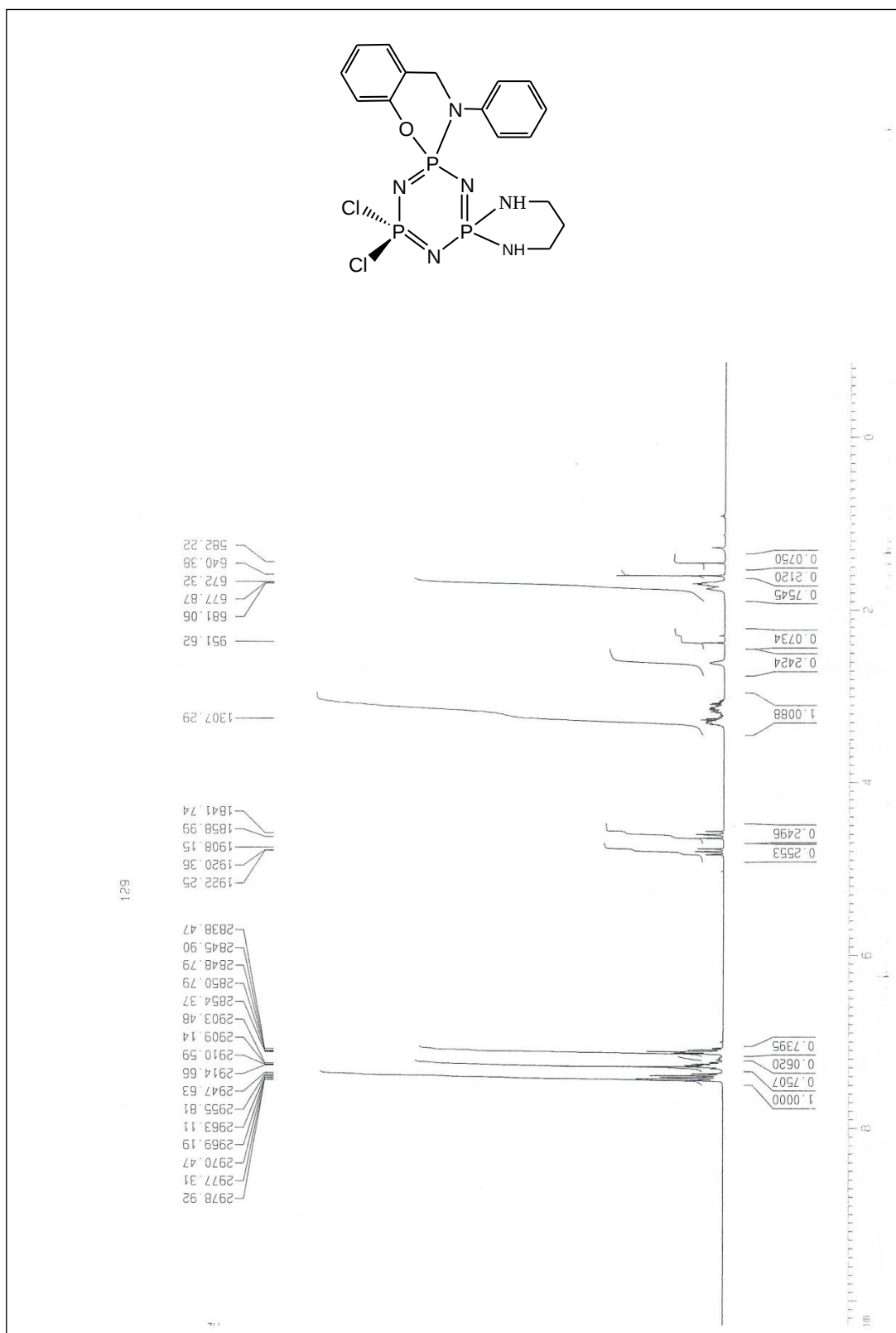
Bileşik 14'ün FTIR Spektrumu



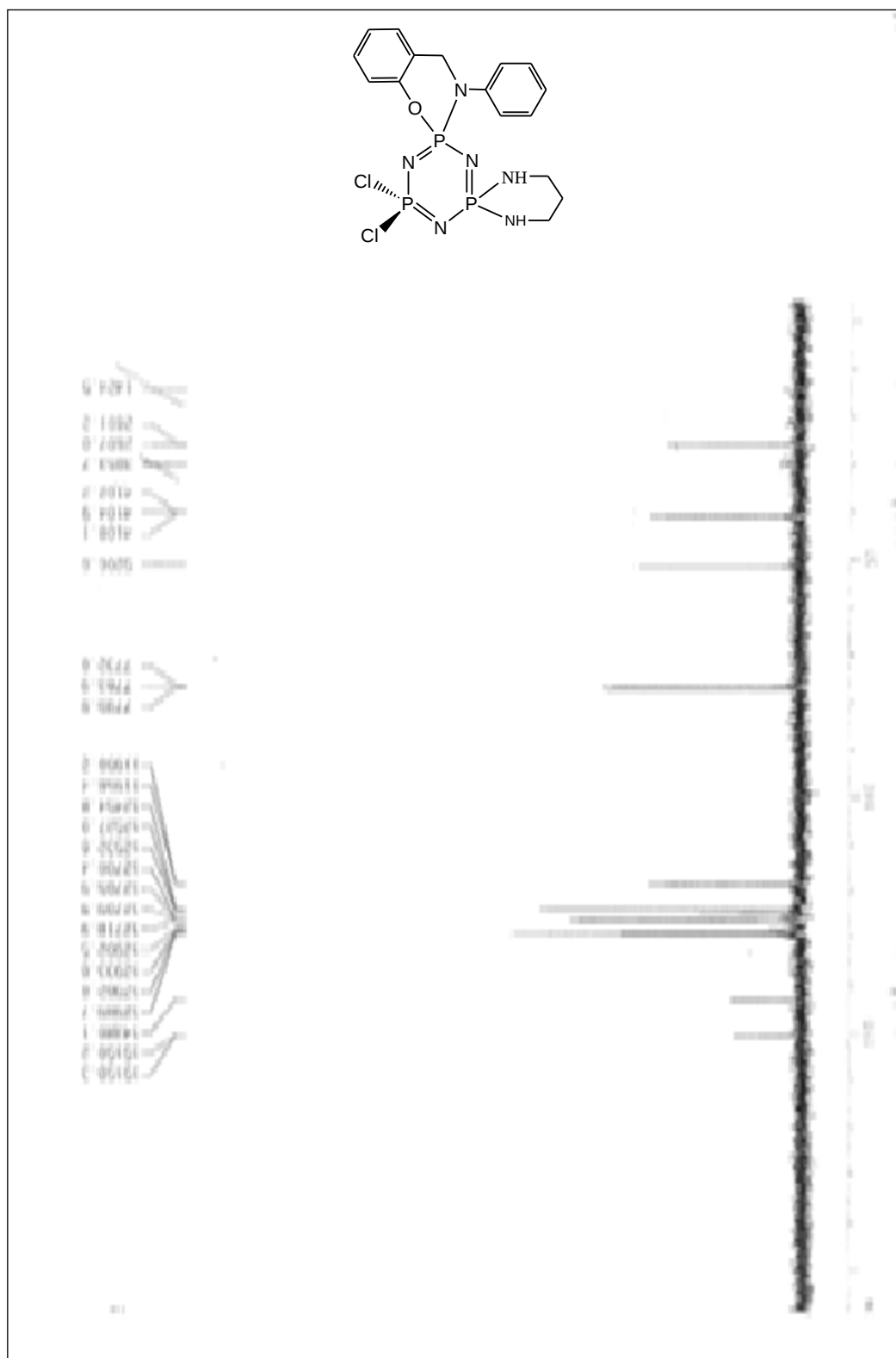
