

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

N/O DONÖRLÜ SPIRO HALKALI FOSFAZEN
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, STEROJENİK, SPEKTROSKOPİK
VE KRİSTALLOGRAFİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Seda COŞKUN

Ocak 2011

ÖZET

N/O DONÖRLÜ SPIRO HALKALI FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, STEROJENİK, SPEKTROSKOPİK VE KRİSTALLOGRAFİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

COŞKUN, Seda

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

Ocak 2011, 120 Sayfa

Bu çalışmada etanolamin, 2-amino-1-bütanol ve 3-amino-1-propanol, benzaldehit ve 4-metilbenzaldehit ile etkileştirilerek schiff bazları, bu bileşiklerin alkol ortamında NaBH_4 ile indirgenmesinden N-süstitüe aminoalkoller (**1-6**) sentezlendi. Daha sonra elde edilen bu N-süstitüe aminoalkoller $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) bileşiği ile 1:1 oranda THF çözücüsü içerisinde etkileştirilerek monospiro fosfazen türevleri (**7-12**) ve bu bileşiklerin mikrodalga sentez yöntemleri kullanılarak toluen çözücüsü içerisinde pürolidinin aşırısı ile tepkimesinden tamamen süstitüe fosfazen türevleri (**13-18**) sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elemental analiz, FTIR, tek boyutlu ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve iki boyutlu HETCOR NMR teknikleri ve MS verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Tek kristalleri elde edilen bileşik (**7**) ve (**12**) 'nin kristal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: fosfazenler, *spiro* fosfazenler, N/O donörlü fosfazenler,
fosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları,
fosfazenlerin kristal yapıları

ABSTRACT

SYNTHESIS, STEREOGENIC, SPECTROSCOPIC AND CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF N/O DONOR TYPE SPIRO-PHOSPHAZENE DERIVATIVES

COŞKUN, Seda

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

January 2011, 120 Pages

In this study, N-substituted aminoalcohols (**1-6**) have been obtained by the reduction of corresponding schiff base which prepared by the reactions of ethanolamine, 2-amino-1-buthanol and 3-amino-1-prophanol with benzaldehyde and 4-methylbenzaldehyde in alcohol solutions with NaBH₄. Monospirocyclophosphazene derivatives (**7-12**) have been synthesized by the reactions of N₃P₃Cl₆ (trimer) and the N-substituted aminoalcohols in THF solutions. The microwave-assisted reactions of monospirocyclophosphazenes with the excess of pyrrolidine in toluene resulted in fully substituted products (**13-18**).

The structure of the compounds have been elucidated by elemental analyses, MS, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR (one dimensional) and HETCOR (two dimensional) NMR techniques. The crystal structure of (**7**) and (**12**) is determined by X-ray diffraction techniques.

Key words: phosphazenes, *spiro* phosphazenes, N/O donor type phosphazenes,
nucleophilic substitution reactions of phosphazenes,
crystal structures of phosphazenes

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yardımları ile beni destekleyen, bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tım olanakları sağlayan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet Işıklan 'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımından yararlandığım değerli çalışma arkadaşım Ömer Sonkaya 'ya teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini gördüğüm ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca da benden desteklerini esirgemeyen ve beni teŐvik eden sevgili aileme, gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Seda COŞKUN

Ocak 2011

Değerli Aileme

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Fosfazen Tarihi	2
1.2. Fosfazenlerin Kullanım Alanları.....	3
1.3. Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	3
1.4. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları.....	5
1.4.1. Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerleşme.....	10
1.6. Fosfazenlerin Friedel-Craft Reaksiyonları.....	12
1.7. Trimerin Bifonksiyonel Gruplarla Tepkimeleri.....	13
1.8. Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri.....	16
1.9. Fosfazenlerde Kirallık.....	20
1.10. Çalışmanın Amacı.....	22
2. MATERYAL VE YÖNTEM	25
2.1. Cihazlar	25
2.2. Kimyasallar	26
2.3.Çözücüler	27
2.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması.....	27
2.5. Yöntem.....	28
2.5.1. N-Süstitüe Amin Bileşikleri Sentezi.....	28

2.5.1.1. N-benzil-2-amino-1-bütanol (1).....	29
2.5.1.2. N-benzil-3-amino-1-propanol (2).....	29
2.5.1.3. N-benzil-4-metil-3-amino-1-propanol (3).....	29
2.5.1.4. N-benziletanolamin (4)	30
2.5.1.5 N-benzil-4-metil-etanolamin (5)	30
2.5.1.6. N-benzil-4-metil-2-amino-1-bütanol (6).....	30
2.5.2. Mono Süstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi	31
2.5.2.1.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (7).....	32
2.5.2.2.[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (8).....	32
2.5.2.3.[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (9).....	33
2.5.2.4.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (10)	33
2.5.2.5.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (11).....	34
2.5.2.6.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6- tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (12)	34
2.5.3. Tamamen Süstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi.....	35
2.5.3.1.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (13).....	36
2.5.3.2.[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (14).....	36
2.5.3.3.[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6- tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (15)	37
2.5.3.4.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (16).....	37
2.5.3.5.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (17).....	38

2.5.3.6.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (18).....	38
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
3.1. Bileşiklerin Yapı Analizleri	39
3.1.1. Bileşik 7'nin Yapı Analizi	39
3.1.2. Bileşik 8'nin Yapı Analizi	45
3.1.3. Bileşik 9'un Yapı Analizi	46
3.1.4. Bileşik 10'un Yapı Analizi	48
3.1.5. Bileşik 11'in Yapı Analizi	49
3.1.6. Bileşik 12'nin Yapı Analizi	51
3.1.7. Bileşik 13'ün Yapı Analizi	57
3.1.8. Bileşik 14'ün Yapı Analizi	58
3.1.9. Bileşik 15'in Yapı Analizi	60
3.1.10. Bileşik 16'nın Yapı Analizi	61
3.1.11. Bileşik 17'nin Yapı Analizi	63
3.1.12. Bileşik 18'in Yapı Analizi	64
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	67
4.1. Sentez	67
4.2. ³¹ P-NMR Spektrumları Yorumları	67
4.3. ¹ H-NMR Spektrumları Yorumları	69
4.4. ¹³ C-NMR Spektrumları Yorumları	72
4.5. FTIR Spektrumları Yorumları	76
4.6. Kütle Spektrumu ve Element Analizi Yorumları.....	77
KAYNAKLAR	82
EKLER.....	88
Ek 1. Bileşiklerin ESI-MS, GC-MS, FTIR, ¹ H-, ¹³ C-, ³¹ P-NMR ve HETCOR NMR Spektrumları.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kimyasallar	26
2.2. Çözücüler	27
2.3. N-süstitüe amin bileşikleri	28
2.4. Mono süstitüe fosfazen bileşikleri	31
2.5. Tamamen sübsitüe olmuş fosfazen bileşikleri	35
3.1. Bileşik 7'nin parametre detayları ve kristal bilgileri	41
3.2. Bileşik 7'nin seçilmiş bağ uzunlukları	42
3.3. Bileşik 7'nin atomlar arası seçilmiş bağ açıları	42
3.4. Bileşik 7'nin torsiyon açıları	43
3.5. Bileşik 12'nin parametre detayları ve kristal bilgileri	53
3.6. Bileşik 12'nin seçilmiş bağ uzunlukları	54
3.7. Bileşik 12'nin seçilmiş bağ açıları	54
3.8. Bileşik 12'nin torsiyon açıları	55
4.1. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin ³¹ P-NMR verileri	68
4.2. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin ¹ H-NMR verileri	70
4.3. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin ¹³ C-NMR verileri	73
4.4. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin FTIR verileri	76
4.5. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Fosfazenlerin genel gösterimi	1
1.2. Fosfazen bileşiklerinin polimerizasyonu	5
1.3. Halkalı fosfazen aminolizi	6
1.4. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim	7
1.5. S _N 1 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu	7
1.6. S _N 2 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu	8
1.7. Aminoliz reaksiyonunda geminal izomer oluşumu	8
1.8. Trimer’de oluşabilecek geminal-nongeminal ve cis-trans izomerler	11
1.9. Fosfazenlerde Friedel-Craft reaksiyonu	13
1.10. Bifonksiyonel gruplarla trimerin reaksiyonundan meydana gelebilecek olası yapılar	14
1.11. Ansa siklofosfazen oluşumu	15
1.12. İntramoleküler siklokondensasyon tepkimesi	15
1.13. P-N köprülü spiro ve ansa siklofosfazen bileşikleri oluşumu	16
1.14. Pirazol ile tamamen süstitüe olmuş trimer türevlerinin Cu ve Pd ile koordinasyon şekilleri	18
1.15. Bazı fosfazen-geçiş metali kompleksleri	19
1.16. P-pivot tipi lariat eter kompleksleri	20
1.17. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri	21
1.18. Monospiro ve dispiro (cis ve trans) aminofenol fosfazen türevleri	22
1.19. Disüstitüe aminoalkol türevlerinin cis ve trans izomerliği	23
1.20. Spiro-ansa göçme tepkimleri	24
2.1. N-süstitüe amin bileşikleri sentez yöntemi	28
2.2. Mono süstitüe fosfazen bileşikleri sentez yöntemi	31
2.3. Tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri sentez yöntemi	35
3.1. Bileşik 7’nin ORTEP3 çizimi	44

3.2. Bileşik 7'nin paketlenme diagramı	44
3.3. Bileşik 12'nin ORTEP3 çizimi	56
3.4. Bileşik 12'nin paketlenme diagramı	56

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Dizini

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

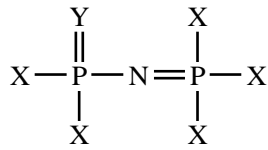
Kısaltmalar Dizini

THF	Tetrahidrofuran
Pyr	Pirolidin
TCE	Tetrakloroetan
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
NaBH ₄	Sodyumborhidrür

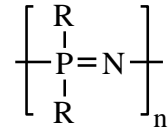
1.GİRİŞ

Fosfazenler, fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran, düz zincirli $[(R)HN=PX_3, X_2P(Y)N=PX_3]$ (R: alkil; X: halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y: O, S) ve halkalı $(NPX_2)_n$, bileşiklerdir. Halkalı fosfazenlerde $n=3-12$ arasında değişirken düz zincirli polimerik yapıdaki fosfazenlerde ortalama 15000 civarındadır (Şekil 1.1.).

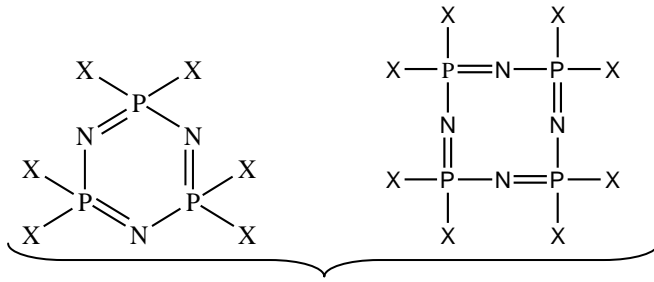
Halkalı fosfazenlerde $n=3$ ve $X=Cl$ olan bileşik $(N_3P_3Cl_6)$ trimer, $n=4$ olan bileşik $(N_4P_4Cl_8)$ tetramer olarak bilinmekte olup fosfazen kimyasında en çok çalışılan iki bileşiktir.



(a) Düz zincirli



(b) Polimerik (n:15000)



(c) Halkalı

Şekil 1.1. Fosfazenlerin genel gösterimi

1.1. Fosfazen Tarihi

Sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı yıllardır bilimsel araştırmalara konu olan fosfazenler; ilk kez 1834 yılında Rose tarafından, fosfor pentaklorür (PCl_5) ile amonyumklorür'ün (NH_4Cl) reaksiyona sokulmasından elde edilmiştir (1). 19. yüzyılın sonlarına doğru çalışmalar hız kazanmış ve $(NPCl_2)_3$ bileşğinin halkalı yapısı ilk kez H.N. Stokes tarafından önerilmiştir (2). 1924 yılında Schenck ve Römer, günümüzde de halen kullanılmakta olan tirimer $(NPCl_2)_3$, ve tetramer $(NPCl_2)_4$, bileşiklerinin yüksek verimle elde edildiğı sentez yöntemini geliştirmiş ve bu bileşiklerin yapıları, X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatmıştır (3).

1895 yılında Stokes trimerin yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasıyla elde edilen ve daha sonraları inorganik kauçuk olarak isimlendirilen, organik çözücülerde çözünmeyen ve havada kolayca hidroliz olabilen bir bileşik elde etmiştir. 1960-1965 yılları arasında H.R. Allcock ve öğrencisi R.L. Kugel tarafından yapılan çalışmalarda saf haldeki trimerin 250 °C 'ye ısıtılmasından benzen, toluen ya da tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde çözünebilen düz zincirli yapıdaki polidiklorofosfazen bileşğii sentezlenmiştir (4). Ayrıca bu çalışmada polidiklorofosfazen; sodyumtrifloroetoksit, sodyummetoksit, sodyumfenoksit ve anilin ile tepkimeye sokularak ilk fosfazen polimeri sentezlenmiştir.

Günümüze kadar yaklaşık olarak 250 farklı süstitüentle polidiklorofosfazenin tepkimeleri incelenmiş ve 700 den fazla farklı organofosfazen polimeri sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve yapı özellik ilişkisi araştırılmıştır.

Halkalı yapıdaki, özellikle tirimer ve tetramer, fosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonları 1950'li yıllardan beri bir çok grup tarafından, alkoksitler, fenoksitler,

dioller, tioller, primeraminler ve sekonderaminler gibi nükleofillerin süstitüsyon reaksiyonları, artan bir hızla çalışılmaktadır.

1.2. Fosfazenlerin Kullanım Alanları

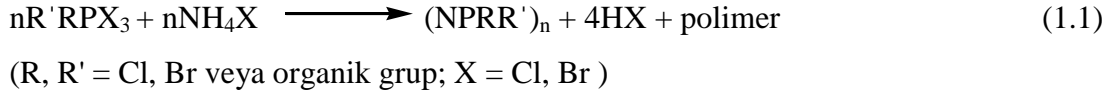
Fosfazen bileşiklerinin en önemli özelliği fosfor atomuna çok farklı grupların bağlanabilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin farklı özellikler gösterebilmesidir.

Siklofosfazenler; yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, membranlar, cerrahi dikiş iplikleri, diş dolgu maddeleri, enerji depolama alanlarında katı elektrolitler, yarı iletkenler, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar, sıvı kristal materyal olarak; hesap makineleri, saatler, minyatür televizyonlar ve bilgisayarlarda kullanılmaktadır.

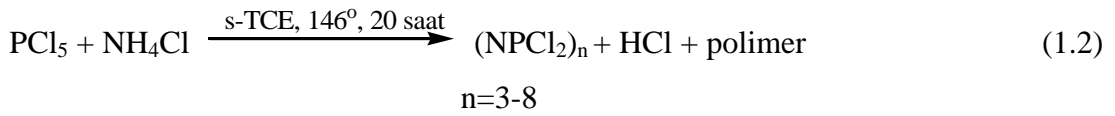
Fosfazen polimerlerinin, tutuşmayı önleyici ve geciktirici maddeler olarak boyalara katılması, lif ve iplik haline getirilebilmeleri (5), bazı fosfazen bileşiklerinin kemoterapik maddeler (6), antibakteriyel ve antikarsinojenik maddeler (7-9) olarak kullanılabilmeleri, koordinasyon bileşikleri (10,11) ve fosfazen polimerleri için çıkış maddeleri olarak kullanılmaları fosfazen kimyasına ilgiyi artışmış ve çalışmaları hızlandırmıştır.

1.3. Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

Fosfazenler genel olarak, fosfor halojenürleri (PX_3, PX_5) ile amonyum halojenürlerin, s-TCE, klor benzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücülerdeki tepkimelerinden sentezlenir (12) (Eşitlik 1.1) .

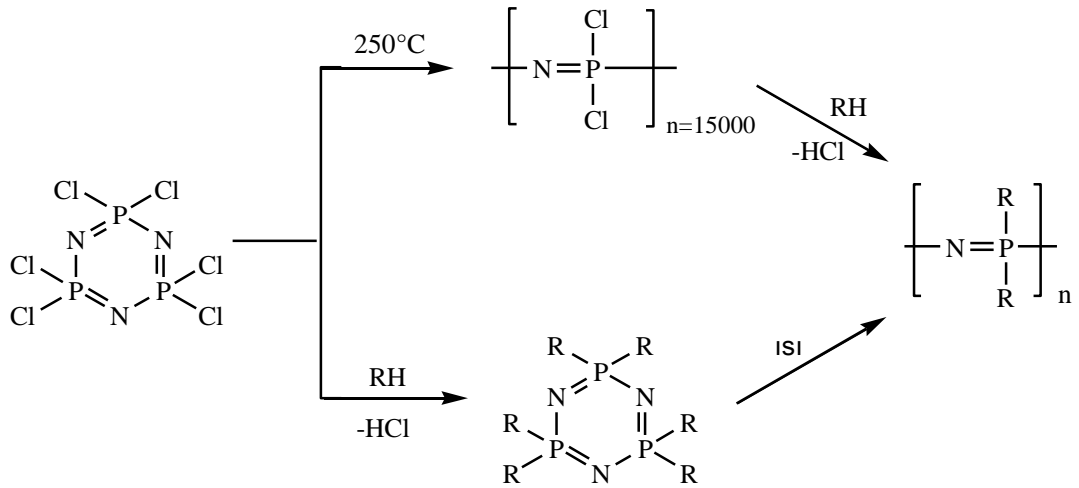


Halkalı fosfazenlerin en bilinen türevleri, fosfor azot biriminin üç kez tekrarlandığı trimer veya heksaklorosiklotrifosfazatrien olarak isimlendirilen $N_3P_3Cl_6$ genel formülündeki bileşik ve fosfor azot biriminin dört kez tekrarlandığı tetramer veya oktaklorosiklotetrafosfazatetraen olarak isimlendirilen $N_4P_4Cl_8$ genel formülüne sahip bileşiktir.



Trimer, $114^\circ C$ 'de eriyen beyaz renkli katı kristal yapıdadır. Organik çözücülerde çözünebilir. Tetramer, $124^\circ C$ 'de eriyen katı maddedir. Üye sayısı daha yüksek olan halkalı fosfazenlerin erime noktası bu iki bileşiğe göre daha düşüktür. Katı ya da yağimsı maddelerdir.

Düz züncirli fosfazen polimerleri birbirini takip eden fosfor azot birimlerinden oluşur ve halkalı fosfazenlerin termal polimerizasyonundan meydana gelir. Yapıdaki her bir fosfor atomunda iki sübtitüent (R) bulunmaktadır. Sübtitüent olarak primer veya sekonder alifatik aminler, aromatik aminler (13) , alifatik veya aromatik alkoller, alkil veya aril grupları veya organometalik bileşikler kullanılmıştır (14).



Şekil 1.2. Fosfazen bileşiklerinin polimerizasyonu

Tepkimede görüldüğü gibi, önce klorofosfazenler polimerleştirilip daha sonra klorların (R) grupları ile yer değiştirmesi sağlanabileceği gibi; klorlar ile (R) gruplarının yer değiştirmesi sağlandıktan sonra polimerizasyon gerçekleştirilebilir. Fakat polidiklorofosfazen elde edildikten sonra nükleofil ile tepkimeye sokulması daha uygun yöntemdir çünkü süstitüsyondan sonra polimerleşme daha zor olur.

1.4. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

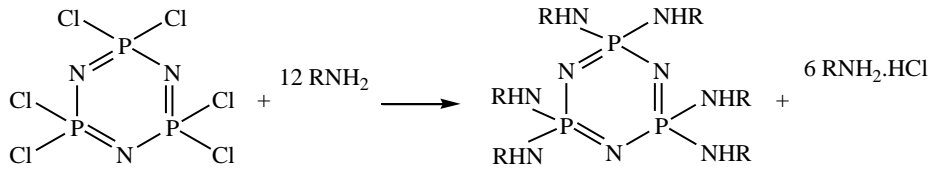
Halofosfazenler, fosfor üzerindeki halojen atomları ile $-NH_2R$, $-NHR_2$ ve $R-OH$ gibi nükleofillerle yer değiştirme tepkimeleri verir.

Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonundan hidrohalojenür asiti (HX) çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur (Eşitlik 1.3). Çıkan HX genel olarak aminin bir mol fazlası veya trietilamin ve pridin gibi tersiyer bir amin kullanarak tutulur. Bu nedenle tepkime aminofosfazenin çözüneceği, amin tuzunun çözünmeyeceği bir çözücüde gerçekleştirilir (13). Bazı durumlarda reaksiyon

sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur. Halkalı fosfazenlerin aminolizi şekil 1.3.'de gösterilmiştir.



(X= F, Cl, Br; R= H, alkil, aril; R'= alkil , aril)



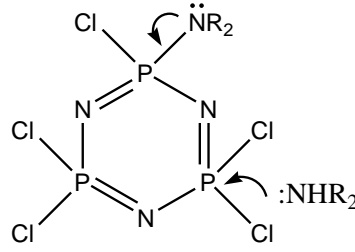
Şekil 1.3. Halkalı fosfazen aminolizi

Birçok aminosiklofosfazen türevi, kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazik özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedirler ve bu yüzden termal dayanıklılıkları sınırlıdır.

Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietiler, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Literatürde bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyon yapıldığı belirtilmiştir (15). Sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır.

Aminler ile halojenlerin değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Değişimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve

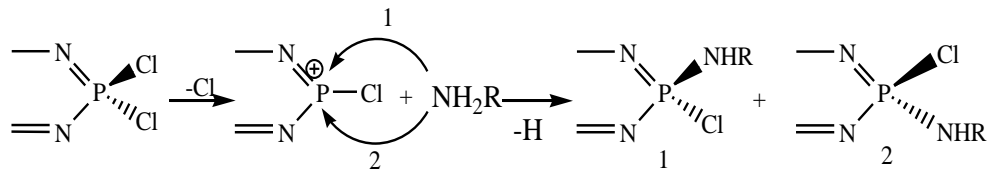
çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PCIR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir (Şekil 1.4). Bu durumda nongeminal ürün baskın ya da tamamen oluşur.



Şekil 1.4. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim

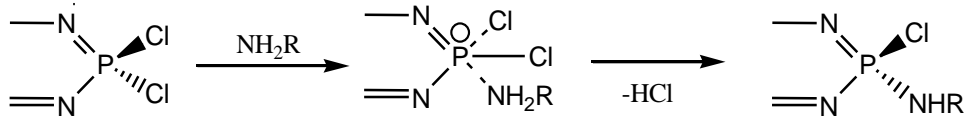
Fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri genel olarak unimoleküler (S_N1) ve bimoleküler (S_N2) mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Bu mekanizmalarının hangisinin etkin olduğu çözücüye, nükleofilin elektronik ve sterik etkisine bağlıdır. Bir tepkimede mekanizmalardan biri veya ikisi birden etkin olabilmektedir.

S_N1 mekanizması üzerinden yürüyen tepkimede klorür iyonunun ayrılmasından sonra fosfor atomu trigonal bipiramidal geometriye sahip olur. Sonraki basamakta fosfor katyonu üzerine aminin saldırmasıyla süstitüsyon gerçekleşir (16). Bu reaksiyon mekanizması şekil 1.5.' de gösterilmiştir.



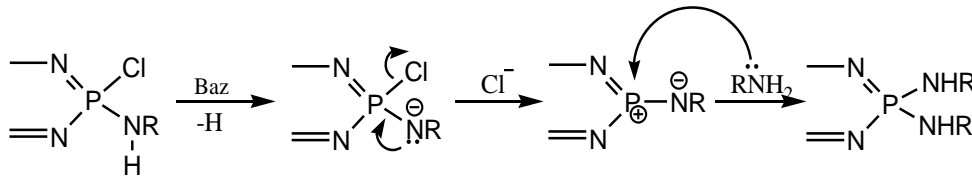
Şekil 1.5. S_N1 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu

Şekil 1.6.' da görüldüğü gibi, reaksiyon S_N2 mekanizması üzerinden gerçekleşiyor ise aynı fosfora ikinci bir aminin bağlanma olasılığı azalmaktadır.



Şekil 1.6. S_N2 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu

İkinci amin bağlanırken geminal izomer oluşumu S_N1 mekanizması üzerinden, non-geminal izomer oluşumu ise S_N2 mekanizması üzerinden yürür. Geminal izomer oluşumunda, baz aminofosfazenden bir proton yakalar, reaksiyon klor iyonunun ayrılması ile devam eder. Oluşan fosforimin bileşiğine amin etkisi ile geminal izomer oluşur (16) (şekil 1.7.).



Şekil 1.7. Aminoliz reaksiyonunda geminal izomer oluşumu

Yapılan çalışmalarda hız eşitlikleri elde edilmiş ve bu eşitliklerden yararlanılarak geminal izomer oluşumunun aminin cinsine, derişimine, çözücüye ve kullanılan bazın derişimine de bağlı olduğu belirtilmiştir (17).

❖ Aminoliz Reaksiyonlarında Amin Etkisi

Sterik engelliliği az olan primer aminler uygun şartlar sağlandığında trimerin halojen atomlarının tamamıyla yer değiştirebilirler. Metilamin ve trimerin tepkimesinden,

geminal izomer (En: 128 °C), non-geminal cis izomer (En:149 °C) ve non-geminal trans izomer (En:103 °C) olmak üzere üç izomer elde edildiği belirtilmiştir (18).

Dallanmış alkil aminler, yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (toluen, vs.), kaynama sıcaklığındaki tepkimelerde tamamen süstitüe olabilmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerde ise ancak kısmen süstitüe bileşikler elde edilebilmektedir (19). Aromatik aminlerin nükleofilik gücü alifatik aminlere göre kısmen daha az olduğu için bu aminlerle halojen atomlarının tamamının süstitüe olması için daha etkin şartlar gerekmektedir.

Trimerin dietilamin gibi sekonder aminlerle tepkimesi koşullara bağlı olarak mono-, di-, tri-, tetra-, ve hekza- süstitüe fosfazenler oluşabilmektedir. Ancak penta-süstitüe bileşiğin izole edilemediği belirtilmiştir. Dimetilaminin bağlandığı fosfor atomuna elektron vermesi sebebiyle nongeminal mekanizma ile tepkimeye girerek aynı fosfor atomuna ikinci aminin bağlanmasını engellediği bildirilmiştir (20).

❖ Aminoliz Reaksiyonlarında Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi

Aminoliz reaksiyonlarında süstitüsyon sonucu açığa çıkan halojenür asitlerinin tutulması gerekmektedir. Bu amaçla aminin aşırısı ya da trietilamin gibi tersiyer bir baz kullanılır. Her iki durumda da halojenür asitleri amin tuzları şeklinde çöker. Eğer tepkimede kısmi süstitüe türevler elde edilmek isteniyorsa bu durumda tersiyer bir aminin tuz tutucu olarak kullanılması tercih edilmelidir. Aminin aşırısının kullanıldığı durumda istenmeyen başka ürünler oluşabilmektedir. Çok az durumda, özellikle nükleofilin zayıf baz olması halinde HCl uzaklaştırmak için trietilamin kullanılır.

❖ Aminoliz Reaksiyonlarında Çözücü Etkisi

Aminoliz reaksiyonlarında kullanılan çözücüler, sıvı aminler, kloroform, ksilen, toluen ya da benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter ya da tetrahidrofuran

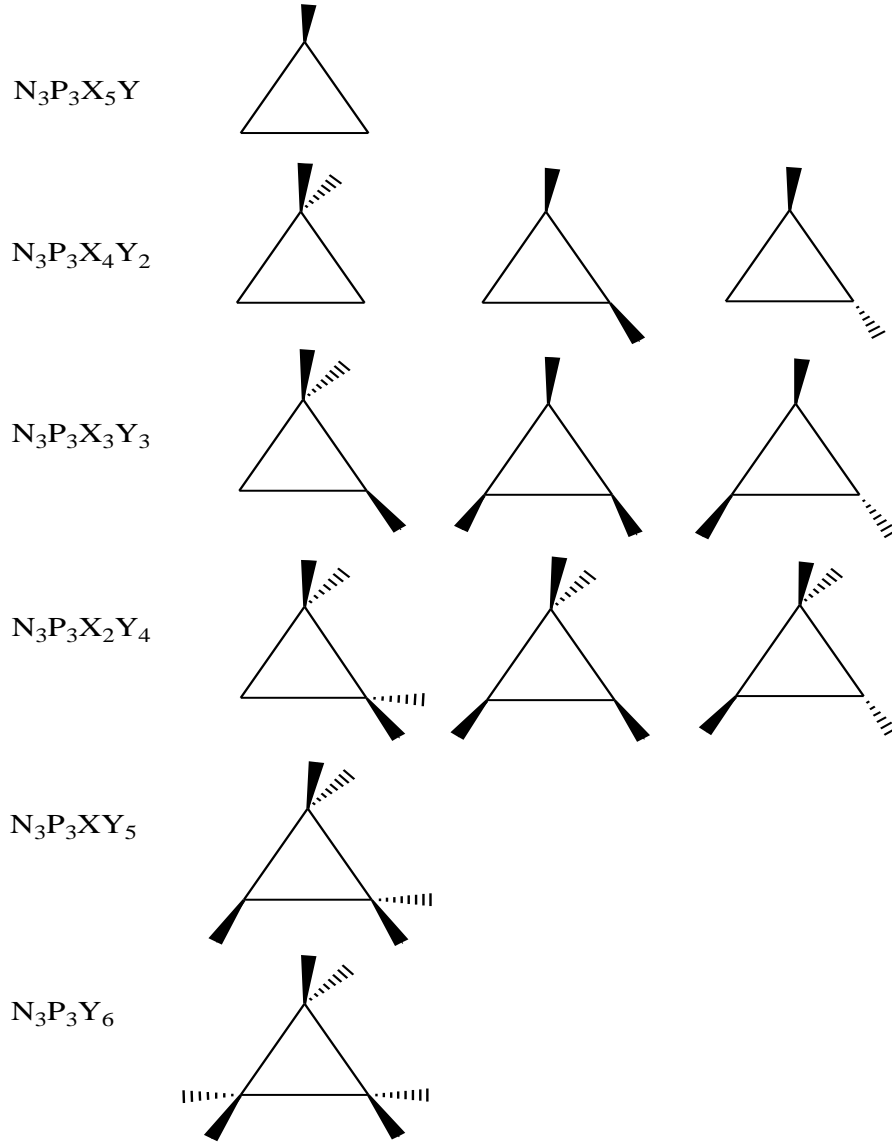
gibi eterler ve benzen-su gibi heterofaz sistemlerdir. İdeal olarak reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı ama amino fosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Genellikle çözücünün kaynama noktası ve polaritesi esas alınarak seçim yapılır. Çünkü farklı çözücülerde tepkimeler farklı mekanizmalar üzerinden yürüyebilmekte ve değişik ürünler oluşabilmektedir.

❖ Aminoliz Reaksiyonlarında Sıcaklık Etkisi

Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürümesi için düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlatılarak sıcaklık 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.

1.4.1. Aminoliz Reaksiyonlarında İzomerleşme

Trimere ikinci süstitüentin bağlanması ile iki türlü izomerlik söz konusu olmuştur. Bu izomerler geminal ve non-geminal izomerlerdir. Eğer non-geminal süstitüsyon söz konusu ise cis ve trans olmak üzere iki tür izomer daha oluşabilmektedir. Monofonksiyonel aminler ile trimerin tepkimelerinden 12 (şekil 1.8), tetramerin tepkimelerinden ise 33 adet izomer oluşma olasılığı bulunmaktadır (16).



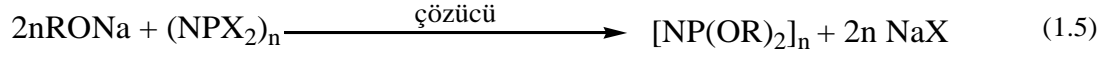
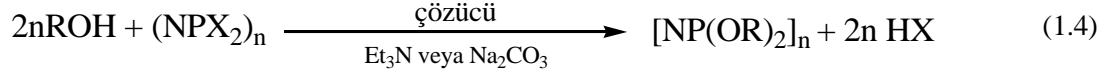
X: F, Cl; Y: R-NH, RR'-N, R-O vb. monofonksiyonel nükleofiller

Şekil 1.8. Trimer'de oluşabilecek geminal-nongeminal ve cis-trans izomerler

1.5. Fosfazenerin Alkoliz Reaksiyonları

Siklohalofosfazenerin alkol, fenol, diol gibi nükleofillerle reaksiyonları en çok çalışılan reaksiyon türlerindedir. Bu reaksiyonlarda alkoller direkt kullanılabilirdiği gibi alkolatları da kullanılabilir. Alkoller doğrudan kullanıldığında ortamda açığa çıkan asidi tutmak üzere baz kullanılır (21). Yavaş yürüyen reaksiyonlar sonunda

kararlı katı veya sıvı alkoksi veya ariloksi fosfazen elde edilir. Reaksiyonların genel gösterimi eşitlik 1.4 ve 1.5’de verilmiştir.

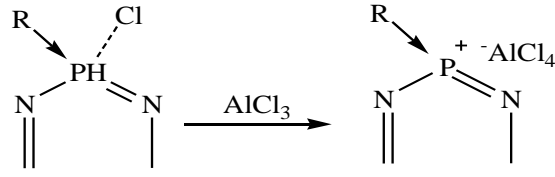


Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bu çözücülere örnek olarak dietileter, benzen, toluen, tetrahidrofuran vb. veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası verilebilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru bir ortam gereklidir. Bu nedenle, tetrahidrofuran gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması halinde çözücüler iyice kurutulmasına dikkat edilmelidir.

1.6. Fosfazenlerin Friedel-Craft Reaksiyonları

Halosiklofosfazenler alüminyum klorür gibi lewis asiti varlığında arillenebilmektedirler (21). Sentezlenebilen ilk fenil bileşiği olan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazenin, heksaklorosiklotrifosfazenin alüminyum klorür ile benzende kaynatılması ile elde edilir (22). Tetrafenil bileşiği altı hafta gibi bir sürede % 46 oranında, hekzafenil bileşiği ise aynı sürede % 6 verimle elde edilebilmiştir. Tepkime 150 °C 'ta otoklavda 48 saatte yapıldığında hekzafenil bileşiğinin veriminin ancak % 20'ye çıkartılabildiği belirtilmiştir.

Ph-P-Cl grubundaki bir fenil grubunun Cl-P-Cl grubundaki bir klora göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyüktür. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlar.

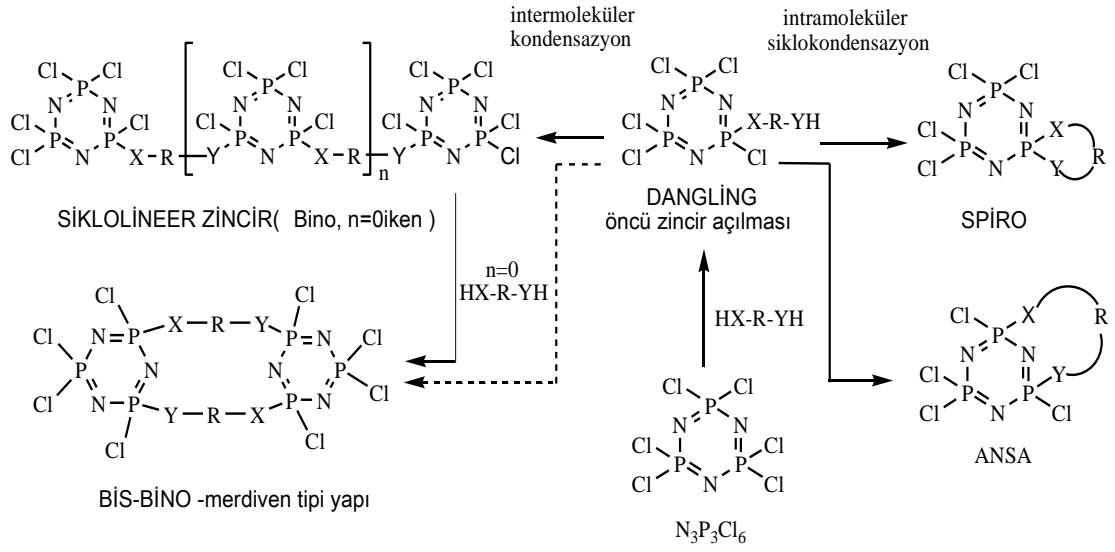


Şekil 1.9. Fosfazenlerde Friedel-Craft reaksiyonu

Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile $(\text{NPCl}_2)_3$, nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.

1.7. Trimerin Bifonksiyonel Gruplarla Tepkimeleri

Trimerin bifonksiyonel nükleofillerle tepkime yolları 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 1.10.).

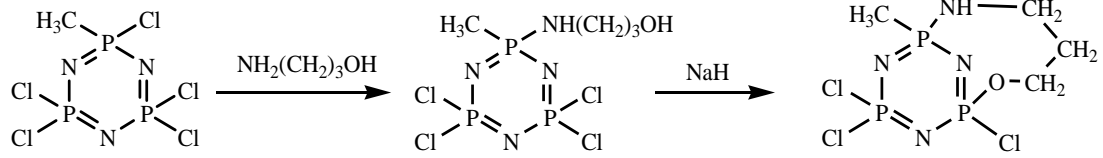


Şekil 1.10. Bifonksiyonel gruplarla trimerin reaksiyonundan meydana gelebilecek olası yapılar

Şekil 1.10.'da 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 reaksiyonlarında monospino ürünler oluştururken, daha uzun zincirli aminoalkollerin OH grubunun serbest kaldığı dangling tipi ürün oluşturduğu literatürde belirtilmiştir (23). Ansa bileşiğin yalnızca 1,3-propilendiol ile trimerin reaksiyonundan oluştuğu fakat ürün çok az olduğu için izole edilemediği R.A. Shaw tarafından belirtilmiştir (24).

