

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFOR-KLOR BAĞI İÇEREN BİLEŞİKLERİN -NH₂,
-SH ve -OH FONKSİYONEL GRUPLARI İLE
ETKİLEŞTİRİLMESİ

SÜMEYYA ALATAŞ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA, 2012

Tezin Başlığı: **Fosfor-Klor Bağı İçeren Bileşiklerin –NH₂, -SH ve –OH Fonksiyonel Grupları İle Etkileştirilmesi**

Tezi Hazırlayan: Sümeyya Alataş

Sınav Tarihi: 16.04.2012

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek KİMYA Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Adem KILIÇ (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü)

Doç. Dr. Saliha BEGEÇ (İnönü Üniversitesi)

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR (İnönü Üniversitesi)

Prof Dr. Bülent ALICI (İnönü Üniversitesi)

Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ (İnönü Üniversitesi)

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum "Fosfor-Klor Bağı İçeren Bileřiklerin –NH₂, -SH ve –OH Fonksiyonel Grupları İle Etkileřtirilmesi" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dūřecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sümeyya Alataş

ÖZET

Doktora Tezi

FOSFOR-KLOR BAĞI İÇEREN BİLEŞİKLERİN -NH₂, -SH ve -OH FONKSİYONEL GRUPLARI İLE ETKİLEŞTİRİLMESİ

Sümeyya ALATAŞ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

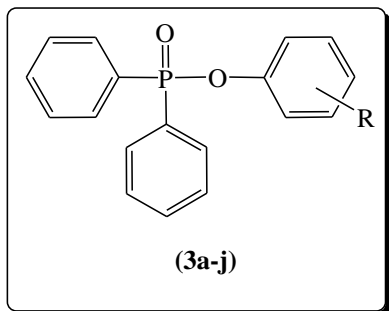
xxiii + 167

2012

Danışman: Doç. Dr. Saliha BEGEÇ

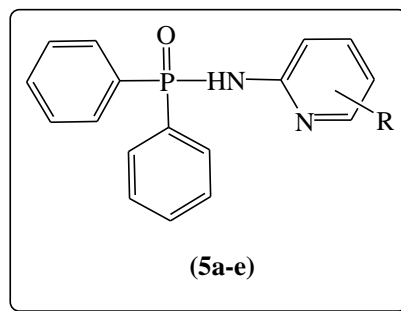
Organofosfor bileşikleri, kimyasal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel, tarımsal ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu çalışmada, fosfor-klor bağı içeren bileşiklerin -NH₂, -OH, -SH fonksiyonel grubu içeren bileşiklerle tepkime şartları incelendi. Tepkimeler sonucunda P-N (**5a-e**, **11**, **17a-e**), P-O (**3a-j**, **9a-h**) ve P-S (**13**, **15**, **18**, **19**, **20**) bağı içeren yeni bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Fosfor-klor bağı içeren başlangıç bileşikleri olarak difenilfosfinik klorür (**1**), tiyofosforil klorür (**7**), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (**16**) bileşikleri kullanılmıştır.



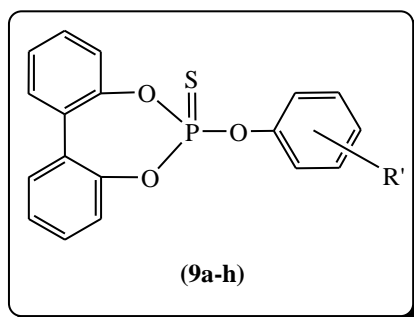
R

- 3a)** 2,4-di-metil
- 3b)** 3,4-di-metil
- 3c)** 2,6-di-metil
- 3d)** 2,4,6-tri-metil
- 3e)** 4-*ter*-bütil
- 3f)** 4-*ter*-bütil-2-metil
- 3g)** 2-*ter*-bütil-4-metil
- 3h)** 2-*ter*-bütil-6-metil
- 3i)** 2,6-di-*ter*-bütil-4-metil
- 3j)** 2,4,6-tri-*ter*-bütil



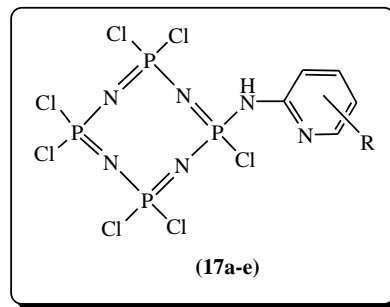
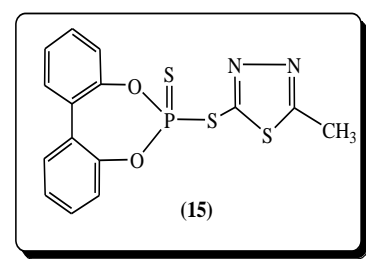
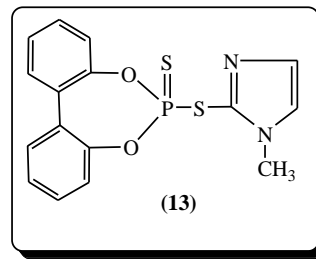
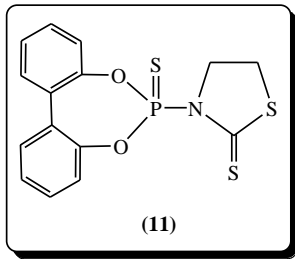
R

- 5a)** R=H
- 5b)** R=3-Me
- 5c)** R=4-Me
- 5d)** R=5-Me
- 5e)** R=6-Me



R

- 9a)** 2,4-di-metil
- 9b)** 3,4-di-metil
- 9c)** 2,6-di-metil
- 9d)** 2,4,6-tri-metil
- 9e)** 4-*ter*-bütil
- 9f)** 4-*ter*-bütil-2-metil
- 9g)** 2-*ter*-bütil-4-metil
- 9h)** 2-*ter*-bütil-6-metil



R

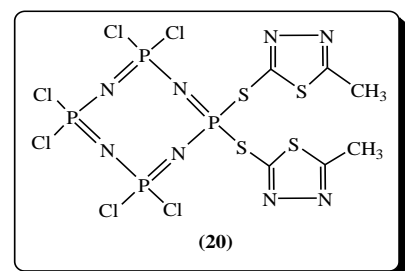
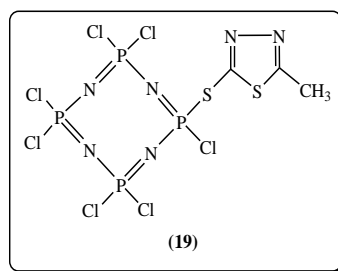
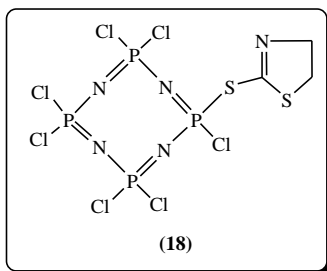
17a) R=H

17b) R=3-Me

17c) R=4-Me

17d) R=5-Me

17e) R=6-Me



ANAHTAR KELİMELER: Organofosfor bileşikleri, difenilfosfinik klorür, tiyofosforil klorür, fosfazen, fenol, aminopridin, merkaptotiyazolin

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

TREATMENT OF COMPOUNDS CONTAINING PHOSPHORUS-CHLORINE BOND WITH -NH₂, -SH, -OH FUNCTIONAL GROUPS

Sümeyya ALATAŞ

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Department

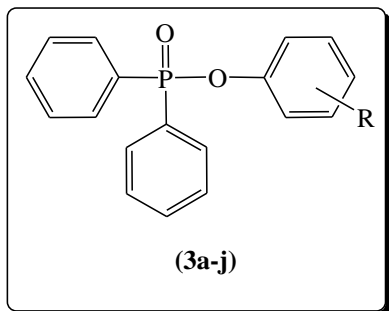
xxiii + 167

2012

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

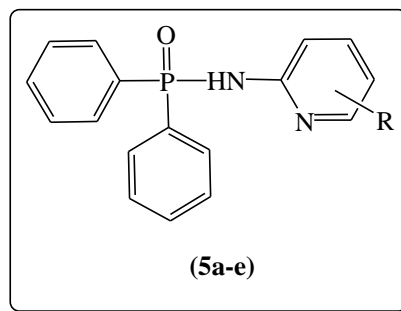
Organophosphorus compounds are important class of chemical compounds. These compounds have found a wide range of applications in the areas of industrial, agricultural, and medicinal chemistry owing to their biological and physical properties.

In this thesis, reaction conditions of compounds containing phosphorus-chlorine bond with -NH₂, -OH, -SH functional groups were examined. At the end of the reactions, new compounds containing P-N (**5a-e**, **11**, **17a-e**), P-O (**3a-j**, **9a-h**) and P-S (**13**, **15**, **18**, **19**, **20**) bond have been synthesized. The structures of new compounds were defined by spectroscopic techniques. Diphenylphosphinic chloride (**1**), thiophosphoryl chloride (**7**), oktachlorocyclotetraphosphazetetraen (**16**) were used as compounds containing phosphorus-chlorine bond.



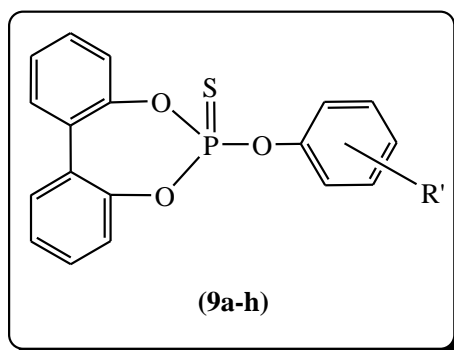
R

- 3a)** 2,4-di-methyl
- 3b)** 3,4-di-methyl
- 3c)** 2,6-di-methyl
- 3d)** 2,4,6-tri-methyl
- 3e)** 4-*tert*-butyl
- 3f)** 4-*tert*-butyl-2-methyl
- 3g)** 2-*tert*-butyl-4-methyl
- 3h)** 2-*tert*-butyl-6-methyl
- 3i)** 2,6-di-*tert*-butyl-4-methyl
- 3j)** 2,4,6-tri-*tert*-butyl



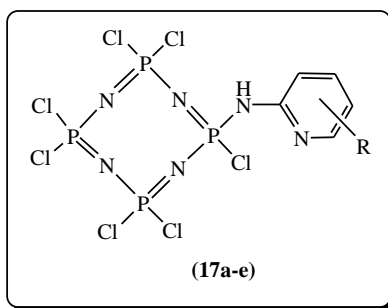
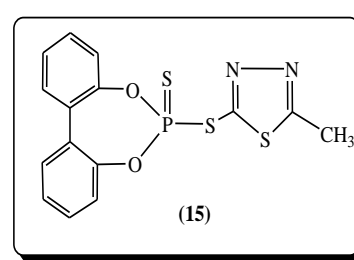
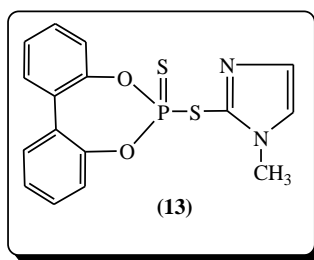
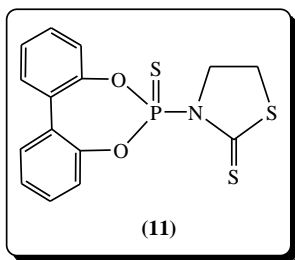
R

- 5a)** R=H
- 5b)** R=3-Me
- 5c)** R=4-Me
- 5d)** R=5-Me
- 5e)** R=6-Me



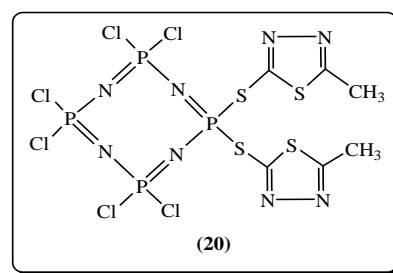
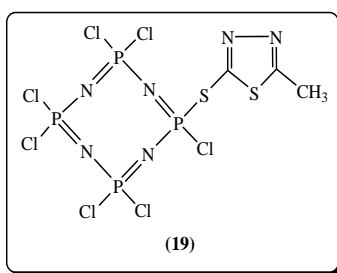
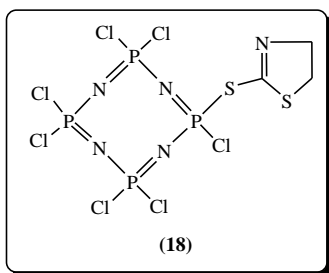
R

- 9a)** 2,4-di-methyl
- 9b)** 3,4-di-methyl
- 9c)** 2,6-di-methyl
- 9d)** 2,4,6-tri-methyl
- 9e)** 4-*ter*-butyl
- 9f)** 4-*ter*-butyl-2-methyl
- 9g)** 2-*ter*-butyl-4-methyl
- 9h)** 2-*ter*-butyl-6-methyl



R

- 17a)** R=H
17b) R=3-Me
17c) R=4-Me
17d) R=5-Me
17e) R=6-Me



KEYWORDS: Organophosphorus compounds, diphenylphosphinic chloride, thiophosphoryl chloride, phosphazene, phenol, aminopridine, mercaptothiazoline

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalıŐmayı öneren ve gerçekleŐtirmem için büyük bir ilgi ile tüm imkanları sağlamaya çalıŐan, gerekli yerlerde uyarıları ve önerileriyle beni yönlendiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışman hocam sayın Doç. Dr. Saliha BEGEÇ'e sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez alıŐması kapsamında yapmıŐ olduğum çalıŐmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan tez izleme komitesi üyelerinden hocalarım sayın Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Prof. Dr. Bülent ALICI'ya teŐekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalıŐmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen hocalarım sayın Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Serpil DEMİR'e teşekkür ederim.

Bu çalıŐmayı gerçekleŐtirmemde 2008/49 numaralı ve "Fosfor-Klor Bağı İçeren Bileşiklerin –NH₂, –SH ve –OH Fonksiyonel Grupları İle Etkileştirilmesi" baŐlıklı proje ile finansal destek sunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teŐekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
TABLolar DİZİNİ.....	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiii
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Organofosfor Kimyası.....	1
1.2. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılması (IUPAC).....	2
1.3. Organofosfor Bileşiklerinin Koordinasyon Sayıları ve Bağ Sayılarına Göre Sınıflandırılmaları.....	4
1.4. Fosfor-karbon bileşikleri.....	6
1.4.1. Fosfinler.....	6
1.4.1.1. Fosfinlerin eldesi.....	7
1.4.2. Fosfin oksitler.....	8
1.4.2.1. Fosfin oksitlerin eldesi.....	9
1.4.2.2. Fosfin oksitlerin tepkimeleri.....	9
1.4.2.3. Fosfonil ve fosfinil halojenürler.....	10

1.5.	Fosfor-azot bileşikleri.....	11
1.5.1.	Fosfazelerin tarihsel geçmişi.....	12
1.5.2.	Halofosfazelerin aminolizi.....	15
1.5.3.	Halofosfazelerin alkoksit ve ariloksitler ile tepkimeleri.....	16
1.6.	Fosfor-kükürt bileşikleri.....	18
1.6.1.	Tiyofosforil halojenürler.....	18
1.7.	Fosfor-oksijen bileşikleri.....	19
1.7.1.	Ortofosfat esterlerin hazırlanması.....	20
1.7.2.	Esterlerin özellikleri.....	20
1.8.	Konu İle İlgili Çalışmalar.....	21
1.9.	Çalışmanın amacı.....	30
2.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
2.1.	Alkil Süstitüye Aril Difenilfosfinat Esterlerin Genel Sentezi.....	32
2.1.1.	2,4-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3a</i>	32
2.1.2.	3,4-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3b</i>	33
2.1.3.	2,6-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3c</i>	33
2.1.4.	2,4,6-Trimetilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3d</i>	34
2.1.5.	4- <i>Ter</i> -bütilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3e</i>	34
2.1.6.	4- <i>Ter</i> -bütil-2-metilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3f</i>	35
2.1.7.	2- <i>Ter</i> -bütil-4-metilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3g</i>	35
2.1.8.	2- <i>Ter</i> -bütil-6-metilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3h</i>	36
2.1.9.	2,6-Di- <i>ter</i> -bütil-4-metilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3i</i>	36
2.1.10.	2,4,6-Tri- <i>ter</i> -bütilfenoksi difenilfosfinoksit, <i>3j</i>	37
2.2.	Difenilaminopridilfosfin Oksit Türevlerinin Sentezi.....	37
2.2.1.	2-Aminopridil difenilfosfin oksit, <i>5a</i>	38

2.2.2.	2-Amino-3-metilpridil difenilfosfin oksit, <i>5b</i>	38
2.2.3.	2-Amino-4-metilpridil difenilfosfin oksit, <i>5c</i>	39
2.2.4.	2-Amino-5-metilpridil difenilfosfin oksit, <i>5d</i>	39
2.2.5.	2-Amino-6-metilpridil difenilfosfin oksit, <i>5e</i>	40
2.3.	Aril 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat Türevlerinin Sentezi.....	40
2.3.1.	2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat` in sentezi, <i>8</i>	41
2.3.2.	2,4-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9a</i>	42
2.3.3.	3,4-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9b</i>	42
2.3.4.	2,6-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9c</i>	43
2.3.5.	2,4,6-Trimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9d</i>	43
2.3.6.	4- <i>Ter</i> -bütilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9e</i>	44
2.3.7.	4- <i>Ter</i> -bütil-2-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9f</i>	44
2.3.8.	2- <i>Ter</i> -bütil-4-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9g</i>	45
2.3.9.	2- <i>Ter</i> -bütil-6-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, <i>9h</i>	45
2.4.	Merkapto grubu içeren ligantlarla 2,2' Dioksobifenilfosfinotiyonat`ın tepkimesi.....	46
2.4.1.	2-Merkapto-2-tiyazolin ile 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat`ın tepkimesi, <i>11</i>	46
2.4.2.	2-Merkapto-1-metylimidazol ile 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat`ın tepkimesi, <i>13</i>	47
2.4.3.	2-Merkapto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol ile 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat`ın tepkimesi, <i>15</i>	48
2.5.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-aminopridin türevlerinin tepkimeleri	49
2.5.1.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-aminopridin`in tepkimesi, <i>17a</i>	49
2.5.2.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-3-metilpridin`in tepkimesi, <i>17b</i> ..	50
2.5.3.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-4-metilpridin`in tepkimesi, <i>17c</i> ..	50

2.5.4.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-5-metilpridin`in tepkimesi,17d..	51
2.5.5.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-6-metilpridin`in tepkimesi,17e..	51
2.6.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile merkaptto grubu içeren ligantların tepkimeleri.....	52
2.6.1.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-merkaptto-2-tiyazolin`in tepkimesi,18..	52
2.6.2.	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-merkaptto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol`un tepkimesi,19, 20.....	53
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	54
3.1.	(3a) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	54
3.2.	(3b) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	57
3.3.	(3c) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	60
3.4.	(3d) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	63
3.5.	(3e) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	66
3.6.	(3f) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	69
3.7.	(3g) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	72
3.8.	(3h) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	75
3.9.	(3i) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	78
3.10.	(3j) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	81
3.11.	(5a) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	84
3.12.	(5b) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	87
3.13.	(5c) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	90
3.14.	(5d) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	93
3.15.	(5e) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	96
3.16.	(8) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	99
3.17.	(9a) Bileşiğinin Yapı Analizi.....	101

3.18.	(9b) Bileşiminin Yapı Analizi.....	104
3.19.	(9c) Bileşiminin Yapı Analizi.....	109
3.20.	(9d) Bileşiminin Yapı Analizi.....	112
3.21.	(9e) Bileşiminin Yapı Analizi.....	115
3.22.	(9f) Bileşiminin Yapı Analizi.....	120
3.23.	(9g) Bileşiminin Yapı Analizi.....	123
3.24.	(9h) Bileşiminin Yapı Analizi.....	126
3.25.	(11) Bileşiminin Yapı Analizi.....	129
3.26.	(13) Bileşiminin Yapı Analizi.....	134
3.27.	(15) Bileşiminin Yapı Analizi.....	137
3.28.	(17a) Bileşiminin Yapı Analizi.....	138
3.29.	(17b) Bileşiminin Yapı Analizi.....	142
3.30.	(17c) Bileşiminin Yapı Analizi.....	143
3.31.	(17d) Bileşiminin Yapı Analizi.....	145
3.32.	(17e) Bileşiminin Yapı Analizi.....	148
3.33.	(18) Bileşiminin Yapı Analizi.....	151
3.34.	(19) Bileşiminin Yapı Analizi.....	154
3.35.	(20) Bileşiminin Yapı Analizi.....	156
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	158
5.	KAYNAKLAR.....	163
	ÖZGEÇMİŞ.....	167

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.1.1.	Bilinen organofosfor bileşiklerinin genel gösterimi.....	6
Şekil.1.2	Trimerin yapısı.....	14
Şekil 3.1.	(3a) Bileşiğinin yapısı.....	54
Şekil 3.2.	(3a) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.3.	(3a) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.4.	(3a) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.5.	(3a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 3.6	(3a) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	56
Şekil 3.7.	(3b) Bileşiğinin yapısı.....	57
Şekil 3.8.	(3b) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.9.	(3b) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.10.	(3b) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.11.	(3b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 3.12	(3b) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	59
Şekil 3.13.	(3c) Bileşiğinin yapısı.....	60
Şekil 3.14.	(3c) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.15.	(3c) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.16.	(3c) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.17.	(3c) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 3.18	(3c) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	62

Şekil 3.19.	(3d) Bileşiğinin yapısı.....	63
Şekil 3.20.	(3d) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.21.	(3d) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.22.	(3d) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	65
Şekil 3.23.	(3d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 3.24.	(3d) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	65
Şekil 3.25.	(3e) Bileşiğinin yapısı.....	66
Şekil 3.26.	(3e) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.27.	(3e) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.28.	(3e) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.29.	(3e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 3.30.	(3e) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	68
Şekil 3.31.	(3f) Bileşiğinin yapısı.....	69
Şekil 3.32.	(3f) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.33.	(3f) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.34.	(3f) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.35.	(3f) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 3.36.	(3f) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	71
Şekil 3.37.	(3g) Bileşiğinin yapısı.....	72
Şekil 3.38.	(3g) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.39.	(3g) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	73

Şekil 3.40.	(3g) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.41.	(3g) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	74
Şekil 3.42.	(3g) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	74
Şekil 3.43.	(3h) Bileşiğinin yapısı.....	75
Şekil 3.44.	(3h) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.45.	(3h) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.46.	(3h) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	77
Şekil 3.47.	(3h) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 3.48.	(3h) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	77
Şekil 3.49.	(3i) Bileşiğinin yapısı.....	78
Şekil 3.50.	(3i) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.51.	(3i) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.52.	(3i) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.53.	(3i) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 3.54.	(3i) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	80
Şekil 3.55.	(3j) Bileşiğinin yapısı.....	81
Şekil 3.56.	(3j) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.57.	(3j) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.58.	(3j) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	83
Şekil 3.59.	(3j) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 3.60.	(3j) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	83

Şekil 3.61.	(5a) Bileşiğinin yapısı.....	84
Şekil 3.62.	(5a) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.63.	(5a) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.64.	(5a) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	86
Şekil 3.65.	(5a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	86
Şekil 3.66.	(5a) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	86
Şekil 3.67.	(5b) Bileşiğinin yapısı.....	87
Şekil 3.68.	(5b) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	88
Şekil 3.69.	(5b) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	88
Şekil 3.70.	(5b) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	89
Şekil 3.71.	(5b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	89
Şekil 3.72.	(5b) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	89
Şekil 3.73.	(5c) Bileşiğinin yapısı.....	90
Şekil 3.74.	(5c) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	91
Şekil 3.75.	(5c) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	91
Şekil 3.76.	(5c) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.77.	(5c) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 3.78.	(5c) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	92
Şekil 3.79.	(5d) Bileşiğinin yapısı.....	93
Şekil 3.80.	(5d) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	94
Şekil 3.81.	(5d) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	94