Bileşik 14'ün Kütle Spektrumu



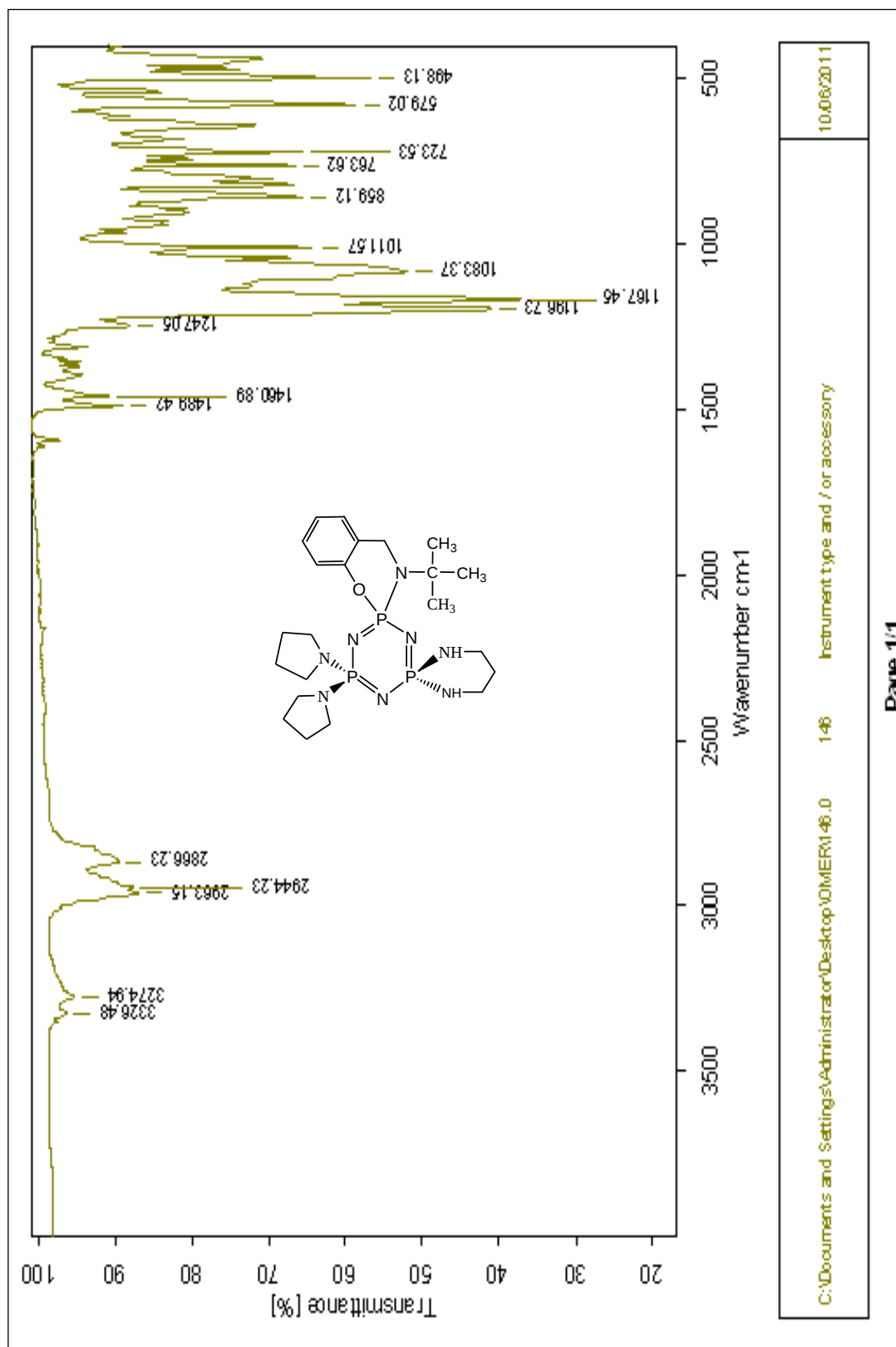
Bileşik 14'ün <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu



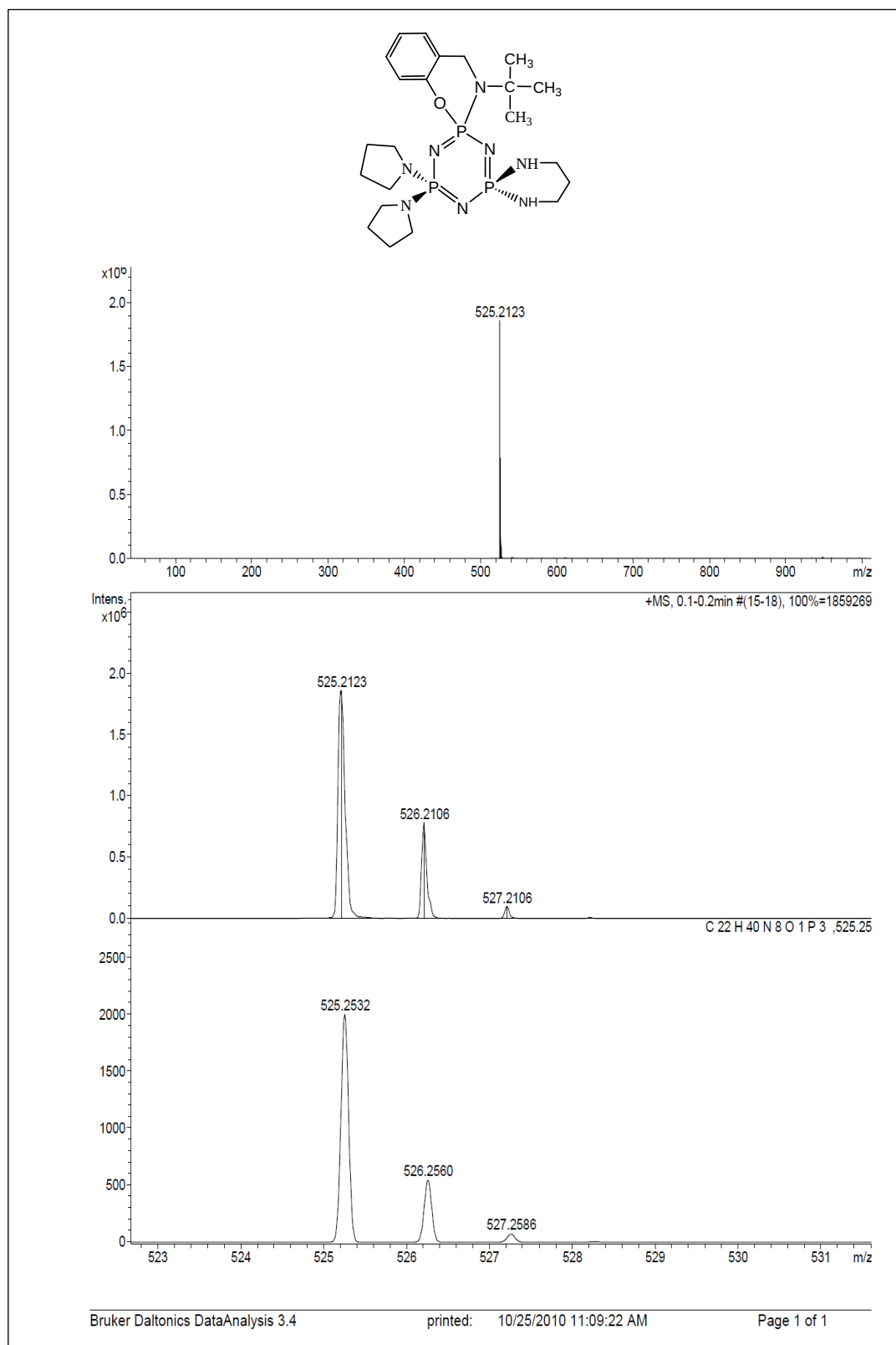
Bileşik **14**'ün  $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu



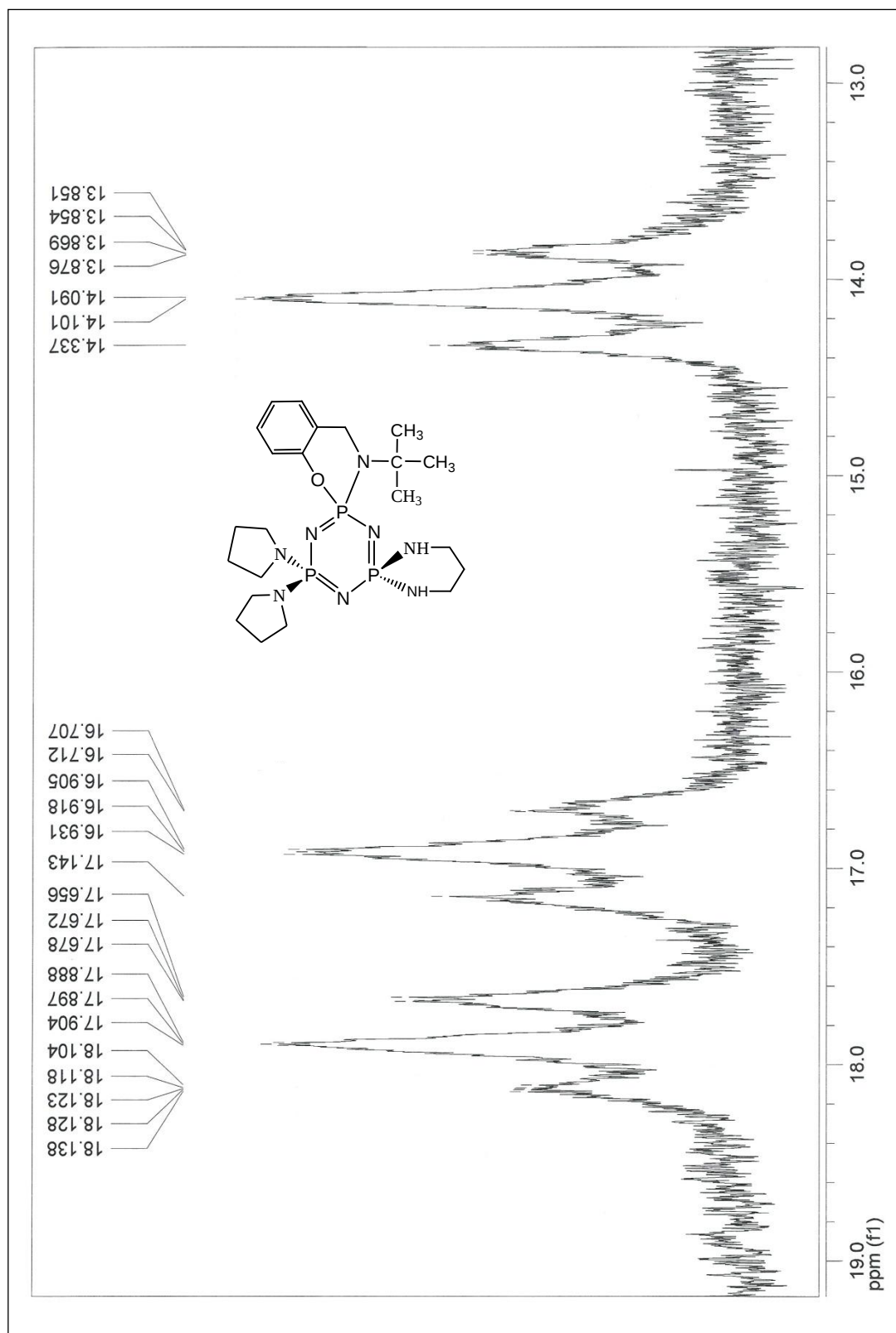
Bileşik 14'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