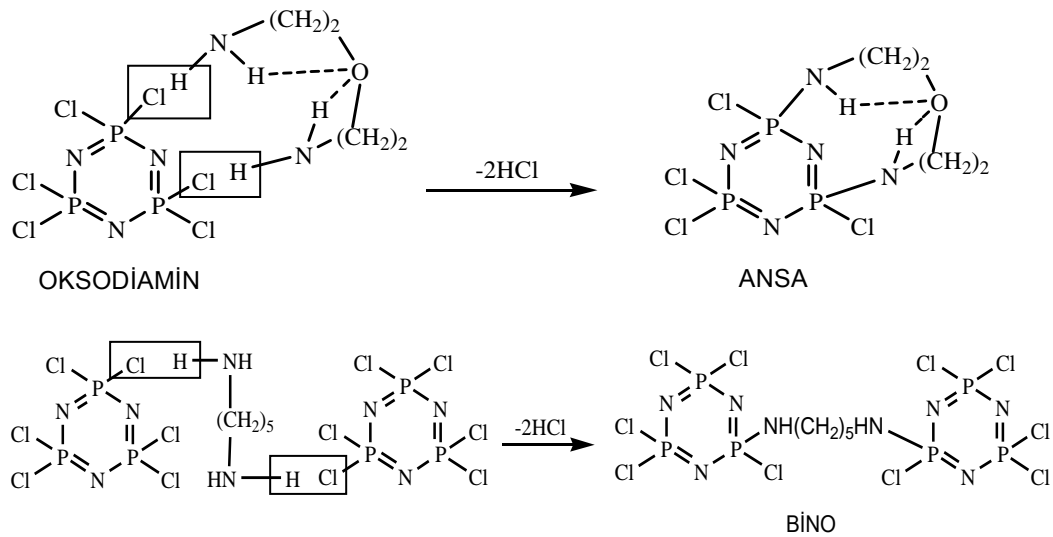
Ürün miktarının fazla olduğu ansa bileşik 1984 yılında Harris tarafından mono süstitüe metilklorafosfazen ile aminopropanol'ün reaksiyonundan açık zincirli (dangling) ara ürünü oluşturduktan sonra sodyumhidrür (NaH) ortamında hidroksil

(OH) grubunun komşu fosfor atomuna bağlanması ile elde edilebilmiştir (25) (Şekil 1.11.).



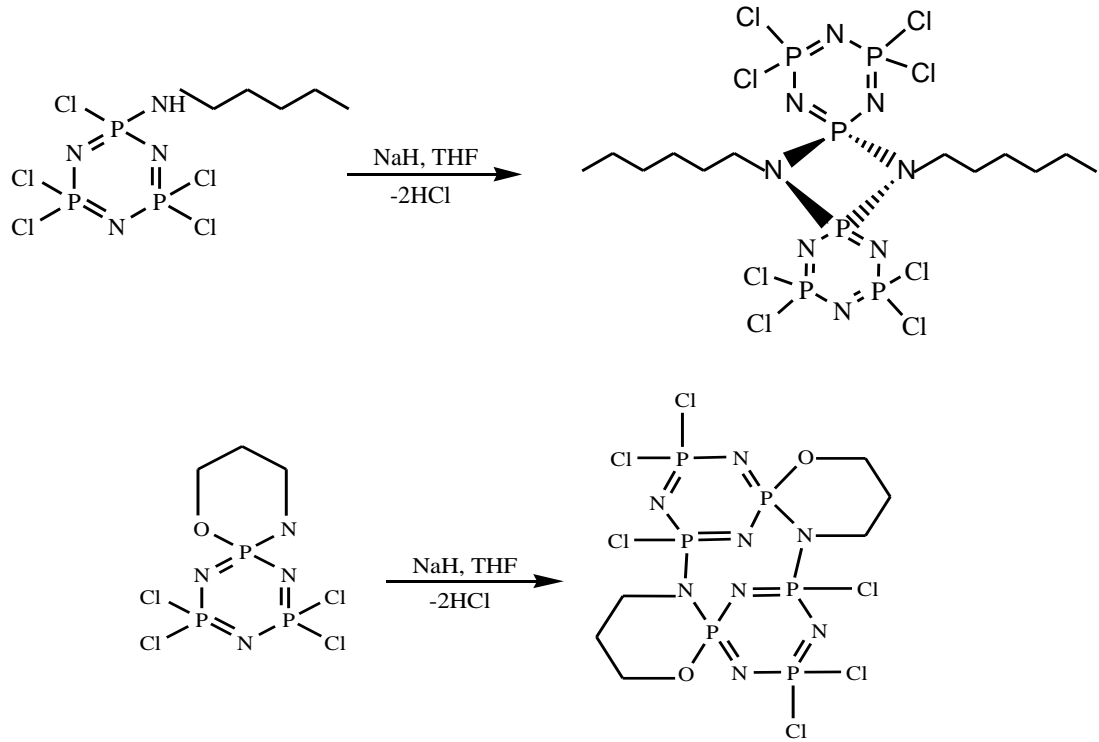
Şekil 1.11. Ansa siklofosfazen oluşumu

Nükleofilin primeramin olması durumunda, azot atomunun üzerindeki hidrojenin hetero atomlarla hidrojen bağı yapması nedeniyle ansa ürün oluşumu artar. Bu durum “moleküler sentezde supramoleküler yardım” olarak adlandırılır. Tepkimede oksodiamin kullanıldığında direkt olarak molekül içi siklokondensasyon tepkimesi gerçekleşerek ansa ürün oluşur. Diaminin oksijensiz analogu $[H_2N(CH_2)_5NH_2]$ kullanıldığında ise yalnızca bino ürün oluşturmaktadır. Bu durum iki azot arasındaki oksijen atomunun intramoleküler siklokondensasyon tepkimesinde (bino oluşumunda) önemli rol aldığını göstermektedir (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. İnamoleküler siklokondensasyon tepkimesi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, monofonksiyonel primeraminlerin 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 1.13.).

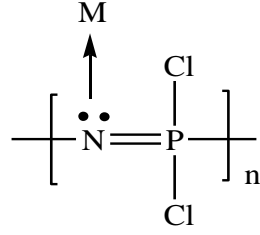


Şekil 1.13. P-N köprülü spiro ve ansa siklofasfozen bileşikleri oluşumu

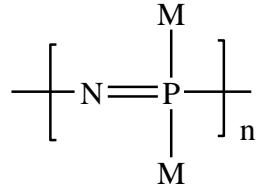
1.8. Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri

Fosfazen bazları, geçiş metalleri ve lantanit metallerinin iyonları için oldukça etkin ligand özelliği taşımaktadırlar. Fosfazen halkasındaki azot atomları ve süstitüent gruplardaki azot atomları üzerlerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerini metal kationlarına vererek lewis bazı özelliği gösterip koordinasyon bileşikleri oluştururlar. Bu bileşikler üç şekilde oluşur.

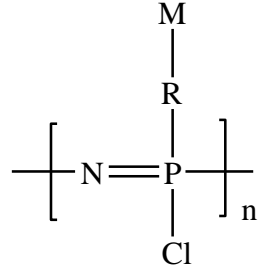
I. Halka azotundan koordine olarak oluşan kompleks bileşikler



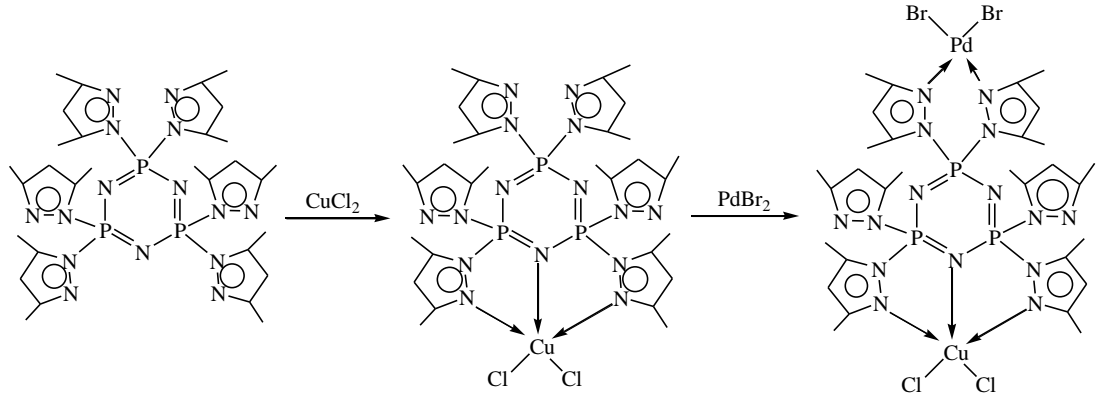
II. Halka fosfor atomuna geçiş metalinin kovalent bağ ile bağlanmasıyla oluşan kompleks bileşikler



III. Fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan ligandın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması ile oluşan kompleks bileşikler

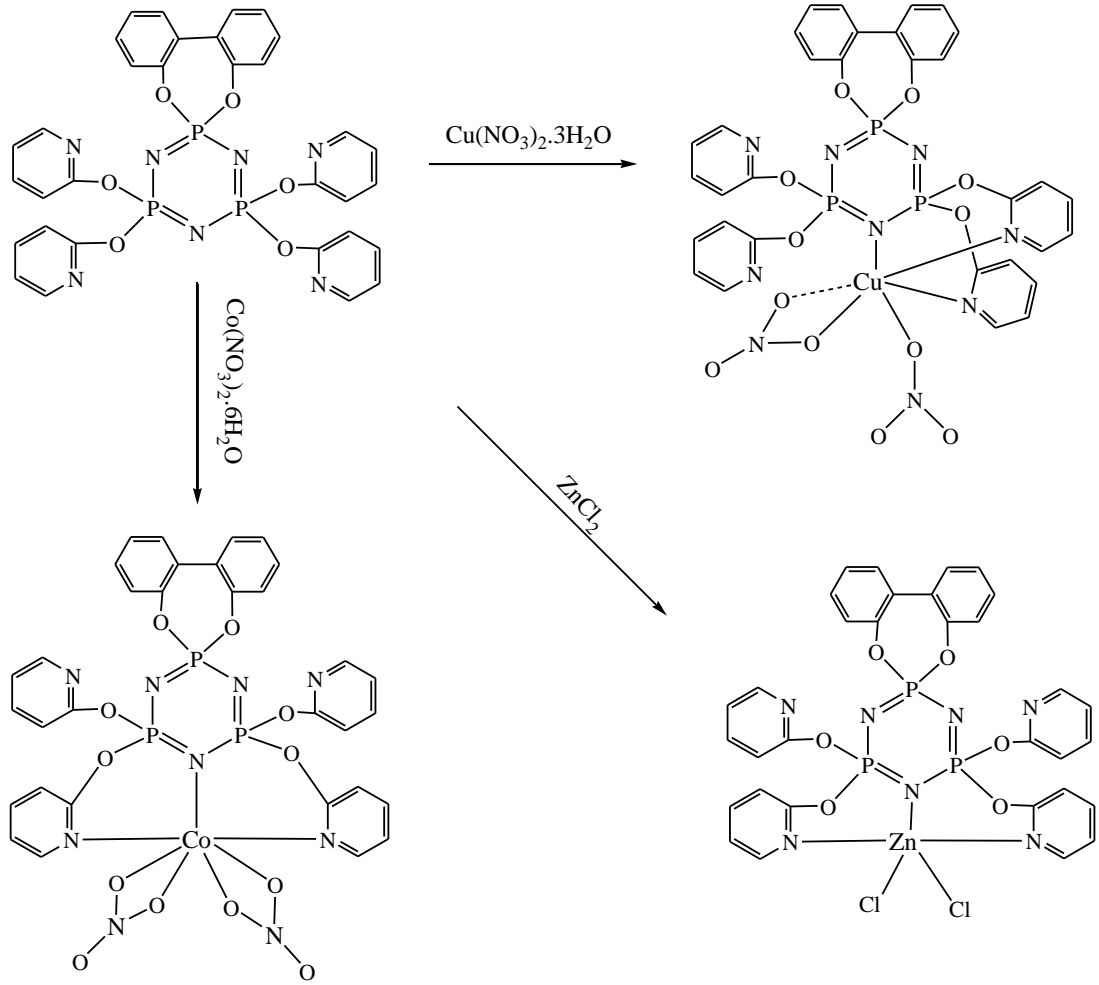


Literatürde pirazol ile tamamen süstitüe olmuş trimer türevlerinin bu tür bileşikler oluşturduğu ve bu bileşiklerde metale bağlı olarak halka azotunun koordinasyona katıldığı veya katılmadığı bileşiklerin oluşabildiği belirtilmiştir. Örneğin bileşiğin CuCl_2 ile oluşturduğu koordinasyon bileşiğinde fosfazen halkasının azot atomu koordinasyona katılırken, bu koordinasyon bileşiğinin PdBr_2 ile tepkimesinden oluşan koordinasyon bileşiğinde Pd metali yalnızca pirazol halkası azotları ve bromür iyonları tarafından koordine edilmiştir (27).



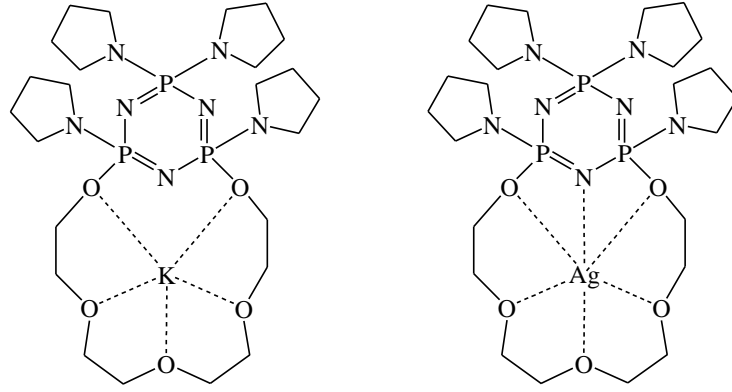
Şekil 1.14. Pirazol ile tamamen süstitüe olmuş trimer türevlerinin Cu ve Pd ile koordinasyon şekilleri

Benzer bileşikler, süstitüent gruplarında piridin halkaları içeren fosfazen bileşiklerinde de piridin azotunun ve fosfazen azot atomunun koordinasyona katıldığı yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (28) (Şekil 1.15.).



Şekil 1.15. Bazı fosfazen-geçiş metali kompleksleri

Fosfazenlerin polieterler ile reaksiyonlarından P-pivot tipi lariat eter bileşikleri sentezlenerek K^+ , Na^+ ve Ag^+ iyonları ile koordinasyon bileşikleri oluşturduğu ve bu bileşiklerde gümüşün hem azot hem de oksijenle koordine olduğu, potasyum ve sodyumun ise sadece oksijenle koordine olduğu belirtilmiştir (29).



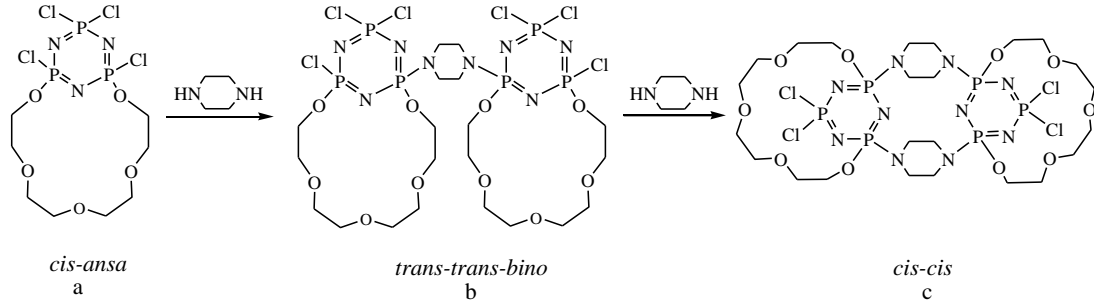
Şekil 1.16. P-pivot tipi lariet eter kompleksleri

1.9. Fosfazenlerde Kirallık

Fosfazen bileşiklerinde süstitüe olan grupların farklı olması durumunda optik izomerlerin oluşabileceği ilk olarak 1962 yılında yayımlanan bir makalede tartışılmıştır (30). Siklofosfazenlerde fosfor atomları beş değerlikli ve dört koordinasyonludur bu nedenle potansiyel kiral bileşiklerdir. *cis*-1,3-disüstitüe türevlerde bir simetri düzleminin bulunmasından dolayı optikçe aktif olmadıkları fakat *trans*-1,3-disüstitüe türevlerde simetri düzlemi olmaması nedeniyle kiral olabilecekleri bu çalışmada belirtilmiştir.

DeneySEL olarak kiral fosfazen bileşiklerinin izole edilip spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması 2000 yılında gerçekleşmiştir (31). Bu çalışmada *cis*-1,3-[oksi(tetraetilenoksi)]-1,3,5,5-tetraklorsiklotrifosfazatrien bileşiği sentezlendikten sonra alifatik primer ve sekonder aminler ile [H₂N- (CH₂)_n-NH₂ n=2,6,8,10,12 piperazin vb.] reaksiyonlarından oluşan bileşiklerin yapısı, X-ışını kristallografisi ve ³¹P-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. X-ışını kristallografisi ile makrosiklik bileşiğin *cis-ansa* (şekil 1.17.a) konfigürasyonunda olduğu ve makrosiklik grubun bağlı olduğu fosfor atomlarının stereojenik fakat molekülün *mezo* formunda olduğu belirtilmiştir. Bu bileşiğin piperazin ile

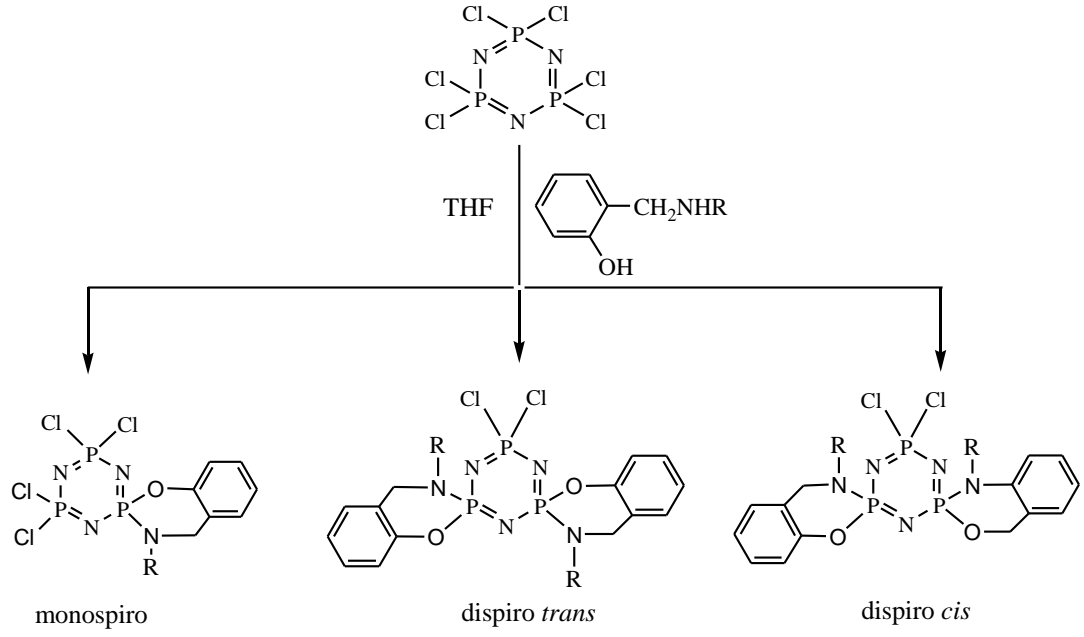
reaksiyonundan oluşan *bino*-piperazin (şekil 1.17.b) ve *bis-binopiperazin* (şekil 1.17.c) fosfazen türevleri sırası ile çubuk ve plaka şeklinde kristallenmiştir.



Şekil 1.17. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri

Fosfazenlerin kiral özellikleri, X-ışını kristallografi verileri ve kiral kaydırma reaktifi ilaveli ^{31}P -NMR spektrumları kullanılarak belirlenmektedir. 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 (31).

Trimer halkasına bağlanan bifonksiyonel nükleofillerdeki hetero atomların ikisinin birbirinden farklı olması durumunda monospiro türevlerin herhangi bir kiral merkezi yoktur. Eğer halkaya ikinci bir spiro halka eklenecek olunursa bu durumda *cis* ve *trans* geometrik izomerleri oluşabilmektedir. Bu izomerlerden *trans* olanın *rasem* karışım, *cis* izomerin ise *mezo* formunda olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (32,33) (Şekil 1.18.).



Şekil 1.18. Monospiro ve dispiro (cis ve trans) aminofenol fosfazen türevleri

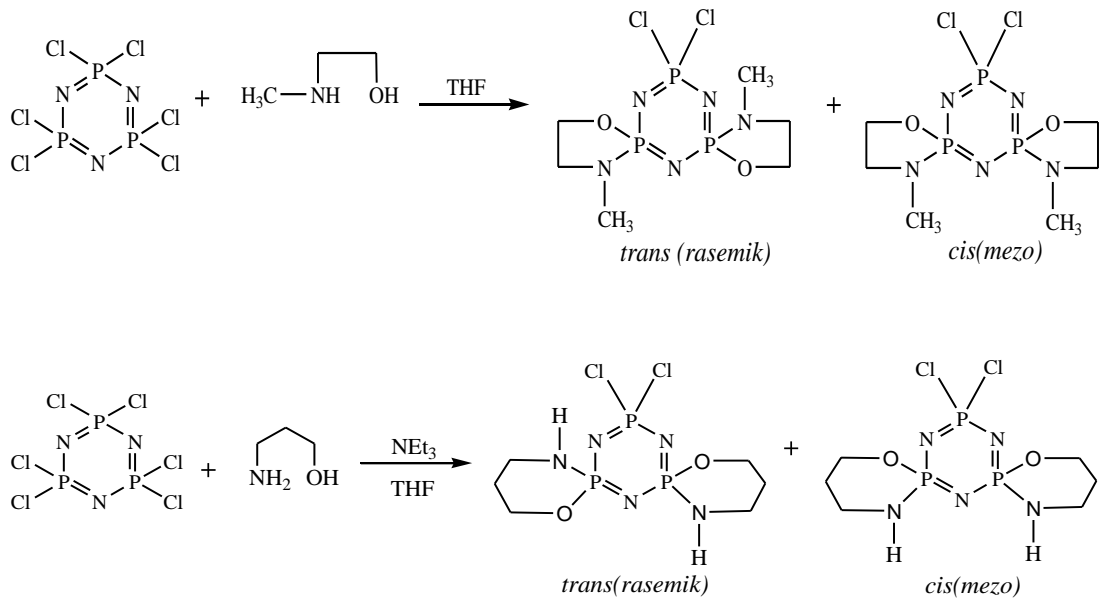
Fosfazenlerdeki stereojenikliğin fosfazen halkasındaki fosfor atomu veya atomlarından kaynaklanabileceği gibi fosfora bağlı gruplardan da kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (34). Bu tür kirallikle ilgili olan çalışmalar, son yıllarda yapılmıştır (35).

1.10. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada N/O donör atomlu N-süstitüe aminoalkoller, aminofenoller ve aminonaftoller sentezlenerek elde edilen bileşiklerin trimerle reaksiyonlarının ve süstitüe olan grupların reaksiyon mekanizmasına etkilerinin incelenmesi ayrıca trimer ile reaksiyonlarından elde edilen bileşiklerin (**7-18**) yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir.

Literatürde iki dişli nükleofillerden aminoetanol ve 3-amino-1-propanol gibi aminoalkollerin süstitüsyon reaksiyonları çalışılmıştır (36). Bu çalışmalarda spiro yapıda bileşikler elde edilerek bu bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

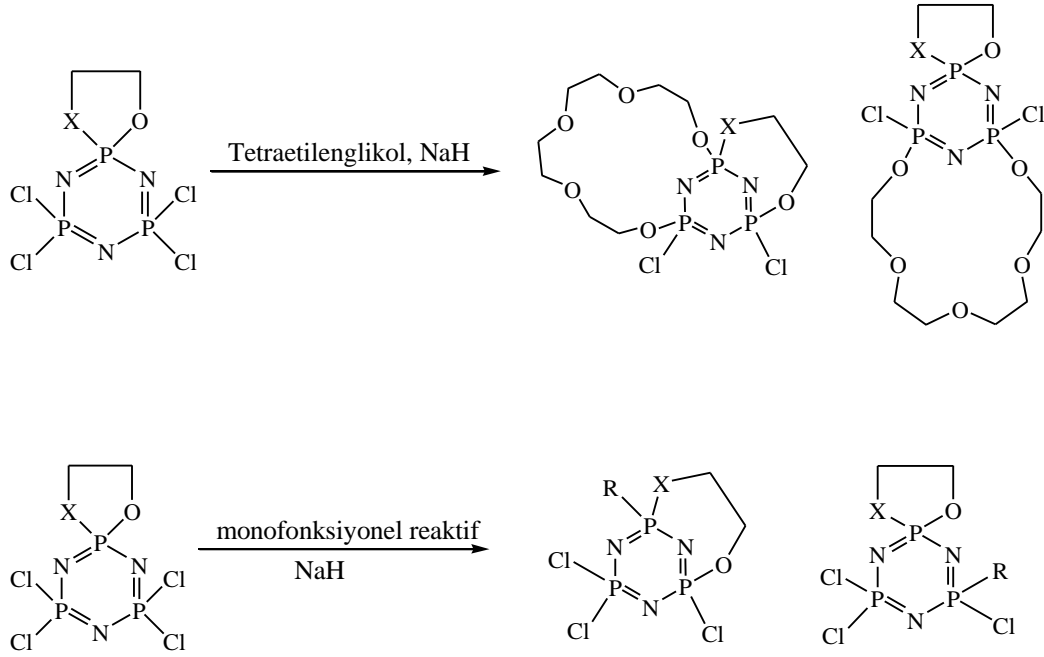
2004 yılında yapılan başka bir çalışmada N-metiletanol ve 3-amino-1-propanol ile trimerin reaksiyonları gerçekleştirilerek dispiro bileşikler elde edilmiştir. Dispiro bileşiklerin *cis* ve *trans* izomerlerin karışımı şeklinde oluştuğu belirtilmiştir (37). Dispiro bileşiklerde fosfor merkezleri kiral özellik taşımaktadır. Tepkimler sonucu elde edilen *cis* izomer simetri düzlemine sahiptir (*mezo*), *trans* yapısı ise *rasem* karışım şeklinde bulunmuştur (Şekil 1.19.).



Şekil 1.19. Disüstitüe aminoalkol türevlerinin *cis* ve *trans* izomerliği

2-amino-1-etanolün trimer ile reaksiyonundan oluşan spiro bileşiğin mono ve bifonksiyonel nükleofillerle süstitüsyon tepkimeleri de çalışılmıştır (38). Bu

çalışmada spiro-2-amino-1-etoksi-siklotirifosfazen bileşiminin tetraetilenglikol, metoksit, etoksit, fenoksit ve piroldin gibi nükleofillerle tepkimeleri incelenmiştir. Bu tepkimelerde nükleofile bağlı olarak spiro halkanın oksijen atomundan açılarak komşu fosfor atomuna bağlanıp ansa bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (şekil 1.20.).



Şekil 1.20. Spiro-ansa göçme tepkimeleri

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi.

İnfrared spektrumları, (KBr disk) Jasco 425 FT-IR Plus ve Mattson 1000 FTIR spektrometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte 16 (Jasco) ve 30 (Mattson) tarama sayısı ile kaydedilmiştir.

Kütle spektrumları Bruker Micro TOF-ESI/MS system (GYTE Laboratuvarları) ve Shimadzu GC-MS-QP 2010 Plus cihazı ile belirlendi. (KÜBTAL)

^1H -NMR, ^{13}C -NMR spektrumları (CDCl_3 , SiMe_4 iç standart) ve ^{31}P -NMR spektrumları (CDCl_3 , %85 H_3PO_4 dış standart), Varian INOVA 500 MHz spektrometresi ile kaydedildi. (GYTE Laboratuvarları)

Bileşiklerin X-Işınları yapısı Bruker Smart Apex II Quazar difraktometresi ile belirlendi. (GYTE Laboratuvarları)

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

^1H -NMR spektrumları (400 MHz SiMe_4 iç standart), ^{13}C -NMR spektrumları ve HETCOR spektrumları Bruker DPXFT-NMR spektrometresi ile kaydedildi. (TÜBİTAK-ATAL)

Bileşiklerin sentezinde Milestone Start S Microwave Laboratory Systems cihazı kullanıldı.

2.2. Kimyasallar

Çizelge 2.1. Kimyasallar

Madenin Adı	Firma Adı	Özelliği
(±) 2-amino-1-bütanol	Fluka	%95.0
3-amino-1-propanol	Fluka	%98.0
4-metilbenzaldehit	Merck	%97.0
Benzaldehit	Fluka	%99.0
Etanolamin	Fluka	%99.0
NaBH ₄	Riadel-de Haën	%98.0
Ninhidrin	Merck	%99.0
Pirolidin	Fluka	%99.0
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

THF : CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

Toluen : CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

n-Heptan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

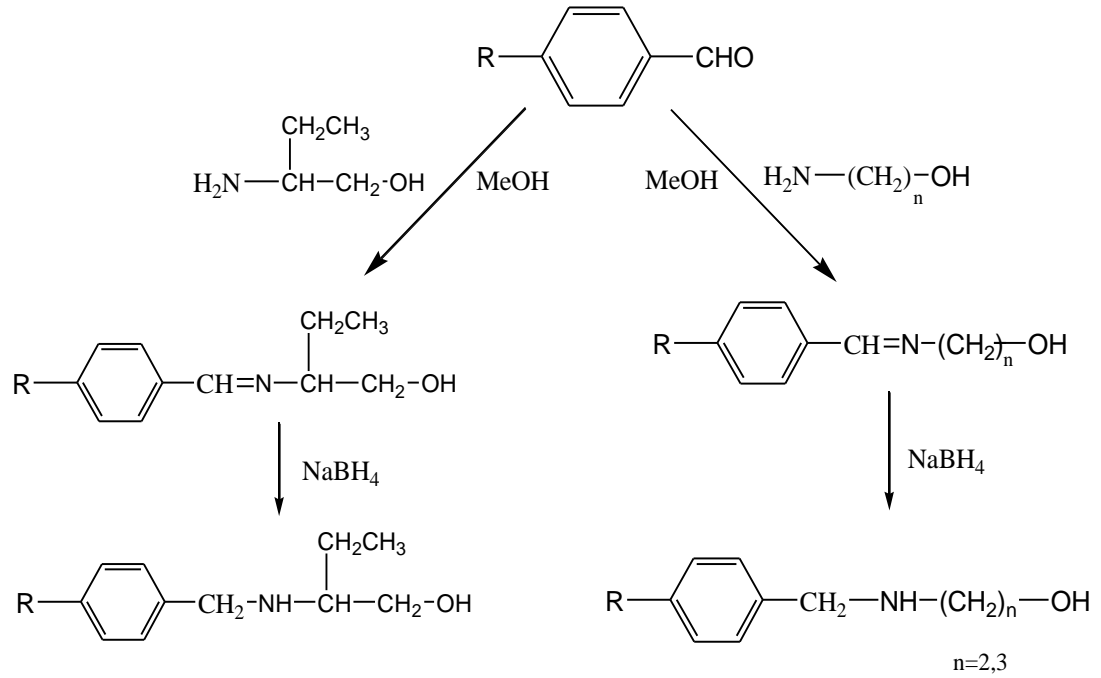
Asetonitril : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Trimer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

2.5. Yöntem

2.5.1. N-Süstitüe Amin Bileşikleri Sentezi

Benzaldehit ve 4-metilbenzaldehitin amino alkollerle 1:1 oranda metanol ortamında reaksiyonundan imin bileşikleri, bu bileşiklerin yine metanol ortamında NaBH_4 ile indirgenmesinden N-süstitüe amin bileşikleri sentezlendi (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. N-süstitüe amin bileşikleri sentez yöntemi

Çizelge 2.3. N-süstitüe amin bileşikleri

Bileşik No	R	n	Bileşik No	R	n
1	H	-	4	H	2
2	H	3	5	CH_3	2
3	CH_3	3	6	CH_3	-

2.5.1.1. N-benzil-2-amino-1-bütanol (1)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (49.5 mmol) benzaldehit ve 4.70 mL (50.0 mmol) 2-amino-1-bütanol metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgenildi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 7.33g (%83), en : 56.5 °C.

2.5.1.2. N-benzil-3-amino-1-propanol (2)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (49.5 mmol) benzaldehit ve 3.75 mL (50.0 mmol) 3-amino-1-propanol metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgenildi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz Mg_2SO_4 eklenerek kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı madde elde edildi. Verim: 6.70g (%82).

2.5.1.3. N-benzil-4-metil-3-amino-1-propanol (3)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (42.3 mmol) 4-metilbenzaldehit ve 3.20 mL (42.0 mmol) 3-amino-1-propanol metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgenildi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz Mg_2SO_4 eklenerek kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı madde elde edildi. Verim: 6.55g (%86.3).

2.5.1.4. N-benziletanolamin (4)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (49.5 mmol) benzaldehit ve 3.00 mL (50.0 mmol) etanolamin metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı madde elde edildi. Verim: 4.90g (%65).

2.5.1.5 N-benzil-4-metil-etanolamin (5)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (49.5 mmol) 4-metilbenzaldehit ve 2.55 mL (42.0 mmol) etanolamin metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz Mg_2SO_4 eklenerek kurutulduktan sonra süzüldü. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı kısım asetonitrille saflaştırıldı (39). Verim: 5.05g (%73), en : 58 °C.

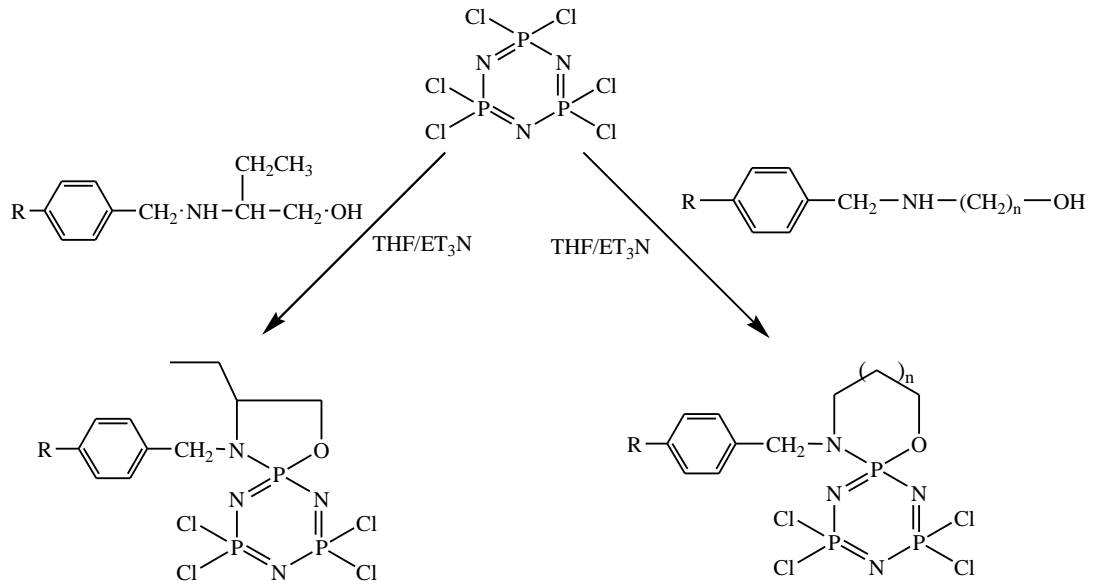
2.5.1.6. N-benzil-4-metil-2-amino-1-bütanol (6)

250 mL'lik bir balonda 5.00 mL (49.5 mmol) 4-metilbenzaldehit ve 4.00 mL (42.0 mmol) 2-amino-1-bütanol metanol ortamında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform-su karışımı ile ekstrakte edildi. Kloroform fazına susuz Mg_2SO_4 eklenerek kurutulduktan sonra

süzüldü. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı madde elde edildi. Verim: 7.62g (%93.8), en : 61 °C.

2.5.2. Mono Süstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi

Trimerin N-süstitüe amin bileşikleri ile 1:1 oranda THF ortamında, trietilamin varlığında reaksiyonundan mono süstitüe fosfazen bileşikleri sentezlendi.



Şekil 2.2 Mono süstitüe fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

Çizelge 2.4. Mono-süstitüe fosfazen bileşikleri

Bileşik No	R	n	Bileşik No	R	n
7	H	-	10	H	0
8	H	1	11	CH ₃	0
9	CH ₃	1	12	CH ₃	-

2.5.2.1.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (7)

250 mL'lik balonda 2,00 g (5.75 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (3,58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 1,00 g (5.55 mmol) N-benzil-2-amino-1-bütanol (**1**) damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak toluen kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.08g (%41.5), R_f = 0.47 (Toluen), en : 87 °C.

2.5.2.2.[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (8)

250 mL'lik balonda 5,00 g (14.4 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (3,58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 2.45 g (14.8 mmol) N-benzil-3-amino-1-propanol (**2**) damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak toluen kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 3.5g (%55), R_f = 0.39 (Toluen), en : 110 °C .

2.5.2.3.[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵] [1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (9)

250 mL'lik balonda 2.00 g (5.75 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (3,58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 1.03 g (5.75 mmol) N-benzil-4-metil-3-amino-1-propanol (**3**) damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 4:1 oranda toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.4g (%54), R_f = 0.38 (Toluen), en : 156 °C.