Şekil 3.82.	(5d) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.83.	(5d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
Şekil 3.84.	(5d) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	95
Şekil 3.85.	(5e) Bileşiğinin yapısı.....	96
Şekil 3.86.	(5e) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	97
Şekil 3.87.	(5e) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	97
Şekil 3.88.	(5e) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	98
Şekil 3.89.	(5e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
Şekil 3.90.	(5e) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	98
Şekil 3.91.	(8) Bileşiğinin yapısı.....	99
Şekil 3.92	(8) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.93.	(8) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.94.	(8) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.95.	(8) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	101
Şekil 3.96.	(9a) Bileşiğinin yapısı.....	101
Şekil 3.97.	(9a) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	102
Şekil 3.98.	(9a) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	103
Şekil 3.99.	(9a) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	103
Şekil 3.100.	(9a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	103
Şekil 3.101.	(9a) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	104
Şekil 3.102.	(9b) Bileşiğinin yapısı.....	104

Şekil 3.103.	(9b) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	105
Şekil 3.104.	(9b) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	106
Şekil 3.105.	(9b) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	106
Şekil 3.106.	(9b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	106
Şekil 3.107.	(9b) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	107
Şekil 3.108.	(9b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı..	107
Şekil 3.109.	(9c) Bileşiğinin yapısı.....	109
Şekil 3.110.	(9c) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	110
Şekil 3.111.	(9c) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	110
Şekil 3.112.	(9c) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	111
Şekil 3.113.	(9c) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	111
Şekil 3.114.	(9c) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	111
Şekil 3.115.	(9d) Bileşiğinin yapısı.....	112
Şekil 3.116.	(9d) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	113
Şekil 3.117.	(9d) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	113
Şekil 3.118	(9d) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	114
Şekil 3.119.	(9d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	114
Şekil 3.120.	(9d) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	114
Şekil 3.121.	(9e) Bileşiğinin yapısı.....	115
Şekil 3.122.	(9e) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	116
Şekil 3.123.	(9e) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	116

Şekil 3.124.	(9e) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	117
Şekil 3.125.	(9e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	117
Şekil 3.126.	(9e) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	117
Şekil 3.127.	(9e) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı..	118
Şekil 3.128.	(9f) Bileşiğinin yapısı.....	120
Şekil 3.129.	(9f) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	121
Şekil 3.130.	(9f) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	121
Şekil 3.131.	(9f) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	122
Şekil 3.132.	(9f) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	122
Şekil 3.133.	(9f) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	122
Şekil 3.134.	(9g) Bileşiğinin yapısı.....	123
Şekil 3.135.	(9g) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	124
Şekil 3.136.	(9g) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	124
Şekil 3.137.	(9g) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	125
Şekil 3.138.	(9g) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	125
Şekil 3.139.	(9g) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	125
Şekil 3.140.	(9h) Bileşiğinin yapısı.....	126
Şekil 3.141.	(9h) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	127
Şekil 3.142.	(9h) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	127
Şekil 3.143.	(9h) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	128
Şekil 3.144.	(9h) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	128

Şekil 3.145.	(9h) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	128
Şekil 3.146.	(11) Bileşiğinin yapısı.....	129
Şekil 3.147.	(11) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	130
Şekil 3.148.	(11) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	130
Şekil 3.149.	(11) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	131
Şekil 3.150.	(11) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	131
Şekil 3.151.	(11) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	131
Şekil 3.152.	(11) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı	132
Şekil 3.153.	(13) Bileşiğinin yapısı.....	134
Şekil 3.154.	(13) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	135
Şekil 3.155.	(13) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	135
Şekil 3.156.	(13) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	136
Şekil 3.157.	(13) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	136
Şekil 3.158.	(13) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	136
Şekil 3.159.	(15) Bileşiğinin yapısı.....	137
Şekil 3.160.	(15) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	137
Şekil 3.161.	(15) Bileşiğinin kütle spektrumu.....	138
Şekil 3.162.	(17a) Bileşiğinin yapısı.....	138
Şekil 3.163.	(17a) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	139
Şekil 3.164.	(17a) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	140
Şekil 3.165.	(17a) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	140

Şekil 3.166.	(17a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	140
Şekil 3.167.	(17b) Bileşiğinin yapısı.....	141
Şekil 3.168.	(17b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu	141
Şekil 3.169.	(17c) Bileşiğinin yapısı.....	142
Şekil 3.170.	(17c) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	143
Şekil 3.171.	(17c) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	143
Şekil 3.172.	(17c) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	143
Şekil 3.173.	(17d) Bileşiğinin yapısı.....	144
Şekil 3.174.	(17d) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	145
Şekil 3.175.	(17d) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	145
Şekil 3.176.	(17d) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	146
Şekil 3.177.	(17d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	146
Şekil 3.178.	(17e) Bileşiğinin yapısı.....	147
Şekil 3.179.	(17e) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	148
Şekil 3.180.	(17e) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	148
Şekil 3.181.	(17e) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	149
Şekil 3.182.	(17e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	149
Şekil 3.183.	(18) Bileşiğinin yapısı.....	150
Şekil 3.184.	(18) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	151
Şekil 3.185.	(18) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	151
Şekil 3.186.	(18) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	152

Şekil 3.187.	(18) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	152
Şekil 3.188.	(19) Bileşiğinin yapısı.....	153
Şekil 3.189.	(19) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	154
Şekil 3.190.	(19) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	154
Şekil 3.191.	(19) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	155
Şekil 3.192.	(20) Bileşiğinin yapısı.....	155
Şekil 3.193.	(20) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	156
Şekil 3.194.	(20) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	156

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler.....	15
Şema 1.2.	Hidrofosfinilasyon ve transfer hidrojenasyon mekanizması.....	22
Şema 1.3.	DPEP ligandının sentezi ve metal kompleksleri.....	23
Şema 1.4.	DPEP ligandının mümkün olan koordinasyon şekilleri.....	24
Şema 1.5.	(S)-(+)-pirolinol sentezi.....	25
Şema 1.6.	(S)-(+)-pirolinol bileşiğinin 2-sübstitüe-1,3,2-oksazafosfol-2-oksit türevlerinin sentezi.....	26

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	(3a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	54
Çizelge 3.2.	(3b) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	57
Çizelge 3.3.	(3c) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	60
Çizelge 3.4.	(3d) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	63
Çizelge 3.5.	(3e) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	66
Çizelge 3.6.	(3f) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	69
Çizelge 3.7.	(3g) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	71
Çizelge 3.8.	(3h) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	74
Çizelge 3.9.	(3i) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	77
Çizelge 3.10.	(3j) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	80
Çizelge 3.11.	(5a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	84
Çizelge 3.12.	(5b) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	87
Çizelge 3.13.	(5c) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	90
Çizelge 3.14.	(5d) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	93
Çizelge 3.15.	(5e) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	96
Çizelge 3.16.	(8) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	99
Çizelge 3.17.	(9a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	101
Çizelge 3.18.	(9b) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	104
Çizelge 3.19.	(9c) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	109
Çizelge 3.20.	(9d) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	112
Çizelge 3.21.	(9e) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	115

Çizelge 3.22.	(9f) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	120
Çizelge 3.23.	(9g) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	123
Çizelge 3.24.	(9h) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	126
Çizelge 3.25.	(11) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	129
Çizelge 3.26.	(13) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	134
Çizelge 3.27.	(17a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	137
Çizelge 3.28.	(17b) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	141
Çizelge 3.29.	(17c) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	142
Çizelge 3.30.	(17d) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	144
Çizelge 3.31.	(17e) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	147
Çizelge 3.32.	(18) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	150
Çizelge 3.33.	(19) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	153
Çizelge 3.34.	(20) Bileşiğinin elementel analiz değerleri.....	155

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Yaygın bazı organofosfor bileşiklerinin koordinasyon ve bağ sayılarına göre sınıflandırılması.....	5
Tablo 3.1. (9b) Bileşiğinin kristal verileri.....	107
Tablo 3.2. (9b) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (A°).....	108
Tablo 3.3. (9b) Bileşiği için bağ açıları ($^\circ$).....	108
Tablo 3.4. (9e) Bileşiğinin kristal verileri.....	118
Tablo 3.5. (9e) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (A°).....	119
Tablo 3.6. (9e) Bileşiği için bağ açıları ($^\circ$).....	119
Tablo 3.7. (11) Bileşiğinin kristal verileri.....	132
Tablo 3.8. (11) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (A°).....	133
Tablo 3.9. (11) Bileşiği için bağ açıları ($^\circ$).....	133
Tablo 4.1. (3a-j) bileşiklerine ait ^{31}P , ^{13}C ve ^1H NMR verileri.....	158
Tablo 4.2. (5a-e) bileşiklerine ait ^{31}P , ^{13}C ve ^1H NMR verileri.....	159
Tablo 4.3. (8, 9a-h) bileşiklerine ait ^{31}P , ^{13}C ve ^1H NMR verileri.....	160
Tablo 4.4. (17a-e) bileşiklerine ait ^{31}P , ^{13}C ve ^1H NMR verileri.....	161

SİMGELER VE KISALTMALAR

THF	Tetrahidrofur
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DCM	Diklorometan
GCMS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
En	Erime noktası
R _f	Tutunma faktörü
Me	Metil
Ph	Fenil

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

1.1. Organofosfor kimyası

Organofosfor kimyası, inorganik fosforlu asitlerin organik türevleri veya fosfor karbon bağı içeren çok sayıda kararlı fonksiyonel grupların varlığına dayanır. Çok geniş ve oldukça aktif olan bu alana, akademik ve endüstriyel kimyacılar oldukça ilgi duymaktadırlar. Organofosfor bileşiklerinin sayısız ticari uygulamaları ve bu bileşiklerin fosforsuz organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanıldığı reaksiyonlar, organofosfor kimyasını güncel hale getirmektedir.

Organik kimyanın çoğunda olduğu gibi organofosfor kimyasındaki çalışmalar da on dokuzuncu yüzyılda başlamıştır. İlk birkaç sentez P. E. Thenard ve özellikle A. W. vonHofmann tarafından yapılmıştır. Fakat öncü olan çalışma 1874'den 1916 yıllarına kadar Almanya Rostock Üniversitesi'nden Karl Arnold August Michaelis'in laboratuvarında yapılmıştır. Fosfor kimyasının ilk gelişiminde, Rusya Aleksandr Ermingel'dovich Arbuzov okulunda yapılan çalışmalar kritik öneme sahiptir. Fosfor kimyası bu ülkelerde güçlü olmasına karşın şimdiki çalışmalar uluslararasıdır. II. Dünya Savaşı'ndan sonraki dönemde fosforik ve fosfonik asit esterlerinin güçlü insektisidal etkilerinin keşfi, bu alanda önemli gelişmelere neden olmuştur. Sonraki yıllarda araştırmalar hızlanmış ve organofosfor bileşikleri için çok sayıda yeni kullanım alanı bulunmuştur [1]. Bu kullanım alanları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Bitki büyüme düzenleyicileri ve herbisit, insektisit içeren zirai kimyasallar,
- Kemik hastalıkları tedavisi için kullanılan reaktifler ve antikanser, antibakteriyel ve antiviral reaktifler içeren tıbbi bileşikler,
- Bir çok endüstriyel işlemde (oksohidroformilasyon, olefin hidrojenasyonu, Reppe olefin polimerizasyonu, asimetric sentez, vb) kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında,
- Kumaş ve plastiklerde yanmayı geciktirici,
- Plastik endüstrisinde plastikleştirme ve kararlılaştırma reaktifi,
- Maden cevherlerinden metal tuzlarının özellikle uranyumun seçici ekstraktanı,
- Petrol ürünlerinde katkı maddesi,
- Korozyon engelleyici

1.2. Organofosfor bileşiklerinin adlandırılması (IUPAC)

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

Fosforyum tuzları da süstitüentlerin alfabetik sırayla söylenmesiyle basit bir şekilde adlandırılır. Trialkilfosfonio öneki kullanılabilir.

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

$MeP(O)(OH)_2$	metil fosfonik asit
$Me_2P(O)(OH)$	dimetil fosfinik asit
$MeP(OH)_2$	metil fosfonöz asit
$Me_2P(OH)_2$	dimetilfosfinöz asit

Basit türevlerinde de asit ismi korunmaktadır.

$MeP(O)Cl_2$	metil fosfonik diklorür
$MeP(O)(OR)_2$	dialkil metilfosfonat
$MeP(O)(NHR)_2$	metilfosfonik di(alkil)amit
$MeP(O)Cl_2$	metilfosfonöz diklorür (diklorometilfosfin şeklinde de adlandırılabilir)
$MeP(OR)_2$	dialkil metilfosfonit
$Me_2P(OR)_2$	alkil dimetilfosfinit
$MeP(NHR)_2$	metilfosfonöz bis(alkilamit) (metilbis(alkilamino)fosfin şeklinde de adlandırılabilir.)

Asitlerin birçok türevi süstitüentlerin bir karışımı ile bilinmektedir. Bu nedenle gerekli olan yerlere alfabetik sırayla son ekler getirilir. Yaygın olarak bilinen son eklere amit veya amido-, hidrazid(o), flor(o), klor(o), brom(o), siyano, tiyo, seleno vb. örnek verilebilir. Bunlar oksidasyon basamağı takısının tam öncesinde ismin içinde yer alır [1].

MeP(O)Cl(OR)	alkil metilfosfonoklorat
$\text{MeP(O)(OR)(NR}_2\text{)}$	<i>O</i> -alkil(<i>N,N</i> -dialkil)metilfosfonamidat
MeP(OR)(NHR)	<i>O</i> -alkil(<i>N,N</i> -dialkil)metilfosfonamidit

(alkoksi(alkil)(dialkilamino)fosfin olarak da adlandırılabilir.

MePCl(SEt)	etil metilfosfonoklorotiyoit
---------------------	------------------------------

Fosforik asit ve fosforöz asit türevleri benzer kurallar ile adlandırılırlar, her ikisi için *fosforo* öneki sırasıyla *-at* ve *-it* takılarıyla kullanılır.

$\text{P(O)(OMe)}_2\text{Cl}$ dimetil fosforoklorat (dimetil klorofosfat olarak da adlandırılabilir.

P(O)(OMe)Cl_2	metil fosforodiklorat
------------------------	-----------------------

P(OMe)Cl_2 metil fosforodikloridit (metoksidiklorofosfin olarak da adlandırılabilir)

P(O)(OMe)(RHN)_2	<i>O</i> -metil(<i>N,N</i> -dialkil)fosforodiamidat
---------------------------	--

P(O)Cl(OMe)(RHN)	<i>O</i> -metil(alkilamino)fosforamidoklorat
---------------------------	--

P(S)BrCl(OMe)	<i>O</i> -metil tiyofosforobromokloridat
------------------------	--

Beş koordinasyonlu PH_5 ve türevleri olan yapılar fosforan diye adlandırılırlar ve sübstitüentleri alfabetik sırayla verilir [1].

Organofosfor bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler aşağıda şematize edilmiştir [2].

$\text{P(OH)}_2\text{R}$	$\text{OP(OH)}_2\text{R}$	P(OH)_3	OP(OH)_3
<i>Fosfonöz asit</i>	<i>Fosfonik asit</i>	<i>Fosforöz asit</i>	<i>Fosforik asit</i>
$\text{P(OH)(OR}^{\prime}\text{)R}$	$\text{OP(OH)(OR}^{\prime}\text{)R}$	$\text{P(OH)}_2\text{OR}^{\prime}$	$\text{OP(OH)}_2\text{OR}^{\prime}$
<i>Monoalkil fosfonit</i>	<i>Monoalkil fosfonat</i>	<i>Monoalkil fosfit</i>	<i>Monoalkil fosfat</i>
$\text{P(OR}^{\prime}\text{)}_2\text{R}$	$\text{OP(OR}^{\prime}\text{)}_2\text{R}$	$\text{P(OH)(OR}^{\prime}\text{)}_2$	$\text{OP(OH)(OR}^{\prime}\text{)}_2$
<i>Dialkil fosfonit</i>	<i>Dialkil fosfonat</i>	<i>Dialkil fosfit</i>	<i>Dialkil fosfat</i>
		P(OR)_3	OP(OR)_3
		<i>Trialkil fosfit</i>	<i>Trialkil fosfat</i>
PR_3	OPR_3	P(OH)R_2	OP(OH)R_2
<i>Fosfin</i>	<i>Fosfin oksit</i>	<i>Fosfinöz asit</i>	<i>Fosfinik asit</i>
		$\text{P(OR}^{\prime}\text{)R}_2$	$\text{OP(OR}^{\prime}\text{)R}_2$
		<i>Alkil fosfinit</i>	<i>Alkil fosfinat</i>

1.3. Organofosfor bileşiklerinin koordinasyon sayıları ve bağ sayılarına göre sınıflandırılmaları

Organofosfor kimyası çalışmaya başlarken, birçok yapısal olasılığı fosfor elementi üzerinde bir araya getirmek ve çok yaygın fonksiyonel grupları adlarıyla tanıdık hale getirip tanımlamak önemlidir. Bu bölümde son birkaç yıl içerisinde değişen uygun bir sınıflandırma şeması verilmiştir. Bu sınıflandırma bağlı olan atomların ve çoklu bağların sayısı ile fonksiyonel grupların açıklanmasına dayandırılarak sunulabilir.

Koordinasyon sayısı fosfide (σ^3) olduğu gibi sigma (σ) ile gösterilmiştir. Lambda (λ) ise toplam bağların sayısını (π bağlarını da kapsar) ve sonuç olarak fosforun değerliğini gösterir. Yaygın olarak fosfinler σ^3 , λ^3 şeklinde gösterilirler. Bununla beraber fosfora çift bağla bağlı olan fosfinler ($R-P=CH_2$) bilinmektedirler bunlar iki koordinasyonlu (iki σ bağı) ve toplam 3 bağ ile σ^2 , λ^3 şeklinde gösterilirler. Benzer bir örnek de fosforik asidin alkil esteri $((RO)(OH)_2P=O)$ alkil fosfatta fosfora dört atom bağlanmış ve 4- koordinasyonlu olmasına rağmen oksijenin çoklu bağından dolayı σ^4 , λ^5 şeklinde gösterilir. Organofosfor bileşiklerinin koordinasyon sayısı ve bağ sayılarına göre sınıflandırılması Tablo 1.1'de gösterilmiştir [1].

Dizaynı	Yapısı	Sınıf ismi
	A. Koordinasyon sayısı: 1	
σ^1, λ^1	R-P	Fosfonidinler
σ^1, λ^3	R-C \equiv P	Fosfaalkinler
	B. Koordinasyon sayısı: 2	
σ^2, λ^3	R ₂ C=PR	Fosfaalkenler
	RO-P=O	Oksofosfinler
	R-P=S	Tiyooksofosfinler
	R-N=P	İminofosfinler
	RP=PR	Difosfenler
	R ₂ P ⁺	Fosfenyum katyonları
	C. Koordinasyon sayısı: 3^a	
σ^3, λ^3	R ₃ P	Fosfinler
	RPX ₂	Alkilfosfonöz dihalojenürler
	R ₂ PX	Dialkilfosfinöz halojenürler
	RP(OR) ₂	Dialkil fosfonitler
	(RO) ₃ P	Trialkil fosfitler
σ^3, λ^5	R-PO ₂	Dioksofosforanlar
	RO-PO	Alkil metafosfatlar
	RP(O)(=CH ₂)	Metilenoksofosforenler
	RP(=CR ₂) ₂	Bis(metilen)fosforenler
	D. Koordinasyon sayısı: 4^a	
σ^4, λ^4	R ₄ P ⁺	Fosfonyum iyonları
σ^4, λ^5	RP(O)(OH) ₂	Fosfonik asitler
	R ₂ P(O)(OH)	Fosfinik asitler
	R ₃ P(O)	Fosfin oksitler
	RO-P(O)(OH) ₂	Alkil fosfatlar
	(RO) ₂ P(O)(OH)	Dialkil fosfatlar
	(RO) ₃ P(O)	Trialkilfosfatlar
σ^5, λ^5	E. Koordinasyon sayısı: 5^b	
	R ₅ P	Fosforanlar
σ^6, λ^6	F. Koordinasyon sayısı: 6^b	
	R ₆ P ⁻	Yaygın ismi yok

^a Gösterimi kolaylaştırmak amacıyla S, Se veya (RN=)'nin (O) ve RS veya R₂N'nin RO ile yer değiştirmesiyle oluşacak yapısal olasılıklar gösterilmemiştir.

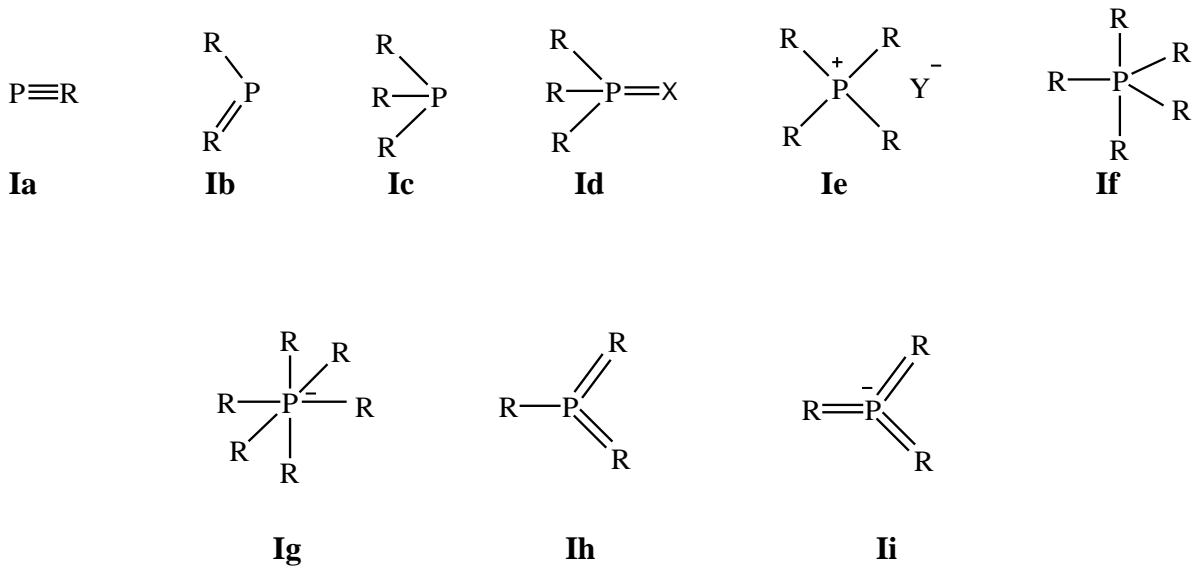
^b RO, RS, R₂N ve halojen R ile yer değiştirebilir.

Tablo 1.1. Yaygın bazı organofosfor bileşiklerinin koordinasyon ve bağ sayılarına göre sınıflandırılması

1.4. Fosfor-karbon bileşikleri

Fosfor-karbon bağı içeren bileşikler genellikle organofosfor bileşikleri olarak tanımlanırlar. “Organik fosfor bileşiği” ifadesi daha çok P-C bağı dışında kalan fosfor ve karbon içeren bileşikler için kullanılmaktadır.

Bilinen tüm organofosfor bileşikleri aşağıda (**I**) gösterilmiştir. R grupları en az bir organik grubu, X = O, S, Se, NR, CR₂ ve Y = bir anyonu ifade eder. En çok bilinen organofosfor yapıları **Ic**, **Id**, **Ie** veya **If** ile gösterilen yapılardır.