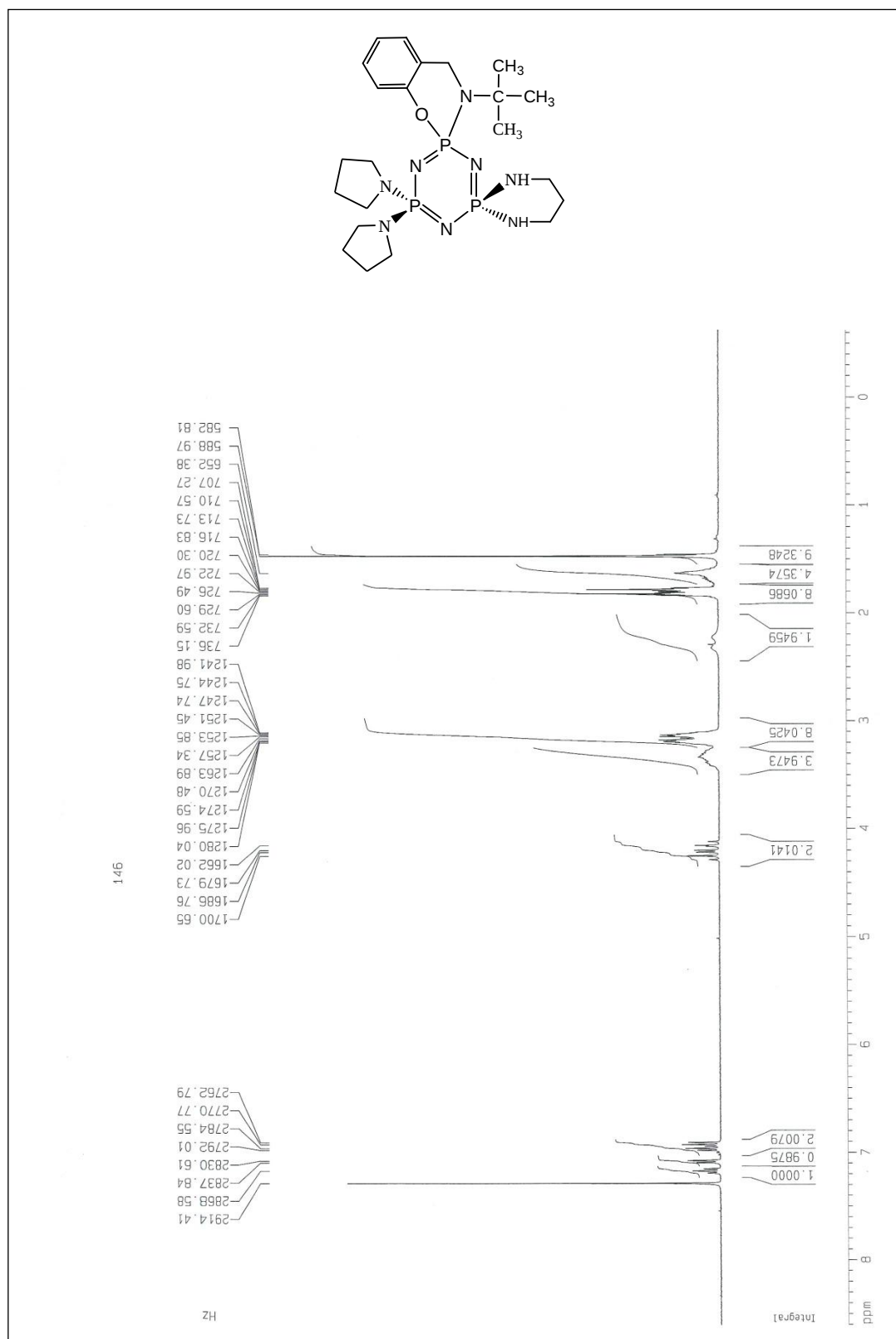
Bileşik 15'in FTIR Spektrumu

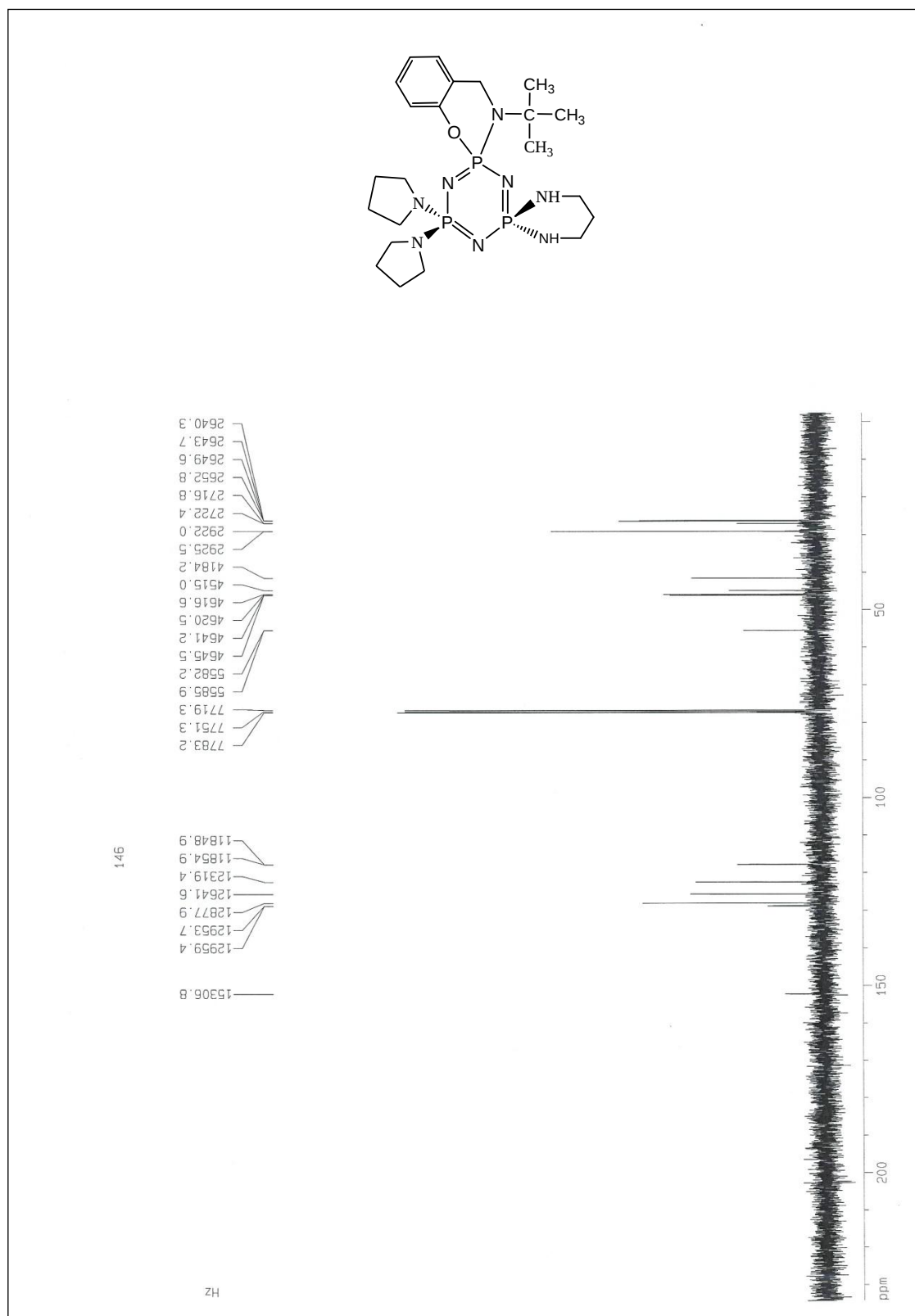


Bileşik 15'in Kütle Spektrumu