2.5.2.4.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵] [1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (10)

250 mL'lik balonda 2,00 g (5.75 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (3,58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 0.87 g (5.75 mmol) N-benziletanolamin (**4**) damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 4:1 oranda toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.08g (%44.3), R_f = 0.37 (Toluen), en : 114 °C.

**2.5.2.5.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (11)**

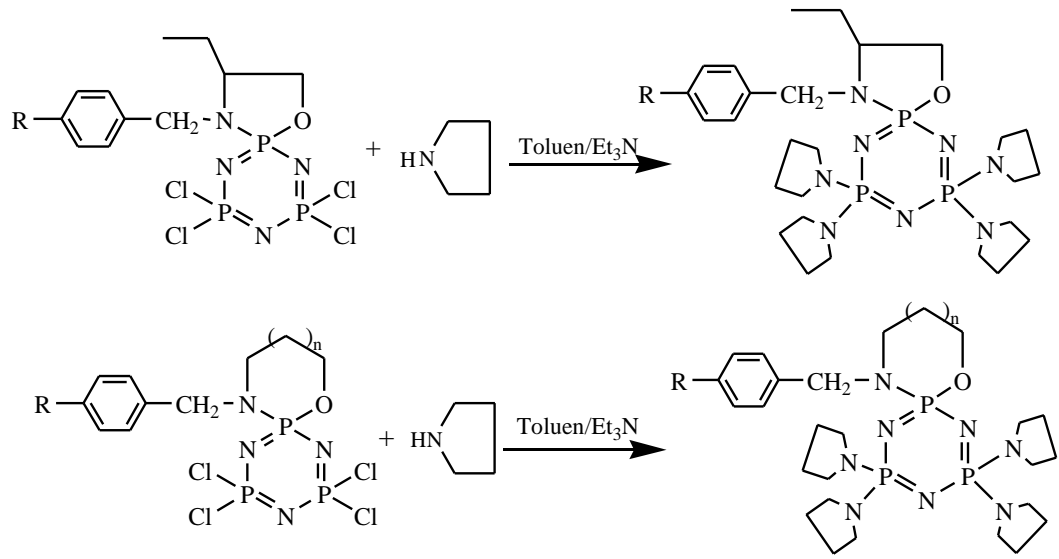
250 mL'lik balonda 3,00 g (8.60 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (3,58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 1.42 g (8.60 mmol) N-benzil-4-metil-etanolamin (**5**) damla damla ilave edildi. Sistem oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak toluen kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 2.25g (%75), R_f = 0.35 (Toluen), en : 92°C.

**2.5.2.6.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (12)**

250 mL'lik balonda 3.00 g (8.60 mmol) trimer 100 mL THF da çözüldü. Çözeltiye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL THF da çözülmüş 1.66 g (8.60 mmol) N-benzil-4-metil-2-amino-1-bütanol (**6**) damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak toluen kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.76g (%44), R_f = 0.44 (Toluen), en : 78 °C.

2.5.3. Tamamen Süstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi

Mono süstitüe fosfazen bileşiklerinin toluen ortamında, trietilamin varlığında pürolidin in aşırısı ile reaksiyonundan tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri elde edildi.



Şekil 2.3. Tamamen süstitüe olmuş fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

Çizelge 2.5. Tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri

Bileşik	R	n	Bileşik	R	n
13	H	-	16	H	0
14	H	1	17	CH ₃	0
15	CH ₃	1	18	CH ₃	-

**2.5.3.1.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (13)**

250 ml'lik balonda 1.00 g (2.20 mmol) bileşik **7** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 1.45 mL (17.70 mmol) pirolidin damla damla eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 0.55g (%43), R_f = 0.47 (Tolen:THF 3:1), en : 72 °C.

**2.5.3.2.[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (14)**

250 ml'lik balonda 2.00 g (4.50 mmol) bileşik **8** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 3.00 mL (36.3 mmol) pirolidin damla damla eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.12g (%45), R_f = 0.38 (Tolen:THF 3:1), en : 138 °C.

**2.5.3.3.[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (15)**

250 ml'lik balonda 1.00 g (2.20 mmol) bileşik **9** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiyeye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 1.5 mL (17.70 mmol) pirolidin damla damla eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 0.56g (%43), R_f = 0.77 (Tolen:THF 3:1), en : 136 °C.

**2.5.3.4.[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino
[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (16)**

250 ml'lik balonda 1.00 g (2.30 mmol) bileşik **10** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiyeye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 1.2 mL (14.50 mmol) pirolidin damla damla eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 0.45g (%34), R_f = 0.32 (Tolen:THF 3:1), en : 188°C.

2.5.3.5.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (17)

250 ml'lik balonda 1.00 g (2.30 mmol) bileşik **11** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 1.5 mL (17.70 mmol) pirolidin eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 0.3g (%23), R_f = 0.33 (Tolen:THF 3:1), en : 164 °C.

2.5.3.6.[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin (18)

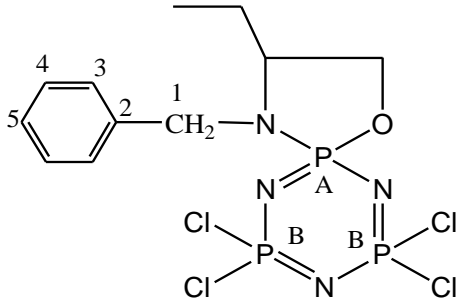
250 ml'lik balonda 1.00 g (2.30 mmol) bileşik **12** 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 5.00 mL (3.58 mmol) trietilamin ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş 1.5 mL (17.70 mmol) pirolidin damla damla eklendi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110 °C de 30 dakikada tamamlandı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım yürütücü olarak 3:1 oranında toluen:THF kullanılarak silika dolgulu kolonda saflaştırıldı. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra n-hekzanda kristallendirildi. Verim: 0.5g (%48), R_f= 0.53 (Tolen:THF 3:1), en : 93 °C.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Bileşiklerin Yapı Analizleri

Bileşiklerin yapıları elemental analiz, ESI-MS, GC-MS, FTIR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve HETCOR NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

3.1.1. Bileşik 7'nin Yapı Analizi



Kapalı formülü: $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{P}_3\text{OCl}_4$

En: 87°C

Kütle: 452 [$453 (\text{M}+\text{H})^+$]

Verim: %41.5

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
29.30(29.37)	3.32(3.26)	12.38(12.08)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1234 cm^{-1} de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 518 ve 582 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bandı 2931 cm^{-1} de ve aromatik C-H gerilme titreşim bandı 3035 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu AB_2 türü bir spektrumdur. A fosforuna ait pikler $\delta = 23.50 \text{ ppm}$ de dörtlü ($^2J_{\text{PP}} = 53.6 \text{ Hz}$), B fosforlarına ait pikler ise $\delta = 25.75 \text{ ppm}$ de yine dörtlü pik ($^2J_{\text{PP}} = 53.6 \text{ Hz}$) olarak gözlenmiştir.

Bileşğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Spektrumda CH_2CH_3 protonlarına ait üçlü pik ($^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$) $\delta = 0.83 \text{ ppm}$ de, CH_2CH_3 protonlarına ait çoklu pikler 1.48 ve 1.67 ppm de gözlenmiştir. Bu iki protonun kimyasal kaymalarının birbirinden farklı olması protonların farklılaşmasının bir sonucudur. Spektrumda NCH protonu 3.38 ppm de geniş tekli pik olarak gözlenmiştir. Benzilik protona (H_1) ait pik 4.07 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. OCH_2 protonları birbirinden farklı olarak 4.06 ve 4.39 ppm de NCH ve fosfor atomları tarafından yarılmış çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Aromatik halka protonlarına ait pikler 7.26 ile 7.44 ppm arasında çoklu pik olarak gözlenmiştir.

Bileşğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda CH_2CH_3 karbon atomu piki $\delta = 8.94 \text{ ppm}$ de tekli, CH_2CH_3 karbon atomuna ait pik 24.73 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 3.9 \text{ Hz}$), benzilik karbon atomuna ait pik (C_1) 46.07 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 6.9 \text{ Hz}$), NCH karbon atomu piki 57.70 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 15.7 \text{ Hz}$) ve OCH_2 karbon atomu piki 69.95 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 128.03 (C_5), 128.40 (C_4), 128.94 (C_3) ppm de tekli pikler halinde, C_2 karbon atomuna ait pik ise 136.73 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 3.9 \text{ Hz}$) olarak gözlenmiştir.

Bileşğin X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı aydınlatma çalışmalarında elde edilen kristal verileri çizelge 3.1.'de, atomlar arası bağ uzunlukları çizelge 3.2.'de, bağ açıları çizelge 3.3.'de ve torsiyon açıları çizelge 3.4.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşik 7'nin parametre detayları ve kristal bilgileri

Kapalı Formülü	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₄ N ₄ OP ₃
Molekül Kütlesi	453.98
Çalışma Sıcaklığı (K)	120(2)
Kristal Simetri	Triklinik
Uzay Grubu	P -1
a (Å)	8.77310(10)
b (Å)	9.9138(2)
c (Å)	11.9948(2)
α (°)	72.8580(10)
β (°)	68.5730(10)
γ (°)	74.1460(10)
Birim Hücre Hacmi [V (Å³)]	911.79(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	2
μ(mm⁻¹)(MoK_α)	0.919
Toplam Yansıması	10471
Bağımsız Yansıması	3224
Kullanılan Yansıması	3080
Parametreler	209
R_{int} (merging R value)	0.0173
θ_{max}(°)	25.03
T_{min}/T_{max}	0.7551/ 0.9057

Çizelge 3.2. Bileşik 7'nin seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

P1-N1	1.6071(13)
P1-N3	1.6028(13)
P2-N1	1.5703(13)
P2-N2	1.5840(14)
P3-N2	1.5849(13)
P3-N3	1.5647(13)
P1-O1	1.5790(11)
P1-N4	1.6345(13)

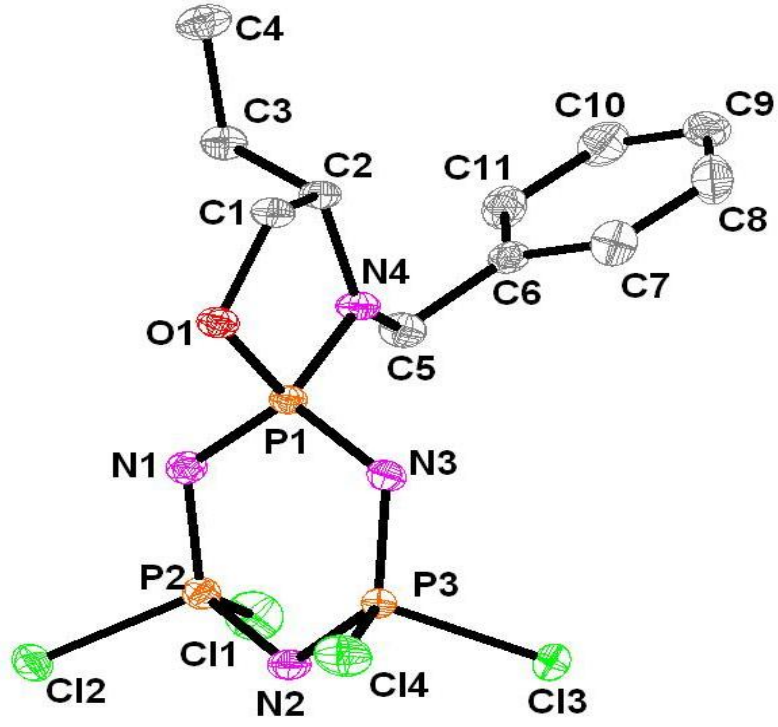
Çizelge 3.3. Bileşik 7'nin seçilmiş bağ açıları (°)

N1-P1-N3	113.33(7)
N1-P2-N2	119.53(7)
N2-P3-N3	119.41(7)
P1-N1-P2	122.34(8)
P2-N2-P3	118.04(8)
P1-N3-P3	123.77(8)
O1-P1-N4	97.32(6)
O1-P1-N1	108.96(6)
O1-P1-N3	111.28(6)
N1-P1-N4	113.62(7)
N3-P1-N4	111.22(7)
P1-N4-C2	112.58(10)
P1-N4-C5	120.07(10)
C1-O1-P1	110.23(9)

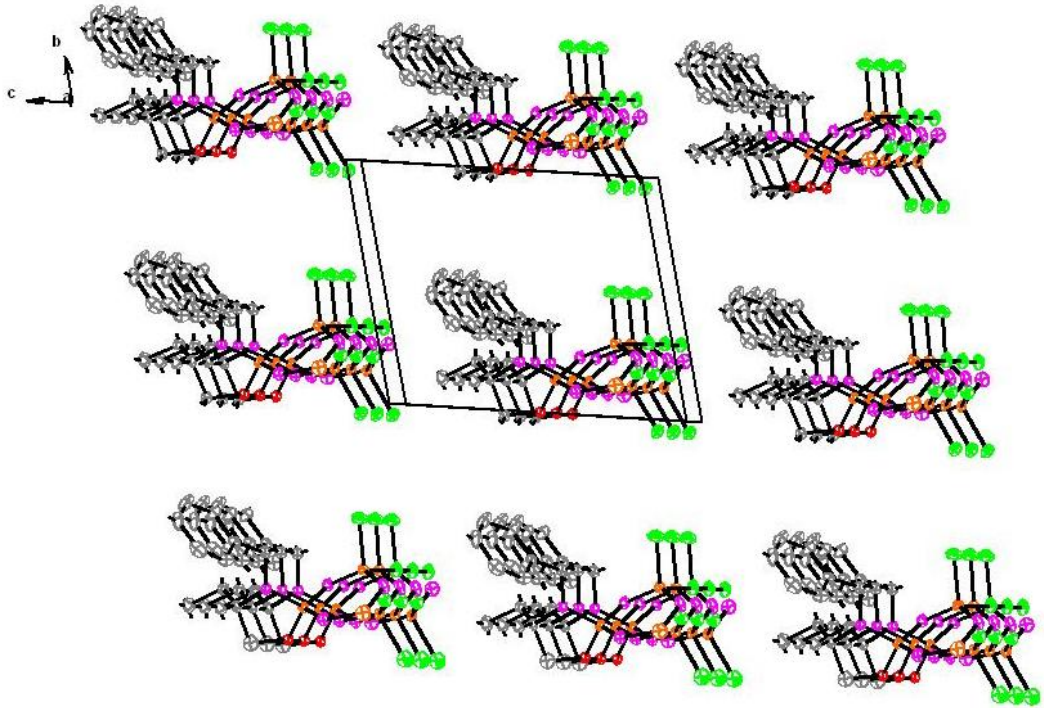
Çizelge 3.4. Bileşik 7'nin torsiyon açıları

Fosfazen Halkası Q_T (Å)	0.2052 (11)
Fosfazen Atomlarının Düzlemden Sapmaları (Å)	
P1	0.0174 (6)
P2	0.1146 (6)
P3	0.0873 (6)
N1	-0.1171 (4)
N2	-0.0124 (15)
N3	-0.0848 (15)
Spiro Halka Q_T (Å)	0.3115 (17)

Bileşikteki fosfazen halkası yaklaşık olarak düzlemseldir. Çok az burkulmuş düzlemsel yapıda olup siklofosfazen halka düzleminden maximum kayma N1 atomu için -0.1171(Å) dur. N_3P_3 halkasının bağ uzunlukları ve bağ açıları normal değerler arasındadır. Bileşiğin kristal yapısında asimetrik birimde 2 molekül vardır. Fosfazen halkasındaki spiro halkanın bağlı olduğu fosfor atomu ile komşu N1 ve N3 azot atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.6071(13) Å ve 1.6028(13) Å olup halkadaki diğer P-N bağ uzunluklarından daha büyüktür. Spiro halkanın O1-P1-N4 açısı 97.32(6)° iken fosfazen halkasının N1-P1-N3 açısı ise 113.33(7)°dir. Klor atomlarının bağlı olduğu P2 ve P3 fosforlarının komşu azotlarla yapmış olduğu açılar N1-P2-N2 ve N2-P3-N3 sırasıyla 119.53(7)° ve 119.41(7)° dir.

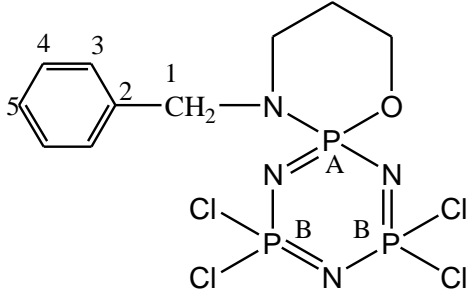


Şekil 3.1. Bileşik 7'nin ORTEP3 çizimi



Şekil 3.2. Bileşik 7'nin paketlenme diagramı

3.1.2. Bileşik 8'nin Yapı Analizi



Kapalı formülü: $C_{10}H_{13}N_4P_3OCl_4$

En: $110^{\circ}C$

Kütle: $439 [440 (M+H)^+]$

Verim: %55

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
27.40(27.47)	2.97(3.08)	12.79(12.60)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1241 cm^{-1} de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 516 ve 570 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2933 cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3027 cm^{-1} de gözlenmiştir.

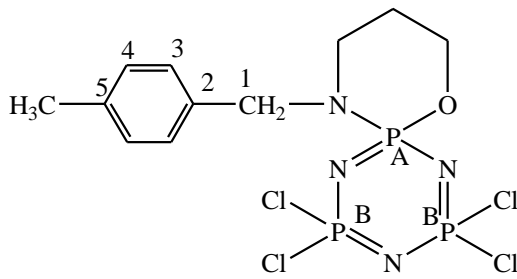
Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu birinci dereceden AX_2 tür bir spektrumdur. Spektrumda iki farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomlarına ait bir adet üçlü, bir adet ikili pik gözlenmiştir. A fosfor atomuna ait pikler $\delta = 10.32$ ppm de üçlü pik olarak gözlenmiş ve B fosfor atomları tarafından $^2J_{PP} = 51.1$ Hz ile yarılmıştır. B fosforlarına ait pik ise $\delta = 24.40$ ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir. Tekli pik ortamda bulunan trimere ait safsızlık pikidir.

Bileşiğin 1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Spektrumda $\delta = 1.96$ ppm de OCH_2CH_2 protonlarına ait pikler çoklu olarak, 3.10 ppm de NCH_2 protonlarına ait pikler üçlünün ikilisi şeklinde gözlenmiş olup komşu OCH_2CH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{HH} = 6.5$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{PH} = 15.0$

Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Ar-CH₂ (H₁) protonlarına ait pik 4.01 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış (³J_{PH} = 9.0 Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. OCH₂ protonlarına ait pik 4.44 ppm de komşu CH₂ protonları tarafından üçe (³J_{HH} = 7.1 Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye (³J_{PH} = 13.5 Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Bileşikteki aromatik halka protonlarının pikleri 7.30 ile 7.42 ppm arasında pik çokluğu şeklinde gözlenmiştir.

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda yapıdan beklendiği gibi sekiz adet karbon piki gözlenmiştir. δ= 26.14 ppm de ki OCH₂CH₂ karbon atomuna ait pik fosfor atomu tarafından ikiye (³J_{PC} = 4.5 Hz) yarılmıştır. NCH₂ karbon atomuna ait pik 45.71 ppm de tekli pik olarak, C₁ karbon atomuna ait pik ise 51.49 ppm de ikiye (²J_{PC} = 2.9 Hz) yarılmış pik olarak gözlenmiştir. OCH₂ karbon atomuna ait pik 68.46 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış (²J_{PC} = 7.2 Hz) ikili pik halinde gözlenmiştir. Yapıdaki C₂, C₃, C₄ ve C₅ aromatik karbon atomlarına ait pikler sırasıyla; 136.46 (d, ³J_{PC} = 9.4 Hz), 128.85 (s), 128.80 (s) ve 128.03 (s) ppm de gözlenmiştir.

3.1.3. Bileşik 9'un Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₁₁H₁₅N₄P₃OCl₄

En: 156 °C

Kütle: 452 [454 (M+H)⁺]

Verim: %53.8

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
29.20(29.27)	3.32(3.40)	12.38(12.18)

Bileşğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1241cm^{-1} de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 516 ve 570cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2933cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3027cm^{-1} de gözlenmiştir.

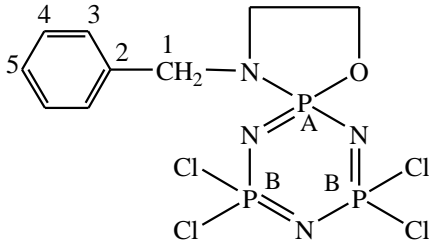
Bileşğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu birinci dereceden AX_2 türü bir spektrumdur. Spektrumda, iki farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomlarına ait bir adet üçlü, bir adet ikili pik gözlenmiştir. A fosforuna ait pikler $\delta = 9.17$ ppm de üçlü pik, B fosforlarına ait pik ise $\delta = 23.22$ ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir. Fosforların iki bağ uzaklıktan etkileşim sabiti, $^2J_{\text{PP}} = 50.8$ Hz olarak hesaplanmıştır.

Bileşğin ^1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Spektrumda $\delta = 1.91$ ppm de OCH_2CH_2 protonlarına ait pikler çoklu olarak, 3.04 ppm de NCH_2 protonlarına ait pikler üçlünün ikilisi şeklinde gözlenmiş olup komşu OCH_2CH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Ar- CH_2 (H_1) protonlarına ait pik 3.93 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^3J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. Bileşğin OCH_2 protonlarına ait pik 4.40 ppm de komşu CH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Ar- CH_3 protonlarına ait pik 2.31 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşikteki aromatik halkanın H_3 ve H_4 protonlarına ait pikler sırasıyla, 7.26 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz) ve 7.16 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz) ppm de gözlenmiştir.

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumunda, yapıdan beklendiği gibi, dokuz adet karbon piki gözlenmiştir. Spektrumda, OCH_2CH_2 karbon atomuna ait pik $\delta = 25.90$ ppm de, fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz) yarılmıştır. NCH_2 karbon atomuna ait pik 45.30 ppm de tekli pik olarak, C_1 karbon atomuna ait pik ise 50.73 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. OCH_2 karbon

atomuna ait pik 68.22 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{PC} = 7.1$ Hz) ikili pik halinde, Ar- $\underline{\text{CH}}_3$ karbon atomuna ait pik 21.15 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Yapıdaki C₂, C₃, C₄ ve C₅ aromatik karbon atomlarına ait pikler sırasıyla; 133.10 (d, $^3J_{PC} = 9.4$ Hz), 128.54 (s), 129.30 (s) ve 137.51(s) ppm de gözlenmiştir.

3.1.4. Bileşik 10'un Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₉H₁₁N₄P₃OCl₄

En: 114 °C

Kütle: 424 [443 (M+K)⁺]

Verim: %44.3

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
25.47(25.52)	2.59(2.53)	13.20(13.08)

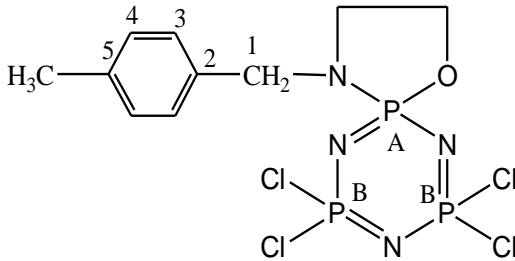
Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1234 cm⁻¹ de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 516 ve 582 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2913 cm⁻¹ de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3030 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumu birinci dereceden AX₂ türü bir spektrumdur. Spektrumda iki farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomlarına ait bir adet üçlü, bir adet ikili pik gözlenmiştir. A fosforuna ait pikler δ= 21.04 ppm de üçlü pik olarak gözlenmiş ve B fosforları tarafından $^2J_{PP} = 54.3$ Hz ile yarılmıştır. B fosforlarına ait pik ise δ= 24.90 ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir.

Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Spektrumda NCH_2 protonlarına ait pikler $\delta=3.26$ ppm de üçlünün ikilisi şeklinde gözlenmiş olup pik komşu OCH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 10.7$ Hz) yarılarak altılı pik halinde görülmüştür. Ar-CH_2 (H_1) protonlarına ait pik 4.09 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^3J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin OCH_2 protonlarına ait pik 4.36 ppm de komşu NCH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Bileşikteki aromatik halka protonlarının pikleri 7.25 ile 7.45 ppm de pik çokluğu şeklinde gözlenmiştir.

Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu yapı ile uyumludur. NCH_2 karbon atomu piki $\delta=45.90$ ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{\text{PC}} = 17.3$ Hz) ikili pik olarak, C_1 karbon atomuna ait pik ise 48.02 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. OCH_2 karbon atomuna ait pik 65.56 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Yapıdaki C_2 , C_3 , C_4 ve C_5 aromatik karbon atomlarına ait pikler sırasıyla; 136.15 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.1\text{Hz}$), 128.77 (s), 128.20 (s) ve 127.96 (s) ppm de gözlenmiştir.

3.1.5. Bileşik 11'in Yapı Analizi



Kapalı formülü: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{P}_3\text{OCl}_4$

En: 92 °C

Kütle: 438 [440 ($\text{M}+\text{H}^+$)]

Verim: %75

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
27.40(27.47)	2.97(3.08)	12.78(12.58)

Bileşğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1214 cm^{-1} de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 523 ve 588 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2850 cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3016 cm^{-1} de gözlenmiştir.

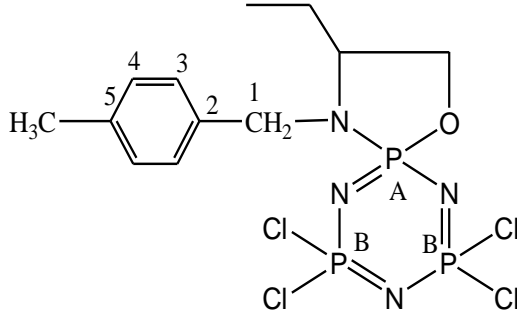
Bileşğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu AB_2 türü bir spektrumdur. A fosforuna ait pikler $\delta = 21.00$ ppm de dörtlü (dd, $^2J_{\text{PP}} = 55.2$ Hz ve $^2J_{\text{PP}} = 53.3$ Hz), B fosforlarına ait pik ise $\delta = 24.86$ ppm de yine dörtlü (q, $^2J_{\text{PP}} = 55.2$ ve $^2J_{\text{PP}} = 53.3$) pik olarak gözlenmiştir.

Bileşğin ^1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bileşğin spektrumunda NCH_2 protonlarına ait pikler üçlünün ikilisi şeklinde gözlenmiş olup pik $\delta = 3.27$ ppm de komşu OCH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Ar- CH_2 (H_1) protonlarına ait pik 4.07 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^3J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. Bileşğin OCH_2 protonlarına ait pik 4.37 ppm de komşu CH_2 protonları tarafından üçe ($^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz) ve fosfor atomu tarafından ikiye ($^3J_{\text{PH}} = 10.4$ Hz) yarılarak altılı pik halinde gözlenmiştir. Ar- CH_3 protonlarına ait pik 2.32 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Bileşikteki aromatik halkanın H_3 ve H_4 protonlarına ait pikler sırasıyla; 7.19 ve 7.30 ppm de ikili ($^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz) pikler halinde gözlenmiştir.

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumu yapı ile uyumludur. NCH_2 karbon atomu piki $\delta = 45.79$ ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz) ikili pik halinde, C_1 karbon atomuna ait pik ise 47.70 ppm de fosfor atomu tarafından yarılmış ($^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz) ikili pik olarak gözlenmiştir. OCH_2 karbon atomuna ait pik 65.59 ppm de tekli pik, Ar- CH_3 karbon atomuna ait pik 21.15 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir.

Yapıdaki C₂, C₃, C₄ ve C₅ aromatik karbon atomlarına ait pikler sırasıyla; 133.04 (d, ³J_{PC} = 6.1 Hz), 129.44 (s), 128.20 (s) ve 137.71(s) ppm de gözlenmiştir.

3.1.6. Bileşik 12'nin Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₁₂H₁₇N₄P₃OCl₄

En: 78°C

Kütle: 466 [468 (M+H)⁺]

Verim: %44

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
30.96(31.03)	3.65(3.72)	12.04(11.94)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1236 cm⁻¹ de, P-Cl gerilme titreşim bantları ise 514 ve 570 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2929 cm⁻¹ de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3014 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AB₂ türü bir spektrumdur. A fosforuna ait pikler δ= 21.79 ppm de dörtlü, B fosforlarına ait pik ise δ= 24.30 ppm de yine dörtlü pik olarak gözlenmiş olup etkileşim sabiti, ²J_{PP} = 53.3 Hz ve ²J_{PP} = 52.9 Hz olarak hesaplanmıştır.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları incelendiğinde yapı ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Spektrumda CH₂CH₃ protonlarına ait pik δ= 0.85 ppm de üçlü (³J_{HH} = 7.5 Hz) pik, CH₂CH₃ protonlarına ait çoklu pikler 1.49 ve 1.69 ppm de birbirinden farklı ve her biri geminal proton

tarafından ikiye, NCH protonu tarafından ikiye yarılarak çoklu pik şeklinde gözlenmiştir. Spektrumda Ar-CH₃ protonlarına ait pikler 2.37 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. NCH proton piki 3.39 ppm de genişlemiş tekli pik, OCH₂ proton pikleri ise 4.08 ve 4.39 ppm de birbirlerini ikiye ve fosfor atomları tarafından yine her biri ikiye yarılarak sekizli pik halinde gözlenmiştir. Aromatik halka protonlarından H₃ protonuna ait pik 7.18 ppm de ikili (³J_{HH} = 8.0 Hz), H₄ protonuna ait pik 7.34 ppm de ikili (³J_{HH} = 8.0 Hz) ve H₁ protonuna ait pik 4.09 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir.

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumunda CH₂CH₃ karbon atomu piki δ= 8.69 ppm de tekli, CH₂CH₃ karbon atomuna ait pik 24.45 ppm de ikili (³J_{PC} = 3.6 Hz), benzilik karbon atomuna ait pik (C₁) 45.48 ppm de ikili (²J_{PC} = 7.0 Hz), NCH karbon atomu piki 57.25 ppm de ikili (²J_{PC} = 15.2 Hz), OCH₂ karbon atomu piki 69.70 ppm de tekli ve Ar-CH₃ karbon atomu piki 21.15 ppm de yine tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 137.50 (C₅), 128.16 (C₄), 129.17 (C₃) ppm de tekli pikler halinde, C₂ karbon atomuna ait pik ise 133.31 ppm de ikili (²J_{PC} = 3.7 Hz) olarak gözlenmiştir.

Bileşiğin X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı aydınlatma çalışmalarında elde edilen kristal verileri çizelge 3.5.'de, atomlar arası bağ uzunlukları çizelge 3.6.'de, bağ açıları çizelge 3.7.'de ve torsiyon açıları çizelge 3.8.'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Bileşik 12'nin parametre detayları ve kristal bilgileri

Kapalı Formülü	$C_{12}H_{17}Cl_4N_4OP_3$
Molekül Kütlesi	468.01
Çalışma Sıcaklığı (K)	120(2)
Kristal Simetri	Monoklinik
Uzay Grubu	P 21/n
a (Å)	8.02750(10)
b (Å)	15.9897(2)
c (Å)	15.6594(2)
β (°)	104.3250(10)
Birim Hücre Hacmi [V (Å³)]	1947.50(4)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
μ(mm⁻¹)(MoK_{α})	0.863
Toplam Yansıması	33432
Bağımsız Yansıması	4824
Kullanılan Yansıması	4562
Parametreler	219
R_{int} (merging R value)	0.0222
θ_{max}(°)	28.30
T_{min}/T_{max}	0.7213/ 0.8289
Goodness-of-fit on F²	1.049
R [F₂>2σ(F²)]	0.0298
wR	0.0769

Çizelge 3.6. Bileşik 12'nin seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

P1-N1	1.6006(13)
P1-N3	1.6036(13)
P2-N1	1.5648(13)
P2-N2	1.5885(13)
P3-N2	1.5844(13)
P3-N3	1.5690(13)
P1-O1	1.5861(11)
P1-N4	1.6216(11)

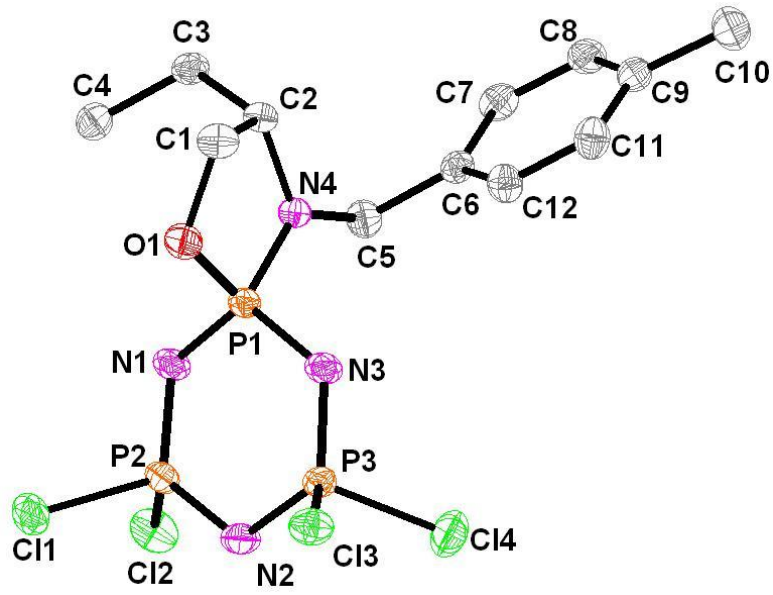
Çizelge 3.7. Bileşik 12'nin seçilmiş bağ açıları (°)

N1-P1-N3	113.11(7)
N1-P2-N2	119.50(7)
N2-P3-N3	120.06(7)
P1-N1-P2	123.97(8)
P2-N2-P3	118.35(8)
P1-N3-P3	123.59(8)
O1-P1-N4	96.49(6)
O1-P1-N1	108.89(7)
O1-P1-N3	111.72(7)
N1-P1-N4	114.38(7)
N3-P1-N4	111.08(7)
P1-N4-C2	113.78(9)
P1-N4-C5	125.99(10)
C1-O1-P1	111.32(9)

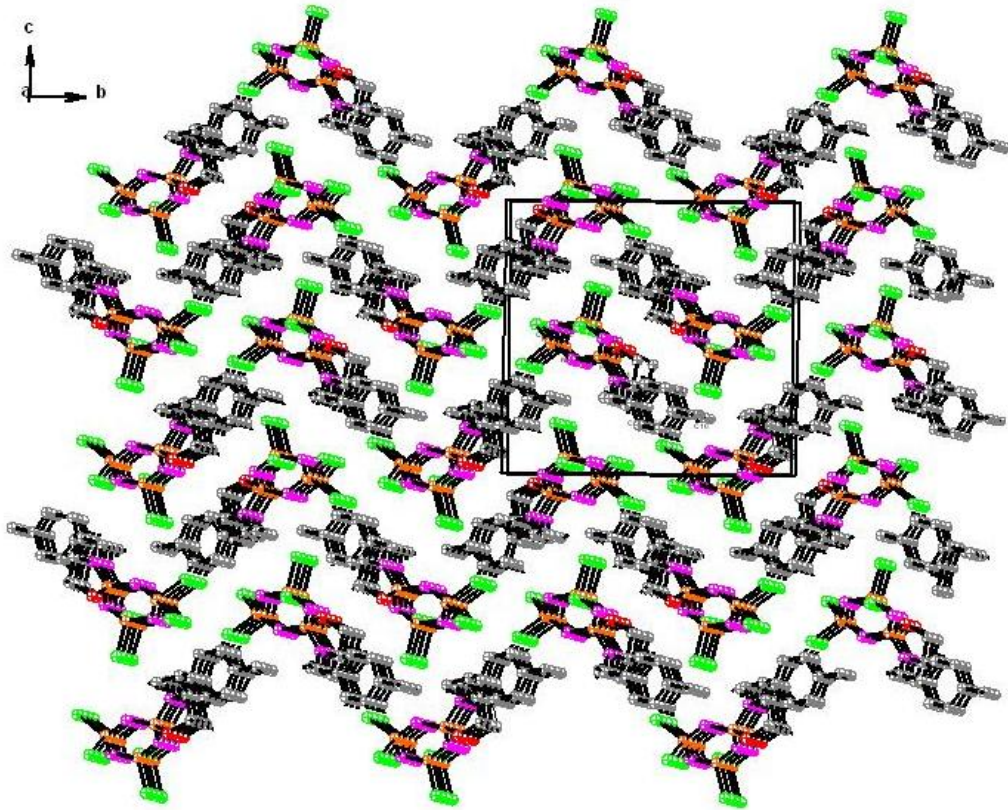
Çizelge 3.8. Bileşik 12'nin torsiyon açıları

Fosfazen Halkası Q_T (Å)	0.1037 (11)
Fosfazen Atomlarının Düzelden Sapmaları (Å)	
P1	-0.0647 (5)
P2	-0.0341 (5)
P3	-0.0052 (6)
N1	0.0642 (14)
N2	0.0046 (14)
N3	0.0352 (14)
Spiro Halka Q_T (Å)	0.2807(15)

Bileşiğin fosfazen halkası çok az şekilde burkulmuş düzlemsel yapıda olup P1 atomunun fosfazen halka düzleminden maxium kayması -0.0647(5) Å dur. N₃P₃ halkasının bağ uzunlukları ve bağ açıları normal değerler arasındadır. Bileşiğin kristal yapısında asimetrik birimde 4 molekül vardır. Fosfazen halkasındaki spiro halkanın bağlı olduğu fosfor atomu ile komşu N1 ve N3 azot atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 1.6006(13) Å ve 1.6036(13) Å olup halkadaki diğer P-N bağ uzunluklarından daha büyüktür. Spiro halkanın O1-P1-N4 açısı 96.49(6)° iken fosfazen halkasının N1-P1-N3 açısı ise 113.11(7)°dir. Klor atomlarının bağlı olduğu P2 ve P3 fosforlarının komşu azotlarla yapmış olduğu açılar N1-P2-N2 ve N2-P3-N3 sırasıyla 119.50(7)° ve 120.06(7)° dir.