Şekil 1.1. Bilinen organofosfor bileşiklerinin genel gösterimi

Trivalent piramidal bileşikler (**Ic**) fosfin, PH₃, türevleri olarak düşünülebilir. Tetrahedral bileşikler (**Id**) fosfin oksitleri, R₃PO, fosfin sülfidleri, R₃PS, alkilen fosforanları, R₃P=CR ve iminofosforanları, R₃P=NH içerir. Fosfonyum bileşikleri (**Ie**) tetrahedral fosfonyum kationlarından, PH₄⁺, türemektedir. Trigonal bipiramidal fosforanlar (**If**), fosforanlardan, PH₅, elde edilir [2].

1.4.1. Fosfinler

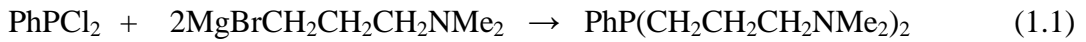
Fosfinler, süstitüe organik grupların sayısına bağlı olarak primer, sekonder ve tersiyer olarak sınıflandırılırlar. Organofosfinler, çoğu trivalent fosfor bileşiklerinde olduğu gibi oldukça reaktif maddelerdir. Karşılık geldikleri amin türevlerine göre daha güçlü nükleofilik özellik gösterirler. Bu bileşikleri kullanmak zordur, çünkü bunlar atmosfere karşı duyarlı, oldukça nem çekici ve zehirlidirler.

1.4.1.1. Fosfinlerin eldesi

Fosfor içerikli başlangıç maddelerine bağlı olarak fosfinlerin sentezi için çok yönlü metotları özetlemek mümkündür.

a) Halojenli fosfor bileşiklerinden fosfin eldesi

Fosfonöz dihalojenürler, R_3P ve RR'_2P formundaki tersiyer fosfinlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleridir. Bunlar 2:1 oranındaki bir organometalik bileşikle her iki halojenini değiştirerek basit bir şekilde reaksiyon verirler (1.1). Bu reaksiyonlar genellikle ekzotermiktir ve oda sıcaklığında gerçekleştirilirler. Alkil grupları çok yaygınca Grignard reaktiflerine katılırlar, aril grupları ise kolaylıkla lityum reaktifleriyle oluşturulurlar.



b) Metal fosfitlerden fosfin eldesi

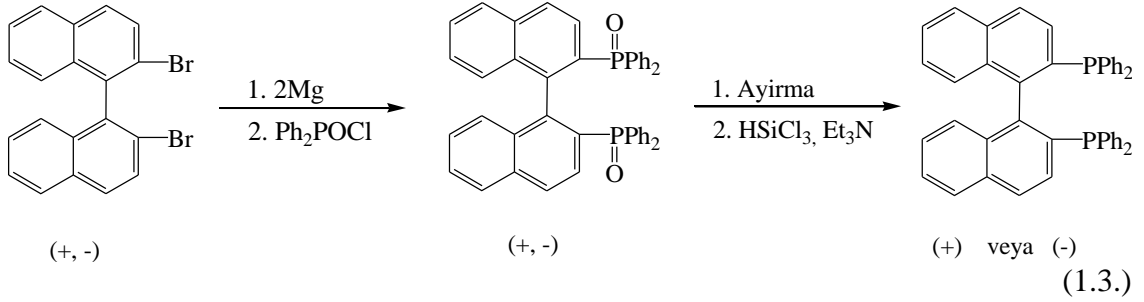
PH_3 , primer ve sekonder fosfinlerin anyon formları çok iyi nükleofil ve oldukça aktif alkilasyon reaktifidirler. Gerekli anyonlar genellikle fosfinin amonyak içerisinde metal (sodyum, potasyum veya kalsiyum) ile reaksiyonuyla hazırlanır, diğer bir yöntem ise bütillityum kullanmaktır. Fosfin ürünleri iyi nükleofildirler tüm sentezlerde 1:1 reaksiyon oranıyla aşırı alkilasyondan kaçınılmalıdır [1].



c) Fosforil veya diğer 4-koordinasyonlu bileşiklerden fosfin eldesi

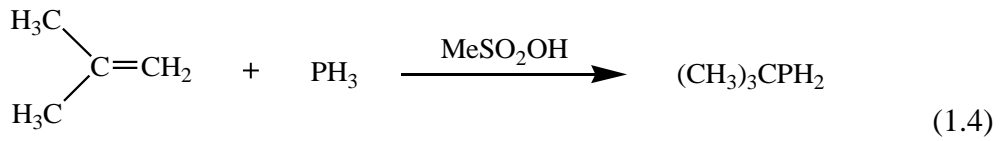
Tersiyer fosfin oksitler fosfinlerin eldesinde başlangıç maddesi olarak kullanılan çok önemli 4-koordinasyonlu türlerdir, bununla beraber fosfonik asit esterleri $LiAlH_4$ ile primer fosfinlere indirgenebilirler. Bu bileşiklerin deoksijenasyonu ve fosfinlere dönüşümünün genel bir metodu yoktur. Metalik hidrürler başlangıçta, özellikle $LiAlH_4$ organik kimyadaki sentezlerde faydalı sentezlere neden olurken diğer organik kimya indirgeme reaktifleri katalitik hidrojenasyon içermektedirler ve bunların fosfin oksitler üzerine etkisi yoktur. 1964 yılında Fritzche ve çalışma arkadaşları fosfin oksitler için etkili indirgeme reaktifi olarak silikon hidrürlerinin kullanılabileceğini saptamışlardır. İndirgemeler ılımlı koşullarda yüksek verimle gerçekleşmekte ve genellikle substrattaki diğer fonksiyonel gruplar üzerinde etkileri yoktur. Günümüzde spesifik olarak

kullanılan bileşikler, triklorosilan (Cl_3SiH) ve fenil silanlardır (PhSiH_3 , Ph_2SiH_2 , Ph_3SiH). Silan indirgeme metodu ile katalitik sistemler için difosfinler gibi ligandların sentezi hala büyük önem taşımaktadır. Örneğin, kısaca BINAP olarak adlandırılan optikçe aktif ligand sentezi aşağıdaki gibidir [3] (1. 3).



d) Fosfinlerden organofosfin eldesi

Fosfinler karbon-karbon çoklu bağlarına ya bir radikal ya da bir iyonik mekanizma ile katılabilirler ve bu katılma yeni fosfinlerin sentezinde üçüncü bir yöntemi oluşturur. Fosfin, bir asidin (sülfonik asitler, sıvı HF, BF_3) varlığında alkenlerin çift bağına katılarak bir primer fosfinin tuzunu oluştururlar. Katılma Markovnikov kuralına uyar ve benzer şekilde nükleofilik fosfin saldırısından sonraki alken üzerinden bir karbokatyonun oluşumunu içerir. Primer fosfin ürünü asit tuzu gibi bağlanır bu da oluşan ürün üzerinde daha çok alkilasyonu engeller (2. 4).

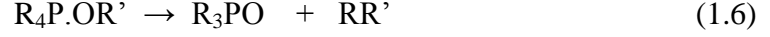
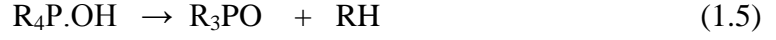


1.4.2. Fosfin oksitler

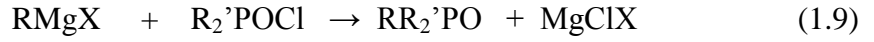
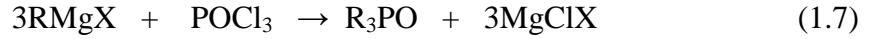
Tersiyer fosfin oksitler, tüm organofosfor bileşiklerinin en kararlı sınıfını oluştururlar. Özellikle, β hidrojeni içermeyen fosfin oksitler kararlıdır. Örneğin $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$ ve $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ bileşikleri 700°C 'nin altında bozunmazlar. En basit hazırlama metotlarından biri karşılık geldiği fosfinin doğrudan oksidasyonudur [2].

1.4.2.1. Fosfin oksitlerin eldesi

Kuaterner fosfonyum hidroksitlerin veya alkoksitlerin termal bozunmasıyla tersiyer fosfin oksitler hazırlanabilir (1.5, 1.6).



Önemli bir sentez metodu ise, fosforil, fosfonil ya da fosfinil halojenürler ile alkilmagnezyum halojenürlerin reaksiyonudur (1.7-1.9).

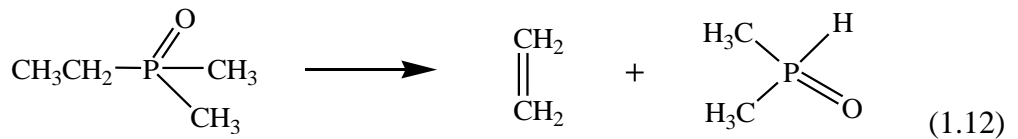


Bazı fosfinit esterlerin ısıtılmasıyla veya alkil halojenürlerin organolityum türevleriyle etkileştirilmesiyle asimetrik tersiyer fosfin oksitler hazırlanabilir (1.10, 1.11) [2].

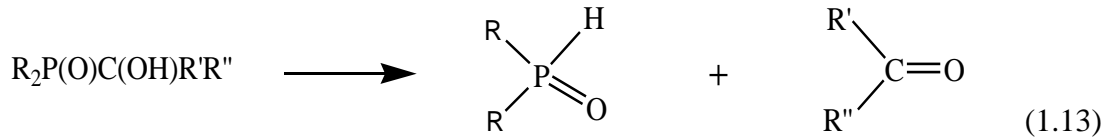


1.4.2.2. Fosfin oksitlerin tepkimeleri

β hidrojeni içeren fosfin oksitler, termal olarak $Me_3P=O$ ve $Ph_3P=O$ bileşiklerinden daha kararsızdır. Dimetiletilfosfin oksit $330^\circ C$ 'nin üzerinde etilen ve dimetilfosfin oksidi oluşturarak bozunur (1.12).

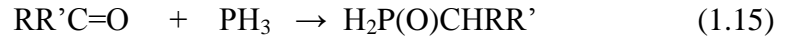


α hidroksi grubu içeren tersiyer fosfin oksitler basit alkil türevlerinden daha kararsızdırlar ve yaklaşık $100^\circ C$ de sekonder fosfin oksit oluşturarak termal bozunmaya uğrarlar (1.13). Alkali hidrürler fosfinit türevlerini oluştururlar (1.14).

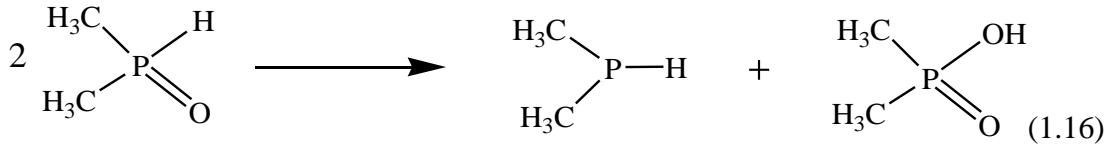


Düşük molekül ağırlıklı tersiyer fosfin oksitler suda iyi çözünürler ama P-C bağının bölünmesini kapsayan hidrolize karşı dayanıklıdırlar.

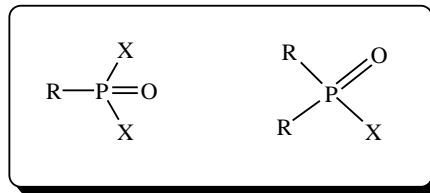
Primer fosfin oksitler, primer fosfinlerin kontrollü yükseltgenmesi ile veya fosfinlerin ketonlarla etkileştirilmesi ile elde edilebilirler (1.15). Genellikle termal olarak kararsızdırlar.



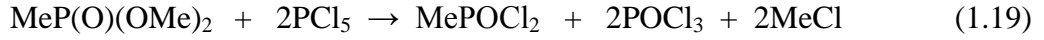
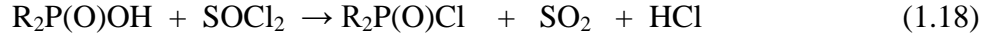
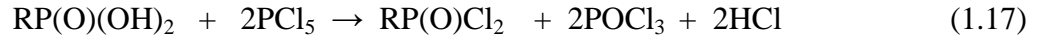
Sekonder fosfin oksitler, sekonder fosfinlerin kontrollü yükseltgenmesi ile ve fosfinöz esterlerin hidrolizi ile elde edilirler. Sekonder fosfin oksitlerin çoğu katıdır, bir kısmı termal olarak bozularak sekonder fosfin ve fosfinik asit oluşturur (1.16).



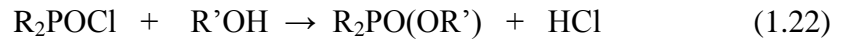
1.4.2.3. Fosfonil ve fosfinil halojenürler



Fosfonik (fosfonil) halojenürler ve fosfinik (fosfinil) halojenürler, karşılık geldikleri fosfonik ve fosfinik asitlerin, PCl_5 veya SOCl_2 ile etkileşmesinden hazırlanabilir. Bu halojenürler aynı zamanda, fosfonatların veya fosfinat esterlerinin PCl_5 veya SOCl_2 ile etkileştirilmesinden de elde edilebilir (1.17-1.20).

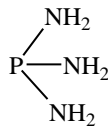


Düşük molekül ağırlıklı fosfonil ve fosfinil halojenürler renksiz sıvılardır. Fosfonik ve fosfinik asitlere kolayca hidroliz olurlar ve alkollerle tepkimeye girdiklerinde karşılık geldikleri esterleri oluştururlar (1.21, 1.22).

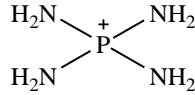


1.5. Fosfor-azot bileşikleri

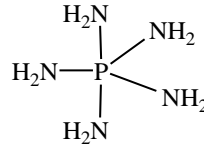
Hemen hemen bütün P-N bileşikleri, fosfortriamid (**IIa**), tetraaminofosfonyum katyonu (**IIb**), fosfor pentaamid (pentaaminofosforan) (**IIc**) veya hekzaaminofosforid anyonunun (**II d**) türevleri olarak kabul edilebilir.



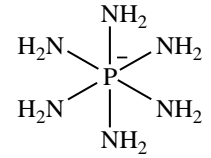
(IIa)



(IIb)

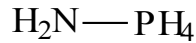


(IIc)

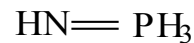


(II d)

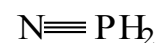
Fosfor-azot bileşiklerini bağ oluşumlarına göre de sınıflandırmak mümkündür. Bunlar, fosfazan (**III**), fosfazen (**IV**), fosfazin (**V**) dir. Fosfor-azot bileşikleri içerisinde en yaygın olarak çalışılanı fosfazen bileşikleridir [4].



III



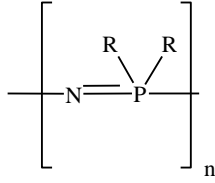
IV



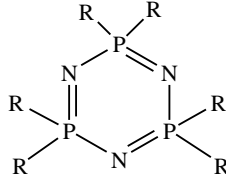
V

Fosfazener yapıları bakımından önemli üç bileşik grubu oluşturmaktadır [4]. Bunlar poli (**VI**), siklo (**VII**, **VIII**) ve mono- veya düz zincirli (lineer) (**IX**) fosfazenerdir. Halkalı ve polifosfazen bileşikleri hava ve neme karşı daha dayanıklı olması nedeniyle üzerinde çok çalışma yapılan ve en çok bilgiye sahip olunan bileşik

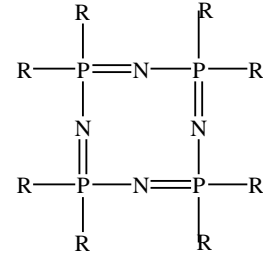
gruplarıdır. Halkalı fosfazen bileşiklerinin en önemlileri trimer (VII) ve tetramer (VIII) yapıya sahip olanlarıdır.



VI



VII

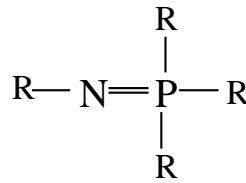


VIII

Süstitüent olan R'ler, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir.

Çoğu halkalı trimer ve tetramer fosfazenler organik çözücünde çözünen beyaz kristal katılardır. Yüksek polifosfazenler elastomerik ve termoplastik fiziksel özelliğe sahiptirler. Halkalı fosfazenler organik reaksiyon ve yapı bakımından en kararlı bileşiklerdir. Türevlerinin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [4].

Monofosfazenler veya fosfiniminler (IX) şeklinde adlandırılan fosfazen bileşikleri halkalı ve polifosfazenlere bağ yapıları bakımından benzer özelliktedir [4]. Bu grup fosfazenler içerisinde en az çalışılan bileşik grubudur.



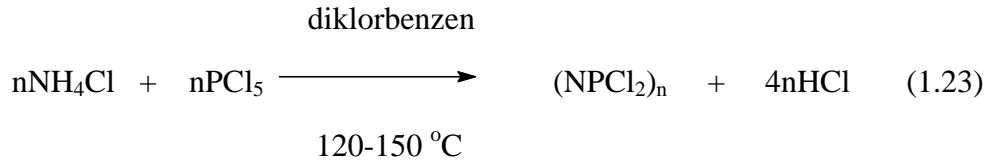
IX

Monofosfazenler atmosferik nem ve havadan etkilenip bozulduklarından dolayı sentezlenmeleri, saflaştırılmaları ve üzerinde çalışma yapılması genel olarak zordur.

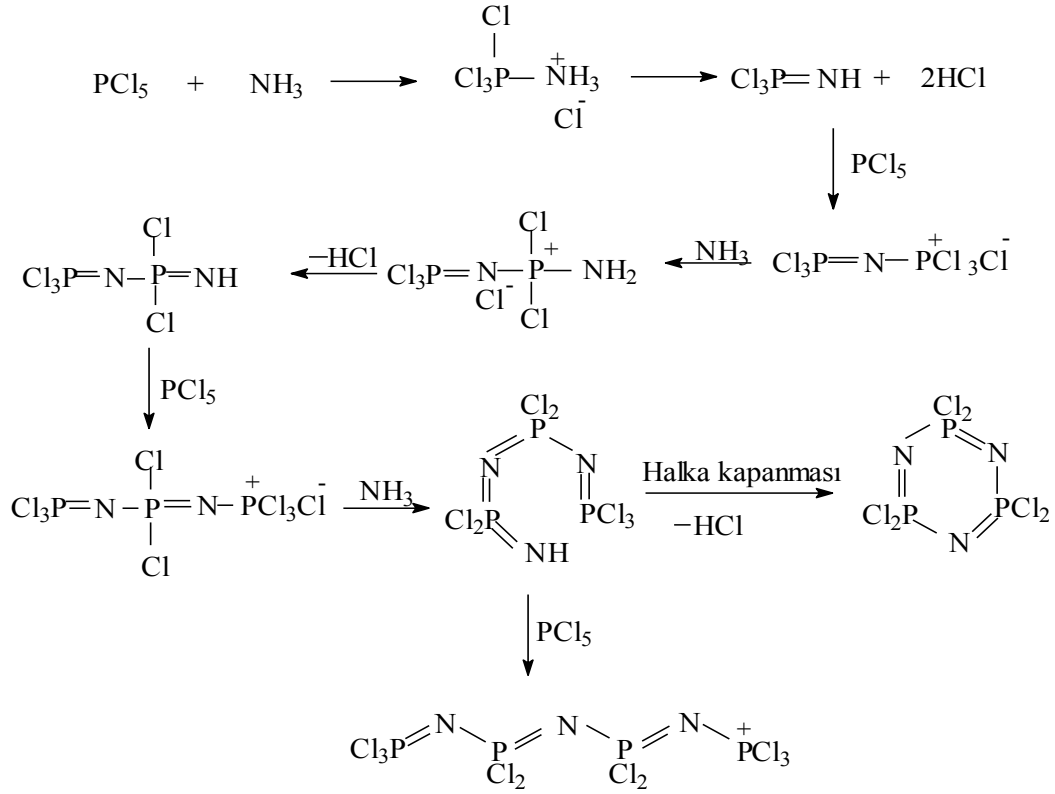
1.5.1. Fosfazenlerin tarihsel geçmişi

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen (NPCI₂)_n, 1834'de Liebig Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra, Gladstone ve Holmes ve arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, (NPCI₂)₃ molekül formülünde

bir fosfazen bileşiminin varlığını göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının gelişmesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon tepkimelerinin temellerini oluştururlar. 1900`lerin başlarında (NPCl₂)₃ bileşiminin halkalı yapıda olduğunu ilk olarak Stokes önermiştir. Sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer`in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir. Bu metodlardan biri olan; amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücünde etkileştirilmesi yöntemi bugün bile siklik ve lineer bileşiklerin ticari üretiminin temelini oluşturur (1.23).

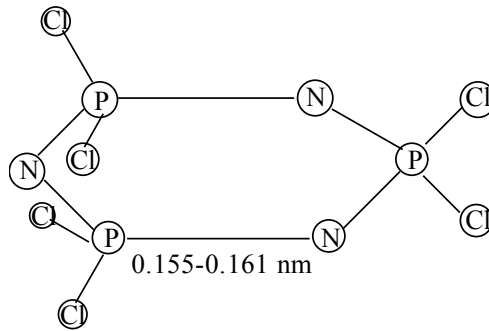


Bu tepkime sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler ; (NPCl₂)₃ (%40), (NPCl₂)₄ (%20) , (NPCl₂)₅ (%20), (NPCl₂)₆ (%15) ve (NPCl₂)₇ (%5) ` dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmeyişinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler. (NPCl₂)₃ bileşiminin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını yazmak mümkündür (1.24) [5].



(1.24)

Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X- ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [6]. Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [7].



Şekil.1.2. Trimerin yapısı

Trimerin X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 1.2).

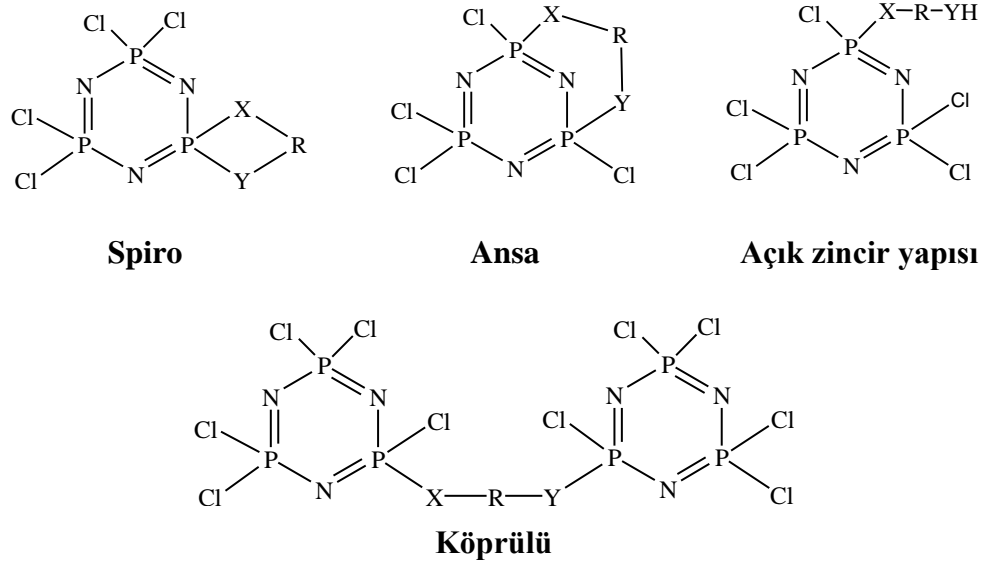
Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şema 1.1.) verirler.

a) **Spiro**: İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır.

b) **Ansa**: İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.

c) **Açık zincir yapısı**: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır.