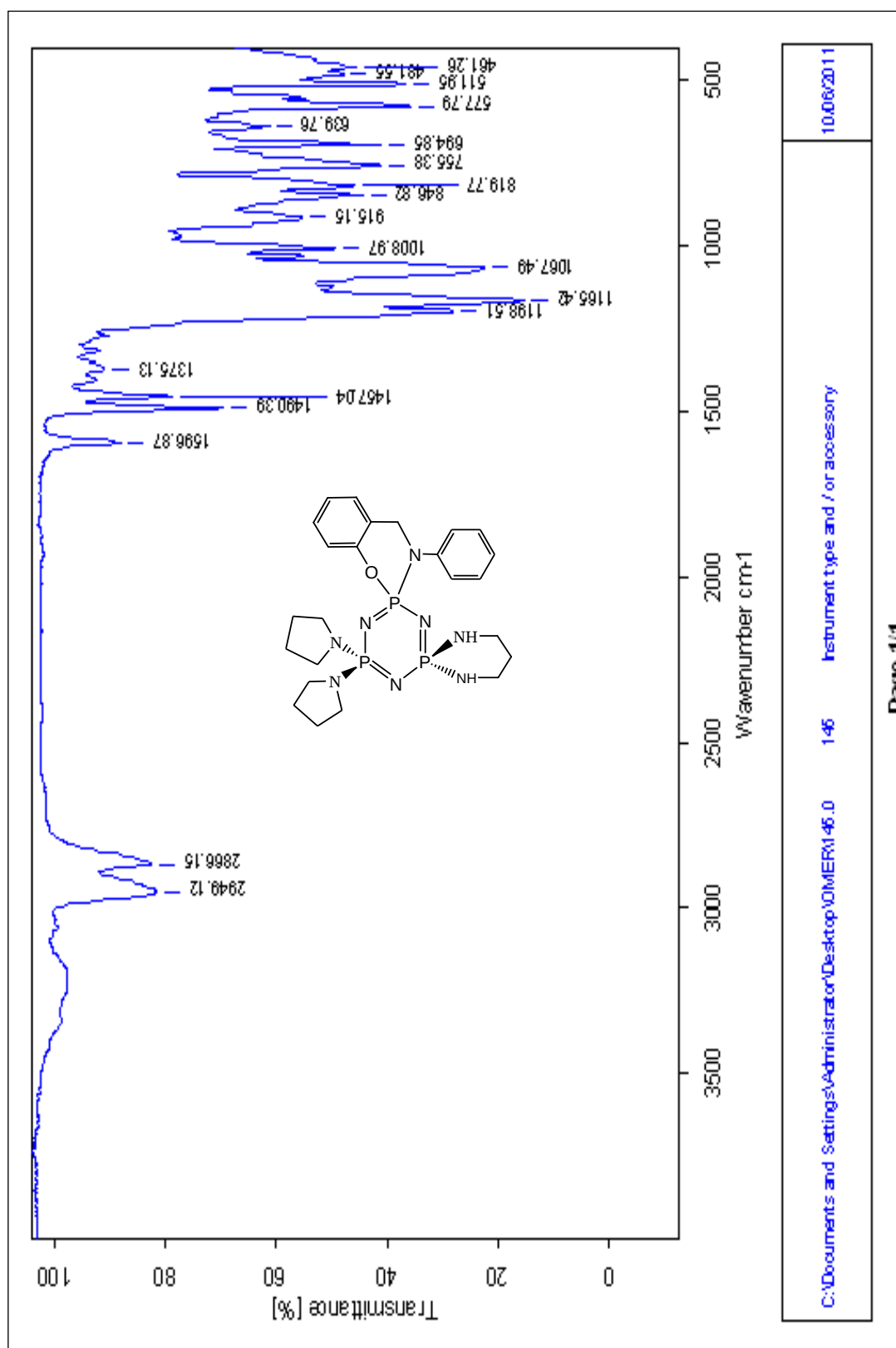


Bileşik 15'in <sup>31</sup>P-NMR Spektrumu

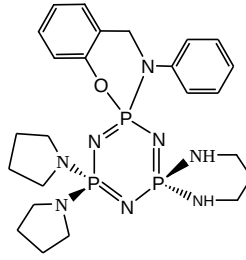




Bileşik 15'