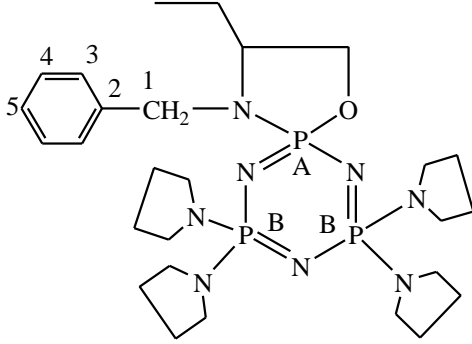


Şekil 3.3. Bileşik 12'nin ORTEP3 çizimi



Şekil 3.4. Bileşik 12'nin paketlenme diagramı

3.1.7. Bileşik 13'ün Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₂₇H₄₇N₈P₃O

En: 72°C

Kütle: 592 [593 (M+H)⁺]

Verim: %43

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
54.73(54.51)	7.94(7.88)	18.92(18.70)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1197 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2960 cm⁻¹ de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3061 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

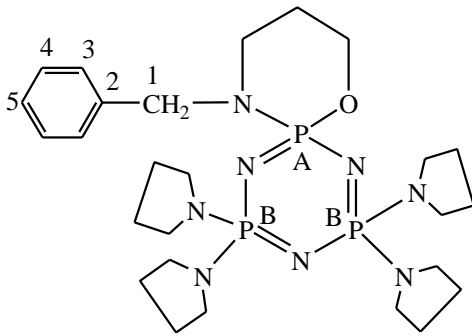
Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumu birinci dereceden AX₂ türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler δ= 33.76 ppm de üçlü, B fosforlarına ait pik ise δ= 19.75 ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti ²J_{PP}= 43.6 ve 44.3 Hz olarak bulunmuştur.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisindedir. Pirolidin halkalarına ait NCH₂CH₂ proton pikleri iki gruba ayrılarak 1.60 ve 1.70 ppm de çoklu pikler halinde, NCH₂ proton pikleri ise 3.10 ve 3.20 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H₁) 3.90 ve 4.00 ppm de çoklu pik halinde, OCH₂ protonlarına ait pikler 4.28 ppm de çoklu pik halinde gözlenmiştir. NCH protonlarına ait pikler 3.40 ppm de genişlemiş tekli pik olarak gözlenmiştir. CH₂CH₃ protonlarına ait pik 0.70 ppm de üçlü (³J_{HH} = 7.5 Hz) pik olarak, CH₂CH₃ protonlarına ait pik ise 1.30 ve 1.55 ppm de yine çoklu pik olarak

gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait pikler (H_3 ve H_4) 7.20-7.60 ppmde çoklu pikler halinde gözlenmiştir..

Bileşiğin ^{13}C -NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisindedir. Pirolidin halkalarının NCH_2CH_2 karbon atomlarına ait pik 26.25 ve 26.38 ppm de ikili ($^3J_{PC} = 8.4$ ve 9.3 Hz), NCH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 46.06 ve 46.14 ppm de ikili pik ($^2J_{PC} = 3.3$ Hz) olarak gözlenmiştir. Spiro halkanın NCH karbon atomu piki 58.80 ppm de ikili ($^2J_{PC} = 13.6$ Hz), spiro halkanın OCH_2 karbon atomu piki 68.20 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Benzilik karbon atomuna (C_1) ait pik 47.15 ppm de ikili pik ($^2J_{PC} = 6.2$ Hz), CH_2CH_3 karbon atomuna ait pik 9.05 ppm de tekli, CH_2CH_3 karbon atomuna ait pik ise 25.62 ppm de ikili pik ($^3J_{PC} = 6.6$ Hz) halinde gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına pikler 126.60 (C_5), 127.80 (C_4), 128.00 (C_3) ppm de tekli pikler halinde, C_2 karbon atomuna ait pik ise 140.10 ppm de ikili ($^3J_{PC} = 4.1$ Hz) pik olarak gözlenmiştir.

3.1.8. Bileşik 14'ün Yapı Analizi



Kapalı formülü: $C_{26}H_{45}N_8P_3O$

En: $138^{\circ}C$

Kütle: $578 [579 (M+H)^+]$

Verim: %45

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
53.98(53.46)	7.78(7.72)	19.38(19.18)

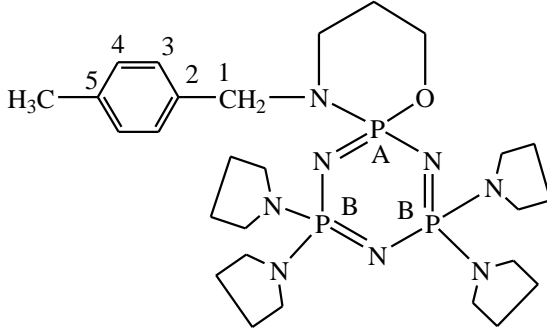
Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik $P=N$ gerilme titreşim bandı 1201 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2960 cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3054 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Bileşğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu AB_2 türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler $\delta = 21.22$ ppm de dörtlü, B fosforlarına ait pik ise $\delta = 18.99$ ppm de yine dörtlü pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti $^2J_{\text{PP}} = 46.5$ Hz ve $^2J_{\text{PP}} = 42.4$ olarak bulunmuştur.

Bileşğin ^1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisinde. OCH_2CH_2 protonlarına ait pikler $\delta = 1.80$ ppm de pirolidin halkasının NCH_2CH_2 proton pikleri içerisinde kalmış çoklu pikler şeklinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarına ait NCH_2CH_2 proton pikleri iki gruba ayrılarak 1.75 ve 1.80 ppm de çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının NCH_2 proton pikleri 3.13 ve 3.19 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H_1) 3.98 ppm de ikili pik halinde ($^3J_{\text{PH}} = 7.1$ Hz) gözlenmiştir. Alifatik gruplardan OCH_2 protonlarına ait pikler 4.31 ppm de altılı pik (td) olarak en düşük alanda çıkmıştır. Bu protonlar komşu CH_2 tarafından üç bağ uzaklıktan 6.5 Hz ile üçe, fosfor atomu tarafından 13.1 Hz ile ikiye yarılmıştır. NCH_2 protonlarına ait pikler 2.97 ppm de altılı pik olarak gözlenmiş, komşu protonlar tarafından 6.4 Hz ile üçe ve fosfor atomları tarafından 10.4 Hz ile ikiye yarılmıştır. Aromatik H_5 proton piki 7.24 ppm de üçlü, H_4 proton piki 7.31 ppm de dörtlü ve H_3 proton piki 7.45 ppm de ikili pik olarak gözlenmiş olup protonların etkileşim sabiti 7.1 Hz bulunmuştur.

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisinde. Spektrumda pirolidin halkalarının NCH_2CH_2 karbon atomlarına ait pik 26.34 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz), spiro halkanın OCH_2CH_2 karbonuna ait pik 26.63 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz), spiro halkanın NCH_2 karbon atomu piki 45.99 ppm de tekli, spiro halkanın OCH_2 karbon atomu piki 65.89 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz) halinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının NCH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 46.06 ve 46.25 ppm de iki farklı tekli pik, benzilik karbon atomuna (C_1) ait pik 52.06 ppm de yine tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 126.80 (C_5), 128.05 (C_4), 128.72 (C_3) ppm de tekli pikler halinde ve C_2 karbon atomu piki ise 138.98 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz) pik olarak gözlenmiştir.

3.1.9. Bileşik 15'in Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₂₇H₄₇N₈P₃O

En: 136°C

Kütle: 592 [593 (M+H)⁺]

Verim: %43

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
54.73(54.31)	7.94(7.88)	18.92(18.70)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1190 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2955 cm⁻¹ de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3010 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

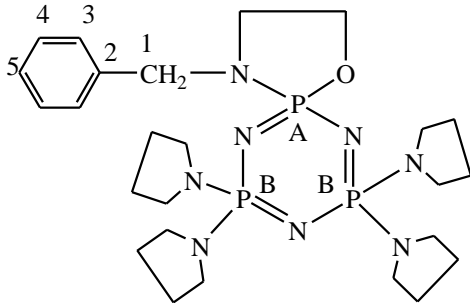
Bileşiğin hidrojen ile etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AB₂ türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler δ= 21.27 ppm de dörtlü, B fosforlarına ait pik ise δ= 19.05 ppm de yine dörtlü pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti ²J_{PP} = 46.3 Hz ve ²J_{PP} = 42.02 Hz olarak bulunmuştur.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisindedir. OCH₂CH₂ protonlarına ait pikler δ= 1.99 ppm de pirolidin halkasının NCH₂CH₂ proton pikleri içerisine kalmış çoklu pikler şeklinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarına ait NCH₂CH₂ proton pikleri iki gruba ayrılarak 1.74 ve 1.83 ppm de çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının NCH₂ proton pikleri ise 3.11 ve 3.16 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H₁) 3.68 ppm de ikili pik halinde (³J_{PH} = 5.5 Hz), OCH₂ protonlarına ait pikler 4.41 ppm de altılı pik olarak gözlenmiştir. Bu protonlar komşu CH₂ protonları tarafından üç bağ uzaklıktan 6.4 Hz ile üçe, fosfor atomu tarafından

13.0 Hz ile ikiye yarılmıştır. NCH₂ protonlarına ait pikler 2.90 ppm de altılı pik olarak gözlenmiş, komşu protonlar tarafından 6.3 Hz ile üçe ve fosfor atomları tarafından 10.5 Hz ile ikiye yarılmıştır. Ar-CH₃ protonlarına ait pik 2.34 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait piklerden H₄ proton piki 7.13 ppm de ikili, H₃ proton piki 7.29 ppm de ikili pik olarak gözlenmiş olup protonların etkileşim sabiti 8.0 Hz bulunmuştur.

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisinde. Spektrumda pirolidin halkalarının NCH₂CH₂ karbon atomlarına ait pik 26.29 ppm de ikili (³J_{PC} = 9.1 Hz), spiro halkanın OCH₂CH₂ karbonuna ait pik 21.11 ppm de tekli, spiro halkanın NCH₂ karbon atomu piki 46.15 ppm de tekli, spiro halkanın OCH₂ karbon atomu piki 67.27 ppm de ikili (²J_{PC} = 7.0 Hz), pirolidin halkalarının NCH₂ karbon atomlarına ait pikler ise 45.81 ve 46.10 ppm de ikili (³J_{PC} = 4.3 Hz), benzilik karbon atomuna (C₁) ait pik 51.06 ppm de ikili pik (²J_{PC} = 2.1 Hz) ve Ar-CH₃ karbon atomuna ait pik 26.22 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına pikler 136.92 (C₅), 128.53 (C₄), 129.02 (C₃) ppm de tekli pikler halinde gözlenmiştir. C₂ karbon atomuna ait pik ise 134.42 ppm de ikili (³J_{PC} = 10.0 Hz) pik olarak gözlenmiştir.

3.1.10. Bileşik 16'nın Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₂₅H₄₃N₈P₃O

En: 188°C

Kütle: 564 [565 (M+H)⁺]

Verim: %34

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
53.20 (52.90)	7.63 (7.50)	19.86 (19.63)

Bileşğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1197 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2958 cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3020 cm^{-1} de gözlenmiştir.

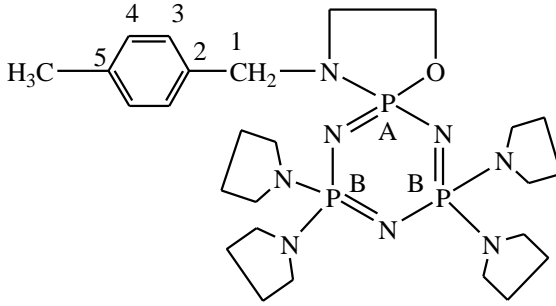
Bileşğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu birinci dereceden AX_2 türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler $\delta = 32.10\text{ ppm}$ de üçlü, B fosforlarına ait pik ise $\delta = 19.63\text{ ppm}$ de ikili pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti $^2J_{\text{PP}} = 47.2\text{ Hz}$ olarak bulunmuştur.

Bileşğin ^1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisindedir. Pirolidin halkalarına ait NCH_2CH_2 proton pikleri iki gruba ayrılarak 1.68 ve 1.77 ppm de çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının NCH_2 proton pikleri ise 3.07 ve 3.16 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H_1) 4.05 ppm de ikili pik halinde ($^3J_{\text{PH}} = 7.6\text{ Hz}$), OCH_2 protonlarına ait pikler 4.21 ppm de altılı pik (td) olarak gözlenmiştir. Bu protonlar komşu CH_2 protonları tarafından üç bağ uzaklıktan 6.4 Hz ile üçe, fosfor atomu tarafından 9.6 Hz ile ikiye yarılmıştır. NCH_2 protonlarına ait pikler 3.10 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait piklerden H_5 proton piki 7.22 ppm de üçlü, H_4 proton piki 7.29 ppm de dördü, H_3 proton piki 7.46 ppm de ikili pik olarak gözlenmiş olup protonların etkileşim sabiti 7.1 Hz bulunmuştur.

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisindedir. Spektrumda pirolidin halkalarının NCH_2CH_2 karbon atomlarına ait pik 26.34 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 10.0\text{ Hz}$), spiro halkanın NCH_2 karbon atomu piki 46.51 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 15.0\text{ Hz}$), spiro halkanın OCH_2 karbon atomu piki 63.07 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının NCH_2 karbon atomlarına ait pikler 46.08 ve 46.17 ppm de tekli pik, benzilik karbon atomuna (C_1) ait pik 49.34 ppm de ikili pik ($^2J_{\text{PC}} = 6.2\text{ Hz}$) olarak gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına pikler 127.02

(C₅), 128.24 (C₄), 128.15 (C₃) ppm de tekli pikler halinde, C₂ karbon atomuna ait pik ise 138.93 ppm de ikili (³J_{PC} = 7.3 Hz) pik olarak gözlenmiştir.

3.1.11. Bileşik 17'nin Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₂₆H₄₅N₈P₃O

En: 164°C

Kütle: 578 [579 (M+H)⁺]

Verim: %23

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
53.98(53.78)	7.78(7.72)	19.38(19.18)

Bileşiğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1126 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2960 cm⁻¹ de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3048 cm⁻¹ de gözlenmiştir.

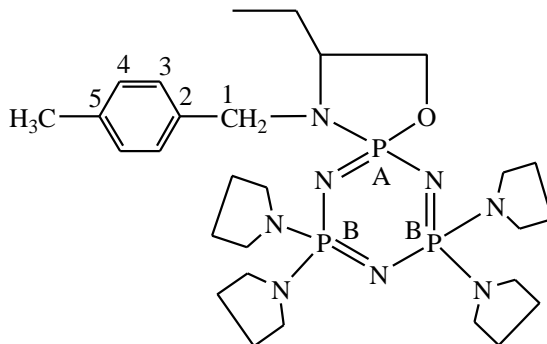
Bileşiğin hidrojenle etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumu birinci dereceden AX₂ türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler δ= 32.16 ppm de üçlü, B fosforlarına ait pik ise δ= 19.61 ppm de ikili pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti ²J_{PP} = 46.9 Hz olarak bulunmuştur.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisindedir. Bileşiğin pirolidin halkalarına ait NCH₂CH₂ proton pikleri 1.76 ve 1.80 ppm de çoklu pikler halinde, NCH₂ proton pikleri ise 3.12 ve 3.19 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H₁) 4.03 ppm de ikili pik halinde (³J_{PH} = 7.4 Hz), OCH₂ protonlarına ait pik 4.22 ppm de altılı pik (td) olarak

gözlenmiştir. Bu protonlar komşu CH₂ tarafından üç bağ uzaklıktan 6.5 Hz ile üçe, fosfor atomu tarafından 9.6 Hz ile ikiye yarılmıştır. NCH₂ protonlarına ait pikler 3.17 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. Ar-CH₃ protonuna ait pik 2.35 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait piklerden H₃ proton piki 7.36 ppm de ve H₄ proton piki 7.13 ppm de ikili pik halinde çıkmış olup, protonların eşleşme sabiti 7.8 Hz olarak bulunmuştur.

Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisinde. Spektrumda piroolidin halkalarının NCH₂CH₂ karbon atomlarına ait pik 26.30 ppm de ikili (³J_{PC} = 9.3 Hz), NCH₂ karbon atomlarına ait pikler ise 46.07 ppm de tekli pik halinde gözlenmiştir. Spiro halkanın NCH₂ karbon atomu piki 46.43 ppm de ikili (²J_{PC} = 14.9 Hz), OCH₂ karbon atomu piki 63.04 ppm de tekli ve benzilik karbon atomuna (C₁) ait pik 49.06 ppm de ikili (²J_{PC} = 6.3 Hz) olarak gözlenmiştir. Ar-CH₃ karbon atomuna ait pik 21.04 ppm de tekli pik olarak bulunmuştur. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 136.5 (C₅), 128.14 (C₄), 128.89 (C₃) ppm de tekli pikler halinde, C₂ karbon atomuna ait pik ise 135.85 ppm de ikili (³J_{PC} = 7.3 Hz) pik olarak gözlenmiştir.

3.1.12. Bileşik 18'in Yapı Analizi



Kapalı formülü: C₂₆H₄₅N₈P₃O

En: 93°C

Kütle: 606 [607 (M+H)⁺]

Verim: %48

Element Analizi Hesaplanan(Bulunan)

%C	%H	%N
55.44(55.22)	7.92(7.86)	18.48(18.26)

Bileşğin FTIR spektrumunda fosfazen halkasına ait karakteristik P=N gerilme titreşim bandı 1193 cm^{-1} de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bantları 2962 cm^{-1} de ve aromatik gerilme titreşim bantları 3050 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Bileşğin hidrojen ile etkileşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu birinci dereceden AX_2 türü bir spektrum olup A fosforuna ait pikler $\delta = 33.62\text{ ppm}$ de üçlü, B fosforlarına ait pik ise $\delta = 19.49\text{ ppm}$ de yine ikili pik olarak gözlenmiştir. İki bağ uzaklıktan fosfor-fosfor etkileşim sabiti $^2J_{\text{PP}} = 43.8\text{ Hz}$ ve $^2J_{\text{PP}} = 49.2\text{ Hz}$ olarak bulunmuştur.

Bileşğin ^1H -NMR spektrumundaki pik grupları ve bunların integral oranları yapı ile uyum içerisindedir. Pirolidin halkalarına ait NCH_2CH_2 proton pikleri iki gruba ayrılarak 1.72 ve 1.79 ppm de çoklu pikler halinde, NCH_2 proton pikleri ise 2.96 ve 3.20 ppm de yine çoklu pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonlar (H_1) 4.09 ppm de çoklu pik halinde, OCH_2 protonlarına ait pikler 4.30 ppm de çoklu pik halinde gözlenmiştir. NCH protonlarına ait pikler 3.40 ppm de çoklu pik olarak gözlenmiştir. CH_2CH_3 protonlarına ait pik 0.71 ppm de üçlü ($^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$) pik olarak, CH_2CH_3 protonlarına ait pik ise 1.31 ve 1.58 ppm de yine çoklu pik olarak ve Ar-CH_3 protonlarına ait pik 2.34 ppm de tekli pik halinde gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait piklerden H_4 proton piki 7.92 ppm de ikili, H_3 proton piki 7.82 ppm de ikili pik olarak gözlenmiş olup protonların etkileşim sabiti 7.9 Hz bulunmuştur.

Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumundaki pik sayıları yapı ile uyum içerisindedir. Pirolidin halkalarının NCH_2CH_2 karbon atomlarına ait pik 26.19 ve 26.33 ppm de ikili ($^3J_{\text{PC}} = 7.3$ ve 8.9 Hz), NCH_2 karbon atomlarına ait pikler ise 46.05 ppm de ikili pik ($^2J_{\text{PC}} = 2.6\text{ Hz}$) olarak gözlenmiştir. Spiro halkanın NCH karbon atomu piki 58.66 ppm de ikili ($^2J_{\text{PC}} = 13.7\text{ Hz}$), spiro halkanın OCH_2 karbon atomu piki 68.05 ppm de tekli pik olarak gözlenmiştir. Benzilik karbon atomuna (C_1) ait pik 46.87 ppm de ikili pik ($^2J_{\text{PC}} = 6.4\text{ Hz}$), CH_2CH_3 karbon atomuna ait pik 9.06 ppm de tekli, CH_2CH_3 karbon atomuna ait pik ise 25.51 ppm de ikili pik ($^3J_{\text{PC}} = 6.5\text{ Hz}$) ve Ar-CH_3 karbon atomuna

ait pik 21.03 ppm de tekli pik halinde gözlenmiştir. Aromatik karbon atomlarına pikler 136.05 (C₅), 127.83 (C₄), 128.66 (C₃) ppm de tekli pikler halinde, C₂ karbon atomuna ait pik ise 136.90 ppm de ikili (³J_{PC} = 4.4 Hz) pik olarak gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentez

Bu çalışmada öncelikle N-süstitüe aminoalkoller (**1-6**) sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin trimer ile THF deki 1:1 oranda reaksiyonlarından spiro yapıda bileşikler (**7-12**) elde edilmiştir. Mono spiro bileşiklerin pirolidinin aşırısı ile toluendeki tepkimelerinden tamamen süstitüe pirolidin türevleri (**13-18**) elde edilmiştir.

Tamamen süstitüe bileşikler mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Benzer tepkimeler için geleneksel yöntemlerle yapılan deneylerde süstitüsyonun 12 ile 24 saat arasında tamamlandığı bilinmektedir. Mikrodalga yöntemi ile yapılan deneylerde ise tepkimeler 15 ile 30 dakika arasında tamamlanmıştır. Bu sonuçlar mikrodalga sentez yönteminin fosfazen kimyasında önemli bir yöntem olduğunu göstermektedir.

4.2. ³¹P-NMR Spektrumları Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin (7-18) ³¹P-NMR Verileri

Bileşik No	P _A δ (ppm)	P _B δ (ppm)	Etkileşim Sabiti ² J _{PP} (Hz)
7	23.50	25.75	53.6
8	10.32	24.20	51.1
9	9.17	23.22	50.8
10	21.02	24.90	54.3
11	21.00	24.86	53.3-55.2
12	21.79	24.30	49.5-57.8
13	19.75	33.76	43.6-44.3
14	21.22	18.99	42.4-46.5
15	21.27	19.05	42.02-46.3
16	32.10	19.63	47.2
17	32.16	19.61	46.9
18	33.62	19.49	43.8-49.2

Protonla etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumları değerlendirildiğinde bileşiklerin tamamının spirosiklik olduğu gözlenmiştir. Bileşik (8,9,10,13,16,17, ve 18)'in spin sistemi AX₂ ve bileşik (7, 11, 12, 14 ve 15)'in spin sistemi AB₂ spin sistemidir. AB₂ spin sistemindeki bileşiklerde B fosfor atomlarına ait sinyaller spiro halkanın fosforu tarafından ayrı ayrı ikiye yarılmıştır. Spiro halkanın fosfor atomu da B fosfor atomları tarafından ayrı ayrı ikiye yarılmıştır. Bu nedenle spektrumda bir üçlü bir ikili pik beklenirken iki tane dördü pik gözlenmiştir.

2-aminoetanol türevlerinin trimerle reaksiyonundan elde edilen monospiro fosfazen bileşiklerinde (7, 10, 11 ve 12) spiro halkanın bağlı olduğu fosfor atomunun kimyasal kayması 21.00-23.50 ppm arasında gözlenmiştir. PCl₂ gruplarının kimyasal

kaymaları ise 24.30-27.75 ppm arasında değişmektedir. Bu değerler 2-aminoetanolün trimerle reaksiyonundan elde edilen monospiro bileşiğin literatürde verilen değerleri ile uyumludur (39).

Monospiro bileşiklerin pirolidin ile reaksiyonları sonucu elde edilen tamamen süstitüe olmuş bileşiklerde spiro halkanın bağlı olduğu fosfor atomlarının kimyasal kaymaları yaklaşık olarak 10 ppm artarak 32.10-33.62 ppm arasında gözlenmiş, P_B fosfor atomlarının kimyasal kaymaları ise azalmıştır (δ = 18.99-19.60).

3-amino-1-propanol türevleri ile trimerin reaksiyonlarından elde edilen spiro halkalı fosfazen bileşiklerinde (**8,9**) spiro halkanın fosfor atomlarının kimyasal kaymaları sırası ile 10.32 ve 9.17 ppm dir. PCl₂ gruplarının kimyasal kaymaları ise 24.20 ve 23.22 ppm olup aminoetanol türevlerindeki ile yaklaşık olarak aynı değerlerdedir.

Monospiro bileşiklerdeki spiro halkanın beşli halkadan altılı halkaya geçmesi ile fosfor atomlarının kimyasal kaymaları yaklaşık 10 ppm düşmüştür. Bu bileşiklerin tamamen süstitüe olmuş türevlerinde de spiro halka fosforunun kimyasal kayması aminoetanol türevlerinde olduğu gibi yaklaşık olarak 10 ppm artmıştır. P_B fosfor atomlarının ise kimyasal kaymaları azalmış, 18.99 ve 19.05 ppm de gözlenmiştir.

4.3. ¹H-NMR Spektrumları Yorumları

Bileşiklerin fosfor ile etkileşmiş ¹H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri çizelge 4.2.'de verilmiştir. (**7, 8, 9, 10, 14** ve **16**) bileşiklerinde spektrumlardaki proton sinyallerinin hangi protonlara ait olduğu ¹H-¹³C-HETCOR spektrumlarından kesin olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen Fosfazen bileşiklerinin (7-18) ¹H-NMR verileri (δ ppm, J Hz)

Bileşik No	H ₁	Ar-H	ArCH ₃	NCH ₂	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₂ pyr	NCH ₂ CH ₂ pyr
7	4.07 (m)	7.26-7.44 (m)	-	3.38 (bs)	4.39 ve 4.06 ³ J _{FH} =16.2 ³ J _{FH} =6.7	-	1.48-1.67 (m)	0.83 (t) ³ J _{FH} =7.5	-	-
8	4.01 (d) ³ J _{FH} =9.0	7.30-7.42 (m)	-	3.38 (td) ³ J _{FH} =6.5 ³ J _{FH} =15.0	4.44 (td) ³ J _{FH} =13.5 ³ J _{FH} =7.1	1.96 (m)	-	-	-	-
9	3.93 (d) ³ J _{FH} =9.0	7.26 (d) ² J _{FH} =7.8 (H ₃) 7.16 (d) ² J _{FH} =7.8 (H ₄)	2.31 (s)	3.04 (td) ³ J _{FH} =6.4 ³ J _{FH} =13.9	4.40 (td) ³ J _{FH} =6.9 ³ J _{FH} =13.8	1.91 (m)	-	-	-	-
10	4.09 (d) ³ J _{FH} =9.5	7.25-7.45 m	-	3.26 (td) ³ J _{FH} =6.5 ³ J _{FH} =10.4	4.36 (td) ³ J _{FH} =6.5 ³ J _{FH} =10.4	-	-	-	-	-
11	4.07 (d) ³ J _{FH} =9.4	7.19 (d) ² J _{FH} =7.9 (H ₃) 7.30 (d) ² J _{FH} =7.9 (H ₄)	2.32 (s)	3.27 (td) ³ J _{FH} =6.4 ³ J _{FH} =10.8	4.37 (td) ³ J _{FH} =6.5 ³ J _{FH} =10.4	4.37 (td) ³ J _{FH} =6.5 ³ J _{FH} =10.4	-	-	-	-
12	4.09 (m)	7.18 (d) ³ J _{FH} =8.0 (H ₃) 7.34 (d) ³ J _{FH} =8.0 (H ₄)	2.37 (s)	3.39 (bs)	4.08 ve 4.39 (m)	-	1.49-1.69 (m)	0.85 (t) ³ J _{FH} =7.5	-	-

s: tekli; m: çoklu; d: ikili; t: üçlü; td: üçlünün ikilisi; bs: genişlemiş tekli

Çizelge 4.2. Devam

Bileşik No	H ₁	Ar-H	ArCH ₃	NCH ₂	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NCH ₂ pyr	NCH ₂ CH ₂ pyr
13	3.90-4.00 (m)	7.20-7.60 (m)	-	-	4.28 (m)	-	1.30-1.55 (m)	0.70 (t) ³ J _{HH} =7.5	3.10-3.20 (m)	1.60-1.70 (m)
14	3.98 (d) ³ J _{PH} =7.1	7.45 (d) ³ J _{HH} =7.1 (H ₃) 7.31 (dd) ³ J _{HH} =7.1 (H ₄) 7.24 (t) ³ J _{HH} =7.1 (H ₅)	-	2.97 (td) ³ J _{HH} =6.4 ³ J _{PH} =10.4	4.31 (td) ³ J _{HH} =6.5 ³ J _{PH} =13.1	1.80 (m)	-	-	3.13-3.19 (m)	1.75-1.80 (m)
15	3.68 (d) ³ J _{PH} =5.5	7.13 (d) ³ J _{HH} =8.0 (H ₄) 7.29 (d) ³ J _{HH} =8.0 (H ₃) 7.46 (d) ³ J _{HH} =7.1 (H ₃)	2.34 (s)	2.90 (td) ³ J _{PH} =10.5 ³ J _{HH} =6.3	4.41 (td) ³ J _{PH} =13.0 ³ J _{HH} =6.4	1.99 (m)	-	-	3.11-3.16 (m)	1.74 -1.83 (m)
16	4.05 (d) ³ J _{PH} =7.6	7.29 (dd) ³ J _{HH} =7.1 (H ₄) 7.22 (t) ³ J _{HH} =7.1 (H ₅)	-	3.10 (m)	4.21 (td) ³ J _{HH} =6.4 ³ J _{PH} =9.6	-	-	-	3.07 -3.16 (m)	1.68-1.77 (m)
17	4.03 (d) ³ J _{PH} =7.4	7.36 (d) ³ J _{HH} =7.8 (H ₃) 7.13 (d) ³ J _{HH} =7.8 (H ₄)	2.35 (s)	3.17 (m)	4.22 (td) ³ J _{HH} =6.5 ³ J _{PH} =9.6	-	-	-	3.12-3.19 (m)	1.76-1.80 (m)
18	3.95 (m)	7.82 (d) ³ J _{HH} =7.9 (H ₃) 7.92 (d)	2.34 (s)	3.40 (m)	4.30 (m)	-	1.31-1.58 (m)	0.71(t) ³ J _{HH} =7.5	3.96- 3.20 (m)	1.72-1.79 (m)

Monospiro bileşiklerde benzilik CH₂ protonları genel olarak fosfor tarafından yarılmış ve etkileşim sabitleri 9.0 ve 9.5 Hz arasında değişen ikili pikler halinde gözlenmiştir. Benzilik protonların fosfor ile etkileşim sabitleri literatürdeki aromatik aminoalkollerin değerleri ile karşılaştırıldığında daha küçük olduğu görülmektedir (34). Bileşik **7**, **12**, **13** ve **18'** in pikleri ise çoklu pikler olarak gözlenmiştir. Bu bileşiklerdeki kiral merkezlerden dolayı diasteropik protonlar birbirlerinden farklı ve birbirlerini ikiye yarımıştır. Her birinin fosfor atomu tarafından ikiye yarılmamasıyla sekizli pik olması beklenirken bu pikler spektrumda OCH₂ pikleri ile karıştığı için ³J_{HH} ve ³J_{PH} etkileşim sabitleri analiz edilememiştir.

Bileşik **7**, **12**, **13** ve **18'** in metilen protonlarının (NCHCH₂CH₃) sinyalleri birbirlerinden farklı çoklu pikler olarak gözlenmiştir. Bu protonlar diastereotopik protonlar olup her bir protonun sinyali diğer proton tarafından ikiye, CH₃ protonları tarafından dörde, CH protonu tarafından ikiye ve fosfor atomu tarafından tekrar ikiye yarıldığı için çoklu pik olarak gözlenmiştir.

Pirolidin ile süstitüe olmuş bileşiklerin spektrumlarında pirolidin halkasının NCH₂ ve NCH₂CH₂ protonlarının iki gruba ayrıldığı gözlenmiştir. Spiro halkalardaki NCH₂ ve OCH₂ protonları fosfor tarafından ikiye ve komşu protonlar tarafından üçe yarılarak altılı pikler halinde gözlenmiş olup etkileşim sabitleri H-H için ortalama 6.5 Hz dir, fosfor yarımları ise 9.6 ile 16.2 Hz arasında değişmektedir.

4.4. ¹³C-NMR Spektrumları Yorumları

Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve etkileşim sabitleri çizelge 4.3.'de verilmiştir. (**7**, **8**, **9**, **10**, **14** ve **16**) bileşiklerinde spektrumlardaki karbon sinyallerinin hangi protonlara ait olduğu ¹H-¹³C-HETCOR spektrumlarından kesin olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin (7-18) ¹³C-NMR verileri (δ ppm, J Hz)

Bileşik No	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	NCH ₂	NCH	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	ArCH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NCH ₂ pyr	NCH ₂ CH ₂ pyr
7	46.07 (d) ² J _{PC} =6.9	136.73(d) ³ J _{PC} =3.9	128.94 (s)	128.40 (s)	128.03 (s)	-	57.70 (d) ² J _{PC} =15.68	69.95 (s)	-	-	24.73 (d) ³ J _{PC} =3.9	8.94 (s)	-	-
8	51.49 (d) ² J _{PC} =2.9	136.46 (d) ³ J _{PC} =9.4	128.85 (s)	128.80 (s)	128.03 (s)	45.71(s)	-	68.46 (d) ² J _{PC} =7.2	26.14 (d) ³ J _{PC} =4.5	-	-	-	-	-
9	50.73 (d) ² J _{PC} =2.9	133.10 (d) ³ J _{PC} =9.4	128.54 (s)	129.30 (s)	137.51 (s)	45.30 (s)	-	68.22 (d) ² J _{PC} =7.1	25.90 (d) ³ J _{PC} =4.3	21.15 (s)	-	-	-	-
10	48.02 (d) ² J _{PC} =6.6	136.15 (d) ³ J _{PC} = 6.1	128.77 (s)	128.20 (s)	127.96 (s)	45.90 (d) ² J _{PC} =17.3	-	65.56 (s)	-	-	-	-	-	-
11	47.70 (d) ² J _{PC} =6.5	133.04 (d) ³ J _{PC} =6.1	129.44 (s)	128.20 (s)	137.71 (s)	45.79 (d) ² J _{PC} =17.1	-	65.59 (s)	-	21.15 (s)	-	-	-	-
12	45.48 (d) ² J _{PC} =7.0	133.31 (d) ³ J _{PC} =3.7	129.37 (s)	126.16 (s)	137.50 (s)	-	57.25 (d) ² J _{PC} =15.2	69.70(s)	-	21.15 (s)	24.45 (d) ³ J _{PC} =3.6	8.69 (s)	-	-

Çizelge 4.3. Devam

Bileşik No	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	NCH ₂	NCH	OCH ₂	OCH ₂ CH ₂	ArCH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NCH ₂ pyr	NCH ₂ CH ₂ pyr
13	47.15 (d) ² J _{FC} =6.6	140.10 (d) ³ J _{FC} =4.1	128.00 (s)	127.80 (s)	126.60 (s)	-	58.80 (d) ² J _{FC} =13.6	68.20 (s)	-	-	25.62 (d) ³ J _{FC} =6.6	9.05 (s)	46.06, 46.14 (d) ² J _{FC} =3.3	26.25, 26.38 (d) ³ J _{FC} =8.4, 9.3
14	52.06 (s)	138.98 (d) ³ J _{FC} =10.8	128.72 (s)	128.05 (s)	126.80 (s)	45.99 (s)	-	65.89 (d) ² J _{FC} =5.1	26.63 (d) ³ J _{FC} =3.4	-	-	-	46.06- 46.25 (s) ³ J _{FC} =8.2	26.34 (d) ³ J _{FC} =8.2
15	51.06 (d) ² J _{FC} =2.1	134.42 (d) ³ J _{FC} =10.0	129.02 (s)	128.53 (s)	136.92 (s)	46.15 (s)	-	67.27 (d) ² J _{FC} =7.0	21.11 (s)	26.22 (s)	-	-	45.81, 46.10 (d) ³ J _{FC} =4.3	26.29 (d) ³ J _{FC} =9.1
16	49.34 (d) ² J _{FC} =6.2	138.93 (d) ³ J _{FC} =7.3	128.15 (s)	128.24 (s)	127.02 (s)	46.51 (d) ² J _{FC} =15.0	-	63.07 (s)	-	-	-	-	46.08- 46.17 (s) ³ J _{FC} =10.0	26.34 (d) ³ J _{FC} =10.0
17	49.06 (d) ² J _{FC} =6.3	135.85 (d) ³ J _{FC} =7.3	128.89 (s)	128.14 (s)	136.5 (s)	46.43 (d) ² J _{FC} =14.9	-	63.04 (s)	-	21.04 (s)	-	-	46.07 (s)	26.30 (d) ³ J _{FC} =9.3
18	46.87 (d) ² J _{FC} =6.4	136.90 (d) ³ J _{FC} =4.4	128.66 (s)	127.83 (s)	136.05 (s)	-	58.66 (d) ² J _{FC} =13.7	68.05 (s)	-	21.03 (s)	25.51 (d) ³ J _{FC} =6.5	9.06 (s)	46.05 (d) ² J _{FC} =2.6	26.19, 26.23 (d) ³ J _{FC} =7.3, 8.9

N-sübstitüe 2-aminoetanol ile trimerin reaksiyonlarından elde edilen monospiro (**10**, **11**) ve tamamen sübstitüe olmuş türevlerinde (**16**, **17**) spiro halkadaki NCH_2 ve OCH_2 karbon atomlarının fosfor ile etkileşim sabitleri arasında önemli farklılıklar vardır. NCH_2 karbonlarının etkileşim sabitleri oldukça büyük olup 14.9 ile 17.3 Hz arasındadır. OCH_2 karbonlarının etkileşim sabitleri ise yarılmının tespit edilemeyeceği kadar küçüktür. Literatürde 2-aminoetanolden elde edilmiş spiro bileşiklerde OCH_2 etkileşim sabitinin 2.2 Hz olduğu ve benzer bileşiklerdeki değerlerin ise 0 ile 2.9 arasında değiştiği belirtilmiştir (37). NCH_2 etkileşim sabiti belirtilen bileşik için 8.1 Hz bulunmuş olup bu çalışmada elde edilen etkileşim sabitlerinden oldukça küçüktür. Bunun yanında fosfor atomuna aynı uzaklıkta olan pirolidin halkalarının NCH_2 karbonlarının etkileşim sabitleri hesaplanamayacak kadar küçüktür. NCH_2CH_2 karbon atomlarının etkileşim sabitleri ise 9.3 ve 10.0 Hz olup literatürdeki değerler ile uyumludur (34). Halka azotuna bağlı karbon atomundan sübstitüe olmuş bileşiklerde (**7**, **12**, **13**, **18**) NCH karbonlarının kimyasal kaymaları NCH_2 karbonlarına göre yaklaşık 10 ppm kadar daha düşük alanda çıkmıştır. Etkileşim sabitleri ise NCH_2 karbonlarına benzer şekilde 13.7 ile 15.7 Hz arasındadır.