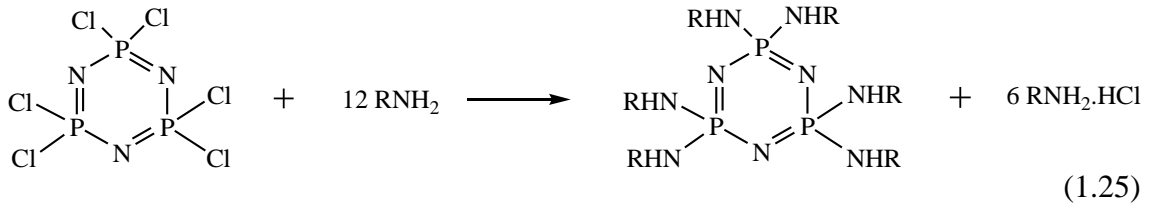
d) **Köprülü**: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar.



Şema 1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler

1.5.2. Halofosfazenlerin aminolizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), aminlerle olan tepkimesinde bir klor atomunun yerdeğiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidini tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.



Benzer şekilde, dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yer değiştirirler (1.26).



Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietiler veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Çözücü ideal olarak öyle seçilmelidir ki, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorür ortamda çözünmemeli, aminofosfazen çözünmelidir. Çözücü kaynama noktasına veya donma noktasına göre seçilir. Klorun yer değiştirme mekanizması, kullanılan çözücüye göre değişir, bu durum farklı reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklanır.

Daha yüksek tepkime sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino grupları ile yer değişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bisamino türevlerinin oluşumu için en iyi şartları sağlar, fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun süstitüentler için tamamen halojen yerdeğişimini destekler. Daha yüksek tepkime sıcaklıkları bazı örneklerde geminal veya geminal olmayan süstitüsyon yollarının seçimini azaltır.

1.5.3. Halofosfazenlerin alkoksit ve ariloksitler ile tepkimeleri

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan tepkimeleri aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir.(1.27)



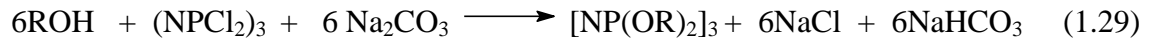
Pratikte, ROH nükleofili herhangi bir kararlı alkol, fenol veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok tepkimede serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar,

fenolatlar kullanılır. Bu tür tepkimelerde (1.28)'da gösterildiği gibi sodyum klorür, tepkimede bir yan ürün olarak oluşur.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri tutarak reaksiyon ortamından uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan biridir. Ürünler genelde katıdır. Ariloksi ve floroalkoksi siklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak söz konusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit azırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir (1.29).



Genel olarak $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık - OR süstitüentinin yapısına bağlıdır. Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır. $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_3$, $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_3$ veya 4, $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_5$ veya 7 gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için susuz şartlar sağlanmalıdır. İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözünebildiği fakat sodyum klorürün çözümediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptir.

Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar

genelde zahmetsiz ve hızlıdır, tepkimede sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum özellikle pirosiklofosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazıları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır.(1.30)



1.6. Fosfor-kükürt bileşikleri

Tüm fosfatlardaki oksijen atomları tamamen ya da kısmen kükürt atomlarıyla yer değiştirebilirler. Bu bileşikler tiyofosfor bileşikleri olarak bilinirler. Tiyofosfor bileşikleri, terminal atom olarak P-S veya köprü konumunda olarak P-S-X (X: P, S, C, H) kükürt atomu içerirler.

Anorganik fosforotiyonatlar genellikle kükürt içeren fosfor bileşiklerinden hazırlanırlar. Fosfor-kükürt bileşikleri, oksijenli benzerlerinden termal olarak daha kararsızdır ve genellikle daha düşük erime noktalarına sahiptirler [2].

1.6.1. Tiyofosforil halojenürler

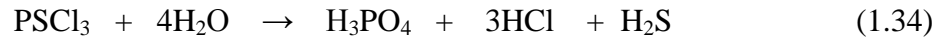
Tiyofosforil halojenürler, PSX_3 , P=S bağı içeren en basit ve en çok bilinen bileşikleridir. Moleküler konfigürasyonları, elektron difraksiyon ve spektroskopik tekniklerle çalışılmıştır, bu çalışmalar P=S bağıyla ilgili, C_{3v} simetrik basit tetrahedral düzenlenmeyi doğrulamaktadır. Çeşitli karışık halojenürler, PSXX'_2 , $\text{PSXX}'\text{X}''$ (X, X', X'': F, Cl, Br, I) bilinmektedir.

Tiyofosforil bağı fosforil bağından daha zayıf ve daha az polardır, tiyohalojenürler oksijenli benzerlerine göre daha az reaktiflerdir ve daha düşük dipol momente sahiptirler (POCl_3 , $\mu=2.39$ D; PSCl_3 , $\mu=1.41$ D).

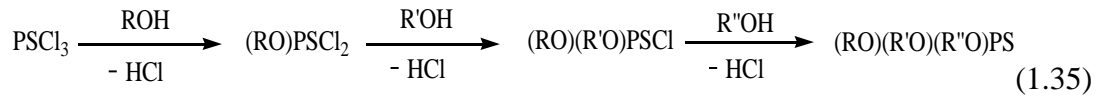
Tiyofosforil klorür, PSCl_3 , fosfor kimyasında birçok önemli reaksiyonda yer almaktadır ve organofosfor insektisitlerin imalatında kullanılmaktadır. CCl_4 veya PCl_5 'ün P_4S_{10} ile tepkimesinden elde edilebilir. Ticari olarak, 180°C de AlCl_3 katalizörlüğünde kükürt ile PCl_3 'ün doğrudan etkileştirilmesi ile elde edilir (1.31-1.33).



Saf PSCl_3 , benzen, CCl_4 ve kloroformda çözünebilir renksiz bir sıvıdır. Aşağıdaki tepkimeye göre suda yavaş bir şekilde hidroliz olur (1.34).



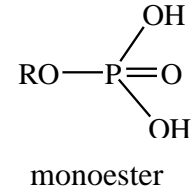
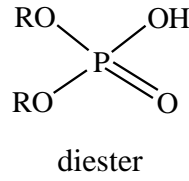
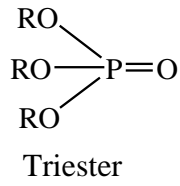
Alkollerle halojen yer değiştirerek ester halojenürleri oluştururlar, dimetilamin ile de yer değiştirme tepkimesi verirler (1.35, 1.36).



1.7. Fosfor-oksijen bileşikleri

Birçok sayıda fosforik esterler, özellikle ortofosfat esterler bilinmektedir. Doğal olarak bulunmamalarına rağmen bu esterler yaşam sürecinde önemli rol oynamaktadır. Fosfat esterler; plastikleştirici, yanmaya dayanıklı malzeme, organofosfor polimerlerin hazırlanmasında reaktif, insektisid ve sinir gazı olarak birçok alanda uygulama bulmaktadır [2].

Fosforik asit esterleri mevcut ester grubunun sayısına göre sınıflandırılabilirler:



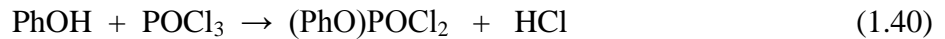
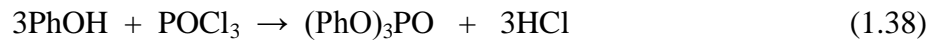
1.7.1. Ortofosfat esterlerin hazırlanması

Bu esterler, ortofosforik asidin bir alkolle doğrudan esterifikasyonu ile hazırlanabilirler fakat bu metod oldukça yavaştır. Örneğin fosforik asit ve etil alkol 7 saat kaynatıldıktan sonra çok az tepkime verirler. Basit ama çok az kullanılan bir yöntem ise karşılık geldiği fosfitin yükseltgenmesidir.

Ester oluşumu için en eski ve en ucuz yöntem fosfor pentaoksit ile bir alkolün etkileştirilmesidir. Bu tepkimede primer ve sekonder esterlerin bir karışımı oluşur (1.37).

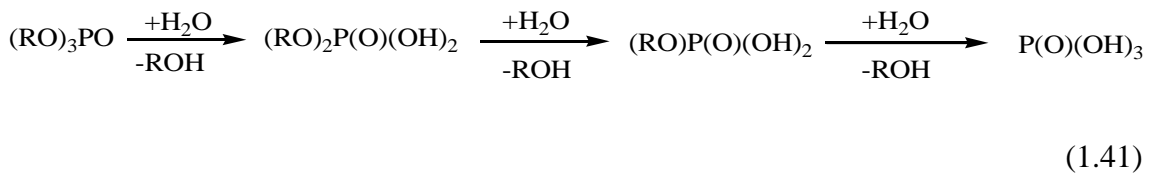


Fosfor oksiklorürün fenollerle olan tepkimesi sonucunda triaril fosfatlar oluşur. Fenolün daha az oranlarda kullanılması fenilfosforokloridatları oluşturur (1.38-1.40).



1.7.2. Esterlerin özellikleri

Tüm fosfat esterleri hidrolize uğrarlar (1.41), bu durum biyolojik sistemlerde büyük öneme sahiptir. Çoğu biyolojik hidrolizler enzim katalizlidir.



R grubunun basit alkil veya aril olduğu (RO)₃P tipi nötral triesterler organik asitlerin benzerleri ile çok benzerlik gösterirler. Genellikle düşük basınçta bozunma olmaksızın damıtılabilirler ve organik çözücülerin birçoğunda çözünebilirler. Daha düşük moleköl ağırlıklı alkil türevleri sıvı haldedir. R grubu aril olduğu zaman, mono, di ve triesterler genellikle P-O bağının kırılmasıyla hidroliz olurlar. Dialkil esterler tüm pH değerlerinde O-C bağlarının kırılarak hidroliz olurlar. Diğer yandan mono ve tri esterler ise bazik şartlar altında P-O bağlarından bölünmeye uğrarlar fakat daha düşük pH değerinde O-C bağlarının kırılması söz konusudur.

1.8. Konu ile ilgili çalışmalar

Organofosfor bileşikleri, kimyasal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel, tarımsal ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur [8]. Bazı organofosfor bileşikleri pestisit, antimikrobisid, antitümör aktif maddeler olarak kullanılmaktadır [9-14].

Fosfinik asit türevleri, metal yüzeylerinin korozyona karşı korunmasında [15], yüksek sıcaklıkta makina yağlarının performansını artırmada [16] ve yanmayı geciktirici olarak [17-18] kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı, bu bileşikler yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [19-30].

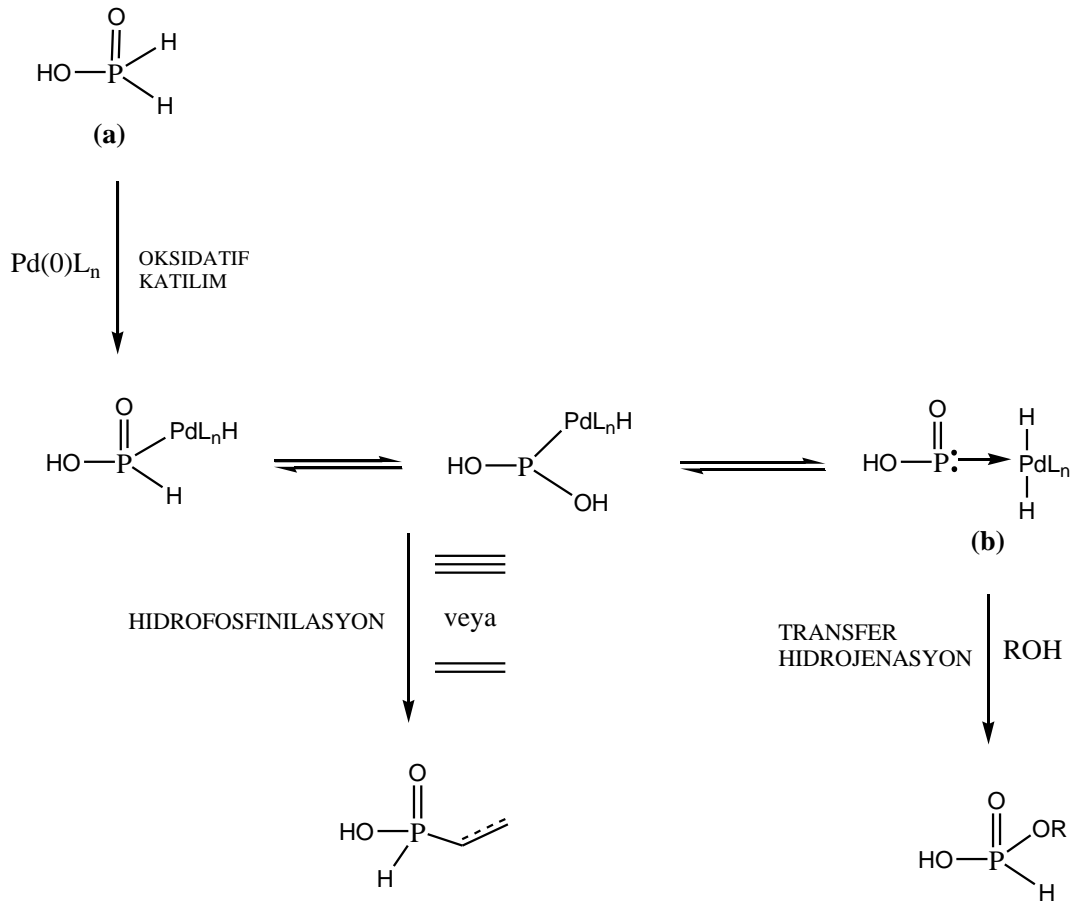
Koordinasyon kimyasındaki çalışmalar, hibrid hemilabil P-N [31-38], P-O [39-40] veya P-S [41-43] tipi ligantların metal komplekslerinin araştırılmasına yönelmiştir. Komplekslerde sert ve yumuşak donör atomların kombinasyonuyla farklı yapısal özellikler ve farklı aktiviteler gözlenmiştir. Bu durum katalitik aktiviteyi de etkilemektedir.

Genel fosfor kimyasında özellikle fosfatların sentezinde *H*-fosfonat monoesterler önemli sentetik ara ürünlerdir [44-46]. Fosfat grupları, nükleik asitler, proteinler, karbohidratlar, lipidler, koenzimler ve steroidler gibi birçok biyolojik molekölün yapısında bulunmaktadır. Biyolojik yöntemlerin veya tedavi edici uygulamaların araştırılabilmesi için bu bileşiklerin benzerleri sentezlenmiştir ve fosforilasyon reaksiyonları geliştirilmiştir. Fosforilasyon ajanları arasında, fosforik asit monoesterler ((RO)P(O)(OH)₂), fosforik asit diesterler ((RO)₂P(O)(OH)), fosfor pentaoksit (P₂O₅) ve fosfor triklorür (PCl₃) yaygın olarak kullanılmaktadır [47]. Yapılan son çalışmalarda, *H*-

fosfonat monoesterler fosfatları atom ekonomi yolu ile elde etmek için yeni bir seçenek olarak ortaya çıkmıştır.

H- fosfonat monoesterleri elde etmek için geçerli metodları iki gruba ayırabiliriz. Birincisinde, bir alkol ve tetrazol veya imidazol gibi bir baz varlığında PCl_3 [48] veya salisilklorofosfit [49] gibi P(III) fosfor bileşikleri kullanılmaktadır. İkinci grupta bir alkol varlığında H_3PO_3 [50] veya difenil-*H*-fosfonat [51] gibi P(V) bileşikleri kullanılmaktadır.

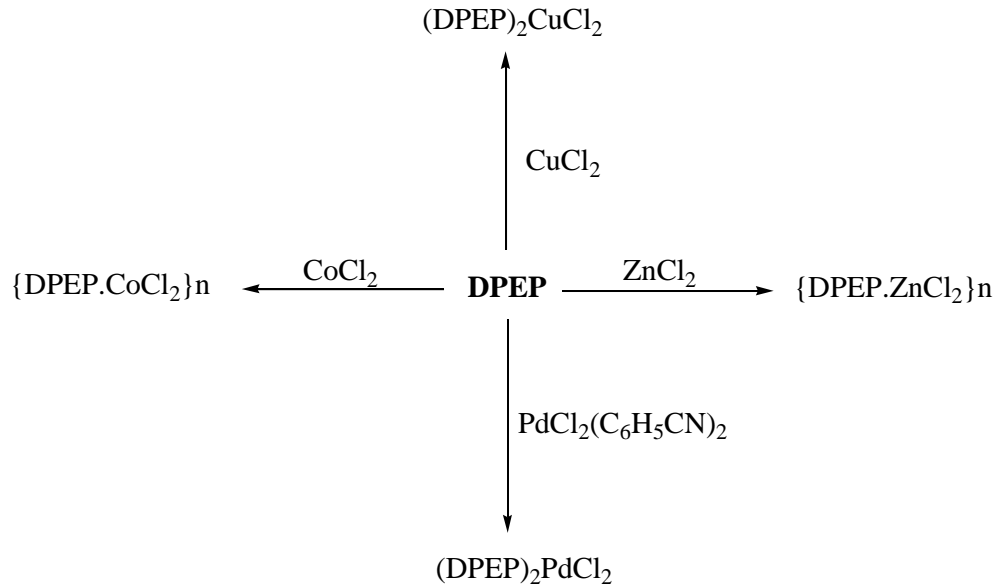
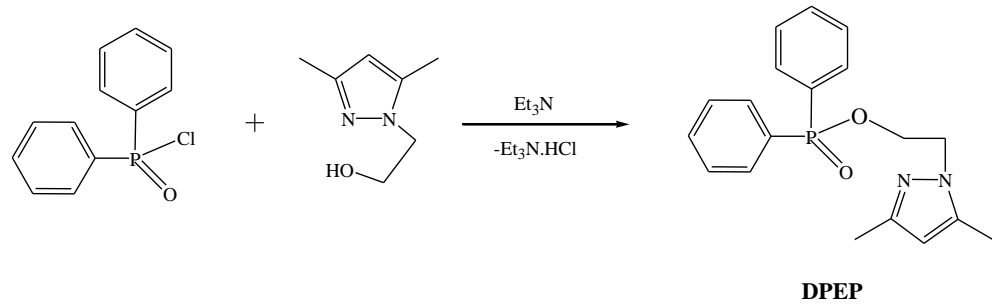
2007 yılında yapılan bir çalışmada, transfer hidrojenasyon mekanizmasını temel alarak alkenlerin ve alkinlerin hidrofosfinilasyonu geliştirilmiştir [52]. H_3PO_2 ve türevlerinin bir metal katalizörlüğü varlığında, P(V) (a) formu ile fosfiniden oksit (b) kompleksi arasında bir denge olduğu varsayılarak farklı fosfin ligantları kullanılarak bu dengenin kontrol edilebileceği gösterilmiştir (Şema 1.2.).



Şema 1.2. Hidrofosfinilasyon ve transfer hidrojenasyon mekanizması

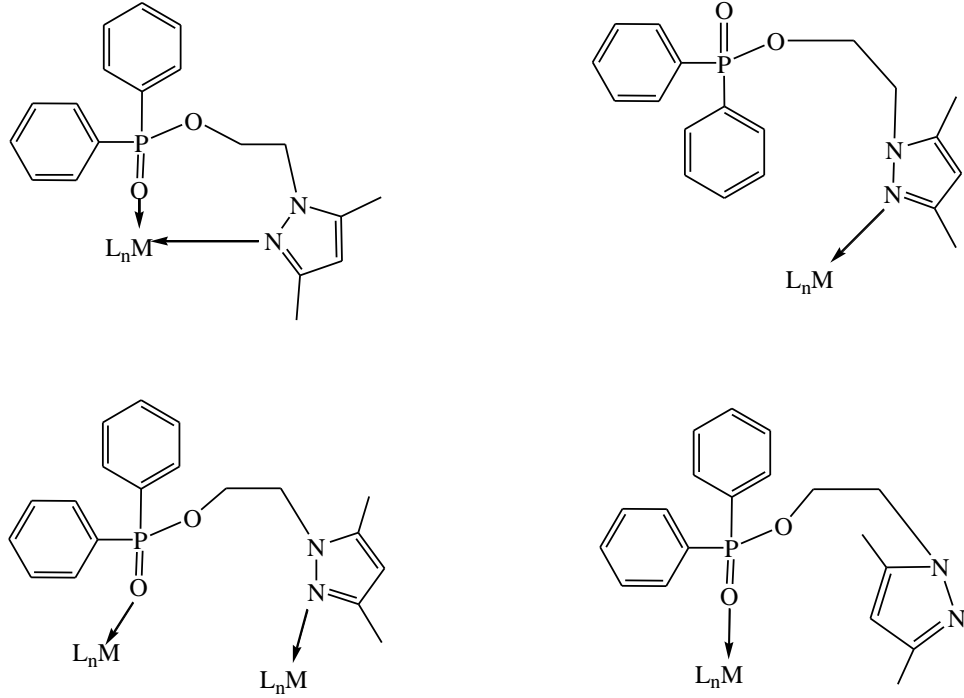
Bu mekanizma temel alınarak, bir alkol ile fosfiniden oksiti tutarak H-fosfonat monoesterlerin hazırlanması için etkili, atom ekonomik ve katalitik bir yol bulunmuştur [52].

Yapılan diğer bir çalışmada, difenilfosfinik klorür ile 1-(2-hidroksietil)-3,5-dimetilpirazol etkileştirilmiş ve ele geçen ürünün koordinasyon davranışları incelenmiştir [53]. Difenilfosfinik klorür ile 1-(2-hidroksietil)-3,5-dimetilpirazol, hidrojen klorür tutucu olarak trietilamin varlığında etkileştirilerek %85 verimle P,P-difenil-2-{3,5-dimetilpirazol-1-il}-etilfosfinat, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\{\text{OCH}_2\text{CH}_2(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})\}$, kısaca DPEP sentezlenmiştir (Şema 1.3.). Sentezlenen bu yeni ligandın Co(II), Cu(II), Zn(II) ve Pd(II) klorürlere karşı koordinasyon davranışları incelenmiştir.



Şema 1.3. DPEP ligandının sentezi ve metal kompleksleri

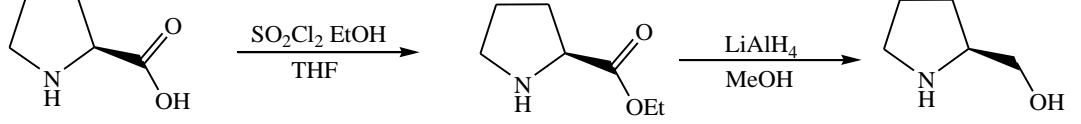
DPEP ligandı, fosforil oksijeni ve pirazolil azotu olmak üzere iki tane potansiyel koordinasyon bölgesine sahiptir. Mümkün olan koordinasyon şekilleri aşağıda gösterilmiştir (Şema 1.4.). Bunlar arasında kelat olan yapı, sekiz üyeli bir metal halkasının oluşumundan dolayı olası görünmemektedir. Fosforil oksijenlerinin doğrudan koordinasyonu da güçlü koordine olan pirazolil azotlarının varlığından dolayı mümkün değildir.