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

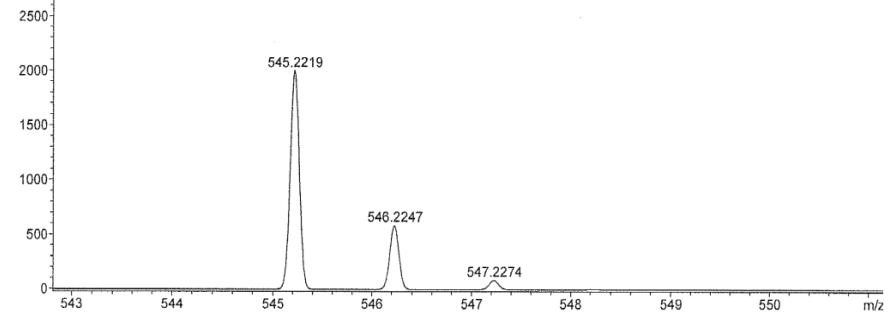
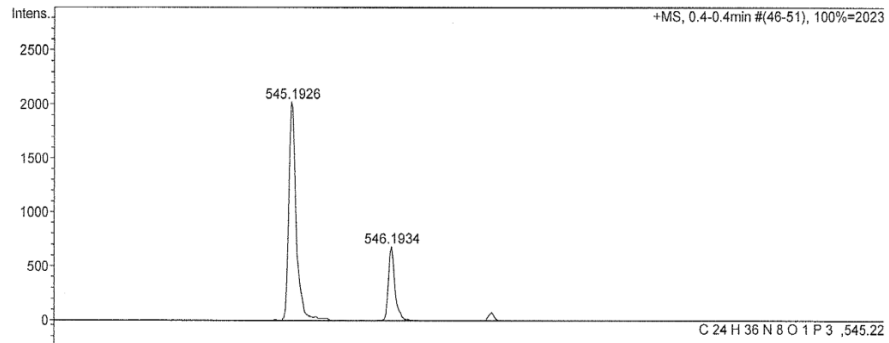
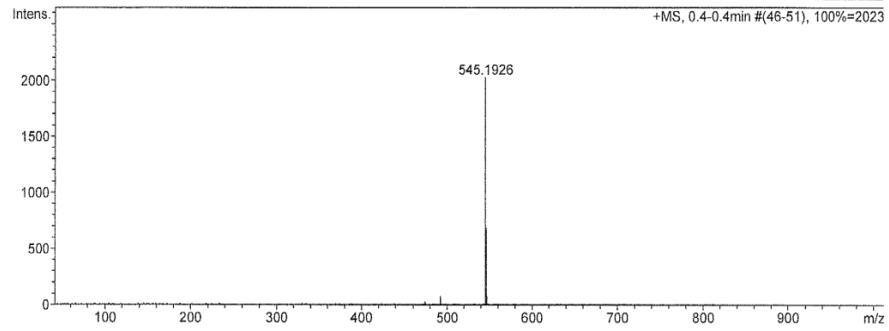