N-sübstitüe 3-amino-1-propanol ile trimerin reaksiyonundan elde edilen monospiro bileşiklerin (**8**, **9**) ve tamamen sübstitüe olmuş türevlerinde (**14**, **15**) spiro halkadaki NCH_2 karbon atomlarının fosfor ile etkileşim sabitleri literatürde 3.2 ± 0.4 Hz verilmiş olmakla birlikte bu çalışmada etkileşim sabiti çok küçük olduğu için herhangi bir yarıma gözlenmemiştir. NCH_2 karbonlarının etkileşim sabitlerinin beşli halkada çok büyük, altılı halkada ise çok küçük olması şaşırtıcı bir durumdur. OCH_2 karbon atomlarının etkileşim sabitleri 5.1 ile 7.2 Hz arasında olup, beşli halkadaki değerlere yakındır.

Benzilik karbon atomlarının kimyasal kaymaları yapısında altılı halka bulunduranlar için (**8**, **9**, **14**, **15**) 51.06 ile 52.06 ppm arasında, beşli halka bulunduranlar için (**7**, **10**, **11**, **12**, **13**, **16**, **17** ve **18**) 45.48 ile 49.06 ppm arasındadır. Bu karbonların fosfor ile

etkileşim sabitleri spiro halkanın büyüklüğü ile önemli ölçüde değişmektedir. Beşli halka bulunduran bileşiklerde iki bağ uzaklıktan P-C etkileşim sabitleri 6.2 ile 7.0 Hz arasındayken, altılı halka bulundura bileşiklerde 2.1 ile 2.9 Hz arasındadır.

4.5. FTIR Spektrumları Yorumları

Bileşiklerin FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen bazı karakteristik piklere ait dalga sayısı değerleri çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin FTIR verileri (cm⁻¹)

Bileşik No	V _{CH} aromatik	V _{CH} alifatik	V _{PN}	V _{PCI}
7	3035-3085	2931-2962	1234	518,582
8	3027-3064	2933-2967	1241	516,570
9	3030-3040	2860-2913	1234	516,582
10	3030-3040	2860-2913	1234	516,582
11	3016-3045	2800-2850	1214	523,588
12	3014-3030	2861-2929	1236	514,570
13	3049-3061	2863-2960	1197	-
14	3025-3054	2842-2960	1201	-
15	3010-3014	2861-2955	1190	-
16	3020-3030	2852-2958	1197	-
17	3030-3048	2846-2960	1126	-
18	3040-3085	2865-2962	1193	-

Bütün bileşiklerin spektrumlarında aromatik CH gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşim batları sırası ile 3085-3060, 3035-3014 cm^{-1} de gözlenmiştir. Fosfazen halkasının $V_{\text{P=N}}$ gerilme titreşimleri 1126 ile 1241 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. Kısmen süstitüe olmuş yapıdaki monospiro fosfazen türevlerinin V_{PCl} absorpsiyon pikleri 582-570 ve 523-524 cm^{-1} aralığında iki grup halinde gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları ise 2967-2800 cm^{-1} arasında gözlenmiştir.

4.6. Kütle Spektrumu ve Element Analizi Yorumları

Bileşiklerin yapısı kütle spektrometresi ve elementel analiz, ölçümlerinden elde edilen veriler ile de karakterize edilmiştir. Bileşiklerinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri deneysel hata sınırları içerisindeydir. Bileşiklerin FAB (Fast Atom Bombardment), Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) teknikleri ile alınmış kütle spektrumlarında genel olarak MH^+ piki gözlenmiştir.

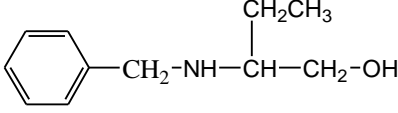
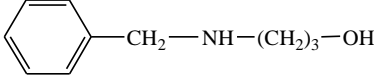
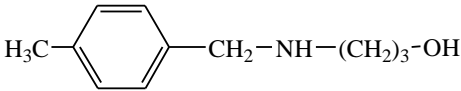
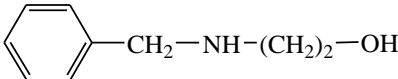
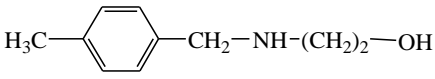
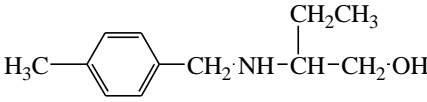
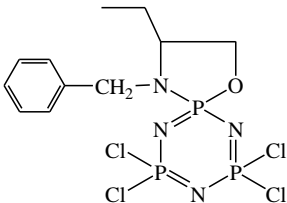
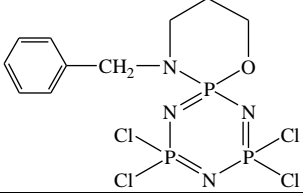
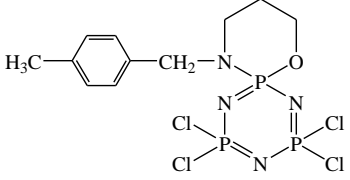
Bu tez çalışması kapsamında genel olarak yapıları, özgün formülleri ve adlandırmaları çizelge 4.5.' de verilen 17'si orijinal olmak üzere toplam 18 bileşik sentezlendi. Bu bileşikler;

- N-süstitüe amin bileşikleri
- Kısmen süstitüe spiro-fosfazen bileşikleri
- Tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri

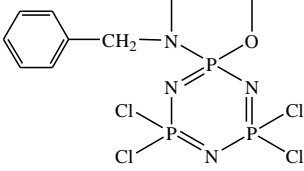
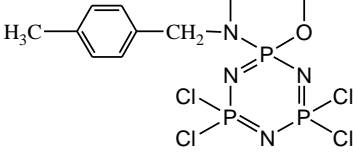
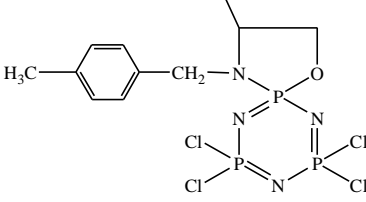
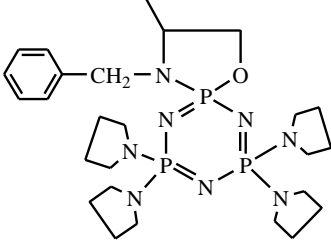
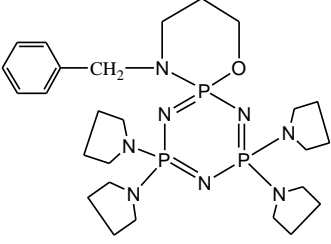
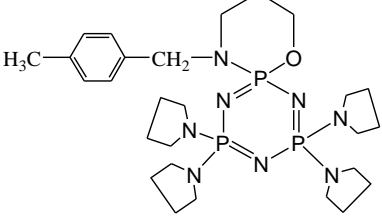
Bu bileşiklerin yapıları elemental analiz, ESI-MS, GC-MS, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR ve HETCOR NMR teknikleri ve X-ışınları kristallografisi yöntemi ile kesin olarak aydınlatıldı.

Fosfazen bileşiklerinin stereojenik özellikleri üzerinde şimdiye kadar yapılan çalışmalarda fosfor atomlarından kaynaklanan kirallik üzerinde durulmuştur. Bu tez kapsamında sentezlenen **7**, **12**, **13** ve **18** numaralı bileşikler kiral karbon atomları içermektedir.

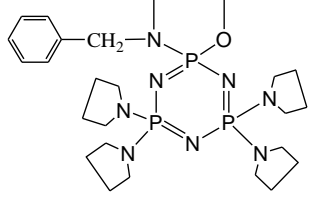
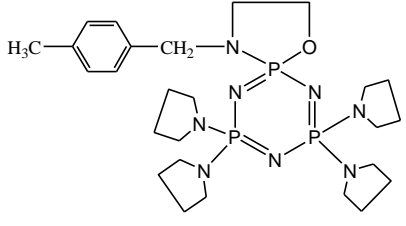
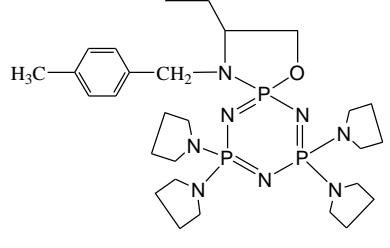
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık yapısı	Adı
1		N-benzil-2-amino-1-bütanol
2		N-benzil-3-amino-1-propanol
3		N-benzil-4-metil-3-amino-1-propanol
4		N-benziletanolamin
5		N-benzil-4-metil-etanolamin
6		N-benzil-4-metil-2-amino-1-bütanol
7		[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin
8		[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin
9		[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro [2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin

Çizelge 4.5. Devam

<p>10</p>		<p>[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>
<p>11</p>		<p>[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>
<p>12</p>		<p>[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetrakloro[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>
<p>13</p>		<p>[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-3-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>
<p>14</p>		<p>[N-(benzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>
<p>15</p>		<p>[N-(4-metilbenzil)-spiro(propan-3-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]triazatrifosforin</p>

Çizelge 4.5. Devam

<p>16</p>		<p>[N-(benzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin</p>
<p>17</p>		<p>[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin</p>
<p>18</p>		<p>[N-(4-metilbenzil)-spiro(etan-2-amino-2-etil-1-oksi)]-4,4,6,6-tetraprolidino [2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin</p>

KAYNAKLAR

- (1) Rose, H., Ann. Chem., 11, 131, 1834.
- (2) Stokes, H. N., Am. Chem. J., 17, 275, 1895.
- (3) Meyer, K. H., Lotmar W. and Pankow. G.W., Helv. Chim. Acta., 19, 930-948, 1936.
- (4) Allcock, H. R. and Kugel. R. L., Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy-phosphonitriles. J. Am. Chem. Soc., 87, 4216-4217, 1965.
- (5) Walker, B.J., Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 120-124, England, 1972.
- (6) Finocchiaro, P., Libertini E., Reça, A., Syntheses, stereochemistry and inclusion properties of new spirocyclophosphazenes. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 11, 1735-1736, 1984
- (7) Huizen A. A. Van Der, Aziridinly cyclophosphazenes, synthesis, structure and cytostatic activity. Doktora Tezi, Groningen Üniversitesi, Hollanda, 1-11, 1834.
- (8) Labarre, J. F., Guerch, G., Sournies, F., Spreafico, F., Filippeschi, S., The antineoplastic activity of cyclophosphazenes linked to the polyamines 1,3-

diaminopropane and 1,4-diaminobutane (purescine). *J. Mol. Struct.*, 117, (1-2), 59-72, 1984.

- (9) Sourmies, F., El Bakili, A., Labarre, J. F. And Perly, B., An answer to the spiro versus ansa Dilemma in cyclophosphazenes. Part XII. The first mega-spiro and mega-ansa species from trioxodiamines. *J. Mol. Struct.*, 196, 201-207, 1989.
- (10) Witt, M., and Roesky, H. W., *Polyhedron*, 8, 1736-1741, 1990.
- (11) Roesky, H. W., *Synlet.*, 651-659, 1990.
- (12) Emsley, J., Moore, J. and Udy, P. B., A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride. *J. Chem. Soc. (A)*, 2863-2864, 1971.
- (13) Allcock H. R., Recent advances in phosphazene (Phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356, 1971.
- (14) Jaeger R. and Gleria M., Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis and properties and applications. *Prog. Poly. Sci.* 23, 179-276, 1998.
- (15) John K., Moeller T. and Audrieth F. L., Phosphonitrilic bromides. *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2647-2658, 1960.

- (16) Allen C.W., Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chem. Rev.*, 91, 119-135, 1991.
- (17) Z. Gabay, J.M.E. Goldschmidt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1456, 1981.
- (18) Lehr W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 18, 350, 1967.
- (19) Shaw R.A., *Z. Naturforsch.*, B31, 641, 1976.
- (20) Chernov V. A., Lytkina V. B., Sergievskaya S. I., Kropacheva A. A., Parshina V. A., Svetsitkaya L. E., *Moskow, Chem. Abstr.* 54, 7900, 1960.
- (21) Allcock H. R., *Phosphorus-Nitrogen compounds*. Academic Press, London, 498, 1972.
- (22) Bode H., Bach H., *Chem. Ber.* B75, 215, 1942.
- (23) Sauries F., Zai K., Vercruysse, K., Laberre M. C., Laberre F. J., *Md. Struc.* 19, 412, 1997.
- (24) 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}P and ^1H nuclear magnetic resonance spectra. *Heterocycles*. 28, 347–358. 1989.

- (25) Harris P.J., Williams K.B., *Inorg.Chem.* 23, 1495, 1984.
- (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) Chandrasekhar V. and Nagendran S., Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands. *Chem. Soc. Rev.*, 30, 193-203, 2001.
- (28) Chandrasekhar V., Pandian B.M., Azhakar R., Synthesis, structure and metalation of spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4$: A heptacoordinate Co(II) in the molecular structure of $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4.Co(NO_3)_2$. *Polyhedron.* 27, 255-262, 2008
- (29) Brandt K., Seliger, P., Grzejdzia, A., Bartczak T., Kruszynski R., Lach Dariusz and Silberring J., Structure-property relationships of a tetrapyrrolidiny PNP-lariat ether and its complexes with potassium, sodium and silver cations. *Inorg. Chem.*, 40, 3704-3710, 2001.
- (30) Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C., The phosphazenes (Phosphonitrilic compounds). *Chem. Rev.* 62, 247-281, 1962.
- (31) Davies, D. B., Clayton T. A., Eaton R. E., Shaw, R. A., Egan A., Hursthouse M. B., Sykara G. D., Porwolik-Czomperlik I., Siwy M. and Brandt K., Chiral

configurations of cyclophosphazenes. J. Am. Chem. Soc. 122, 12447-12457, 2000.

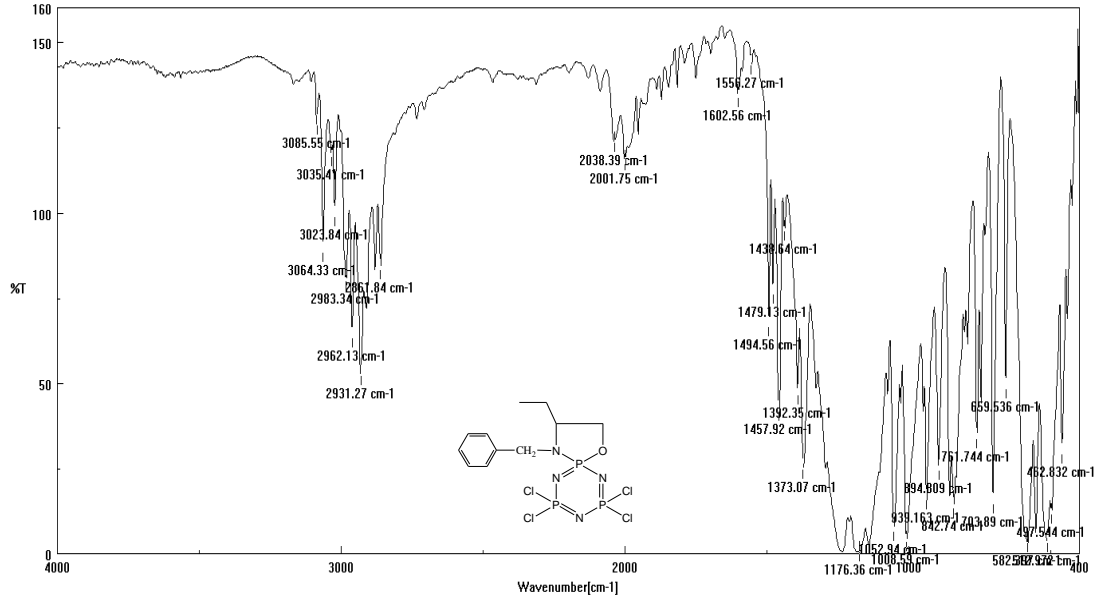
- (32) Işıklan M., Sonkaya O., Çoşut B., Yeşilot S., Hökelek T., Microwave-assisted and conventional synthesis and stereogenic properties of monospirocyclic phosphazene derivatives. Polyhedron. 29, 1612-1618, 2010.
- (33) Işıklan M., Asmafiliz N., Özalp E. E., İter E. E., Kılıç Z., Çoşut B., Yeşilot S., Kılıç A., Öztürk A., Hökelek T., Koç Bilir Y. L., Açık L. and 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. İnorg. Chem. 49, 7057-7071, 2010.
- (34) Vicente, V., Fruchier A. and Cristau H.J., Determination of ^{31}P , ^{31}P coupling constants in cyclotriphosphazenes and their influence on ^1H and ^{13}C NMR spectra of phosphorus substituents. Mag. Reson. Chem. 41, 183-192, 2003.
- (35) İter 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- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -triphosphazatriene. Part VII. J. Mol. Struct. 697, 119-129, 2004.
- (36) Alkubaisi A. H., Deutsch W. F., Hursthouse M. B., Parkers H. G., Shaw L. S. (Nèe Gözen) and Shaw R. A., The reactions of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ and related

compounds with difunctional reagents. Comparisons and contrast. Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements. 28, 229-237, 1986.

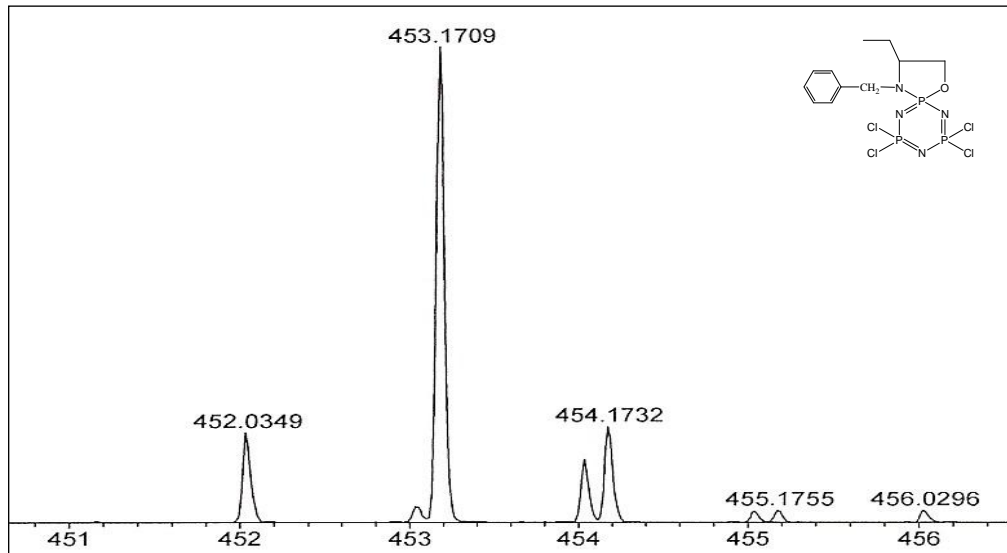
- (37) Coles S.J., Davies D.B., Hurthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Eaton R. J., Şahin Ş., Uslu A., ve Yeşilot S., “Stereogenic properties of 2,4-disubstituted derivatives of cyclo-triphosphazene: cis (meso) and trans (racemic) isomers” Inorg. Chem. Com. 7, 657-661, 2004.
- (38) Beşli S., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A. and Shaw R. A. A Spiro to Ansa rearrangement in cyclotriphosphazne derivaties. Dalton Trans. 2792-2801, 2007.
- (39) PCT Inf. Appl. 2007076092, 03/Jul/2007.

EKLER

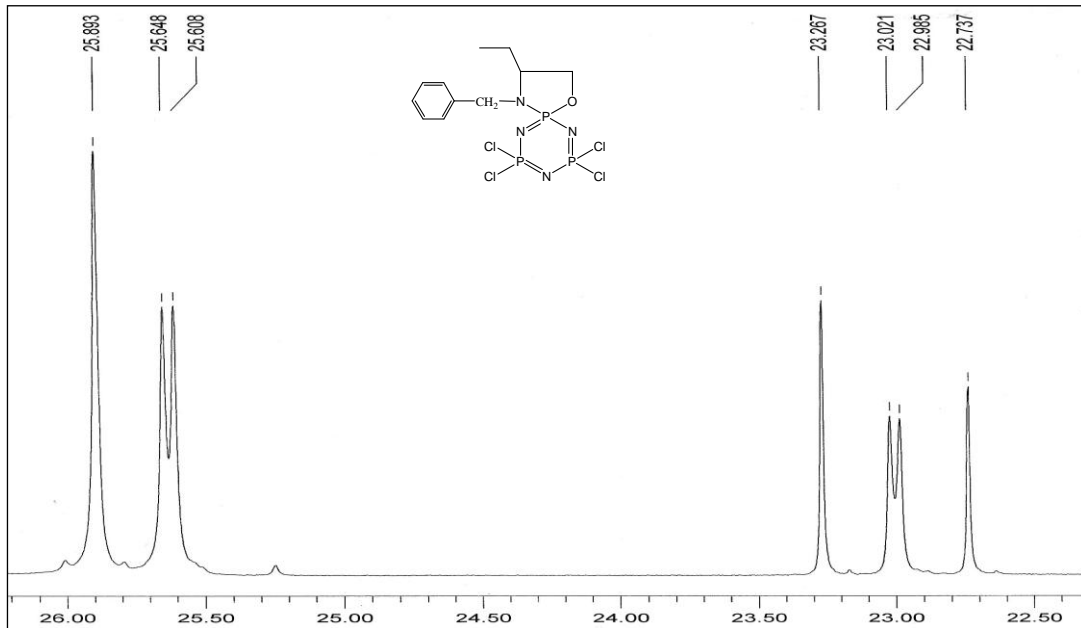
Ek 1. Bileşiklerin ESI-MS, GC-MS, FTIR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve HETCOR NMR Spektrumları



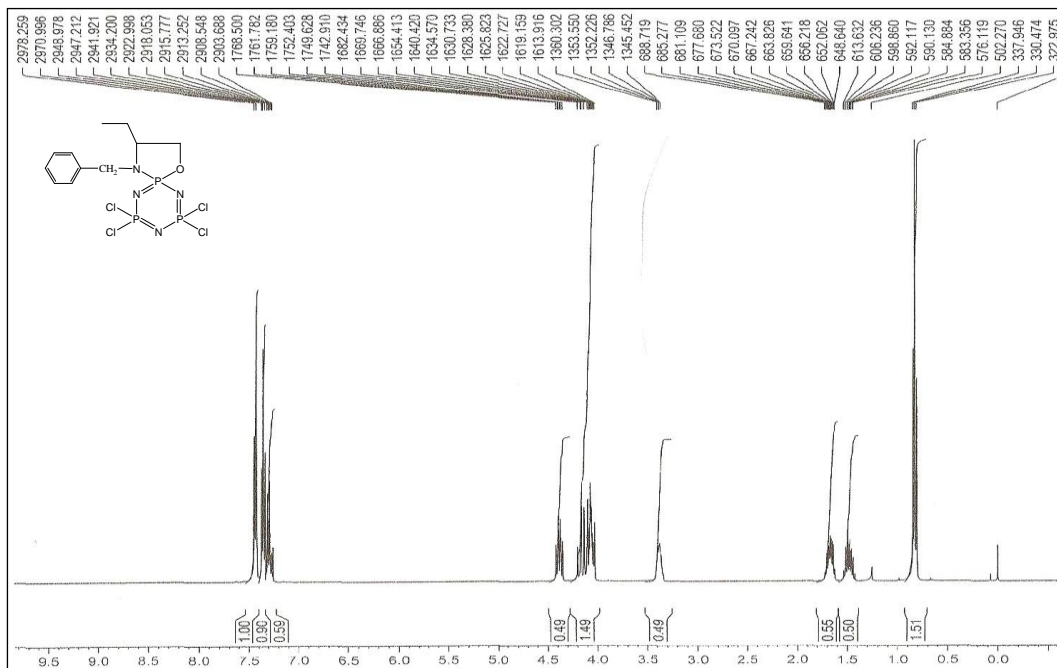
Bileşik (7)'nin FTIR Spektrumu



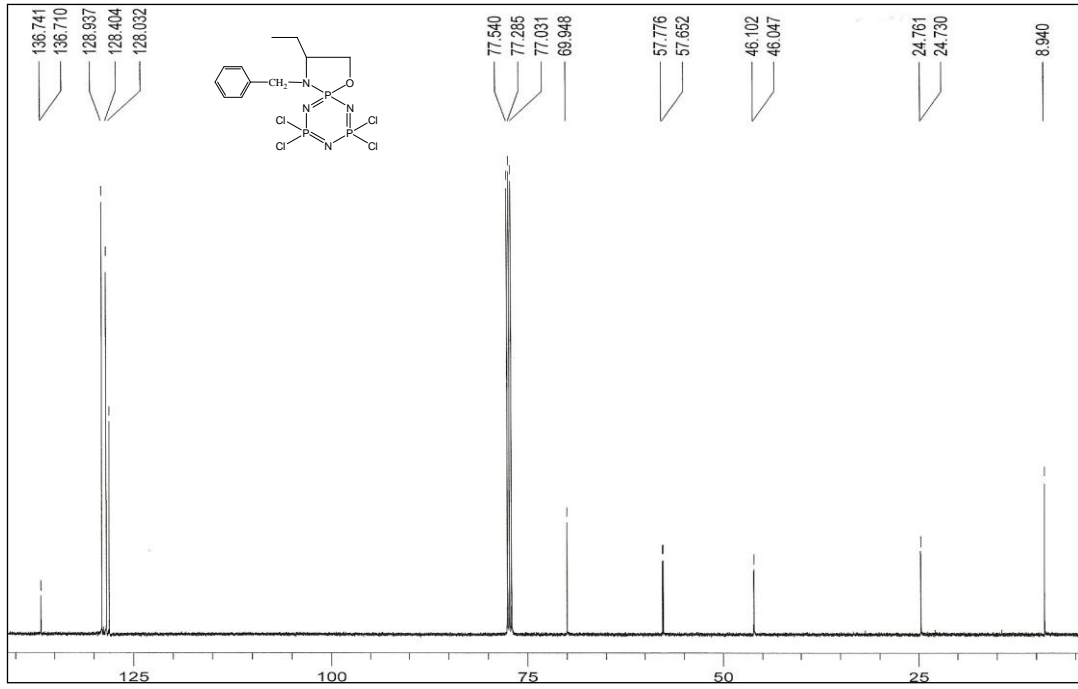
Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu



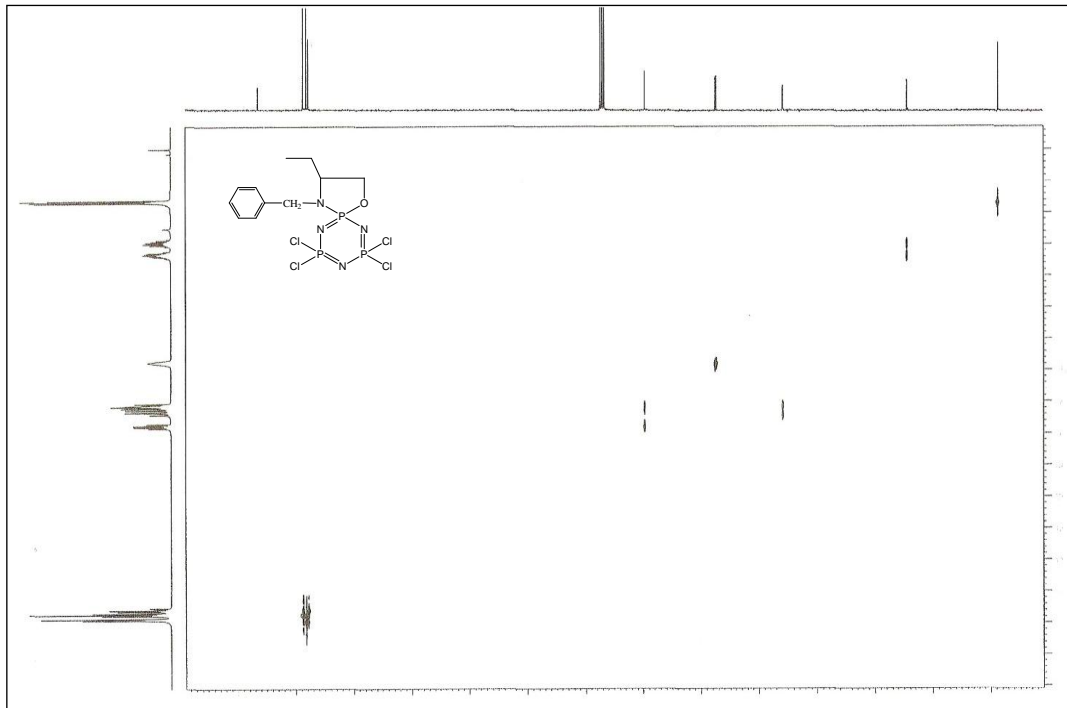
Bileşik (7)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



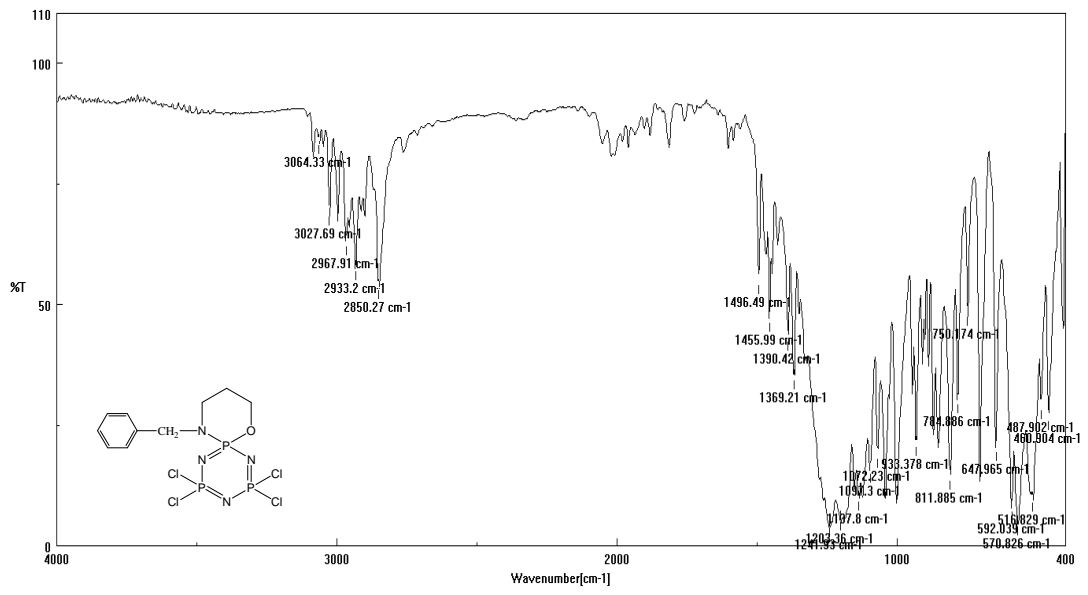
Bileşik (7)'nin ^1H -NMR Spektrumu



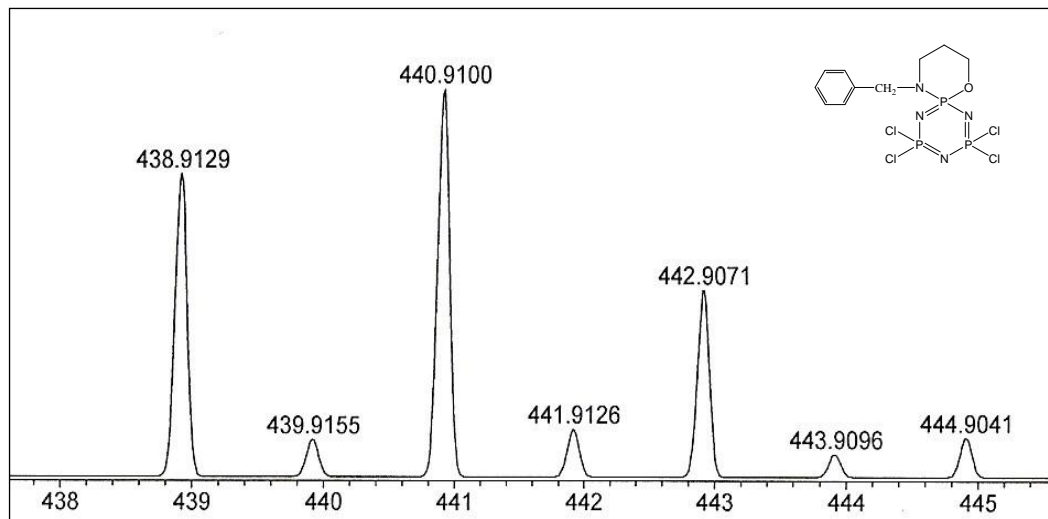
Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