Şema 1.4. DPEP ligandının mümkün olan koordinasyon şekilleri

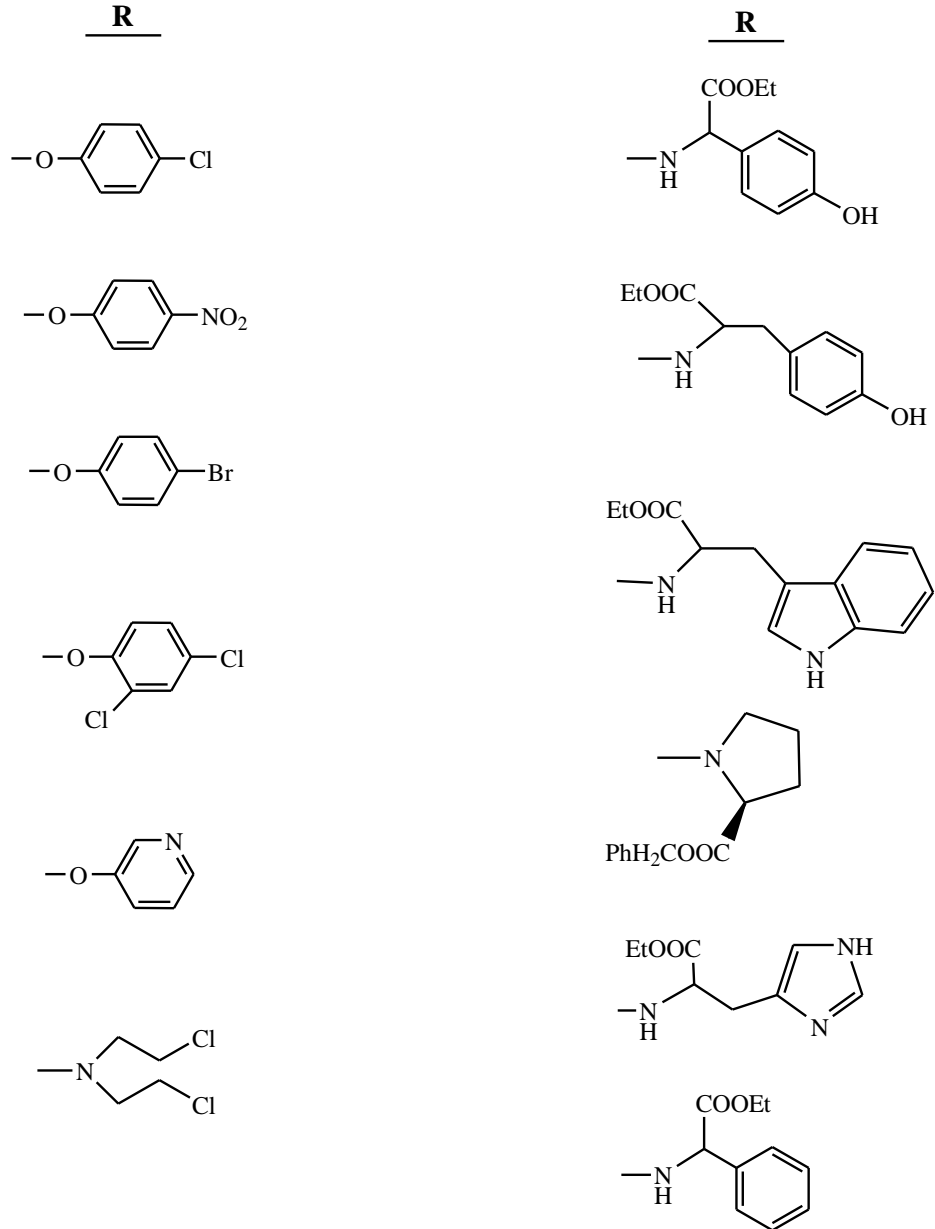
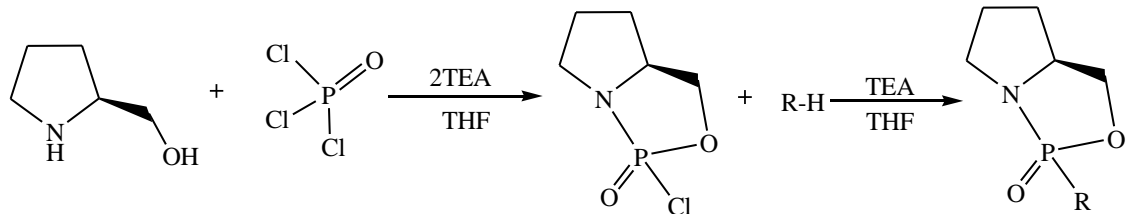
Pestisitlerin, insektisitlerin ve antibiyotiklerin geniş bir kısmının başlagıcı organofosfor bileşikleri ile olmuştur. Özellikle P-N işlevsel grubu içeren organofosfor heterohalkalı bileşikler antitümör, pestisidal ve tıbbi aktivite gösterirler [54-56]. Fosfor üzerinde bir kiral merkez bulunduran optikçe aktif organofosfor bileşiklerinin önemli biyolojik aktiviteler gösterdiği bilinmektedir ve bu nedenle zirai kimyasallar olarak potansiyel kullanıma sahiptirler [57]. Tıpta ve endüstride uygulama alanı bulduklarından dolayı multi-halkalı fosfor heterohalkalı bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilmiştir [58]. Aminoasitlerin ve fenolik bileşiklerin türevleri de potansiyel olarak aktif bileşiklerdir. 1,3,2-oksazafosfol bileşiklerinin de biyolojik olarak önemli antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal aktivite gösterdiği bilinmektedir [58]. Bu

açılar göz önünde bulundurularak (S)-(+)-pirolinol bileşiğinin türevleri sentezlenmiş (Şema 1.5. ve Şema 1.6.) ve ilk olarak antibakteriyel aktiviteleri araştırılmıştır [59].



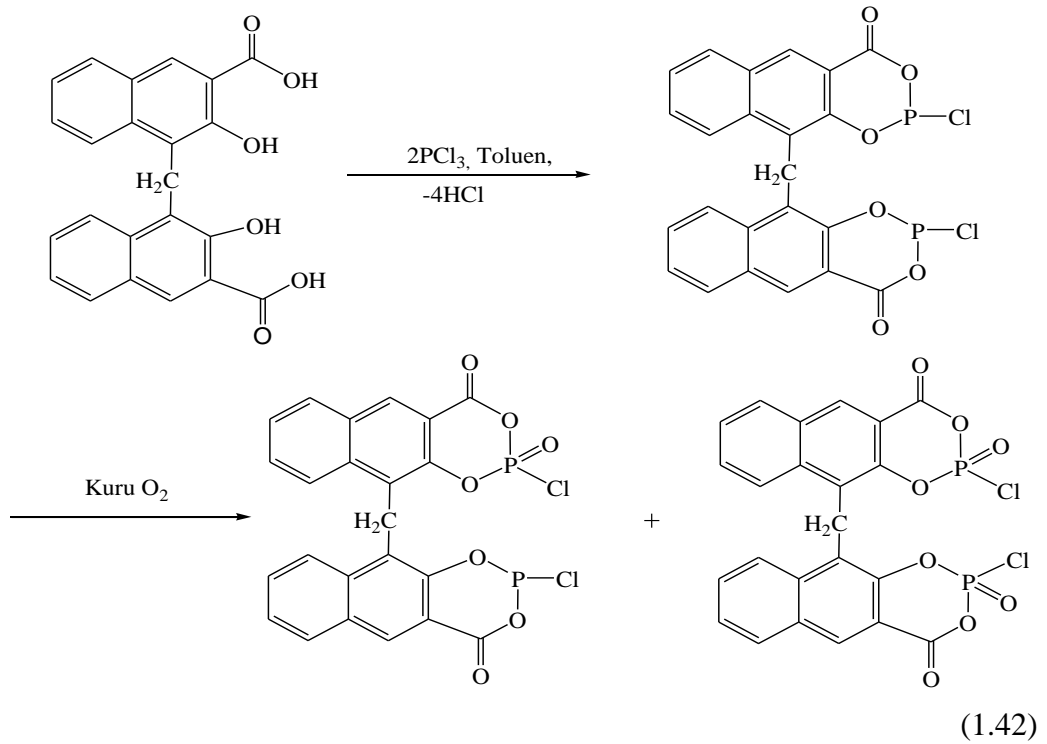
Şema 1.5. (S)-(+)-pirolinol sentezi

Yeni (S)-(+)-pirolinol bileşiğinin 2-sübstitüe-1,3,2-oksazafosfol-2-oksit türevlerinin sentezi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmış ve yapıları elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin Gram pozitif ve Gram negatif bakterilerine karşı minimum inhibisyon konsantrasyonları (MIC) test edilmiştir. Mikroorganizma olarak, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* kullanılmıştır. Standart olarak *Ciprofloxacin* kullanılmıştır. Mikroorganizmalara karşı, bileşiklerin çoğunun etkili olduğu görülmüştür. Test edilen bileşiklerin MIC değerlerinin hemen hemen standart ilaç kadar düşük olduğu görülmüştür.



Şema 1.6. (S)-(+)-prolinol bileşiminin 2-süstitüe-1,3,2-oksazafosfol-2-oksit türevlerinin sentezi

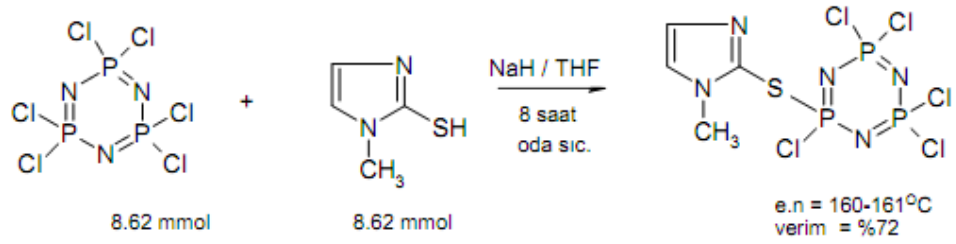
Çok sayıda simetrik difosfinleri taşıyan özdeş fosfor içerikli heterosiklik yapı sentezlenmiştir. Pamoik asit iyi bilinen ve çok ucuz bir endüstriyel madde olmasına karşın bu bileşikleri içeren fosfor kimyası detaylarıyla çalışılmamıştır. Pamoik asidin *n*-bütil aminle reaksiyonun mono ve di-süstitüe amitleri verdiği bilinmektedir. Pamoik asidin karboksilik OH gruplarından bir veya ikisinin bir aminle yer değiştirme reaksiyonu ilgi çekicidir, ilgili amitleri hazırlamak için bunlar metalosuper-moleküler kimyadaki gibi süper moleküller için bloklar inşa etmeye potansiyel adaylardır [60-62]. Amitlerin fosfor triklorür ile reaksiyonu bis-PCl türleri için birçok sentez yolu sunacaktır. Bunlar yaygın olarak bidentat ligandların sentezinde yararlıdır. Bir molekülde iki aktif P-Cl grupları ile bunlar bis-P-Cl türevleri fosfor içerikli makrosikliklerin sentezinde siklokondenzasyon için potansiyel bileşikler olarak da kullanılabilirler [63]. Pamoik asit temelli yeni bis fosfinler pamoik asit ve fosfor triklorürün reaksiyonuyla sentezlenmiştir (1.42) [64].



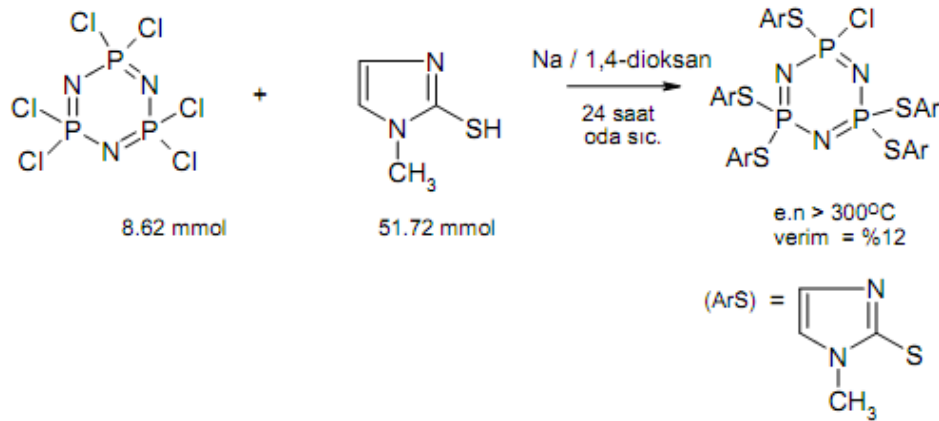
Fosfor-azot bileşikleri ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı, fosfazen türevlerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve uygulama alanlarının araştırılmasına yönelik çalışmalardır. Siklofosfazenler organik çözücülerde çözünmeleri ile organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar ve bundan dolayı organik kimya

ile anorganik kimya arasında bileşiklerdir. Bu durum fosfazen bileşiklerini daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Fosfazen bileşiklerinin en önemli özelliği fosfor atomuna çok farklı grupların bağlanabilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çeşitli pratik uygulamalar için çok farklı özellikler gösterebilmesidir. Bazı aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik ve HIV virüsüne karşı biyolojik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir [65,66]. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı bildirilmiştir [67].

Başka bir çalışmada, Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, ($N_3P_3Cl_6$) ile merkaptopiridin içeren ligantların (2-merkaptopirimidin, 2-merkaptopiridin) reaksiyonları incelenmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkaptopirimidin'in sodyum tuzunun 1:1 ve 1:6 mol oranında reaksiyonundan THF'te monosubstitüe ürün, 1,4-dioksan'da ise pentasubstitüe ürün elde edilmiştir (1.43, 1.44) [68].

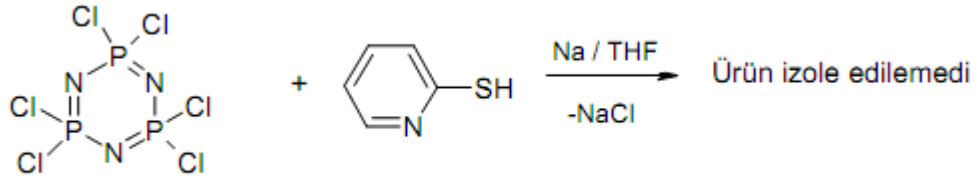


(1.43)



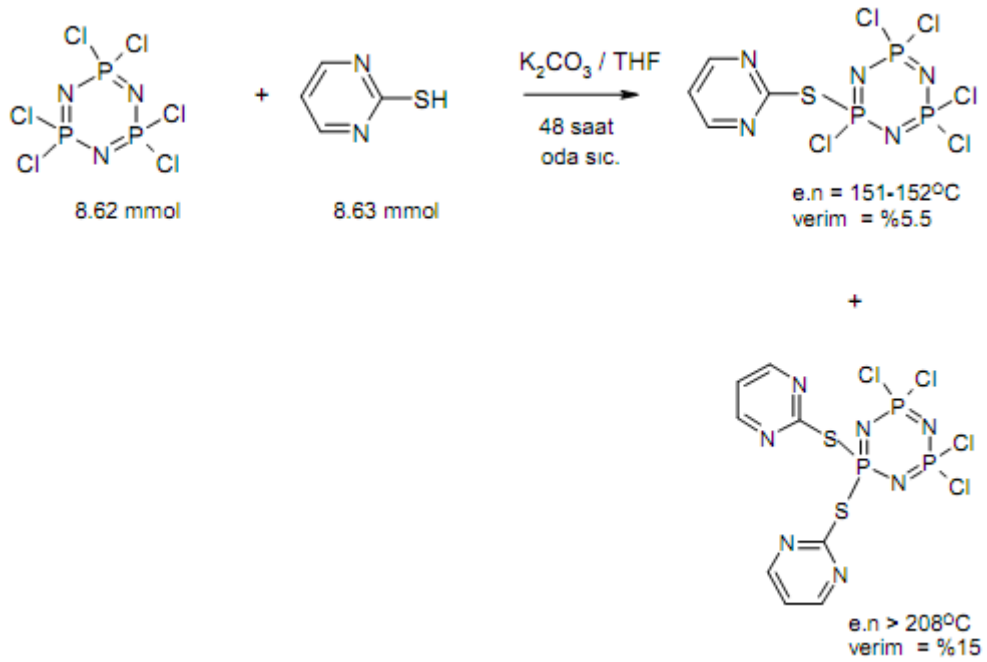
(1.44)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkaptopridinin sodyum tuzunun THF’te reaksiyonundan ürün izole edilememiştir (1.45).



(1.45)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkaptoprimidin 1:1 mol oranında K₂CO₃ varlığında THF içersindeki reaksiyonundan mono ve disübstitüe geminal ürün elde edilmiş (1.46), toluende ise ürün izole edilememiştir. Beyaz katı olan ürünler havaya ve neme karşı kararlıdır. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, ¹H ve ³¹P NMR spektrumlarından elde edilen verilerle aydınlatılmış ve önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür [68].



(1.46)

1.9. Çalışmanın Amacı

Organofosfor bileşikleri, kimyasal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel, tarımsal ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu nedenle organofosfor bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve uygulama alanlarının araştırılması yönünde yapılan çalışmalar oldukça önemlidir.

Literatür incelemeleri, fosfazenlerle ilgili çalışmaların, $N_3P_3Cl_6$ üzerinde yoğunlaşmış olduğunu göstermektedir [69-74]. $N_4P_4Cl_8$ bileşiğinin türevlerinin sentez çalışmalarının sayısı oldukça azdır. Dolayısıyla bu konuda geniş bir çalışma alanı bulunmaktadır. Ayrıca fosfazen türevlerinin yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları bilinmektedir. Bu nedenle bu çalışmada, fosfor-klor bağı içeren bileşikler olarak, difenilfosfinik klorür ve tiyofosforil klorür bileşiklerine ek olarak oktaklorosiklotetrafosfazettraen ($N_4P_4Cl_8$) bileşiği kullanılmıştır.

Yukarıda belirtilen özelliklere sahip organofosfor bileşiklerine ek olarak, elde edilebilecek yeni bileşiklerin daha ilginç özelliklere sahip olabilecekleri düşüncesinden yola çıkılarak bu çalışmada, fosfor-klor bağı içeren bileşiklerin $-NH_2$, $-OH$, ve $-SH$ fonksiyonel grubu içeren bileşiklerle olan tepkime şartlarının araştırılması ve tepkimeler sonucunda sentezlenen ürünlerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmak amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

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

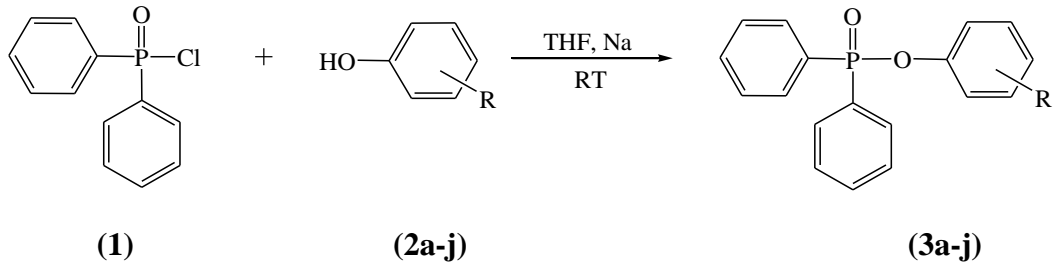
Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) %78 K, %22 Na içeren alaşım üzerinde, inert ortamda geri soğutucu altında ısıtılarak kurutuldu.

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

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktifler piyasadan hazır alınarak temin edildi. Tetrahidrofuran, toluen, *n*-hekzan, kloroform, aseton, etilasetat, diklorometan, dietileter, difenilfosfinik klorür, tiyofosforil klorür, 2-merkapt-2-tiyazolin, 2-merkapt-5-metil-1,3,4-tiyadiazol, 2-merkapt-1-metilimidazol, 2,2'-dihidroksibifenil, 2-aminopiridin, 2-amino3-metilpiridin, 2-amino-4-metilpiridin, 2-amino-5-metilpiridin, 2-amino-6-metilpiridin, 2,4-di-metilfenol, 3,4-di-metilfenol, 2,6-di-metilfenol, 2,4,6-tri-metilfenol, 4-*ter*-bütilfenol, 4-*ter*-bütil-2-metilfenol, 2-*ter*-bütil-4-metilfenol, 2-*ter*-bütil-6-metilfenol, 2,6-di-*ter*-bütil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-*ter*-bütilfenol Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemlerle kontrol edildi. ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR spektrumları Bruker 300 Ultra Shield NMR spektrometresinde sırasıyla 300.13, 75.46, 121.49 MHz`de incelendi. Bileşiklerin kütle spektrumları alınırken SHIMADZU GCMS-QP 2010 Plus modeli gaz kromatografi kütle spektrometresi kullanıldı. Elementel analiz sonuçları, LECO 932 CHNS aletiyle tayin edildi. Erime noktaları elektrotermal erime noktası aletinde tayin edildi ve düzeltilmedi. Sentezlenen bileşiklerden (**9b**), (**9e**) ve (**11**) bileşiklerinin yapıları, X-ışını kırınımı yöntemi de kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu amaçla, Bruker Smart Apex II Quazar modeli X-ışını difraktometresi kullanılmıştır.

2.1. Alkil Süstitüye Aril Difenilfosfinat Esterlerinin Genel Sentezi



R
2a) 2,4-di-metil
2b) 3,4-di-metil
2c) 2,6-di-metil
2d) 2,4,6-tri-metil
2e) 4- <i>ter</i> -bütil
2f) 4- <i>ter</i> -bütil-2-metil
2g) 2- <i>ter</i> -bütil-4-metil
2h) 2- <i>ter</i> -bütil-6-metil
2i) 2,6-di- <i>ter</i> -bütil-4-metil
2j) 2,4,6-tri- <i>ter</i> -bütil

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar SCI kapsamındaki bir dergide yayınlanmıştır [75].