Bileşik 16'nın FTIR Spektrumu



Sample Name  
Comment 145

Instrument microTOF

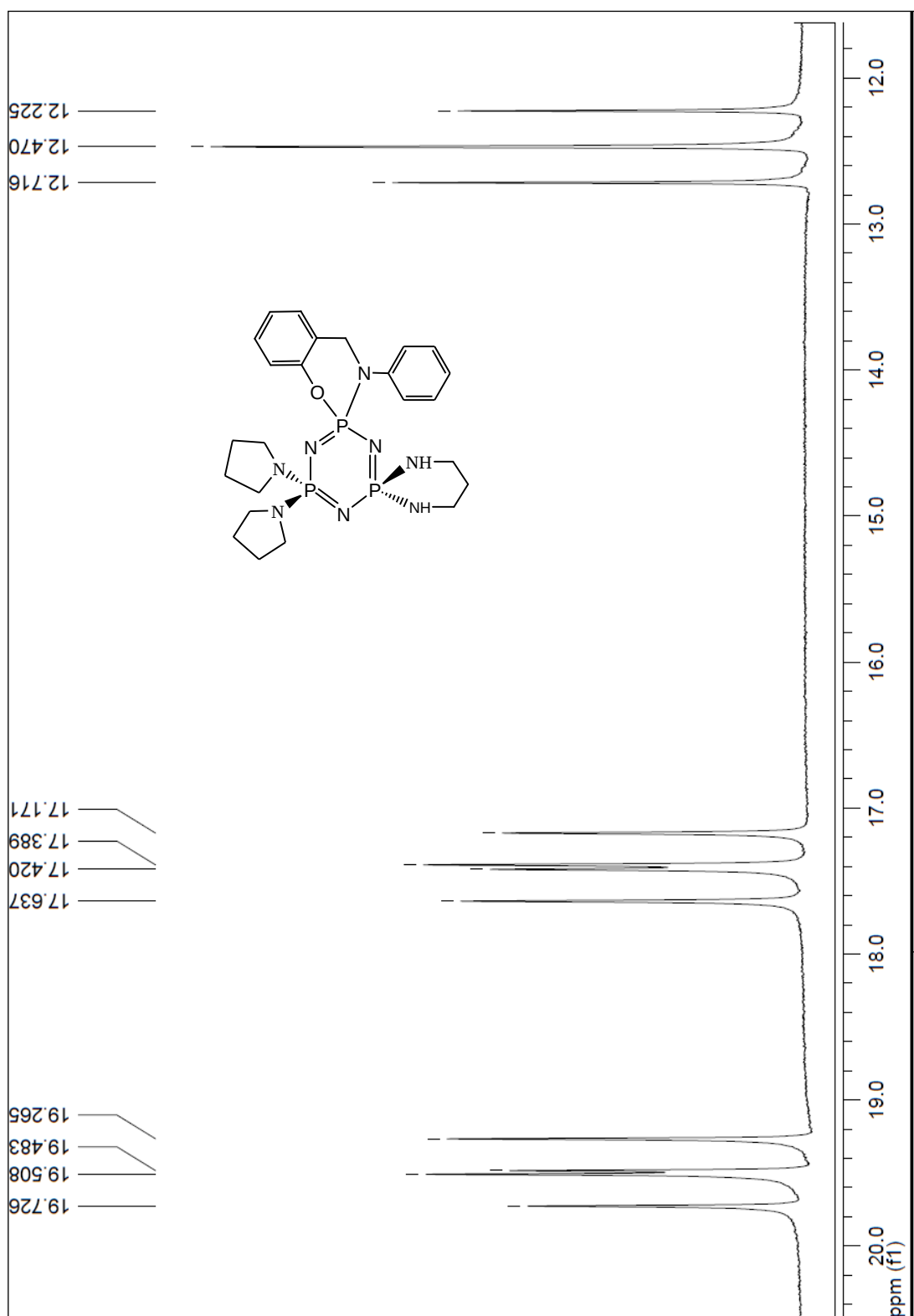


Bruker Daltonics DataAnalysis 3.4

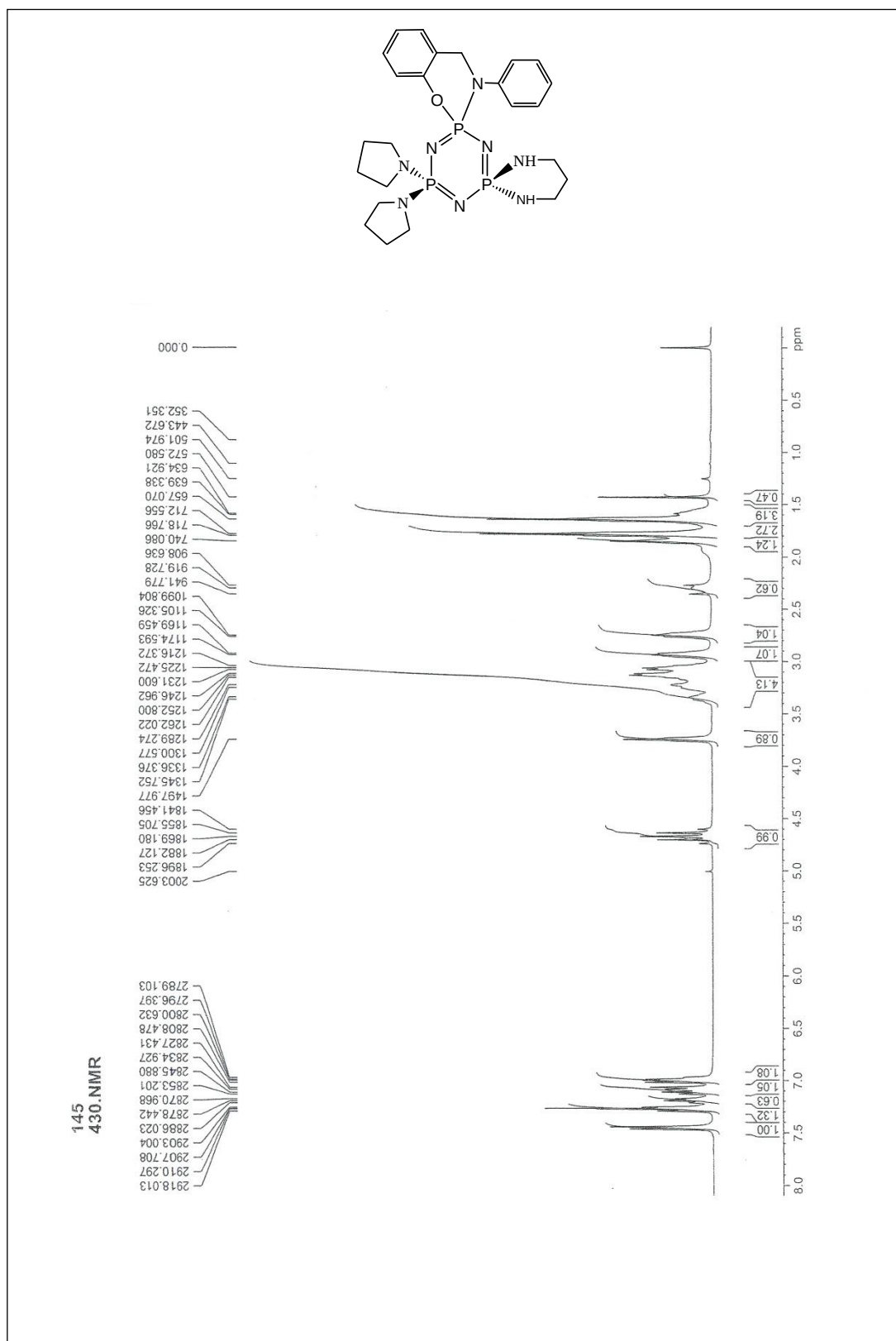
printed: 10/19/2010 1:26:13 PM

Page 1 of 1

Bileşik 16'nın Kütle Spektrumu



Bileşik **16**'nın  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Bileşik 16'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