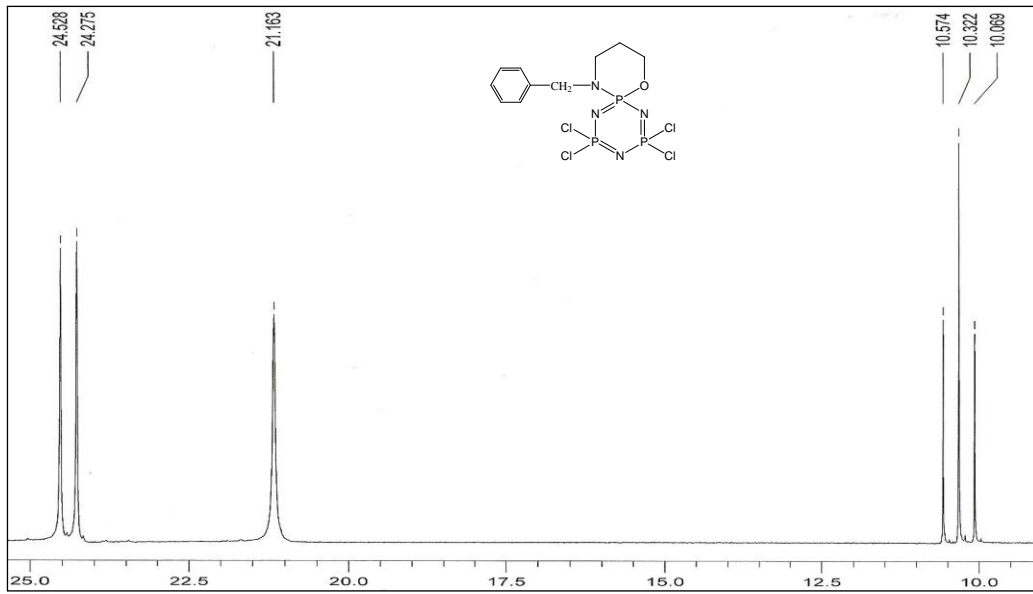
Bileşik (7)'nin HETCOR Spektrumu



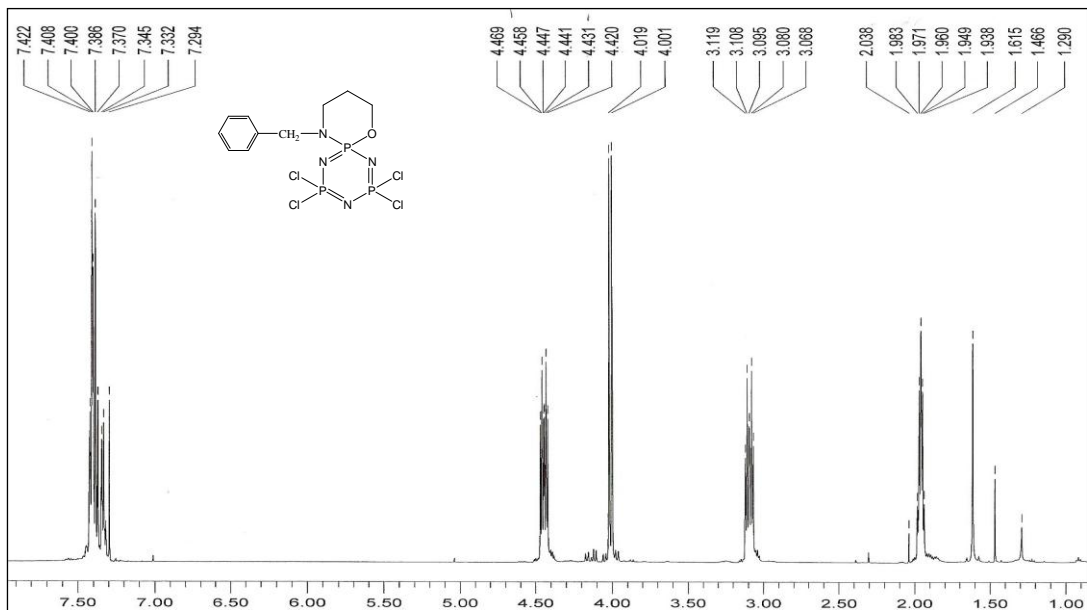
Bileşik (8)'in FTIR Spektrumu



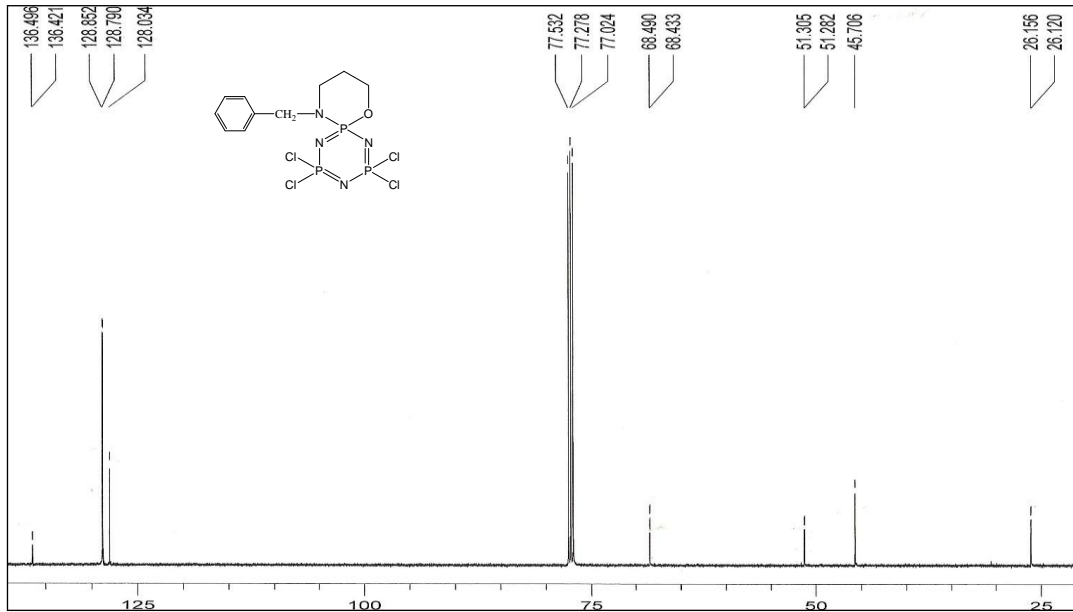
Bileşik (8)'in Kütle Spektrumu



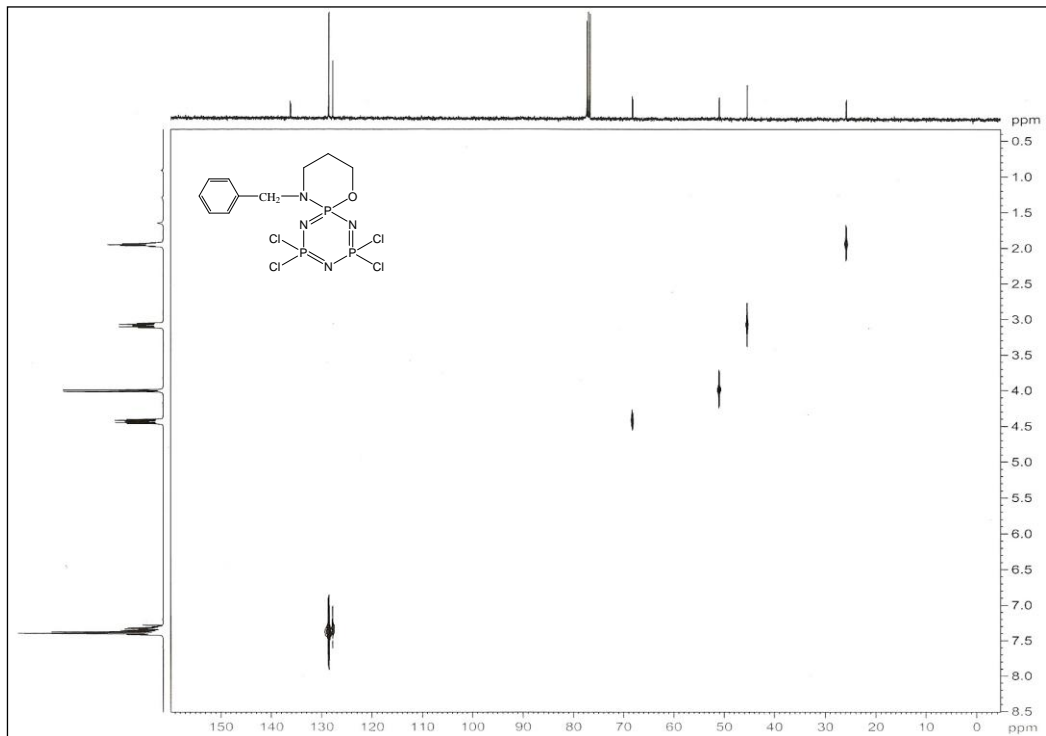
Bileşik (8)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



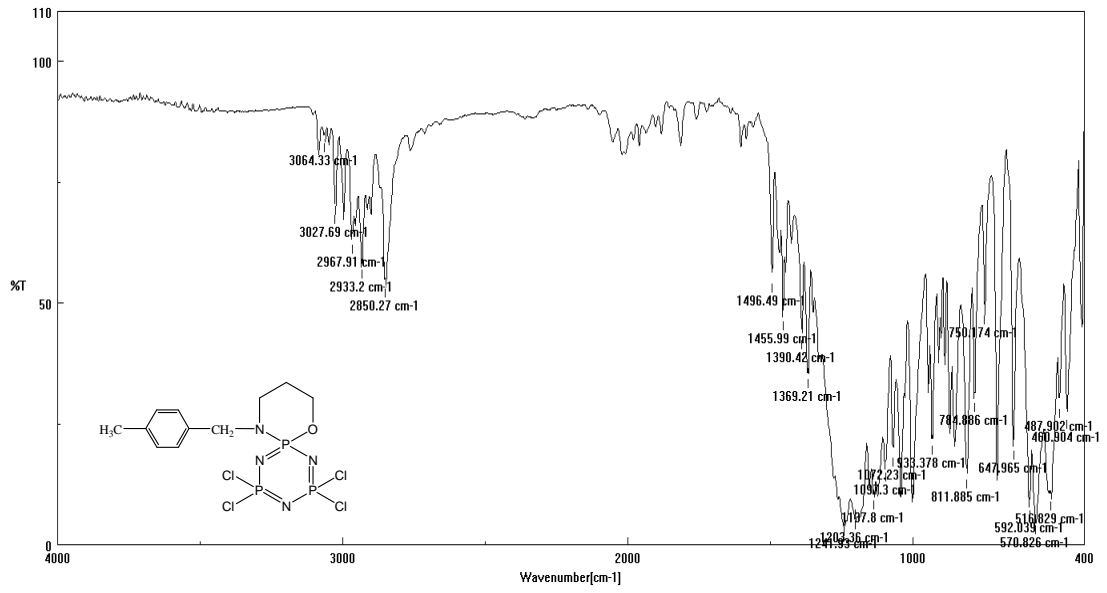
Bileşik (8)'in ^1H -NMR Spektrumu



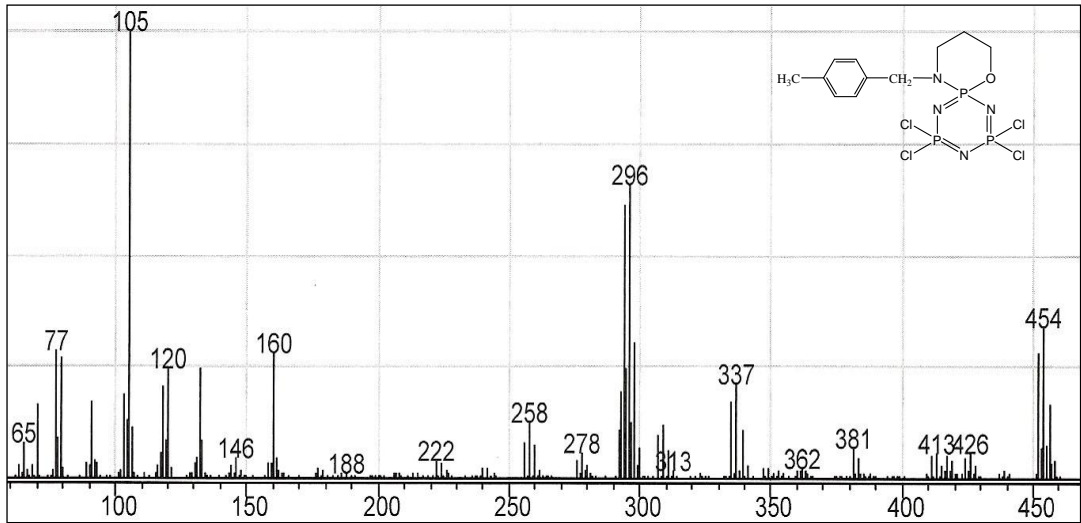
Bileşik (8)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



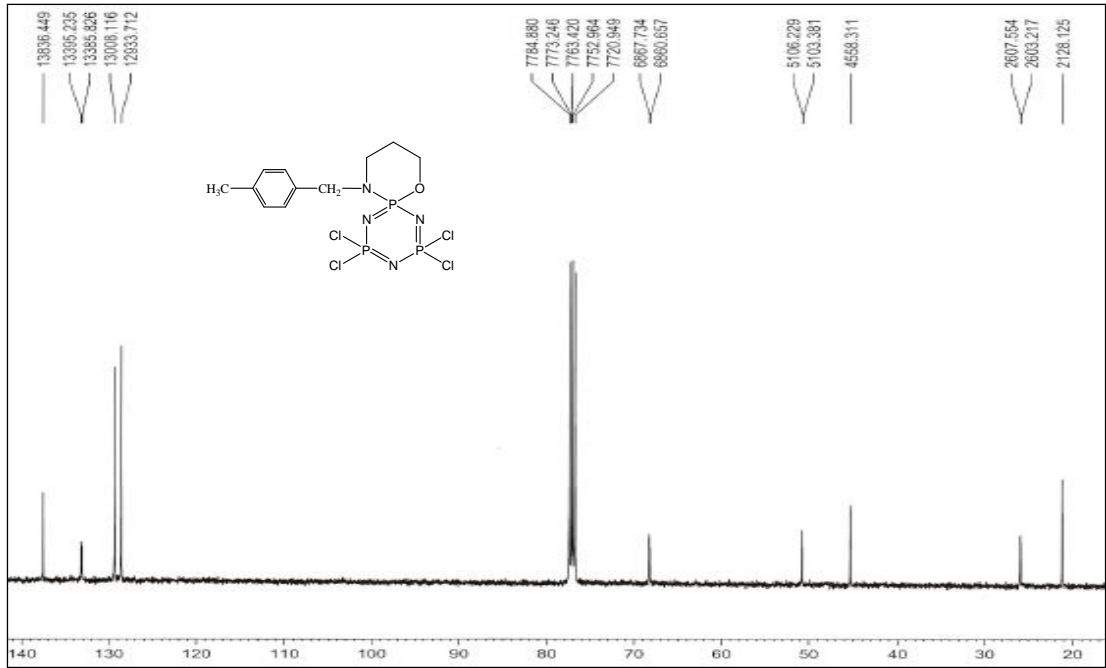
Bileşik (8)'in HETCOR Spektrumu



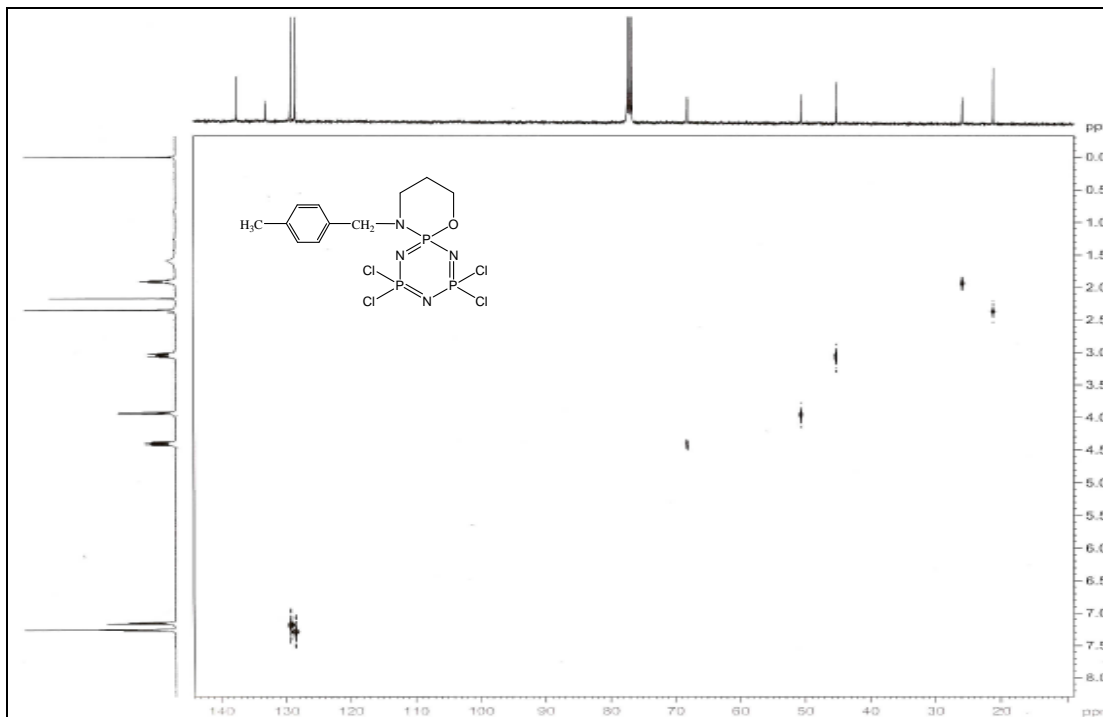
Bileşik (9)'un FTIR Spektrumu



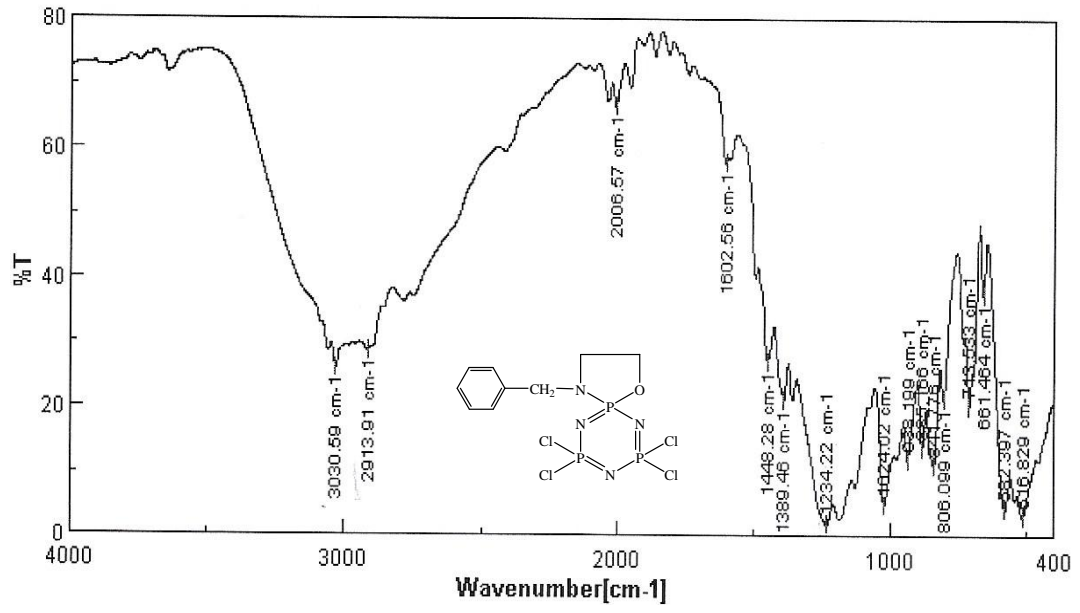
Bileşik (9)'un Kütle Spektrumu



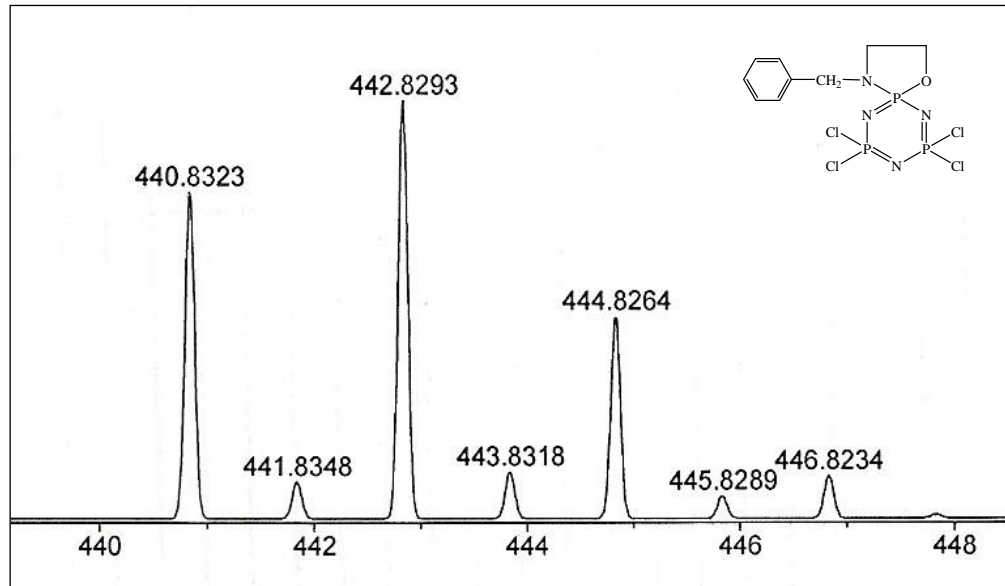
Bileşik (9)'un ^{13}C -NMR Spektrumu



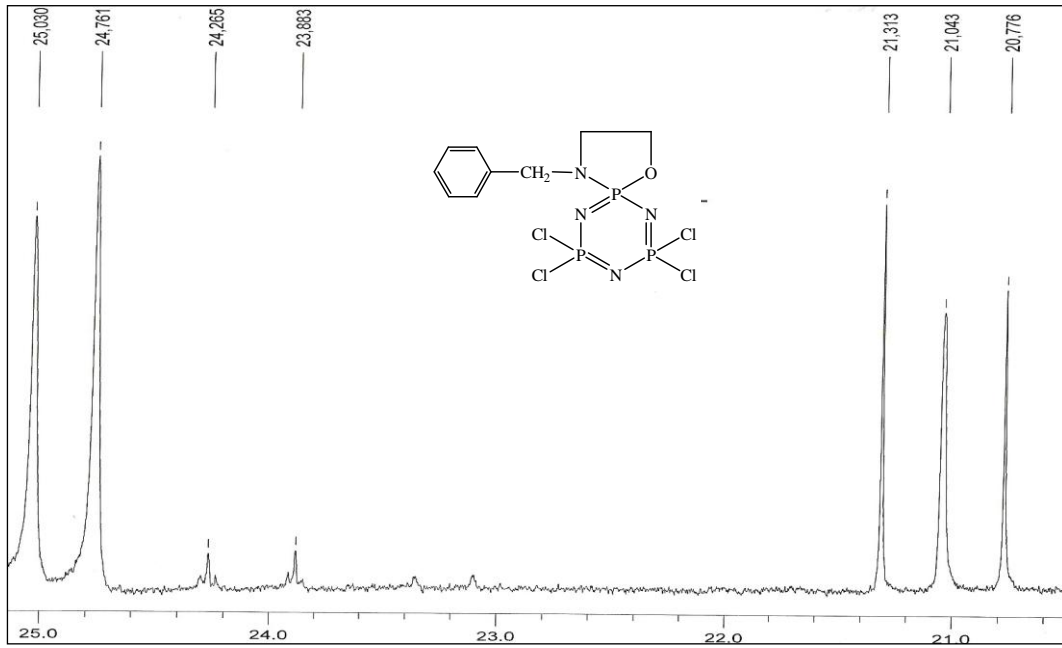
Bileşik (9)'un HETCOR Spektrumu



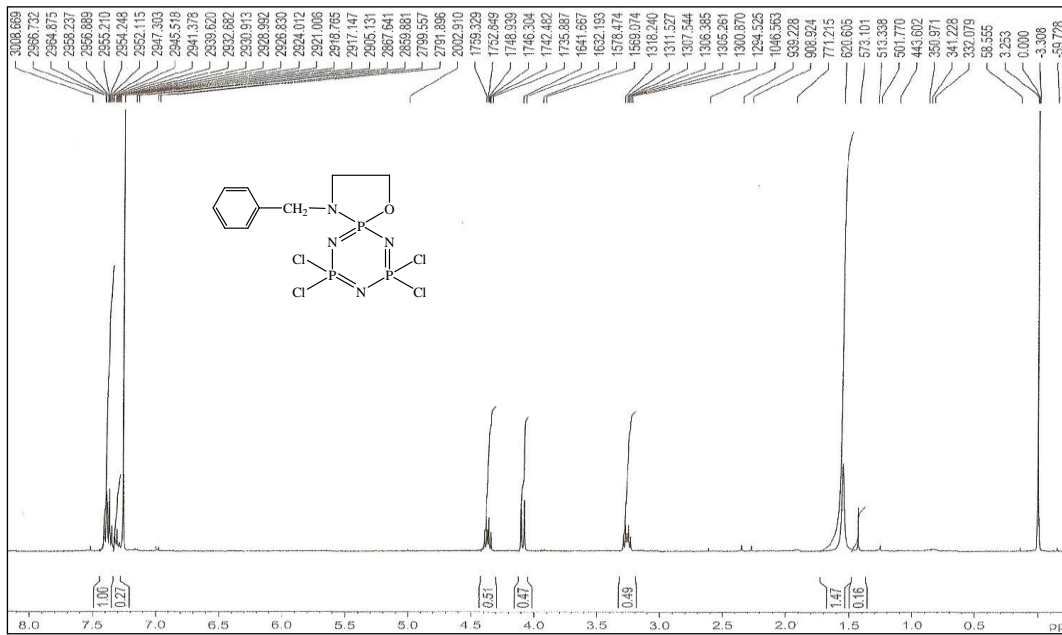
Bileşik (10)'un FTIR Spektrumu



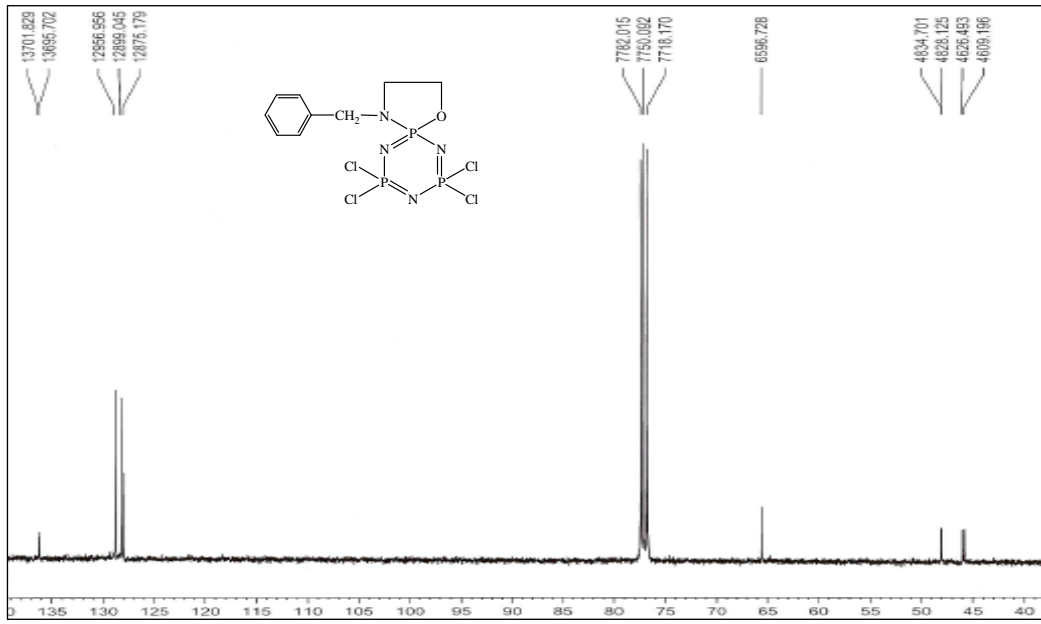
Bileşik (10)'un Kütle Spektrumu



Bileşik (10)'un ^{31}P -NMR Spektrumu



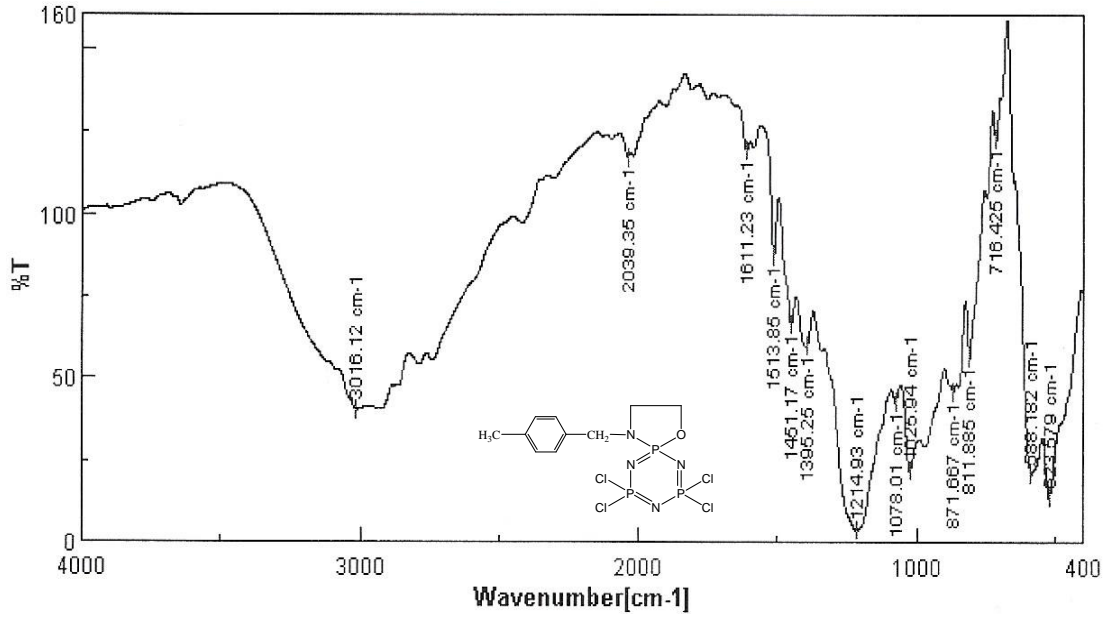
Bileşik (10)'un ^1H -NMR Spektrumu



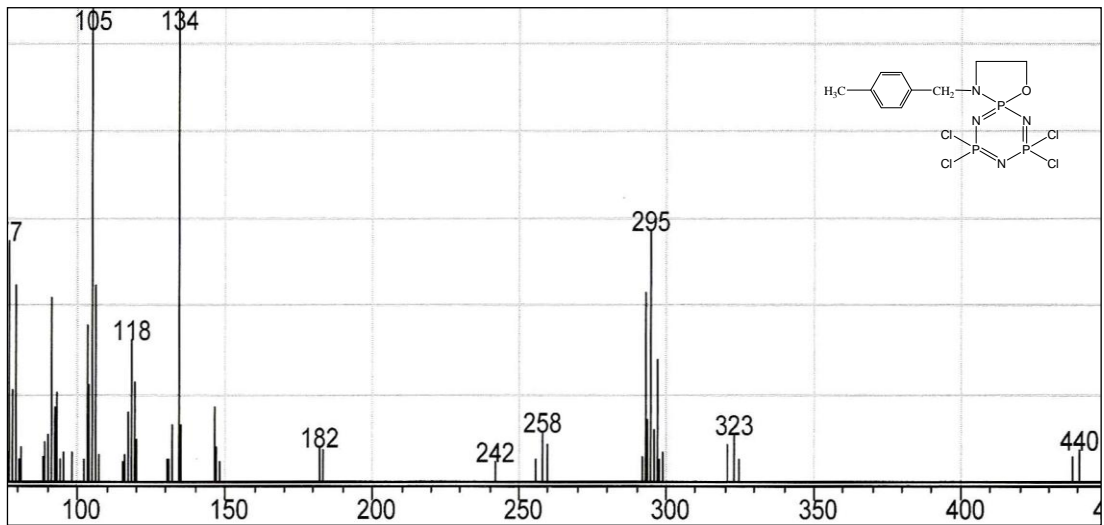
Bileşik (10)'un ^{13}C -NMR Spektrumu



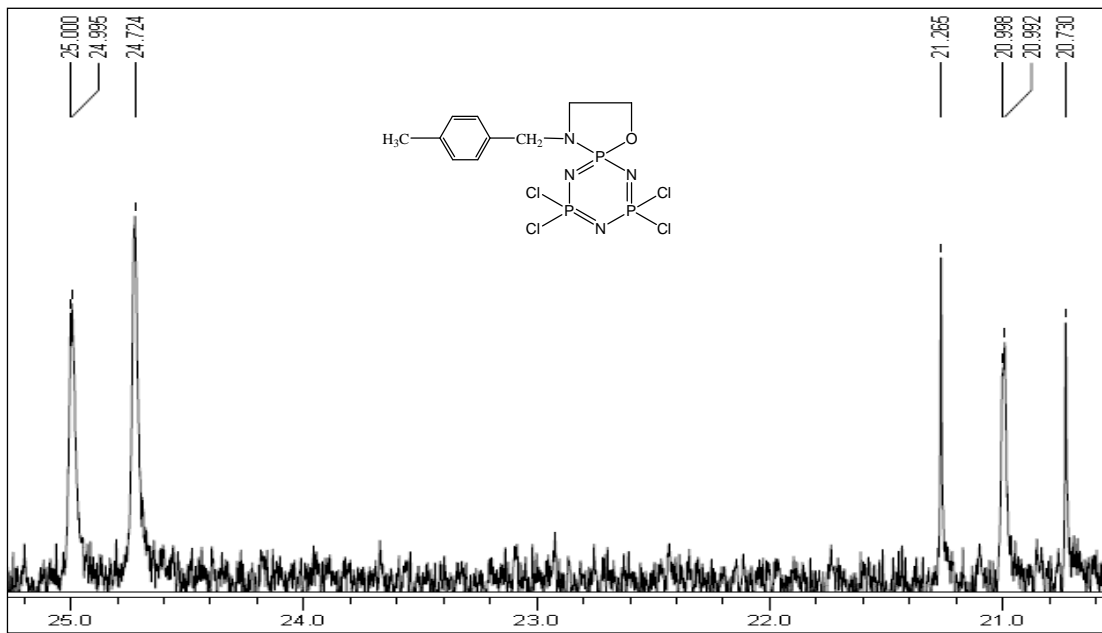
Bileşik (10)'un HETCOR Spektrumu



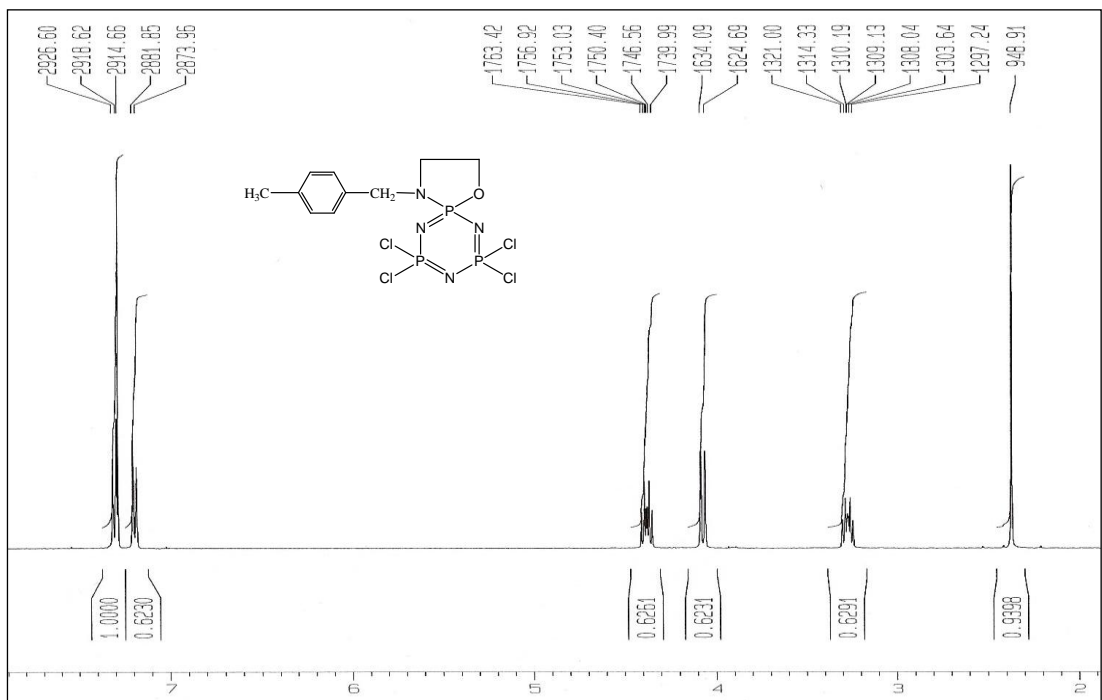
Bileşik (11)'in FTIR Spektrumu



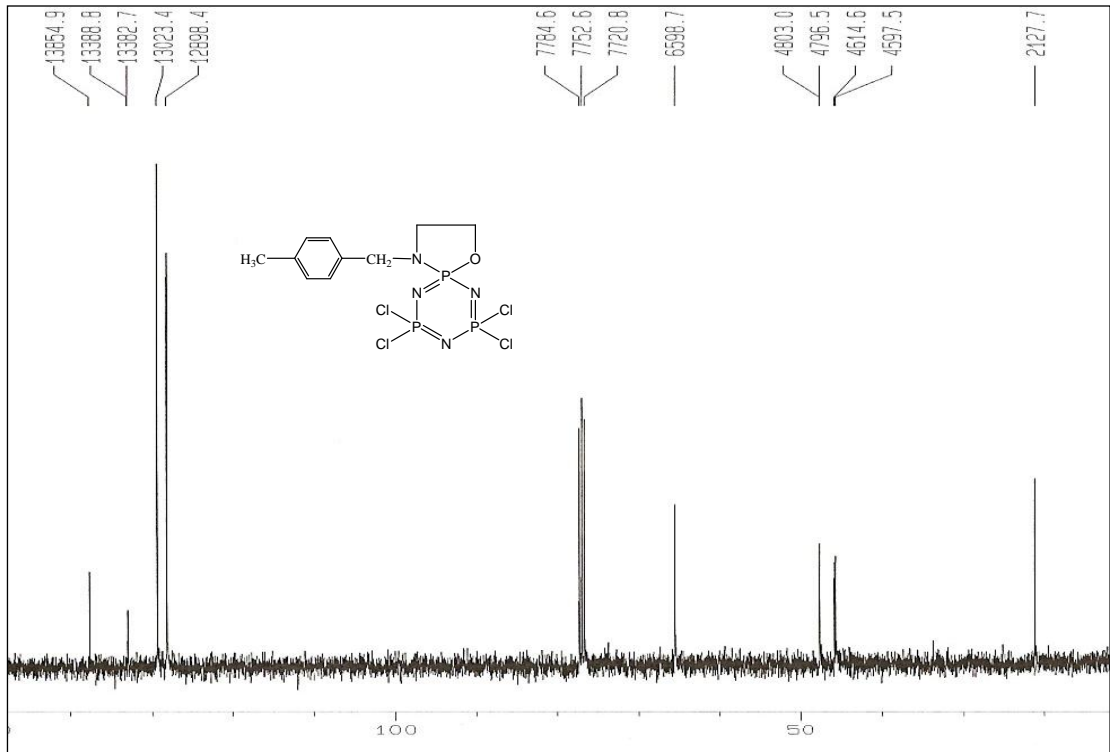
Bileşik (11)'in Kütle Spektrumu



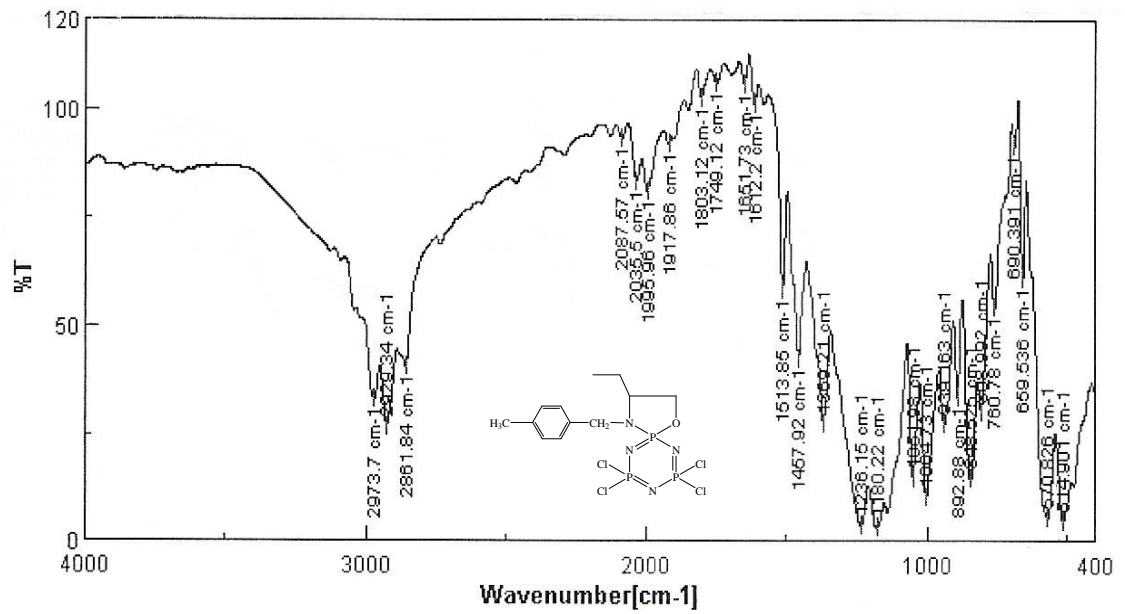
Bileşik (11)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