2.1.1. 2,4-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, 3a

2,4-Dimetilfenol (**2a**) (0.52 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzülde ve vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3a**) ürünü ($R_f = 0.324$; e.n: 87-88 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3a**) (0.54 g; 1.68 mmol) %40 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.2. 3,4-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, 3b

3,4-Dimetilfenol (**2b**) (0.52 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3b**) ürünü ($R_f = 0.459$; e.n: 119-120 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3b**) (0.51 g; 1.59 mmol) %38 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.3. 2,6-Dimetilfenoksi difenilfosfinoksit, 3c

2,6-Dimetilfenol (**2c**) (0.52 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3c**) ürünü ($R_f = 0.540$; e.n:124-125 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3c**) (0.38 g; 1.18 mmol) %28 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.4. 2,4,6-Trimetilfenoksi difenilfosfinoksit, 3d

2,4,6-Trimetilfenol (**2d**) (0.58 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3d**) ürünü ($R_f = 0.388$; e.n:76-77 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3d**) (0.45g; 1.34 mmol) %32 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.5. 4-Ter-bütilfenoksi difenilfosfinoksit, 3e

4-Ter-bütilfenol (**2e**) (0.63 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3e**) ürünü ($R_f = 0.516$; e.n:168-170 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3e**) (0.76 g; 2.2 mmol) % 52 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.6. 4-*Ter*-bütül-2-metilfenoksi difenilfosfinoksit, 3f

4-*Ter*-bütül-2-metilfenol (**2f**) (0.70 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3f**) ürünü ($R_f=0.441$; e.n:138-139 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3f**) (0.66 g; 1.81 mmol) %43 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.7. 2-*Ter*-bütül-4-metilfenoksi difenilfosfinoksit, 3g

2-*Ter*-bütül-4-metilfenol (**2g**) (0.70 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3g**) ürünü ($R_f=0.388$; e.n:125-126 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3g**) (0.43g; 1.18 mmol) %28 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.8. 2-*Ter*-bütül-6-metilfenoksi difenilfosfinoksit, 3h

2-*Ter*-bütül-6-metilfenol (**2h**) (0.7 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3h**) ürünü ($R_f=0.388$; e.n:122-123 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3h**) (0.49 g; 1.35 mmol) % 32 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

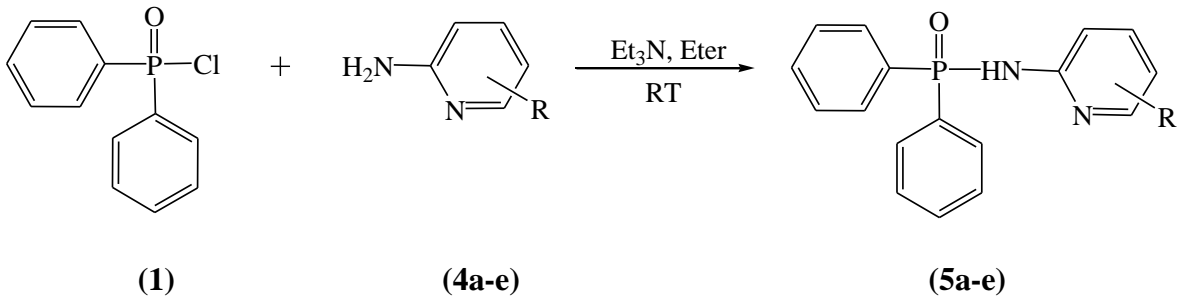
2.1.9 . 2,6-Di-*ter*-bütül-4-metilfenoksi difenilfosfinoksit, 3i

4-*Ter*-bütül-2-metilfenol (**2i**) (0.93 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3i**) ürünü ($R_f=0.472$; e.n:149-150 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3i**) (0.42 g; 1.0 mmol) % 24 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.1.10. 2,4,6-Tri-*ter*-bütilfenoksi difenilfosfinoksit, 3j

4-*Ter*-bütil-2-metilfenol (**2j**) (1.11 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Etilasetat: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**3j**) ürünü ($R_f = 0.538$; e.n:196-198 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**3j**) (0.71 g; 1.54 mmol) %32 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.2. Difenilaminopiridilfosfin Oksit Türevlerinin Sentezi



R

-
- 4a) R=H
4b) R=3-Me
4c) R=4-Me
4d) R=5-Me
4e) R=6-Me

2.2.1. 2-Aminopridil difenilfosfin oksit, 5a

2-Aminopridin (**4a**) (0.60 g; 6.38 mmol) 25 mL kuru eterde çözülerek içerisine Et₃N (0.9 mL, 6.38 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım sıvı azot-aseton sisteminde soğutuldu. 25 mL kuru eter ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.5 g; 6.38 mmol), soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken Et₃NHCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**5a**) ürünü (R_f = 0.265; e.n:184-185 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**5a**) (0.35 g; 1.2 mmol) %19 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.2.2. 2-Amino-3-metilpridil difenilfosfin oksit, 5b

2-Amino-3-metilpridin (**4b**) (0.45 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru eterde çözülerek içerisine Et₃N (0.6 mL, 4.22 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım sıvı azot-aseton sisteminde soğutuldu. 25 mL kuru eter ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol), soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken Et₃NHCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**5b**) ürünü (R_f = 0.139; e.n: 216-218 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**5b**) (0.10 g; 0.33 mmol) %8 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.2.3. 2-Amino-4-metilpridil difenilfosfin oksit, 5c

2-Amino-4-metilpridin (**4c**) (0.45 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru eterde çözülerek içerisine Et₃N (0.6 mL, 4.22 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım sıvı azot-aseton sisteminde soğutuldu. 25 mL kuru eter ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol), soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken Et₃NHCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**5c**) ürünü (R_f =0.162; e.n:186-188 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**5c**) (0.37 g; 1.2 mmol) %28.5 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

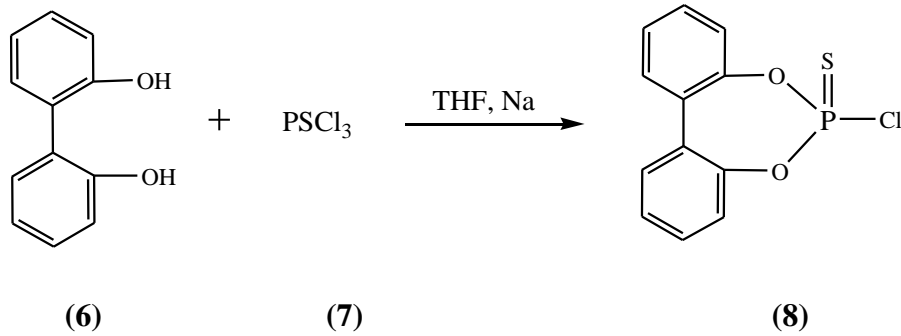
2.2.4. 2-Amino-5-metilpridil difenilfosfin oksit, 5d

2-Amino-5-metilpridin (**4d**) (0.45 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru eterde çözülerek içerisine Et₃N (0.6 mL, 4.22 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım sıvı azot-aseton sisteminde soğutuldu. 25 mL kuru eter ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol), soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken Et₃NHCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**5d**) ürünü (R_f =0.25; e.n:181-182 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**5d**) (0.12 g; 0.34 mmol) %9.3 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

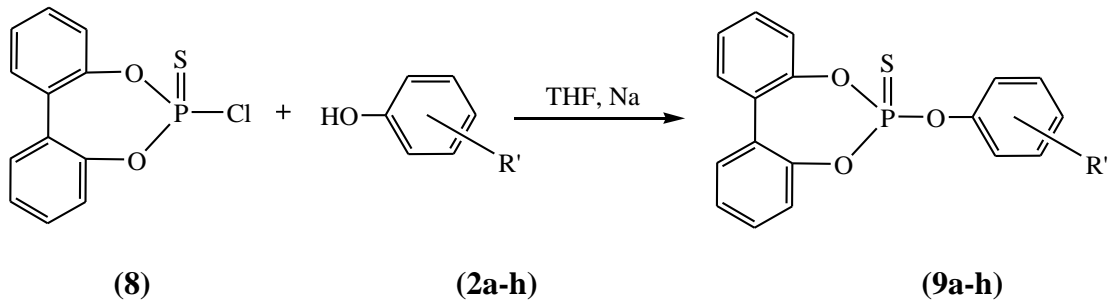
2.2.5. 2-Amino-6-metilpridil difenilfosfin oksit, 5e

2-Amino-6-metilpridin (**4e**) (0.45 g; 4.22 mmol) 25 mL kuru eterde çözülerek içerisine Et₃N (0.6 mL, 4.22 mmol) ilave edildi. Hazırlanan karışım sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru eter ile çözülmüş difenilfosfinik klorür (**1**) (1.0 g; 4.22 mmol), soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken Et₃NHCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**5e**) ürünü ($R_f = 0.243$; e.n:195-196 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**5e**) (0.15 g; 0.49 mmol) %11.5 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3. Aril 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat Türevlerinin Sentezi



1976 yılında yapılan bir çalışmada (**8**) bileşiği farklı bir yöntemle %65 verimle sentezlenmiştir [76]. Fakat bu çalışmada aşağıda anlatılan işlemler uygulanarak, daha saf ve daha yüksek verimle tekrar sentezlenmiştir ve diğer tepkimelerde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.



R

-
- 2a)** 2,4-di-metil
 - 2b)** 3,4-di-metil
 - 2c)** 2,6-di-metil
 - 2d)** 2,4,6-tri-metil
 - 2e)** 4-*ter*-bütil
 - 2f)** 4-*ter*-bütil-2-metil
 - 2g)** 2-*ter*-bütil-4-metil
 - 2h)** 2-*ter*-bütil-6-metil

2.3.1. 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat` ın sentezi, 8

2,2'-Dihidroksibifenil (**6**) (1.65g; 8.9 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tiyofosforil klorür (**7**) (1.5 g; 8.9 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**8**) ürünü ($R_f = 0.714$; e.n:112-114 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**8**) (1.95 g; 6.9 mmol) %78 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.2. 2,4-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9a

2,4-Dimetilfenol (**2a**) (0.43g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9a**) ürünü ($R_f = 0.325$; e.n: 115-117 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9a**) (0.78 g; 2.1 mmol) %61 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.3. 3,4-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9b

3,4-Dimetilfenol (**2b**) (0.43g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9b**) ürünü ($R_f = 0.617$; e.n: 148-150 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9b**) (0.80 g; 2.2 mmol) % 62 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR, X-ışını kırınımı ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.4. 2,6-Dimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9c

2,6-Dimetilfenol (**2c**) (0.43 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9c**) ürünü ($R_f = 0.857$; e.n: 85-87 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9c**) (0.67 g; 1.8 mmol) %52 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.5. 2,4,6-Trimetilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9d

2,4,6-Trimetilfenol (**2d**) (0.47 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9d**) ürünü ($R_f = 0.457$; e.n: 169-171 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9d**) (0.55 g; 1.4 mmol) %41 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.6. 4-*Ter*-bütülfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9e

4-*Ter*-bütülfenol (**2e**) (0.53 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9e**) ürünü ($R_f = 0.75$; e.n: 112-113 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9e**) (0.9 g; 2.3 mmol) %65 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR, X-ışını kırınımı ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.7. 4-*Ter*-bütül-2-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, 9f

4-*Ter*-bütül-2-metilfenol (**2f**) (0.57 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9f**) ürünü ($R_f = 0.60$; e.n: 127-129 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9f**) (0.83 g; 2.0 mmol) %58 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.3.8. 2-*Ter*-bütil-4-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, **9g**

2-*Ter*-bütil-4-metilfenol (**2g**) (0.57 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9g**) ürünü ($R_f = 0.828$; e.n: 149-150 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (**9g**) (0.67 g; 1.6 mmol) %47 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

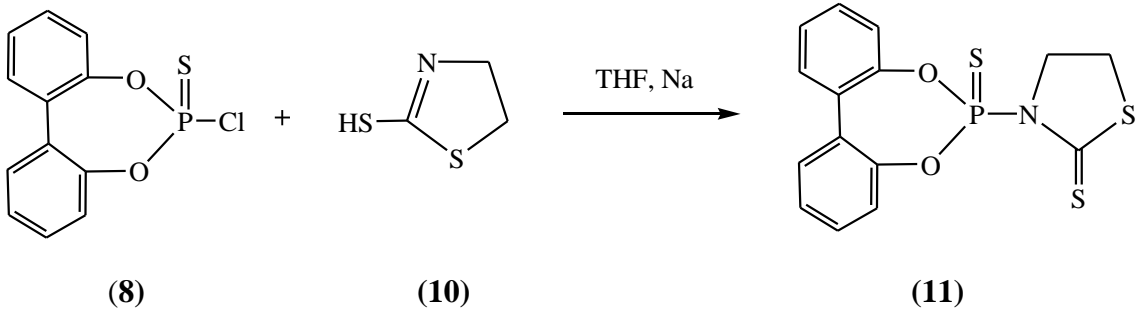
2.3.9. 2-*Ter*-bütil-6-metilfenoksi 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat, **9h**

2-*Ter*-bütil-6-metilfenol (**2h**) (0.57g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Vakum uygulanarak reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Kuru *n*-hekzan ilave edildi. Hekzanda çözünen kısım süzüldü. Süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**9h**) ürünü ($R_f = 0.615$; viskoz) izole edildi. Beyaz viskoz sıvı olan ürün (**9h**) (0.55 g; 1.4 mmol) %41 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.4. Merkпто grubu içeren ligantlarla 2,2'-Dioksobifenilfosfotiyonat'ın tepkimesi

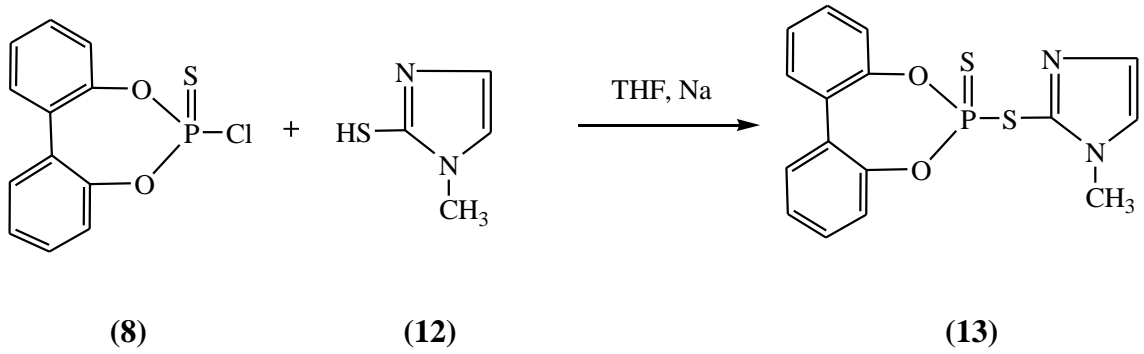
Merkпто grubu içeren ligantlar olarak 2-merkпто-2-tiyazolin, 2-merkпто-5-metil-1,3,4-tiyadiazol, 2-merkпто-1-metilimidazol bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerle gerçekleştirilen tepkimeler ve tepkime sonucunda elde edilen ürünler aşağıda gosterilmiştir.

2.4.1. 2-Merkпто-2-tiyazolin ile 2,2'-Dioksobifenilfosfotiyonat'ın tepkimesi, 11



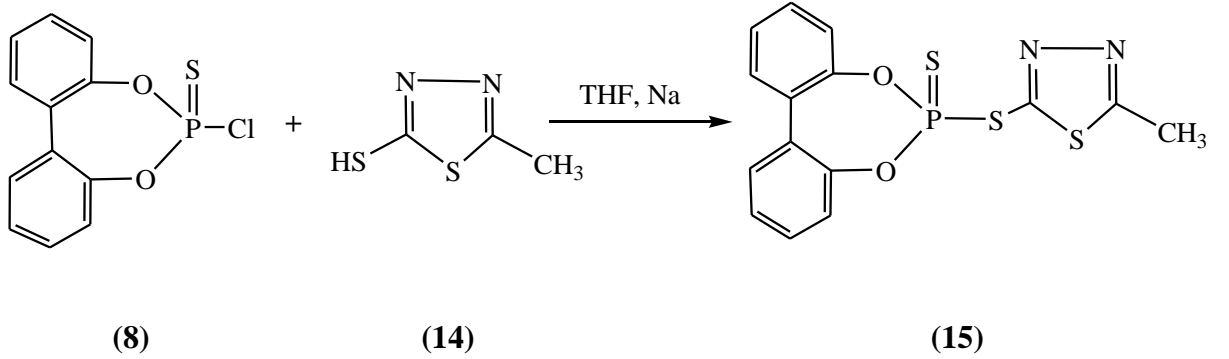
2-merkпто-2-tiyazolin (**(10)**) (0.42g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözölerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözölmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfotiyonat (**(8)**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan özelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken NaCl filtreden süzöldü ve vakum uygulanarak süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu gormek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**(11)**) ürünü ($R_f=0.171$; e.n:213-215 °C) izole edildi. Açık sarı renkli kristal olan ürün (**(11)**) (0.2 g; 0.5 mmol) % 15.6 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR, X-ışını kırınımı ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.4.2. 2-Merkapto-1-metilimidazol ile 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat`ın tepkimesi,13



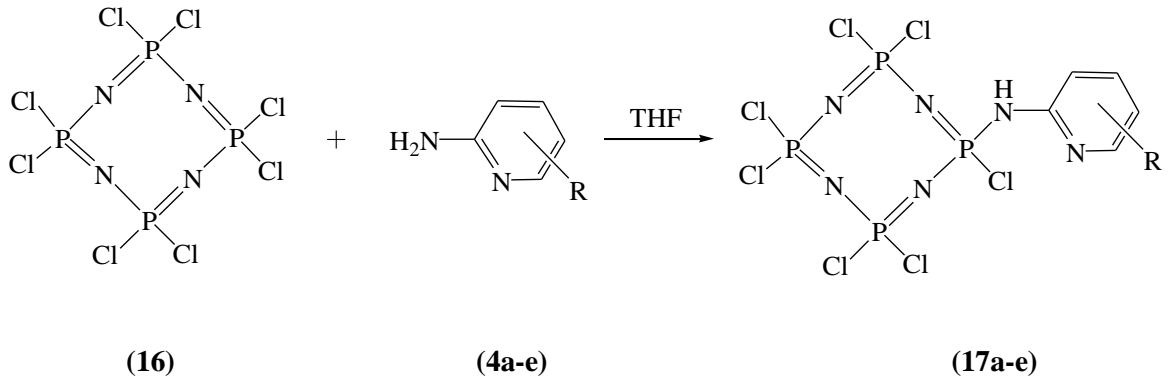
2-merkпто-1-metilimidazol (**12**) (0.41g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözümlenerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzöldü ve vakum uygulanarak süzöntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-hekzan (1:2) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**13**) ürünü ($R_f=0.278$; e.n.:243-245 °C) izole edildi. Açık sarı renkli kristal olan ürün (**13**) (0.35 g; 0.9 mmol) %28 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GC-MS, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.4.3. 2-Merkapto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol ile 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat'ın tepkimesi, 15



2-Merkapto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol (**14**) (0.47 g; 3.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş 2,2'-Dioksobifenilfosfinotiyonat (**8**) (1.0 g; 3.5 mmol) sıvı azotaseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**15**) ürünü ($R_f = 0.421$; e.n:171-172 °C) izole edildi. Açık sarı renkli kristal olan ürün (**15**) (0.07 g; 0.19 mmol) %5.3 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, GC-MS, ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.5. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-aminopridin türevlerinin tepkimeleri



R

- 4a) R=H
- 4b) R=3-Me
- 4c) R=4-Me
- 4d) R=5-Me
- 4e) R=6-Me

2.5.1. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraenen ile 2-aminopridin`in tepkimesi, 17a

2-aminopridin (4a) (1.2g; 13 mmol) 25 mL kuru THF ile çözüldü ve sıvı azotaseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (16) (3g; 6.5 mmol) soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (2:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (17a) ürünü ($R_f = 0.483$; e.n: 130-132 °C) izole edildi. Beyaz katı olan ürün (17a) (0.11g; 0.21 mmol) %3.2 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.5.2. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-3-metilpridin`in tepkimesi, 17b

2-amino-3-metilpridin (**4b**) (0.7 g; 6.4 mmol) 25 mL kuru THF ile çözüldü ve sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (**16**) (1.5 g; 3.2 mmol) soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzülme ve vakum uygulanarak süzuntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Fakat süzuntünün çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan katı üzerinde yapılan çalışmalardan bir sonuç alınamadı. Beyaz katı çökelek hiçbir çözücüde çözünmediği için TLC, kolon kromatografisi veya kristallendirme gibi işlemler uygulanamadı. Bazı çözücülerle yıkanarak temizlenmeye çalışıldı. Geriye kalan katı kısım için element analizi yapıldı ve FT-IR spektrumu alındı. Analiz sonuçlarına göre (**17b**) yapısına uyan katı (e.n>400 °C) elde edildi. Fakat diğer analizlerden sonuç alınamadı.

2.5.3. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-4-metilpridin`in tepkimesi,17c

2-amino-4-metilpridin (**4c**) (0.7g; 6.4 mmol) 25 mL kuru THF ile çözüldü ve sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (**16**) (1.5g; 3.2 mmol) soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzülme ve vakum uygulanarak süzuntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için CHCl₃`un uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**17c**) ürünü (R_f = 0.322; e.n > 350 °C) izole edildi. Beyaz katı olan ürün (**17c**) (0.12 g; 0.22 mmol) %7 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ³¹P NMR, ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.5.4. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-5-metilpridin`in tepkimesi,17d

2-amino-5-metilpridin (**4d**) (1.0g; 8.6 mmol) 25 mL kuru THF ile çözüldü ve sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (**16**) (2g; 4.3 mmol) soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (2:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**17d**) ürünü ($R_f = 0.235$; e.n: 172-173 °C) izole edildi. Beyaz katı olan ürün (**17d**) (0.125 g; 0.23 mmol) % 7.3 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

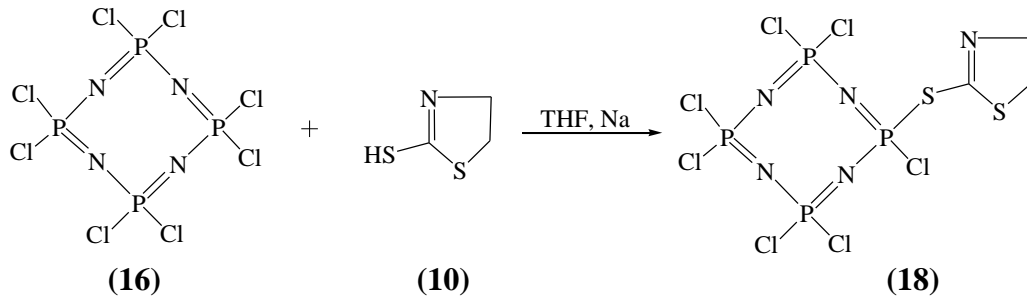
2.5.5. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-amino-6-metilpridin`in tepkimesi,17e

2-amino-6-metilpridin (**4e**) (1.0g; 8.6 mmol) 25 mL kuru THF ile çözüldü ve sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (**16**) (2g; 4.3 mmol) soğutulan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 5 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken kısım filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için Etilasetat: *n*-hekzan (1:3) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (**17e**) ürünü ($R_f = 0.526$; e.n: 250-251 °C) izole edildi. Beyaz katı olan ürün (**17e**) (0.13 g; 0.24 mmol) %7.6 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.6. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile merkapto grubu içeren ligantların tepkimeleri

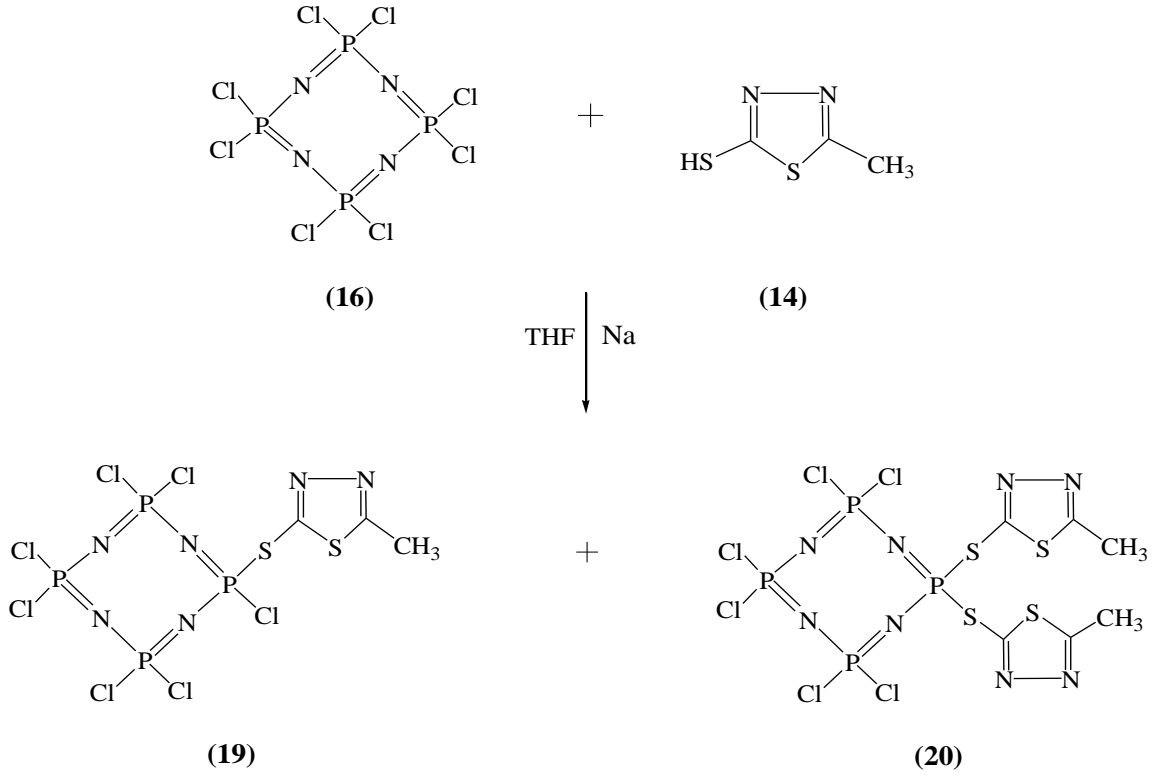
Merkapto grubu içeren ligantlar olarak 2-merkapto-2-tiyazolin, 2-merkapto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerle gerçekleştirilen tepkimeler ve tepkime sonucunda elde edilen ürünler aşağıda gösterilmiştir.