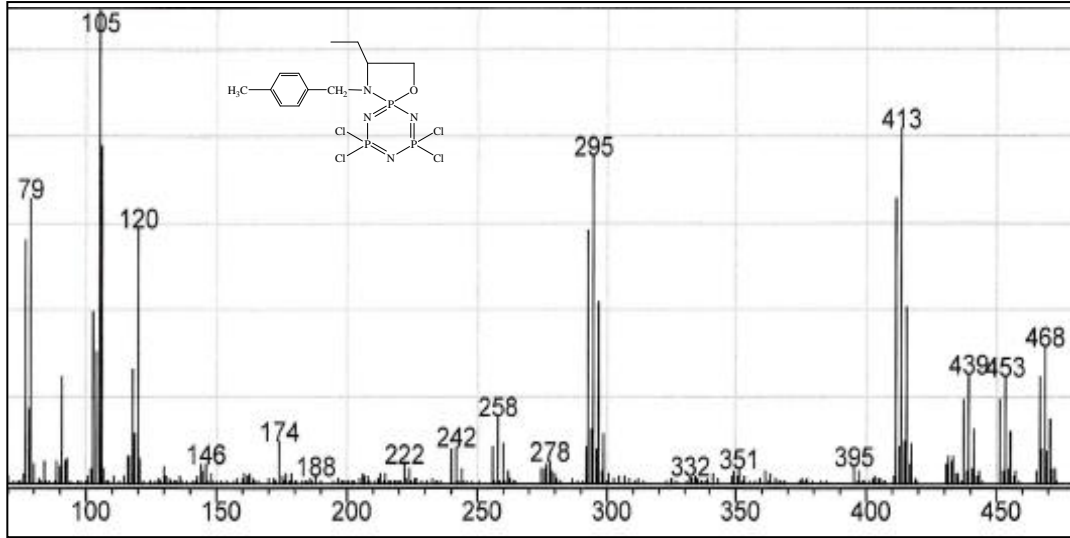
Bileşik (11)'in ^1H -NMR Spektrumu



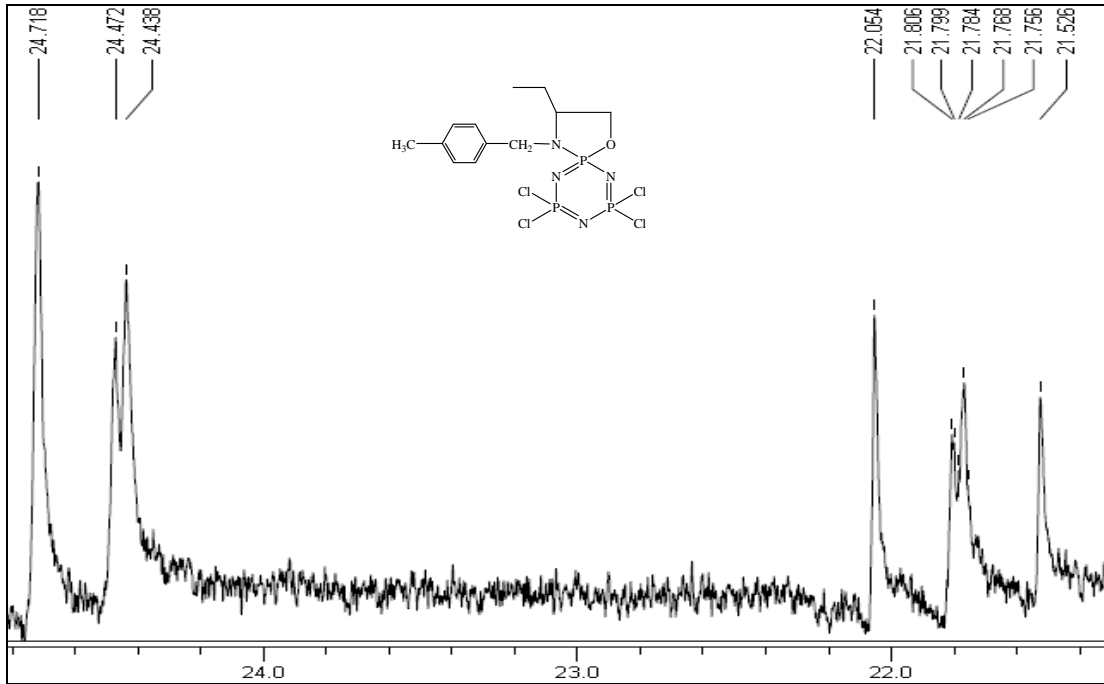
Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



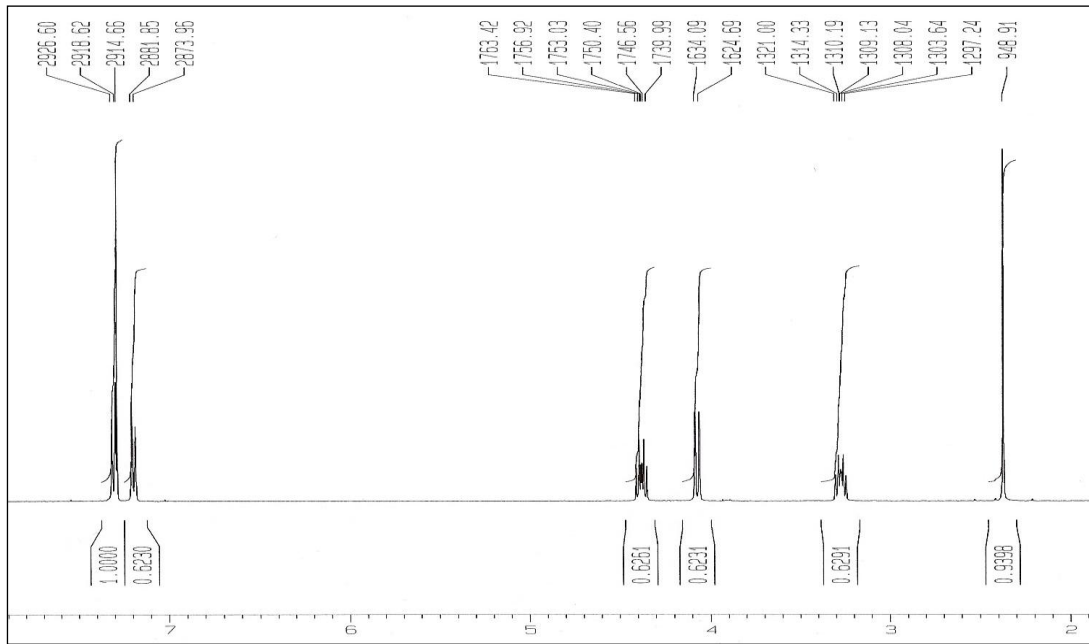
Bileşik (12)'nin FTIR Spektrumu



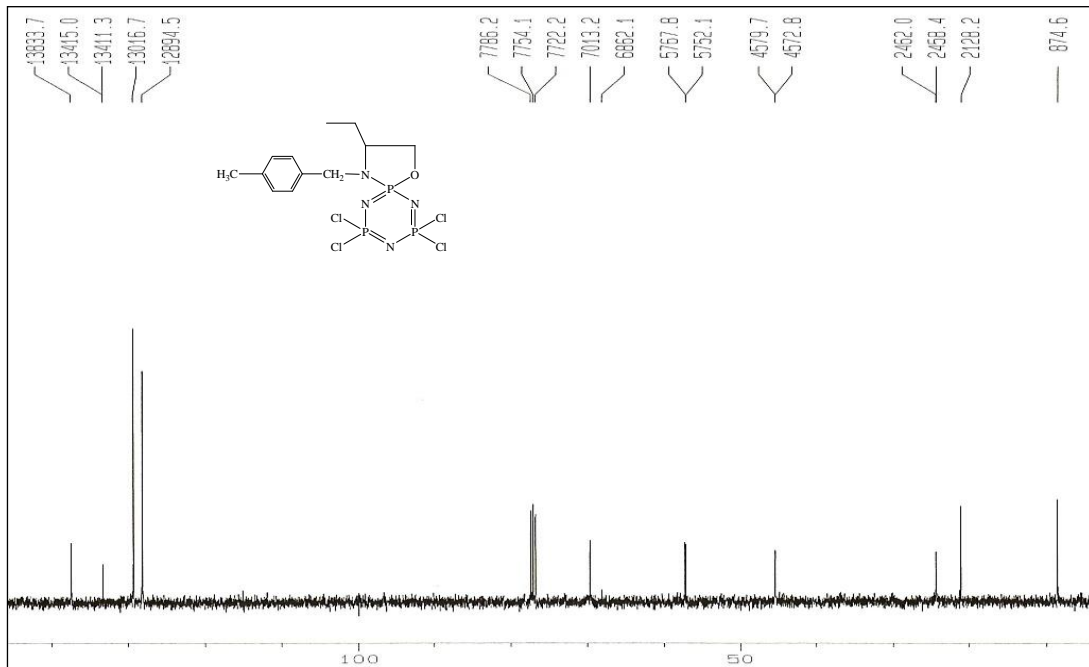
Bileşik (12)'nin Kütle Spektrumu



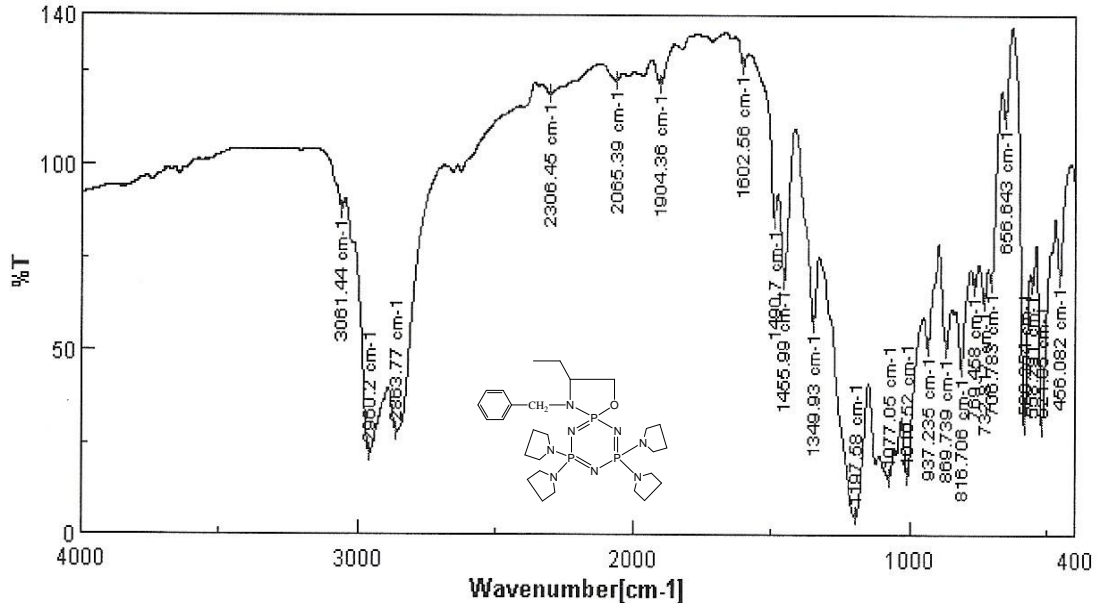
Bileşik (12)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



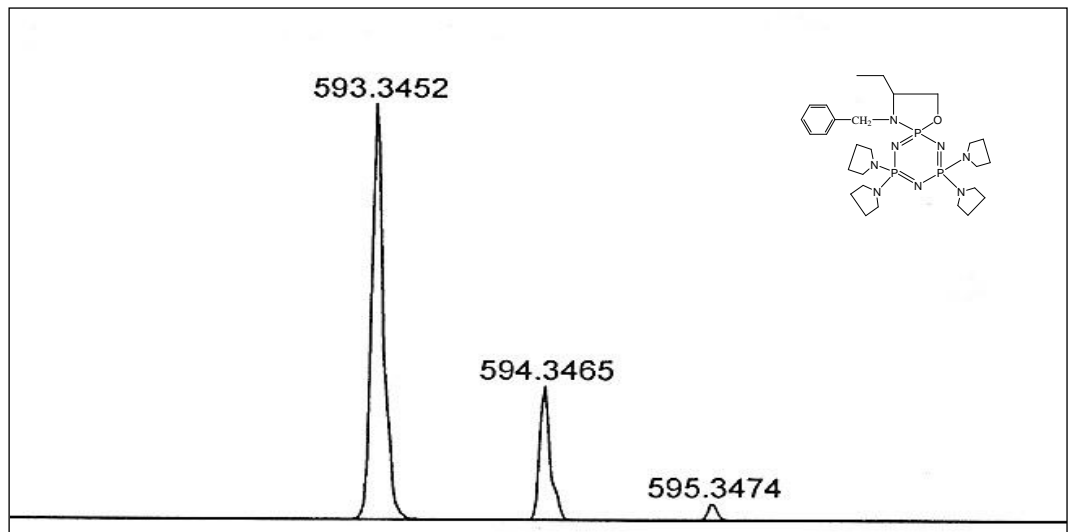
Bileşik (12)'nin ^1H -NMR Spektrumu



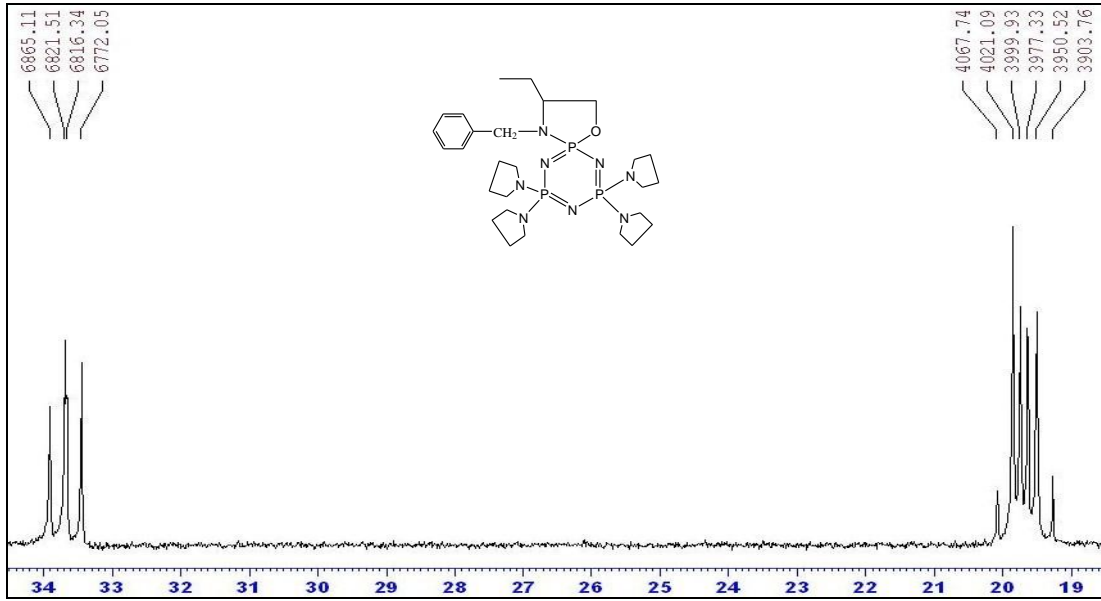
Bileşik (12)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



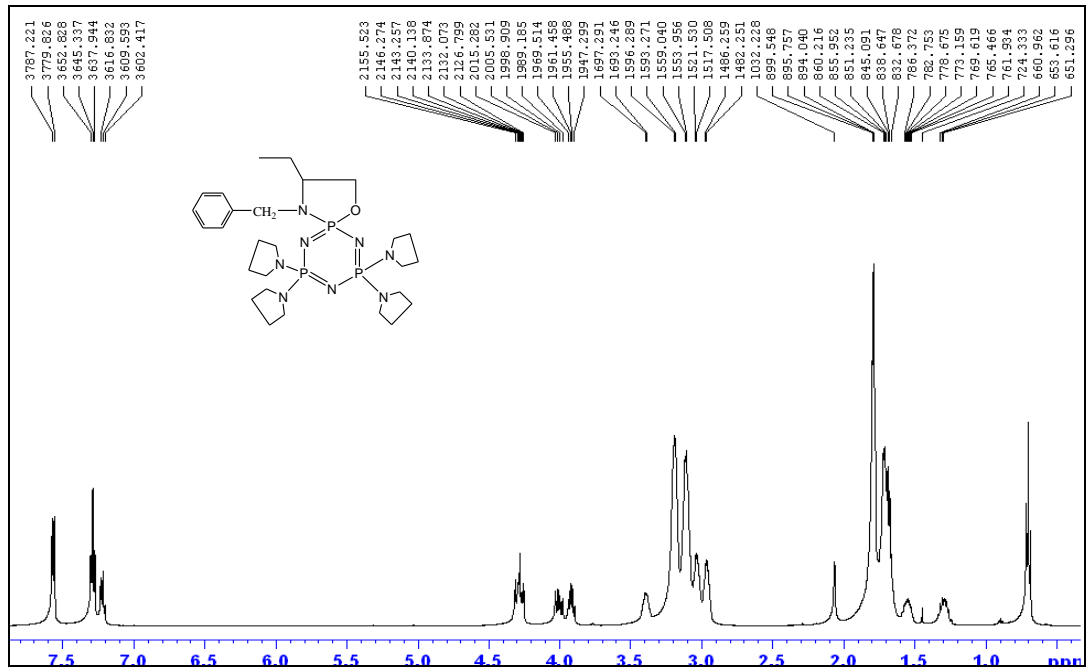
Bileşik (13)'ün FTIR Spektrumu



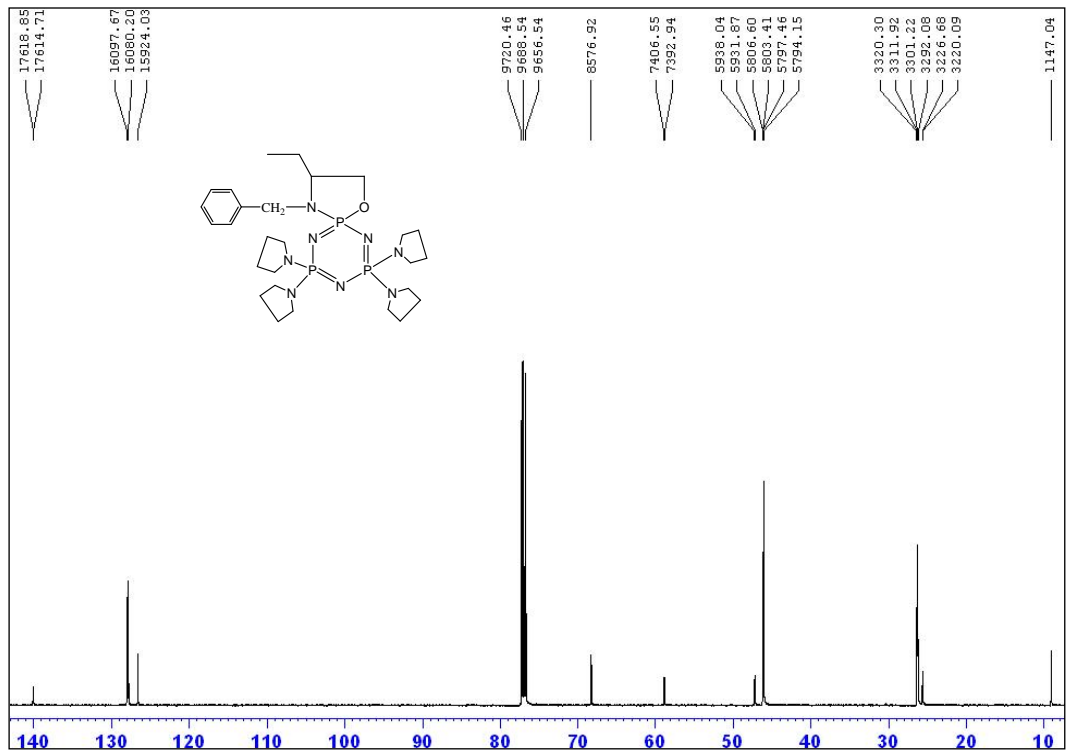
Bileşik (13)'ün Kütle Spektrumu



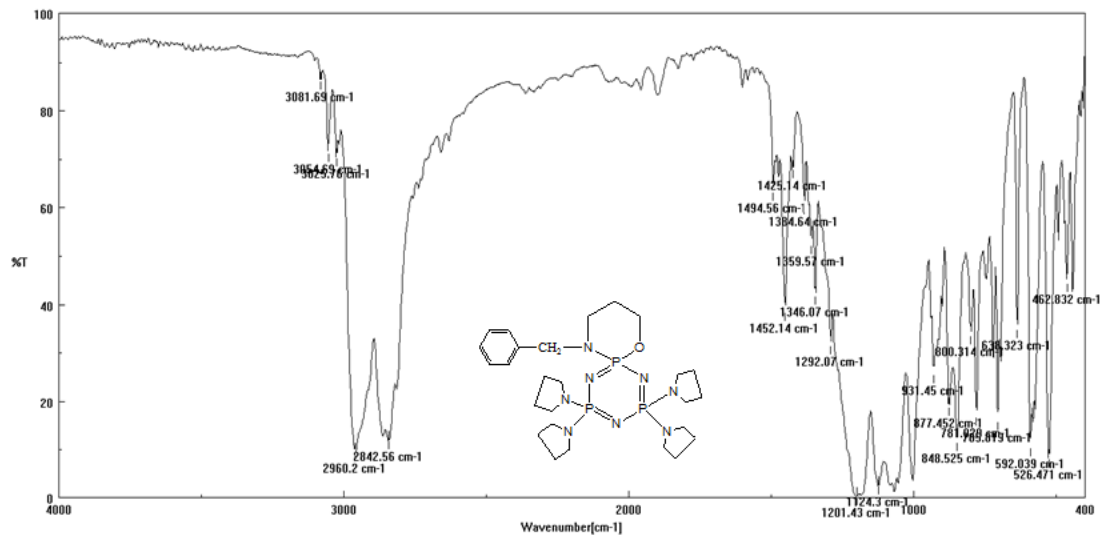
Bileşik (13)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



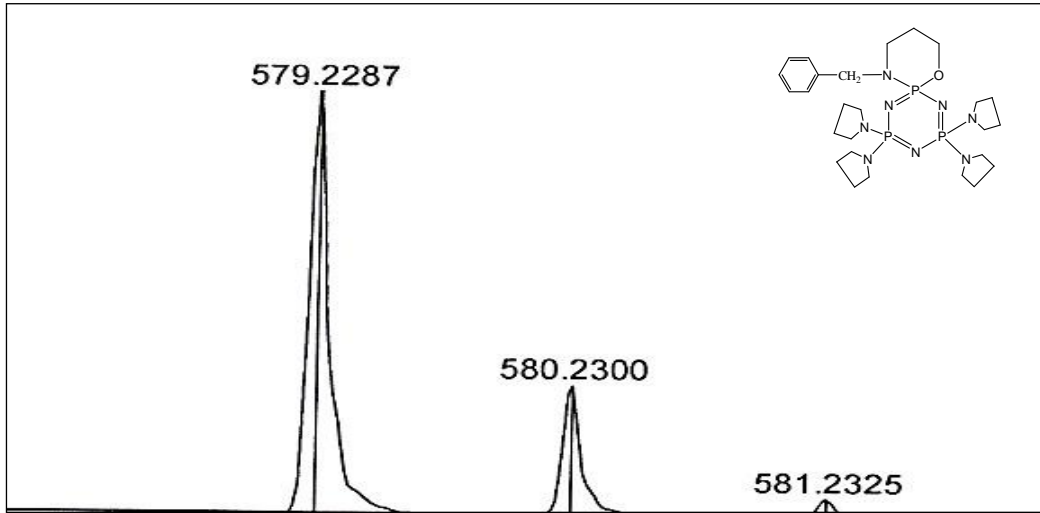
Bileşik (13)'ün ^1H -NMR Spektrumu



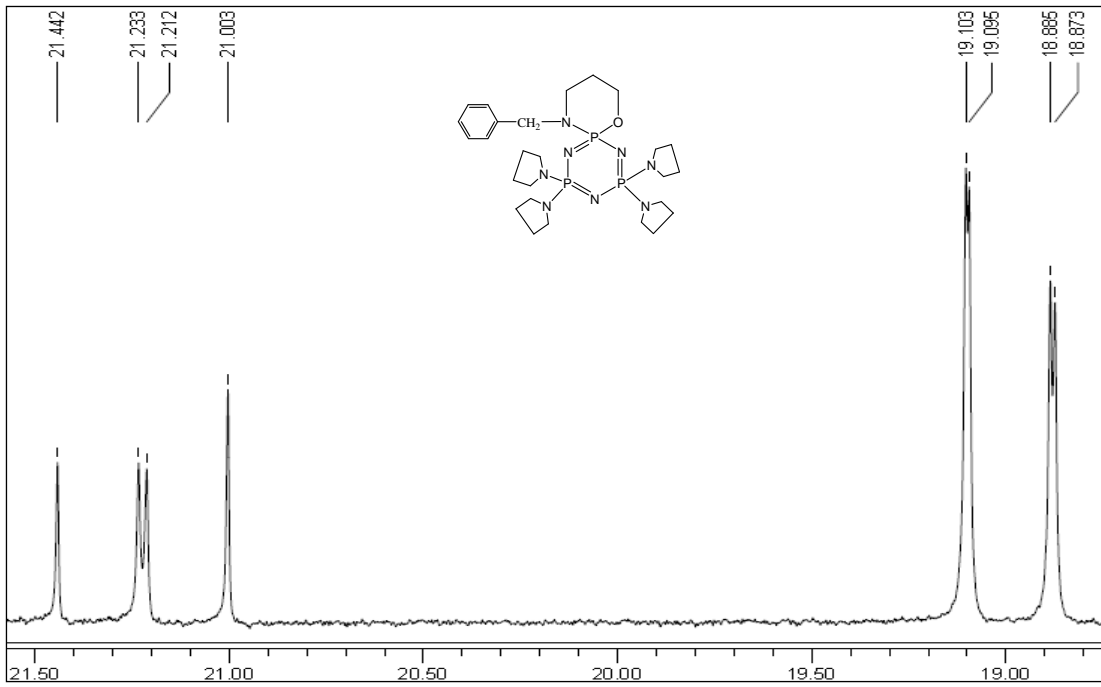
Bileşik (13)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



Bileşik (14)'ün FTIR Spektrumu



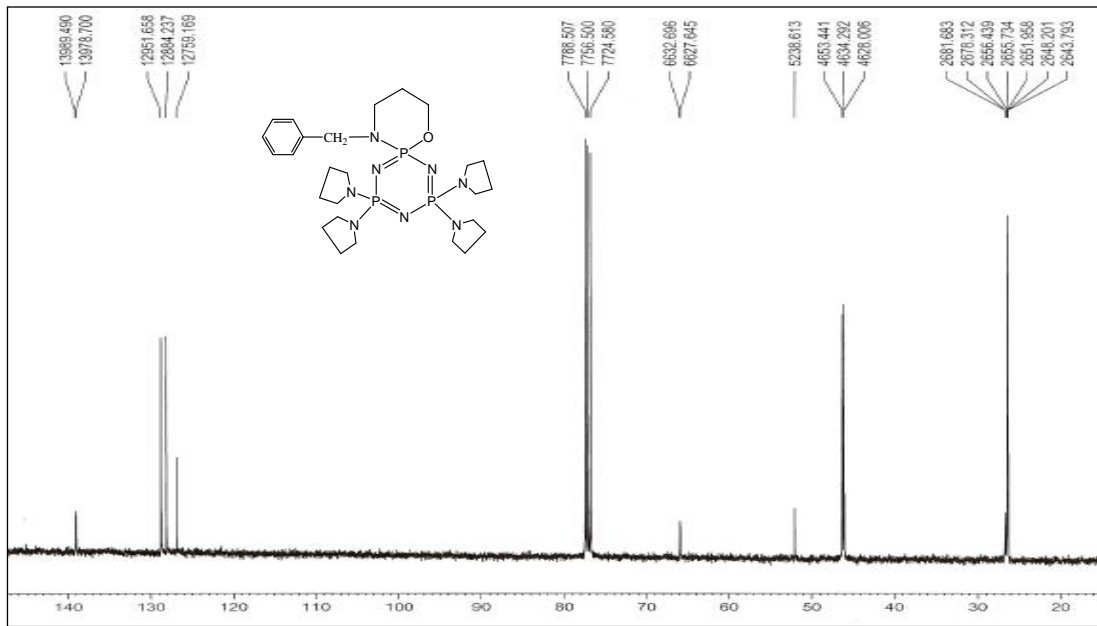
Bileşik **(14)**'ün Kütle Spektrumu



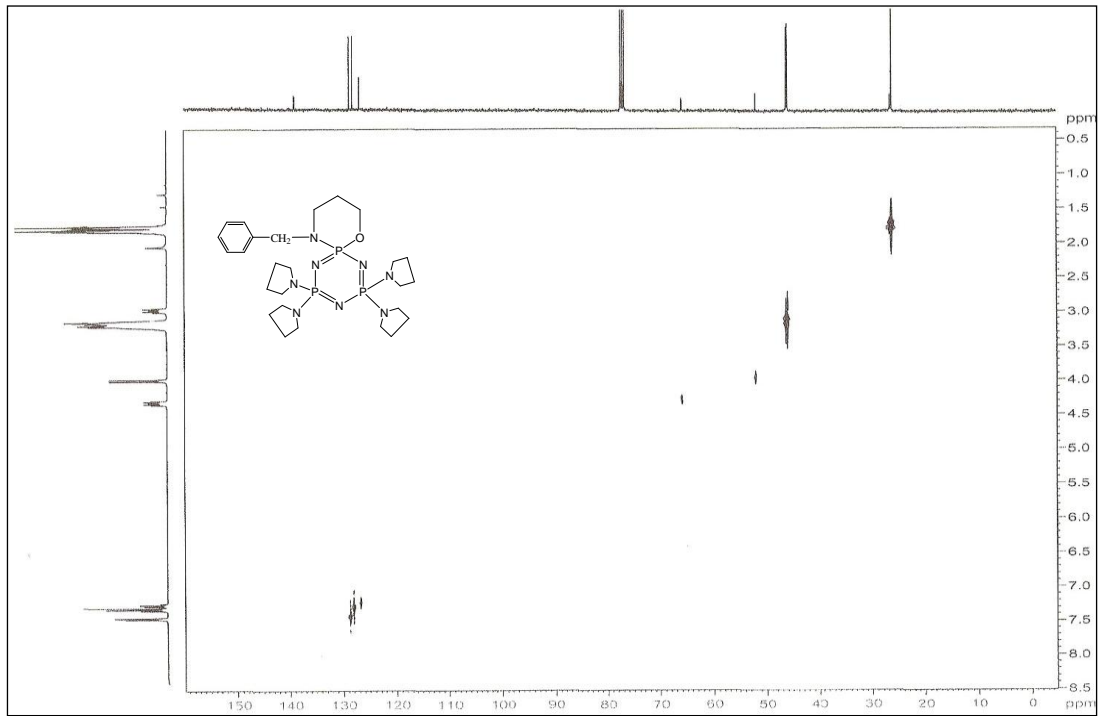
Bileşik **(14)**'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



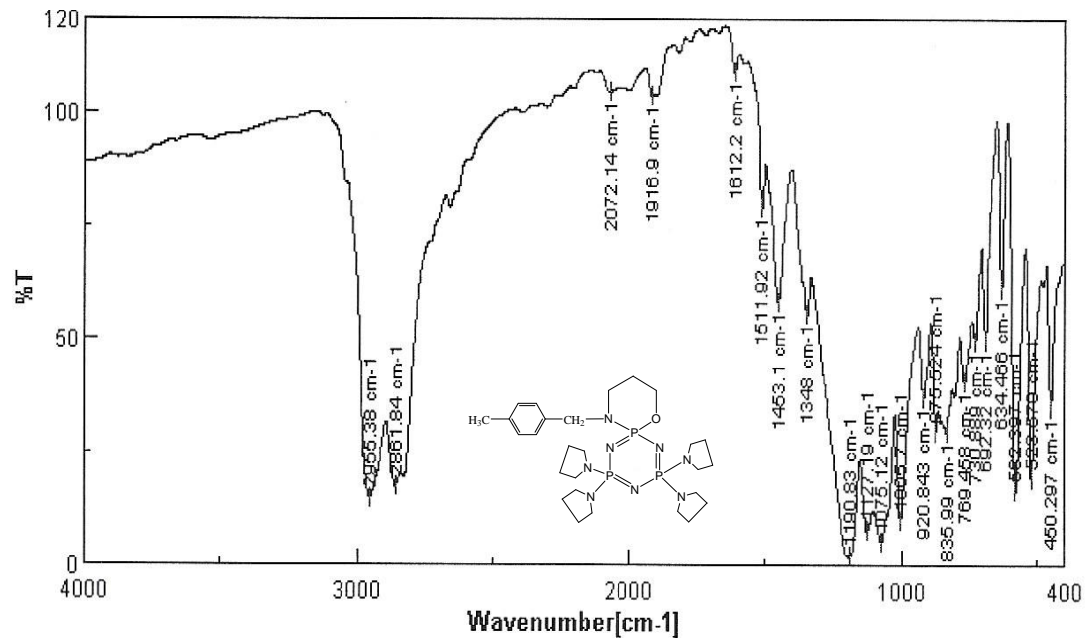
Bileşik (14)'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



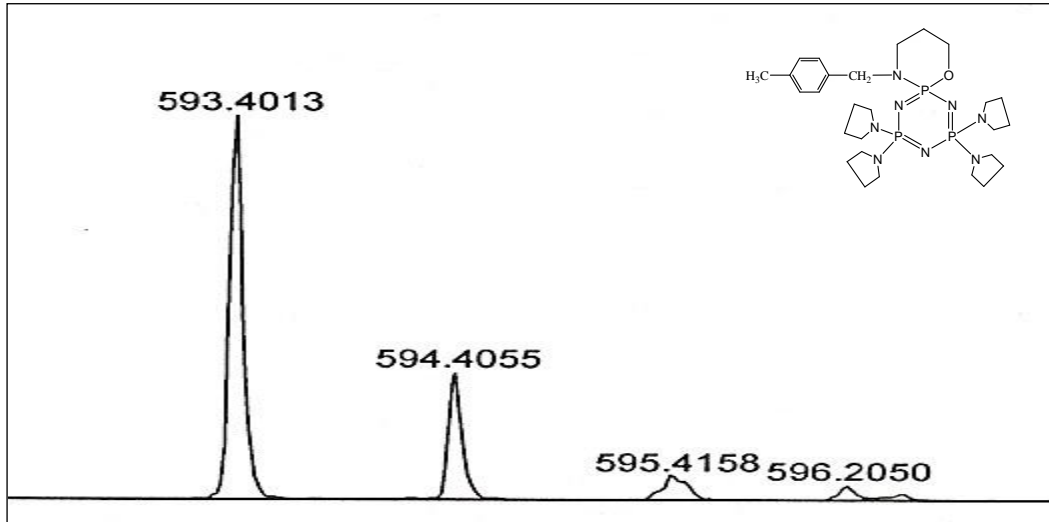
Bileşik (14)'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



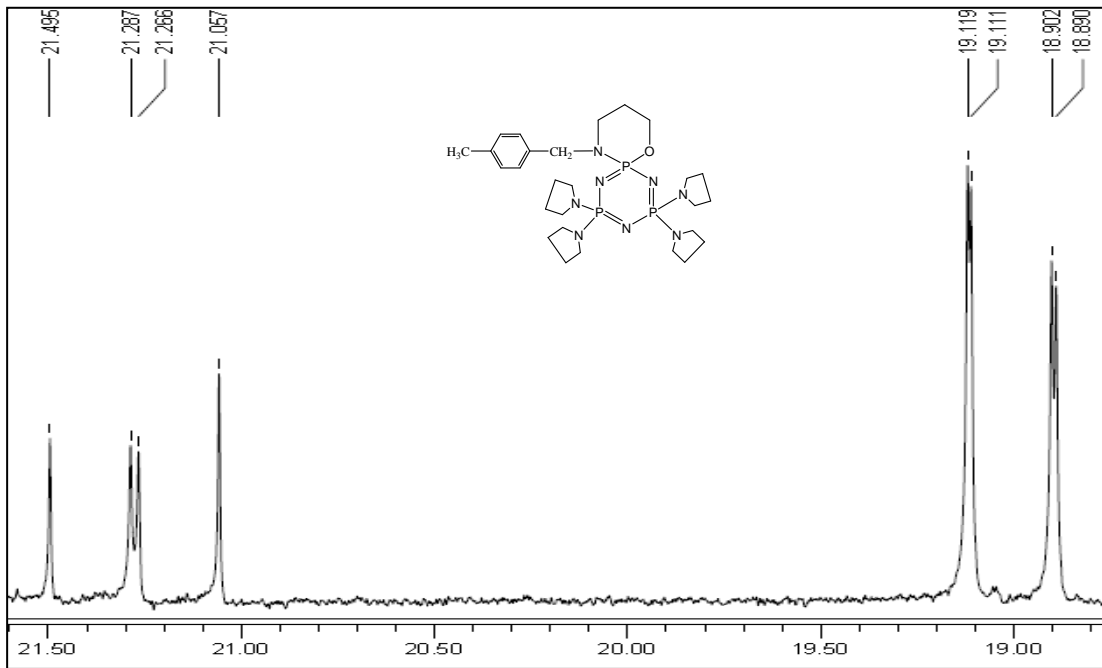
Bileşik (14)'ün HETCOR Spektrumu



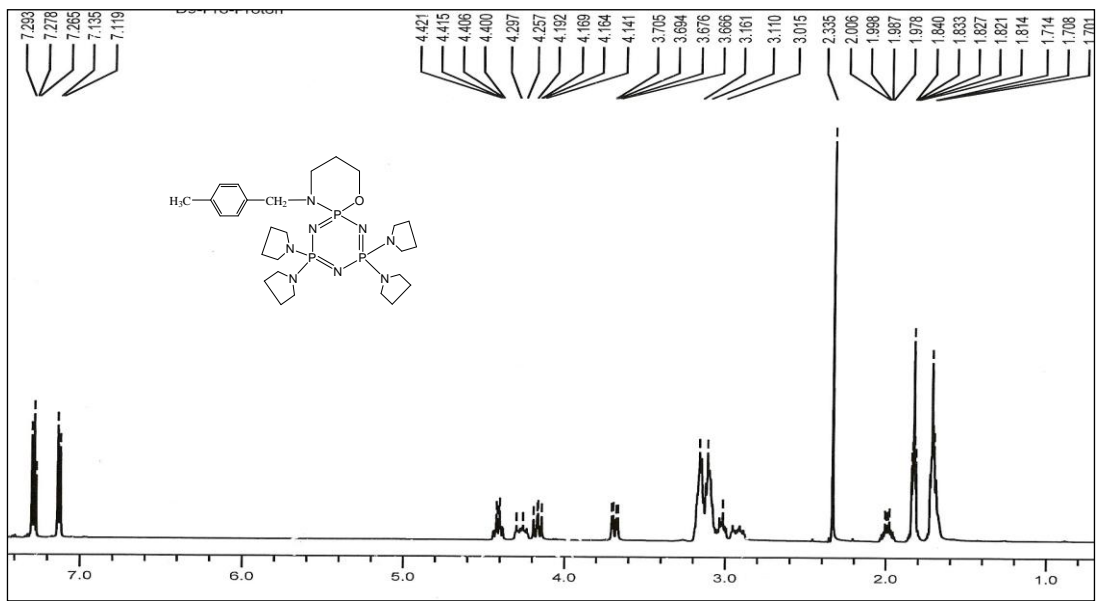
Bileşik (15)'in FTIR Spektrumu



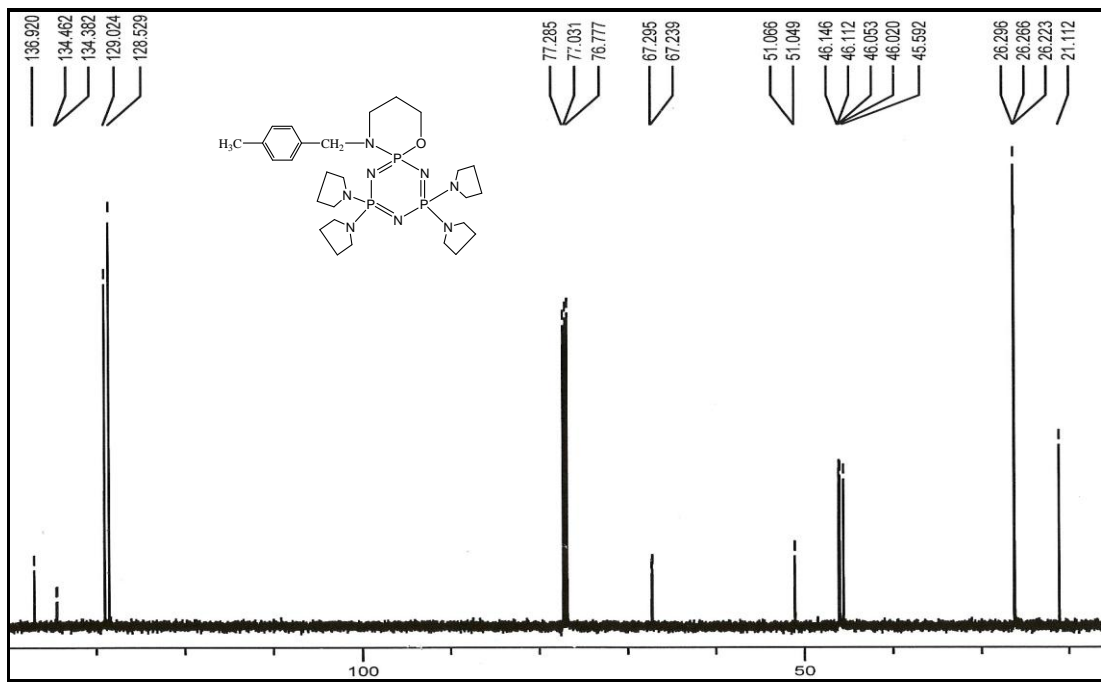
Bileşik (15)'in Kütle Spektrumu



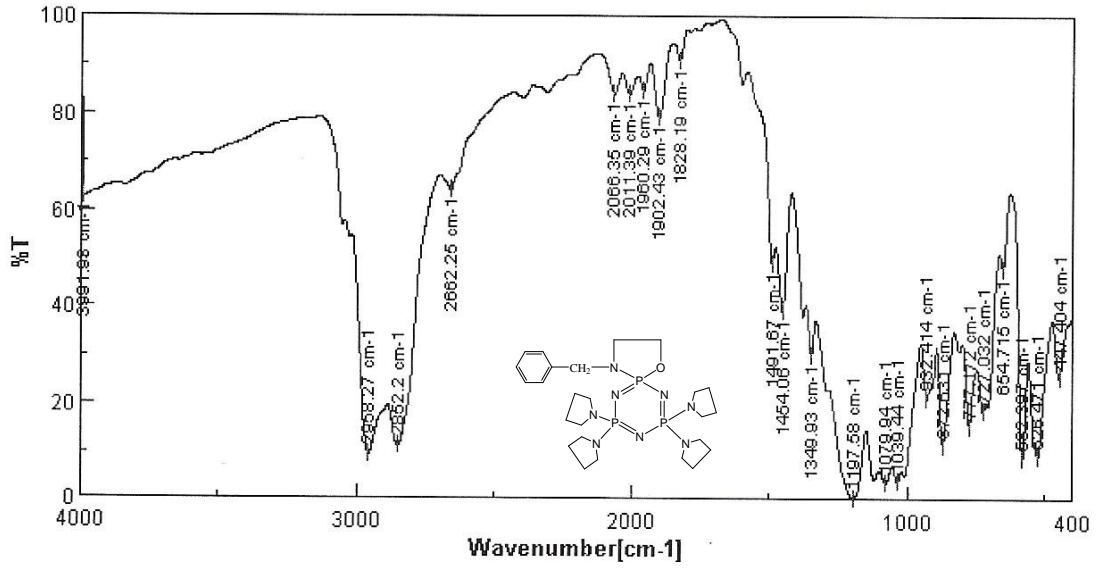
Bileşik (15)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



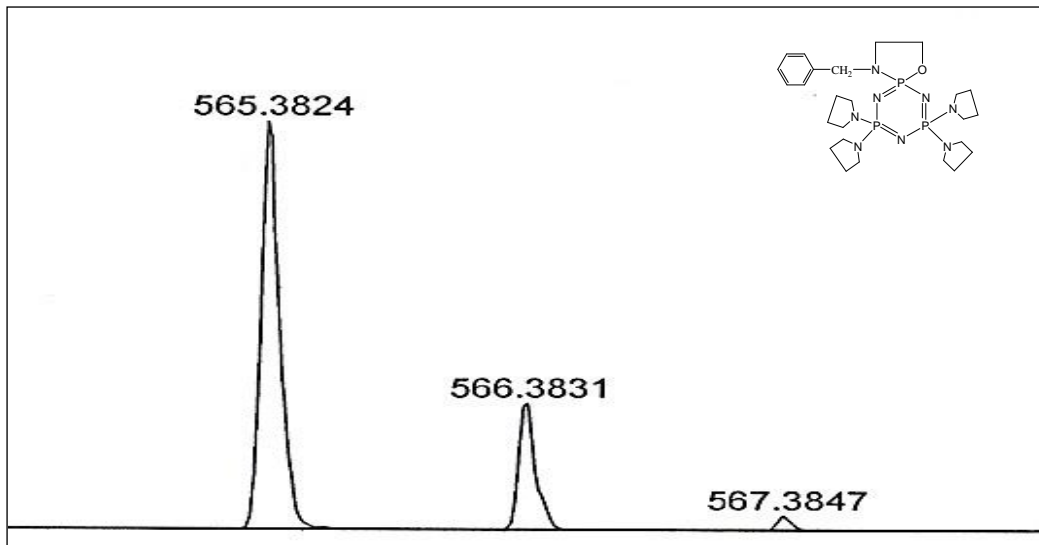
Bileşik (15)'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



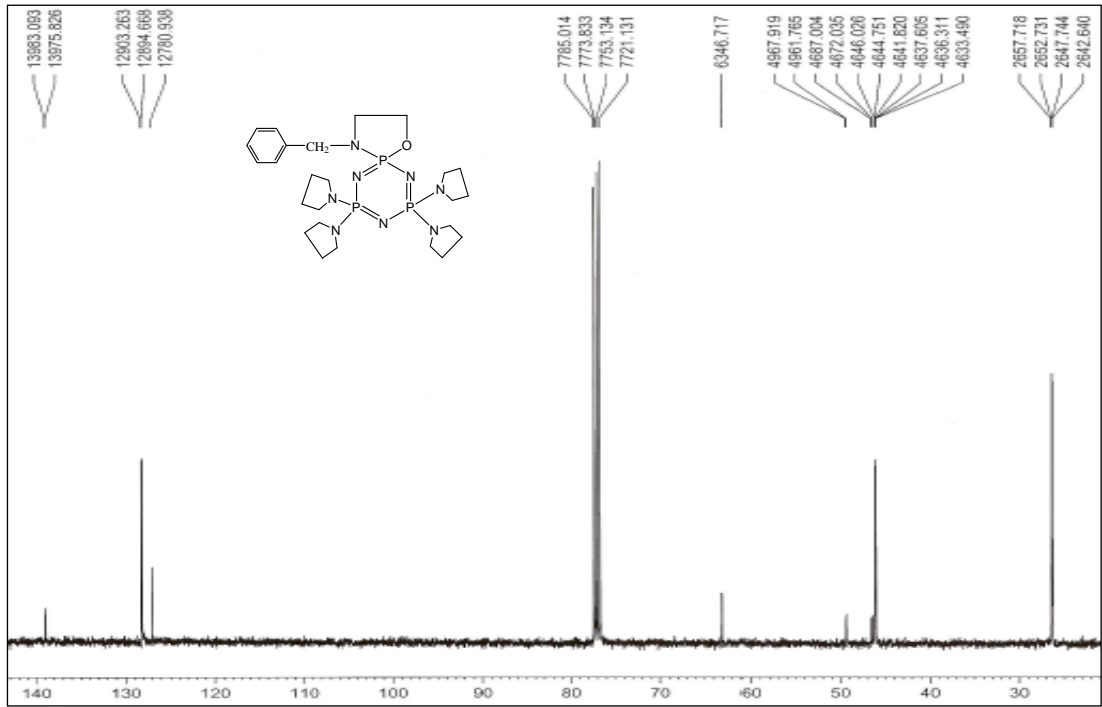
Bileşik (15)'in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



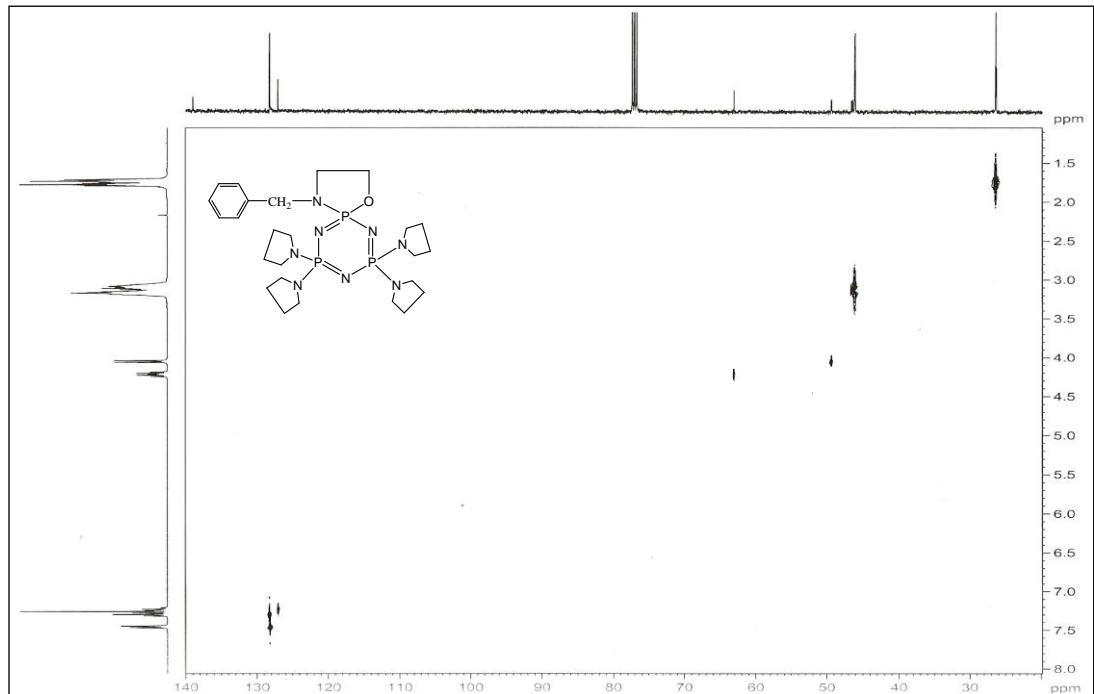
Bileşik (16)'nın FTIR Spektrumu



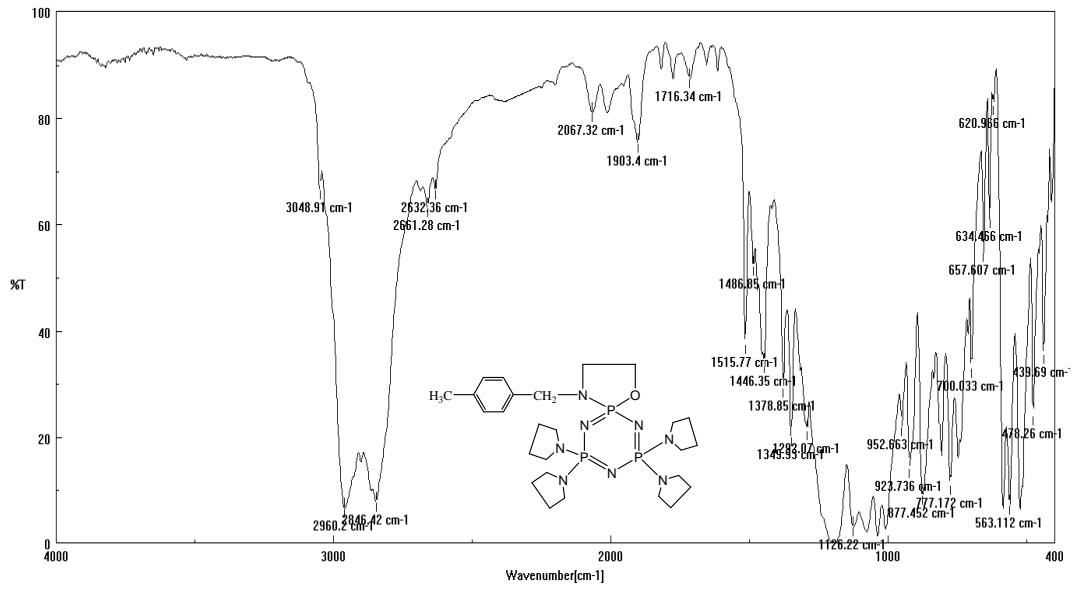
Bileşik (16)'nın Kütle Spektrumu



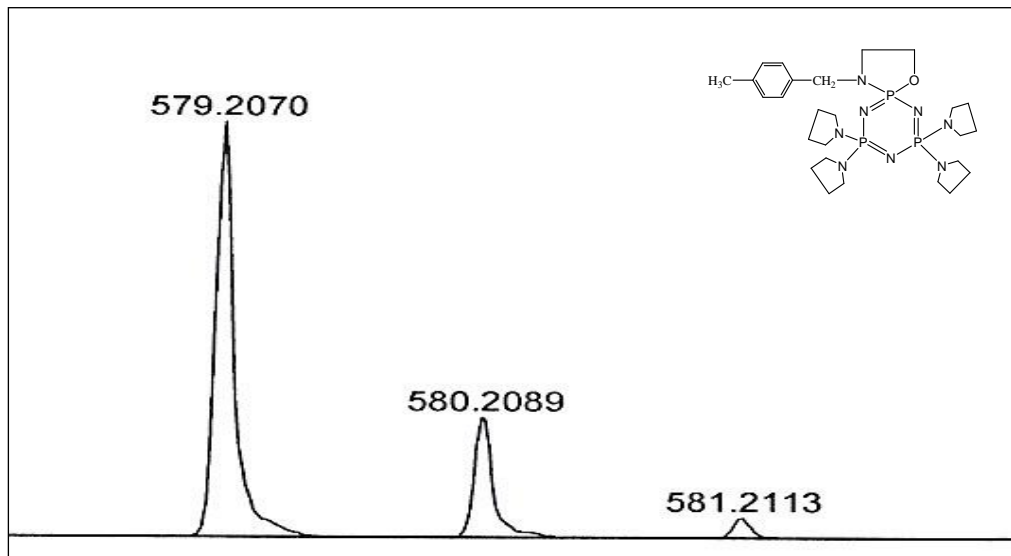
Bileşik (16)'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



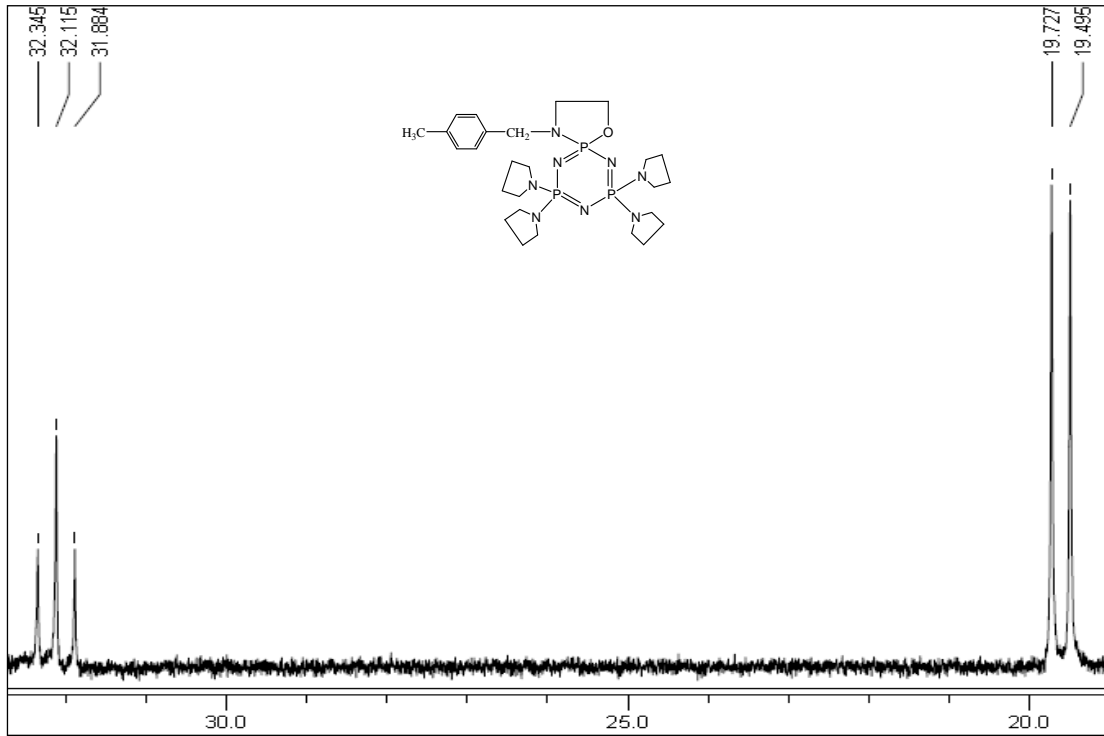
Bileşik (16)'nın HETCOR Spektrumu



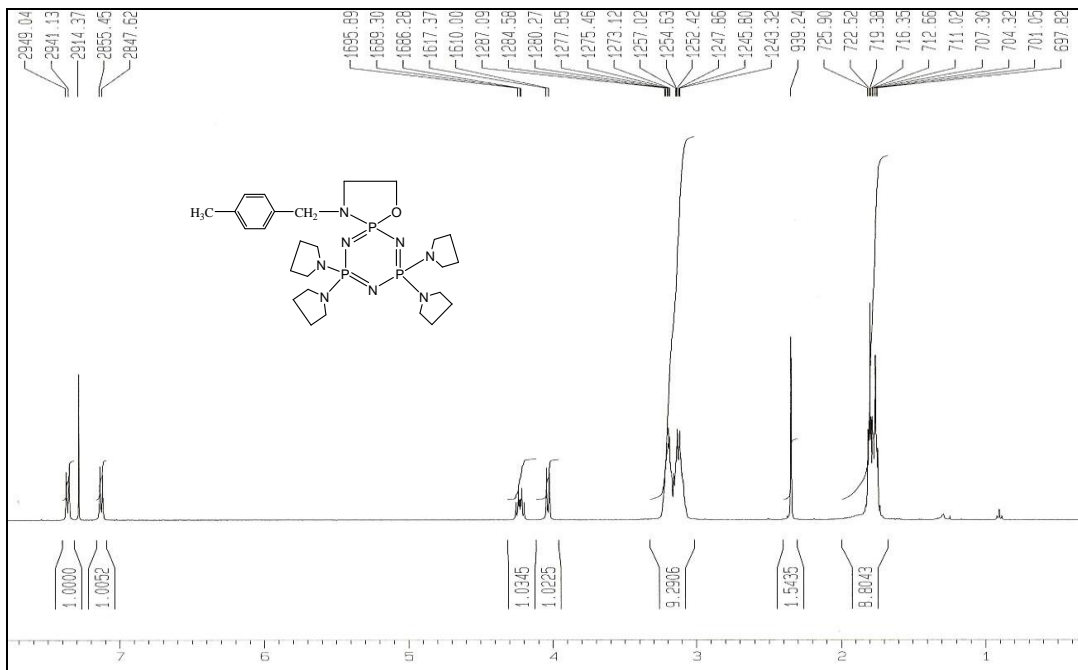
Bileşik (17)'nin FTIR Spektrumu



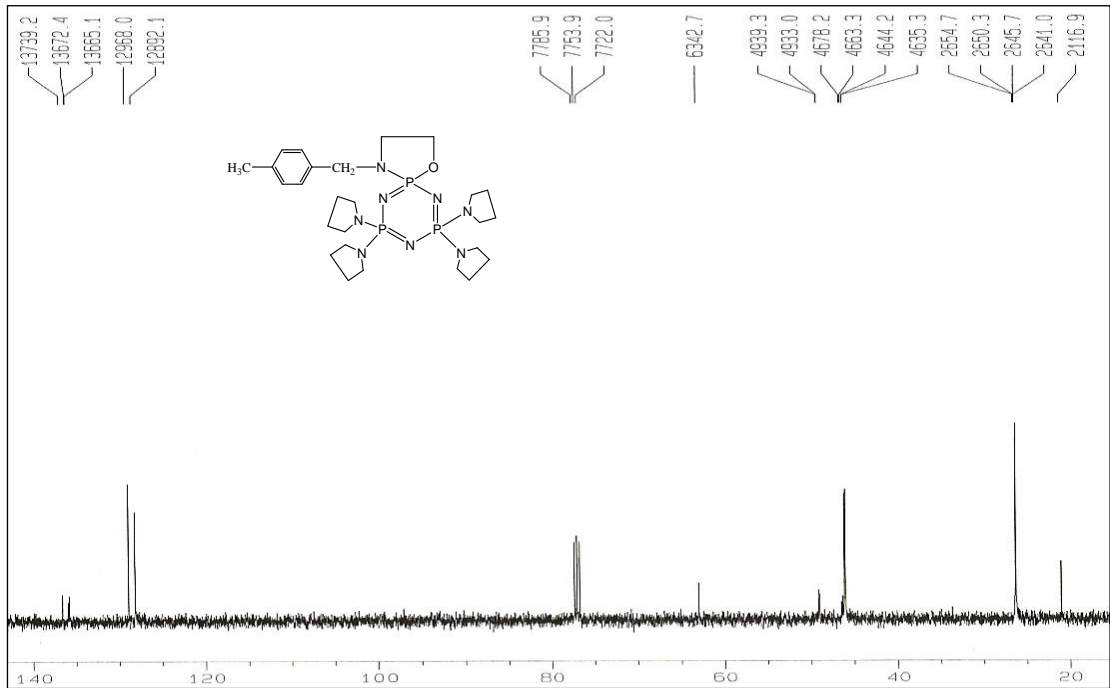
Bileşik (17)'nin Kütle Spektrumu



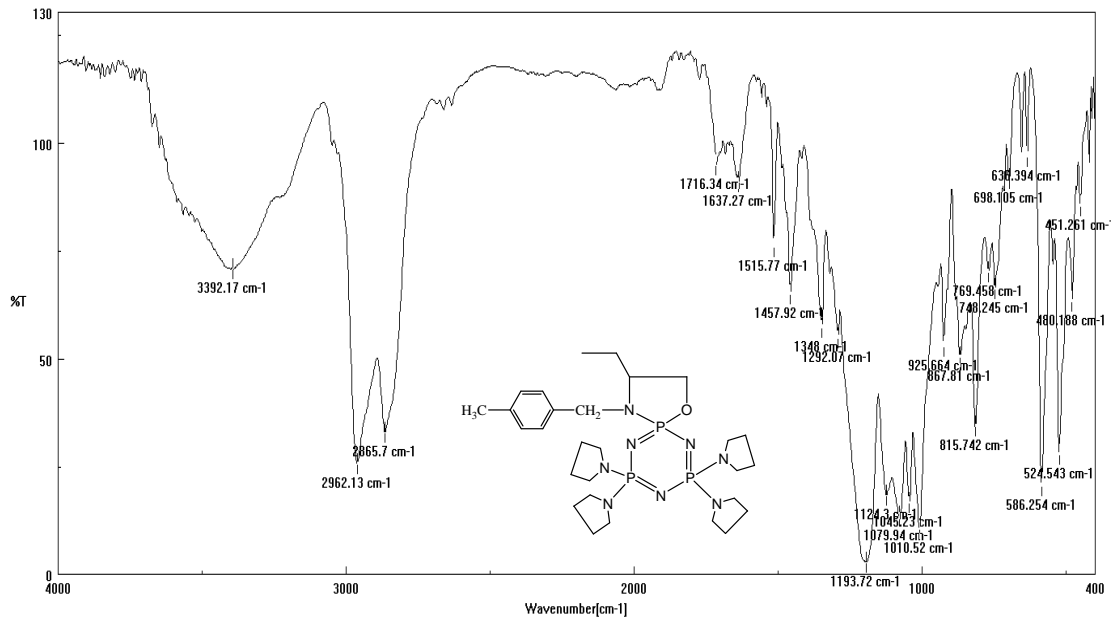
Bileşik (17)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



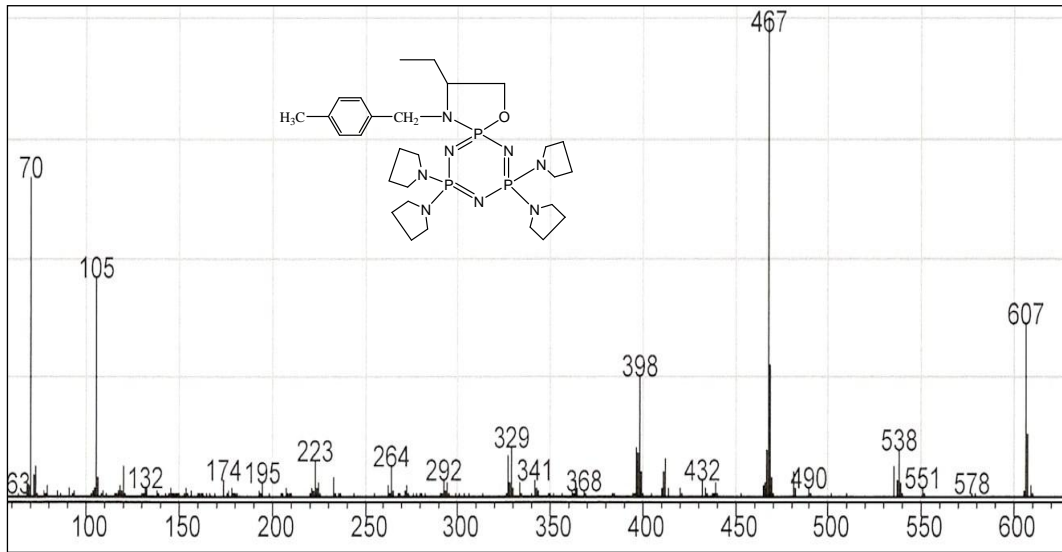
Bileşik (17)'nin ^1H -NMR Spektrumu



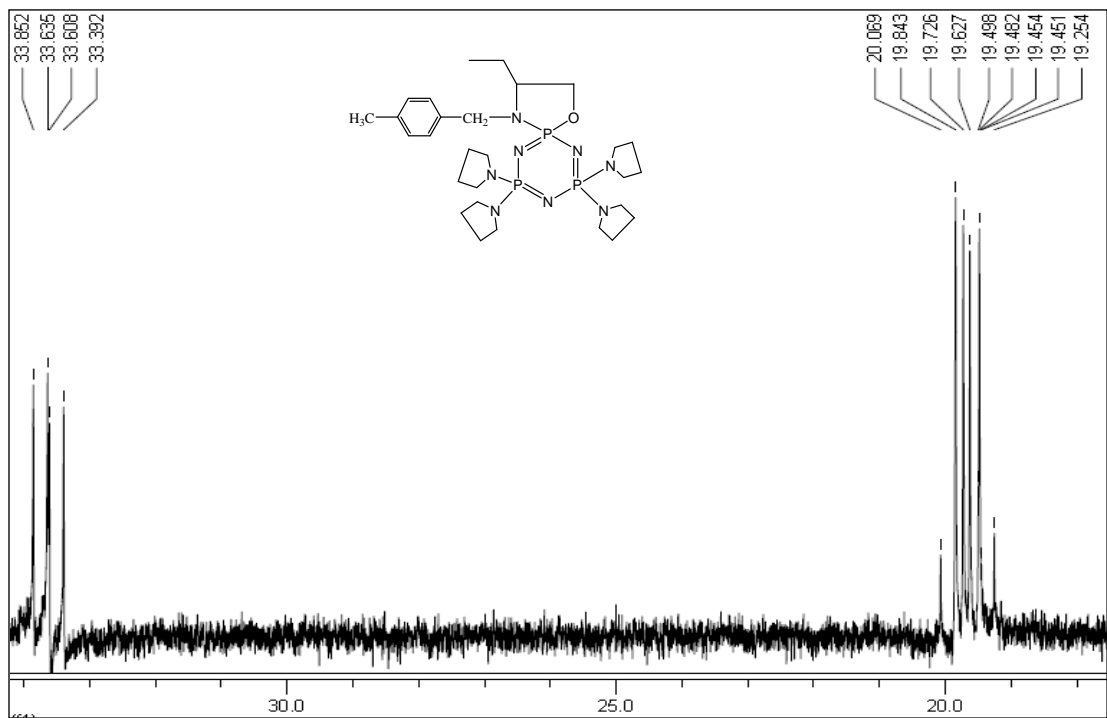
Bileşik (17)'nin ¹³C-NMR Spektrumu



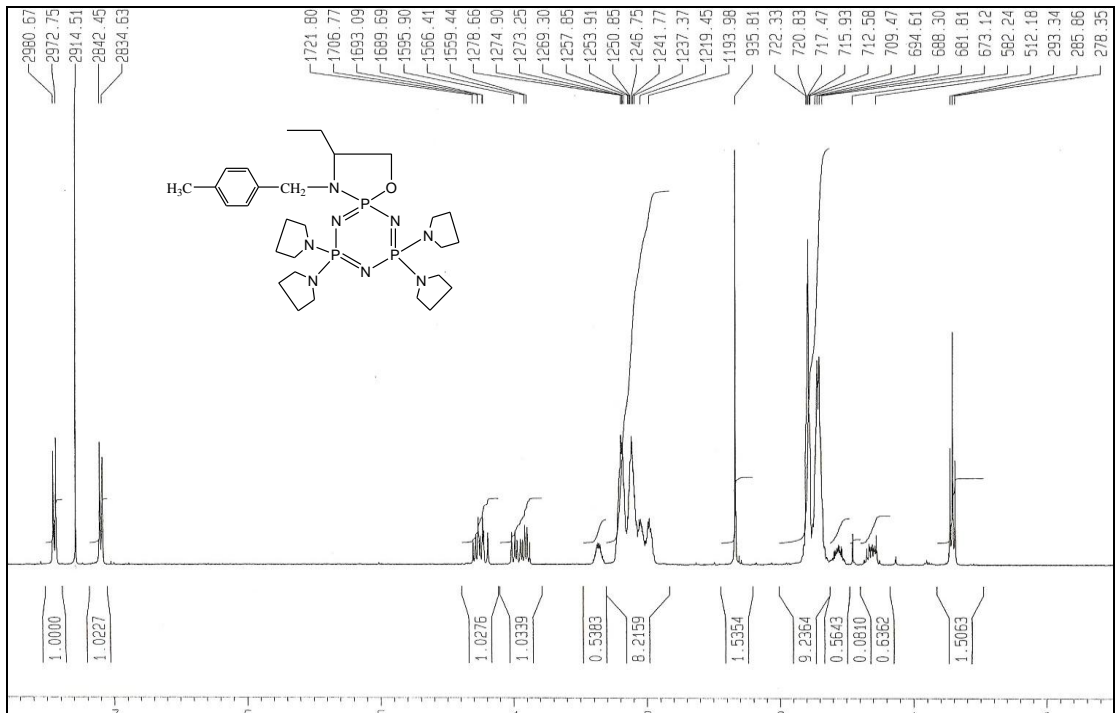
Bileşik (18)'in FTIR Spektrumu



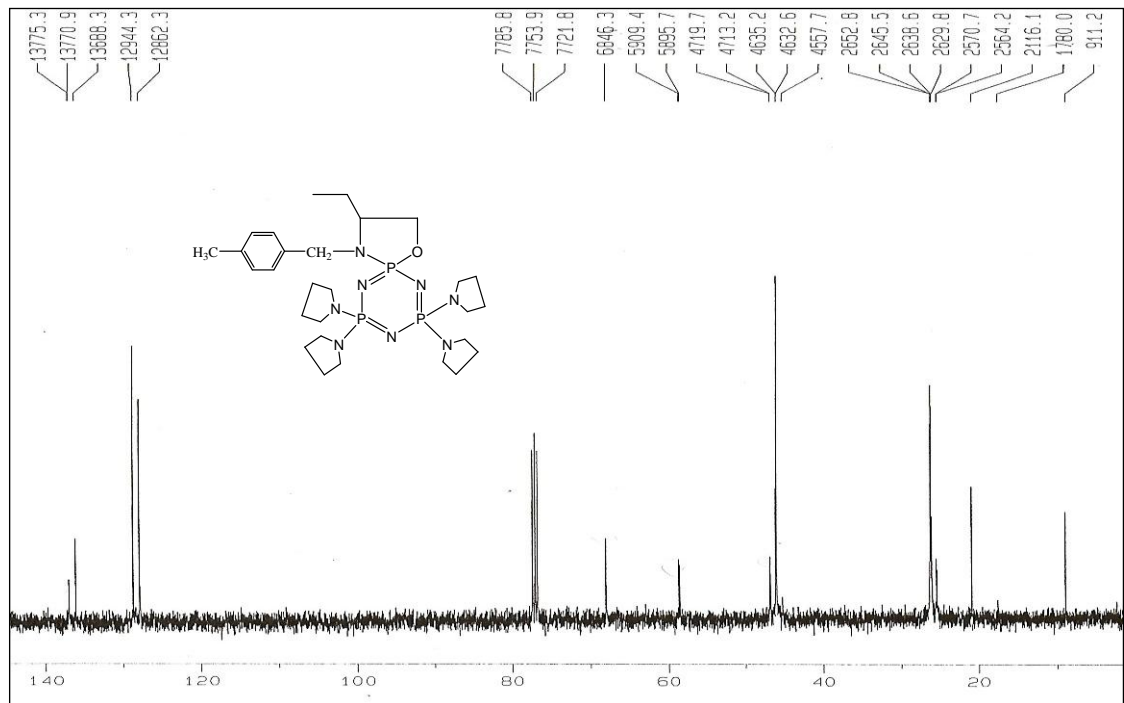
Bileşik (18)'in Kütle Spektrumu



Bileşik (18)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



Bileşik (18)'in ¹H-NMR Spektrumu



Bileşik (18)'in ¹³C-NMR Spektrumu