2.6.1. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-merkapto-2-tiyazolin'in tepkimesi, 18



2-Merkapto-2-tiyazolin (10) (0.8 g; 6.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (16) (3 g; 6.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için CHCl_3 : *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (18) ürünü ($R_f = 0.256$; e.n: 129-130 °C) izole edildi. Açık sarı renkli kristal olan ürün (18) (0.15 g; 0.3 mmol) %4.3 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı ^{31}P NMR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2.6.2. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol'un tepkimesi, 19, 20

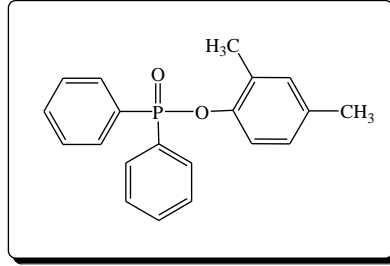


2-Merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol (**14**) (0.85 g; 6.5 mmol) 25 mL kuru THF ile çözülerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 mL kuru THF ile çözülmüş tetramer (**16**) (3 g; 6.5 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 7 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken NaCl filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulı kolondan elue edildiğinde (**19**) ($R_f = 0.512$; e.n:149-150 °C) ve (**20**) ($R_f = 0.403$; e.n:173-174 °C) numaralı ürünler izole edildi. (**19**) bileşiği (0.04 g; 0.07 mmol) %2.2 verimle, (**20**) bileşiği (0.12 g; 0.2 mmol) %5.6 verimle elde edildi. Elde edilen ürünlerin yapısı ^{31}P NMR, ^{13}C NMR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. (3a) Bileşiğinin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2,4-dimetilfenolün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3a) en: 87-88 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. (3a) Bileşiğinin yapısı

(3a) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.1.) verilmiştir. Hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	74.60	5.90
Bulunan	74.47	6.01

Çizelge 3.1. (3a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri

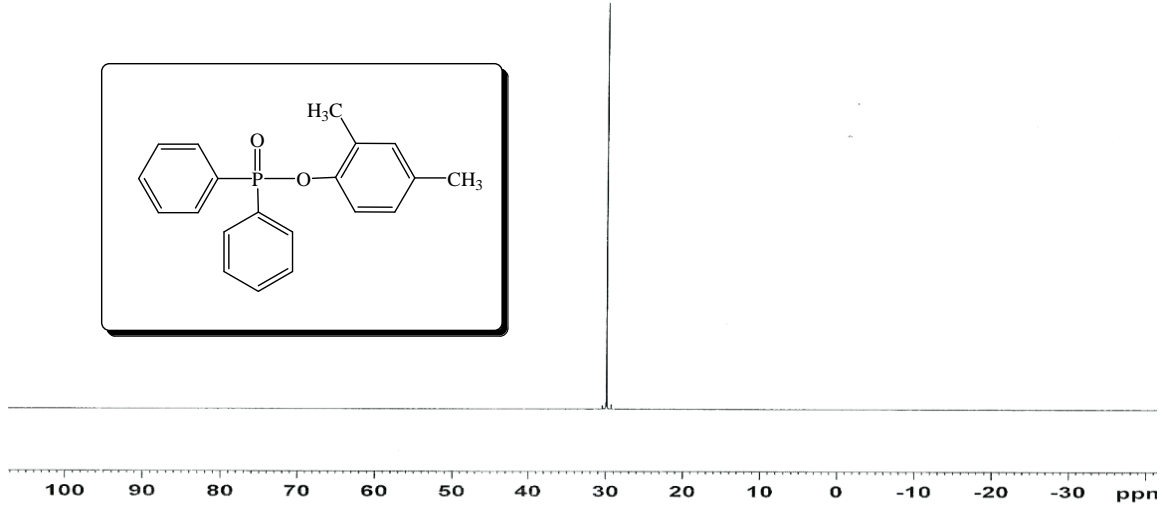
Bileşiğin (3a), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2.) $\delta = 29.92$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (3a), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3.) $\delta = 2.23$ ppm de 4-Me protonlarına ait tekli bir pik, $\delta = 2.28$ ppm de 2-Me protonlarına ait tekli bir pik, $\delta = 6.73-7.94$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

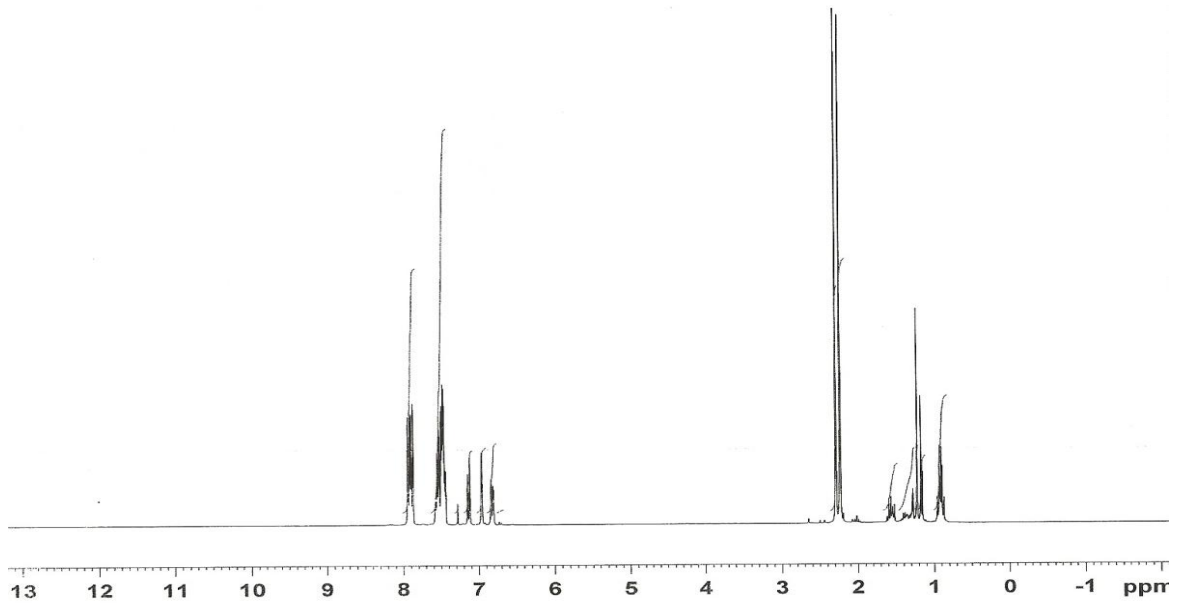
Bileşiğin (3a), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4.) $\delta = 147.38$ (d, $J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz), 133.86 (s), 132.39 (m), 130.45 (s), 128.67 (d, $J_{\text{PC}} = 6.24$ Hz), 127.35 (s), 119.93 (d, $J_{\text{PC}} = 3.64$ Hz), 20.62 (s), 16.79 (s).ppm `de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (3a) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1233 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1497 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1197 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3274 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2962 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

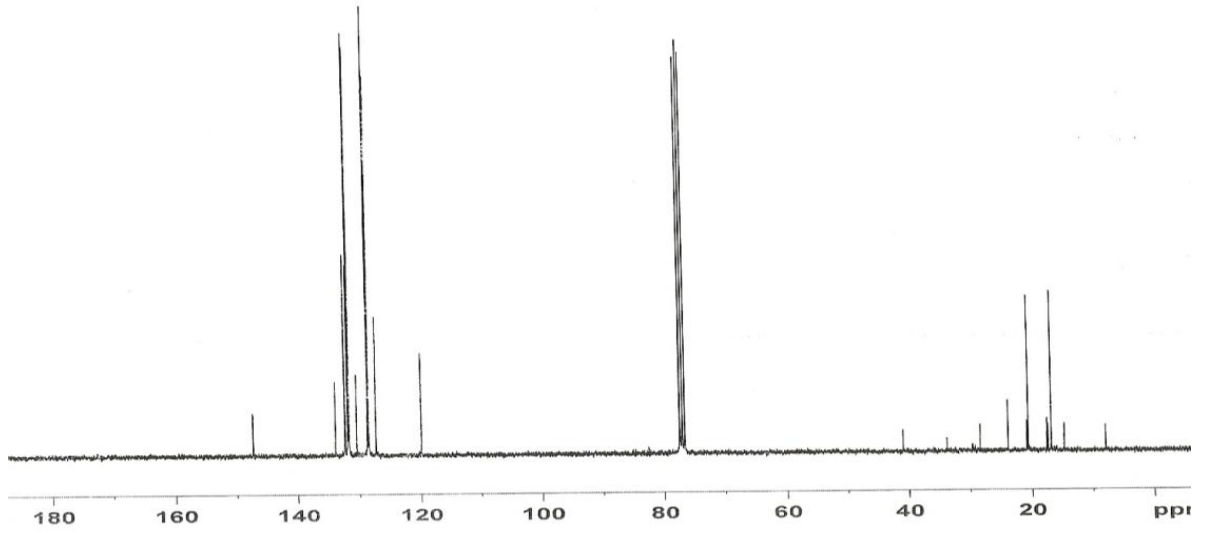
(3a) Bileşğinin **GC-MS** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (3a) ait moleküler iyon piki 322 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.6).



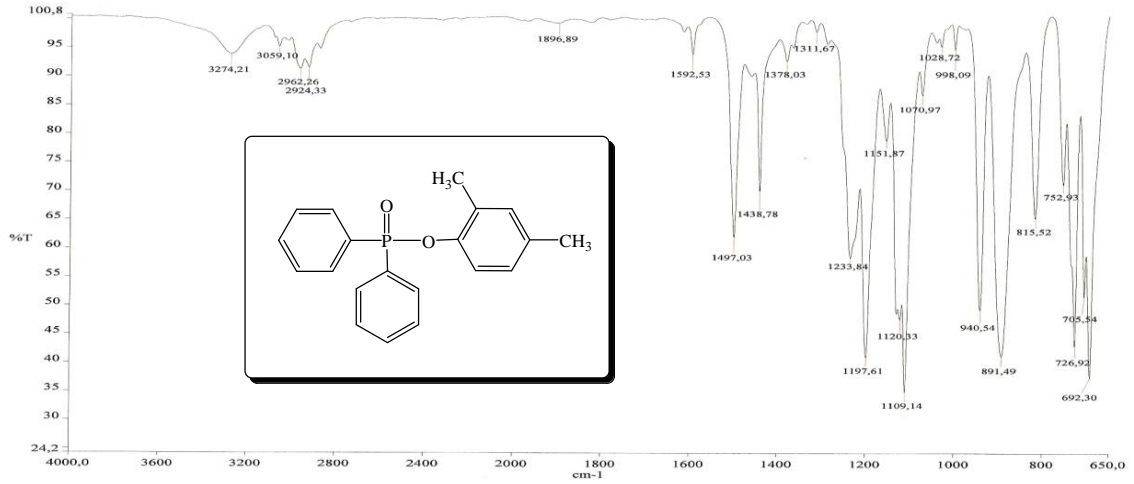
Şekil 3.2. (3a) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



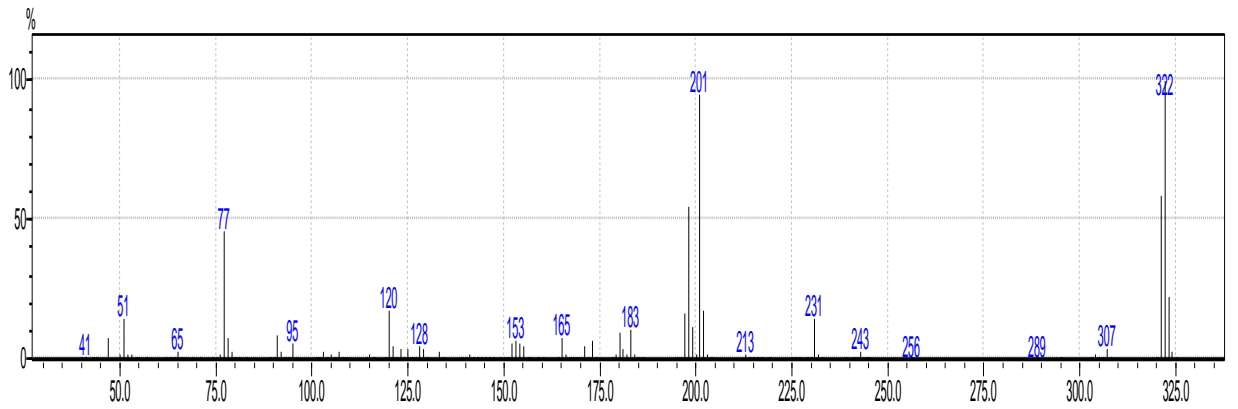
Şekil 3.3. (3a) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.4. (3a) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



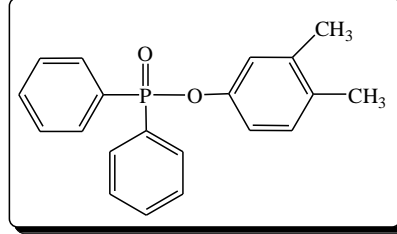
Şekil 3.5. (3a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.6. (3a) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.2. (3b) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 3,4-dimetilfenolün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3b) en: 119-120 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.7.).



Şekil 3.7. (3b) Bileşiminin yapısı

(3b) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.2.) verilmiştir. Hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	74.60	5.90
Bulunan	74.49	5.98

Çizelge 3.2. (3b) Bileşiminin elementel analiz değerleri

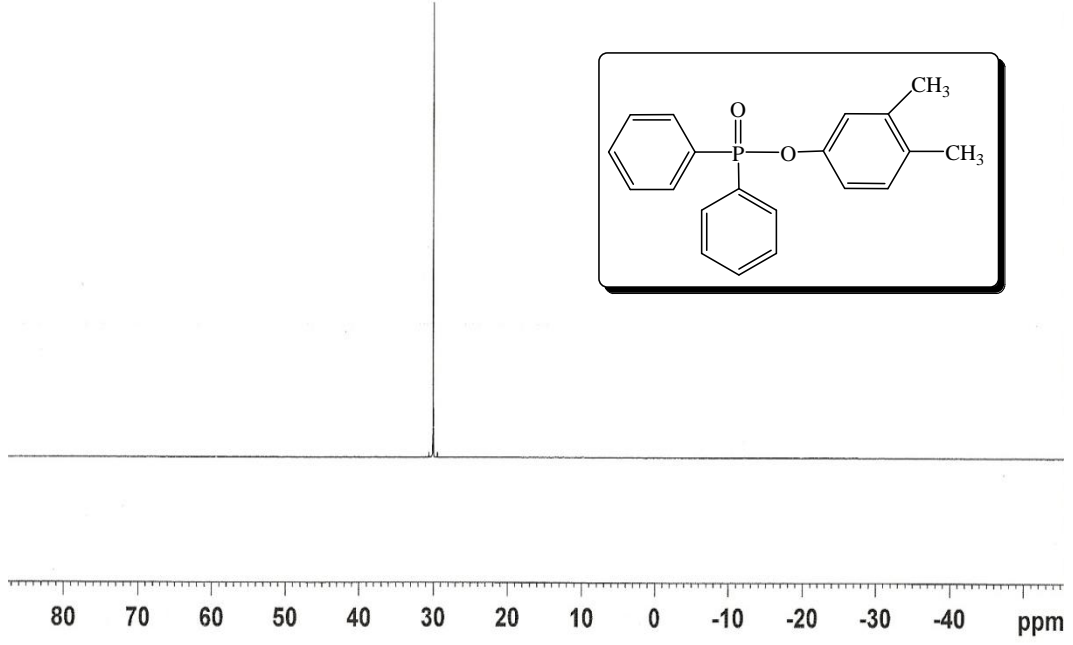
Bileşimin (3b), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8.) δ = 30.05 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3b), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9.) δ =2.16 ppm de 4-Me protonlarına, δ =2.18 ppm de 3-Me protonlarına ait singlet pikler, δ = 6.89 -7.95 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

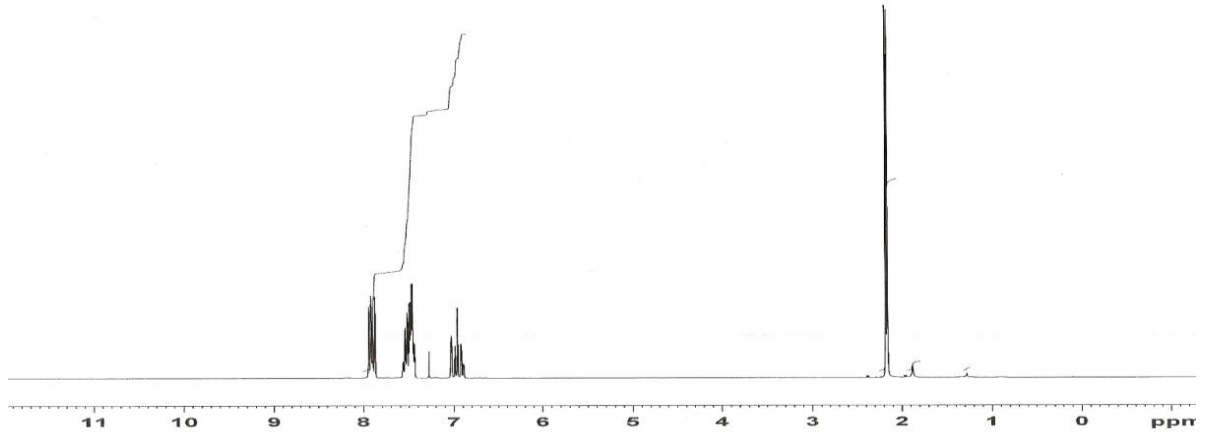
Bileşimin (3b), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10.) δ =148.80 (d, J_{PC} = 8.3 Hz) , 138.09 (s), 132.34 (J_{PC}=2.84), 131.90 (d, J_{PC} = 10.33 Hz), 130.39 (d, J_{PC} = 4.52 Hz), 128.63 (d, J_{PC} = 2.84), 121.77 (d, J_{PC} = 4.72 Hz), 117.72 (d, J_{PC} = 4.78 Hz), 19.86 (s), 19.02 (s) ppm ` de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (3b) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11.) ν(P=O) 1225 cm⁻¹, ν(P-Ph) 1499 cm⁻¹, ν(P-OPh) 1155 cm⁻¹, ν(CH_{aril}) 3437 cm⁻¹, ν(CH_{alif.}) 2919 cm⁻¹ de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

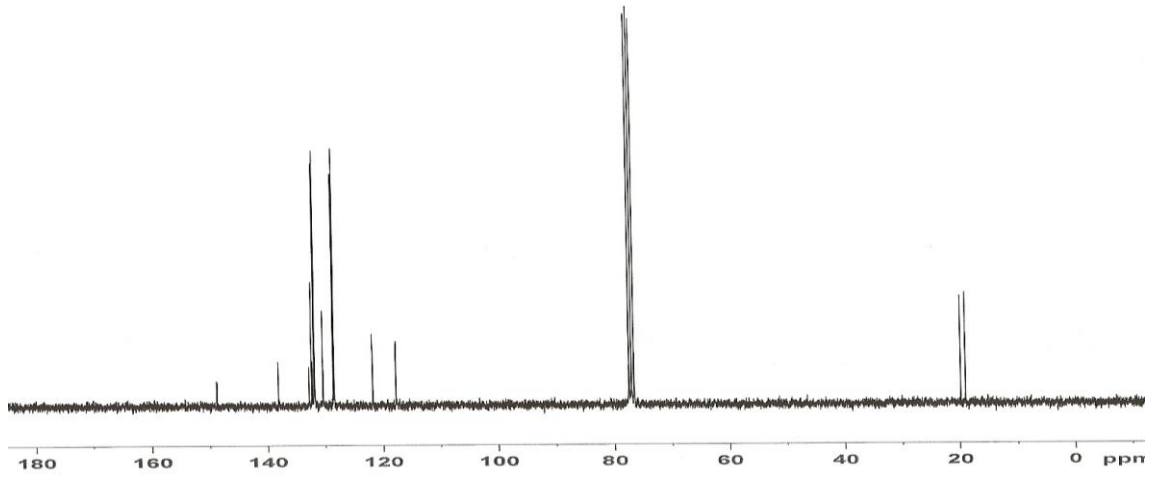
(3b) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (3b) ait moleküler iyon piki 322 m/z'de, gözlenmektedir (Şekil 3.12).



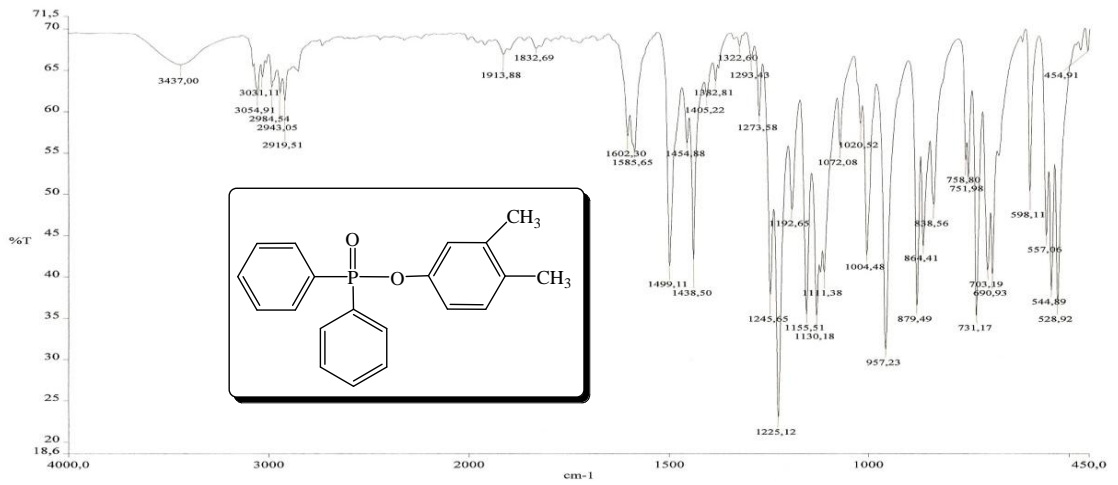
Şekil 3.8. (3b) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



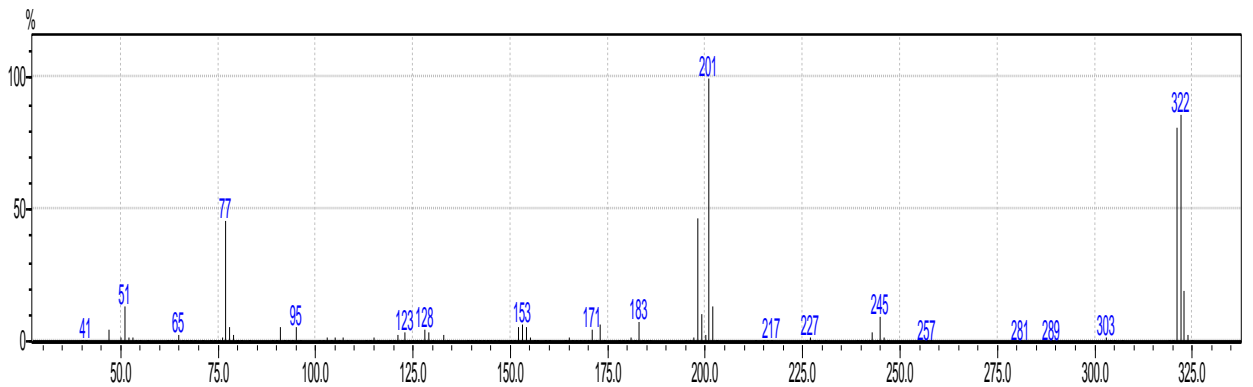
Şekil 3.9. (3b) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.10. (3b) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



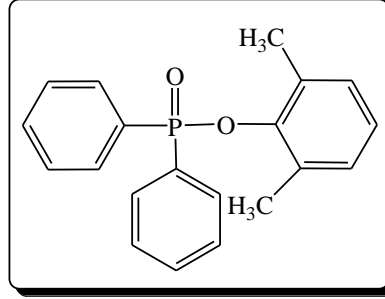
Şekil 3.11. (3b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.12. (3b) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.3. (3c) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2,6-dimetilfenolün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3c) en: 124-125 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.13.).



Şekil 3.13. (3c) Bileşiminin yapısı

(3c) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.3.) verilmiştir. Hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	74.60	5.90
Bulunan	74.72	5.86

Çizelge 3.3. (3c) Bileşiminin elementel analiz değerleri

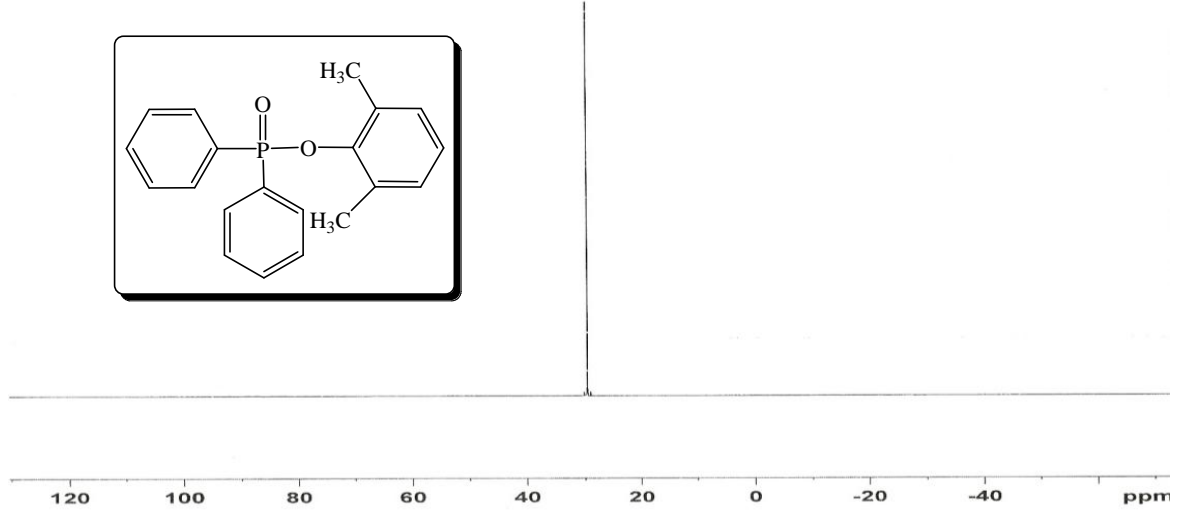
Bileşimin (3c), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14.) $\delta = 29.47$ ppm`de bileşimdeki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3c), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15.) $\delta = 2.05$ ppm de 2,6-dimetil karbonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 6.89-7.95$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

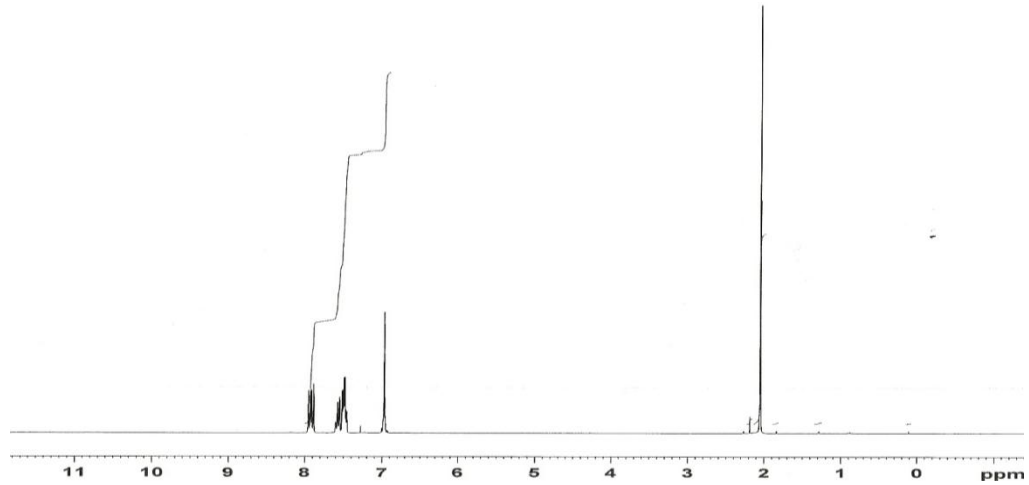
Bileşimin (3c), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16.) $\delta = 148.28$ (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz), 133.08 (s), 132.31 (d, $J_{\text{PC}} = 2.80$ Hz), 131.70 (d, $J_{\text{PC}} = 10.34$), 131.27 (s), 130.74 (d, $J_{\text{PC}} = 2.83$ Hz), 129.05 (d, $J_{\text{PC}} = 1.51$ Hz), 128.59 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz), 124.83 (d, $J_{\text{PC}} = 1.64$ Hz), 18.19 (s) ppm `de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (3c) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1234 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1473 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1168 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2920 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

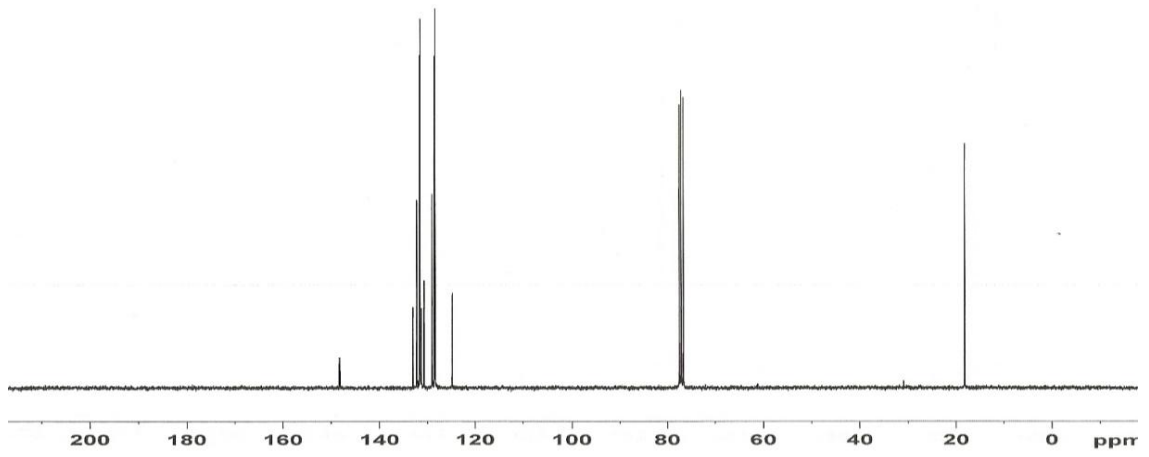
(3c) Bileşğinin GC-MS tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (3c) ait moleküler iyon piki 322 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.18).



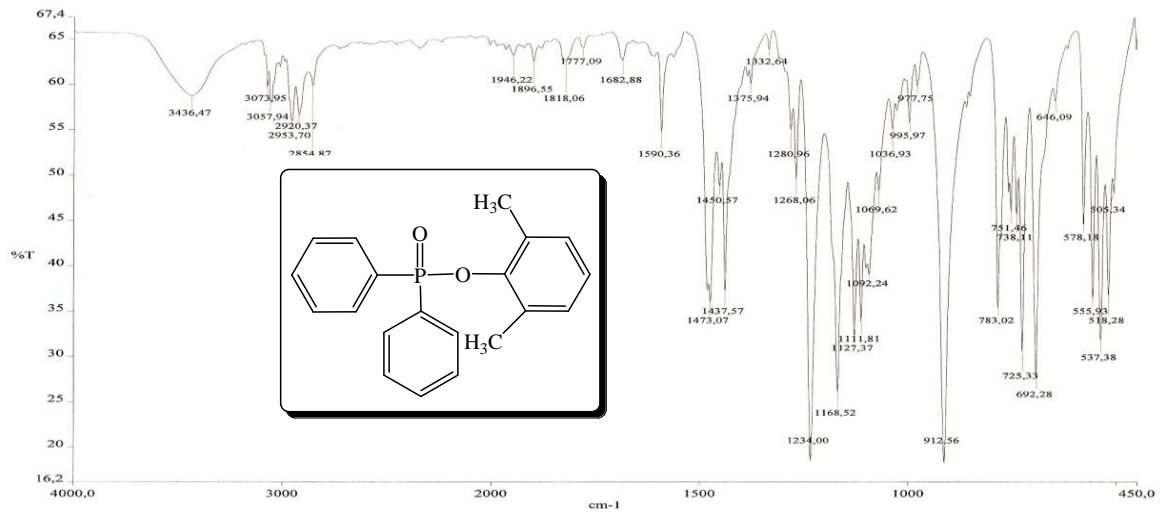
Şekil 3.14. (3c) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



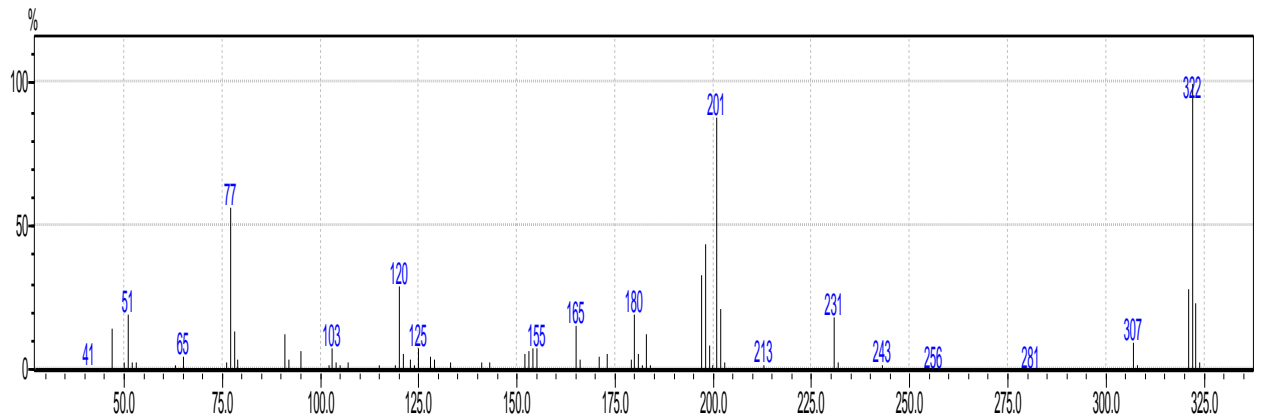
Şekil 3.15. (3c) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.16. (3c) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



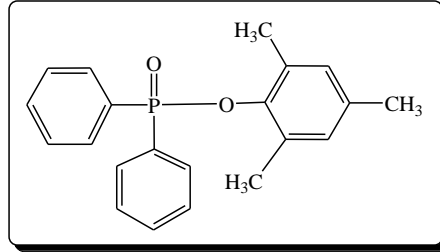
Şekil 3.17. (3c) Bileşiminin FT-IR spektrumu



Şekil 3.18. (3c) Bileşiminin kütle spektrumu

3.4. (3d) Bileşğinin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2,4,6-trimetilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3d) en: 76-77 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.19.).



Şekil 3.19. (3d) Bileşğinin yapısı

(3d) bileşğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.4.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	75.04	6.52
Bulunan	75.28	6.76

Çizelge 3.4. (3d) Bileşğinin elementel analiz değerleri

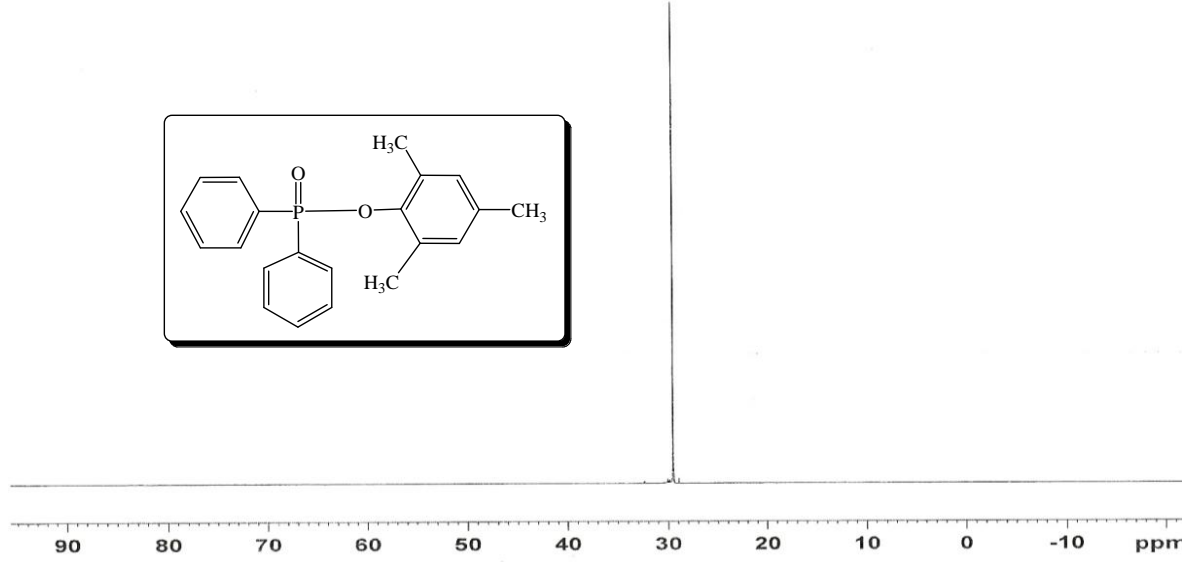
Bileşğın (3d), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20.) δ = 29.52 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşğın (3d), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21.) δ =2.00 ppm de 2,6-dimetil protonlarına ait singlet pik, δ =2.22 ppm de 4-Me protonlarına ait singlet pik, δ = 6.78 -7.84 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler pik gözlenmektedir.

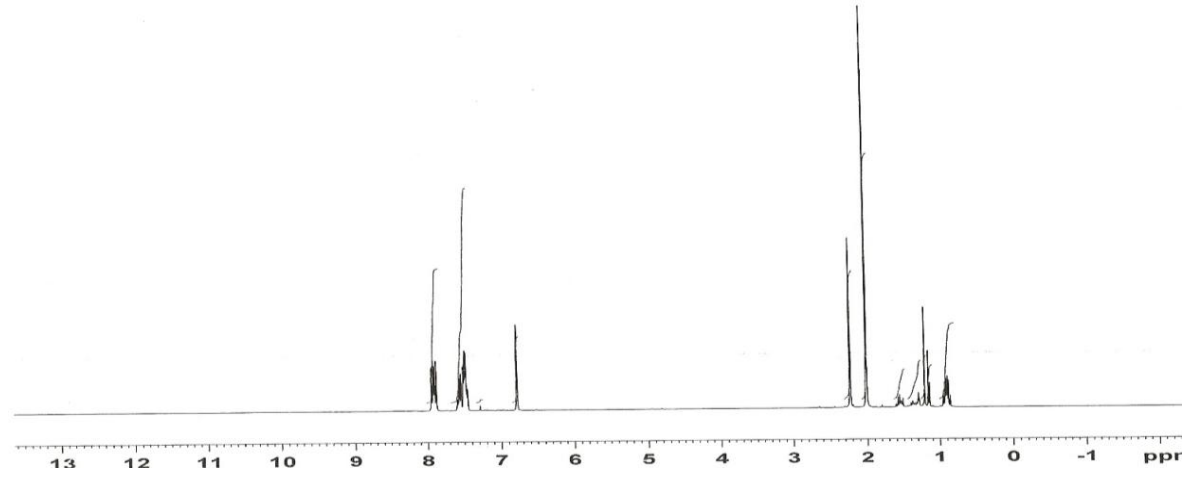
Bileşğın (3d), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.22.) δ =145.99 (d, J_{PC} = 9.8 Hz), 134.18 (d, J_{PC} = 1.93 Hz), 133.08 (s), 132.27 (d, J_{PC} = 2.80 Hz), 131.73 (d, J_{PC} = 10.31 Hz), 130.27 (d, J_{PC} = 2.85 Hz), 129.66 (d, J_{PC} = 1.57 Hz), 128.56 (d, J_{PC} = 13.42 Hz), 20.57 (s), 18.07 (s) ppm `de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**3d**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.23.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1235 cm^{-1} , $\nu(\text{P-Ph})$ 1481 cm^{-1} , $\nu(\text{P-OPh})$ 1128 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3276 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2922 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

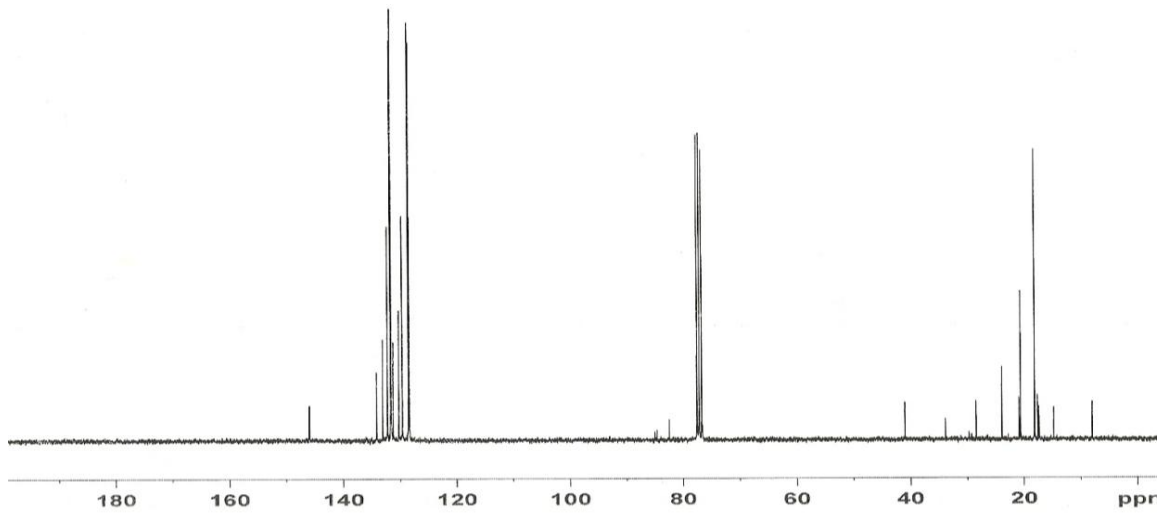
(**3d**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (**3d**) ait moleküler iyon piki 336 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.24).



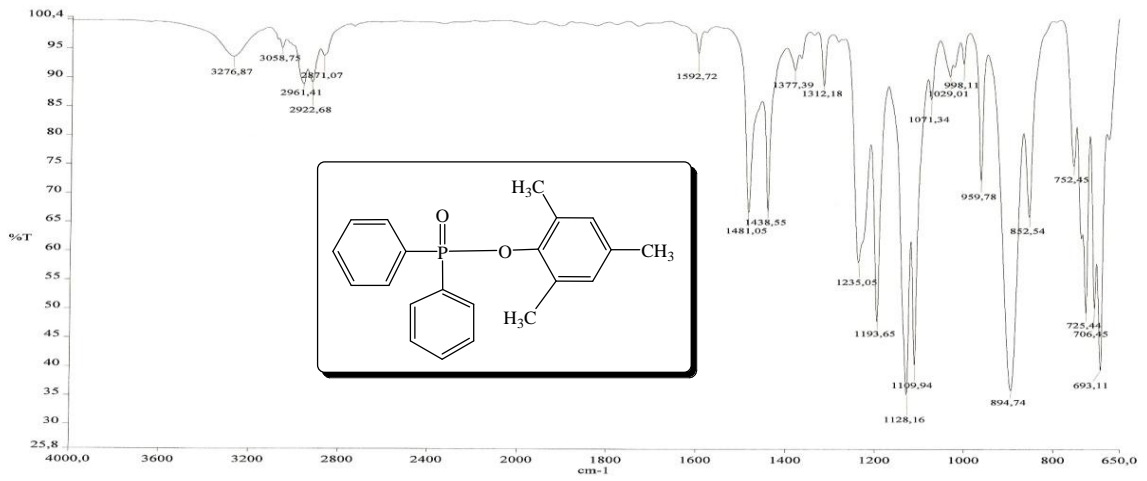
Şekil 3.20. (**3d**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



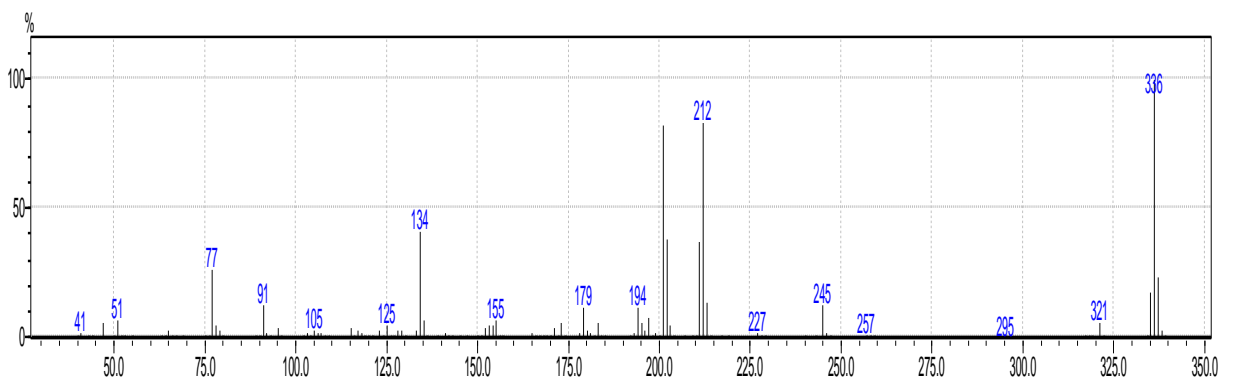
Şekil 3.21. (**3d**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.22. (3d) Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu



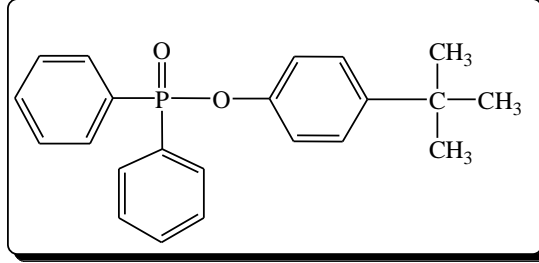
Şekil 3.23. (3d) Bileşğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.24. (3d) Bileşğinin kütle spektrumu

3.5. (3e) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 4-*ter*-bütilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3e) en: 168-170 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.25.).



Şekil 3.25. (3e) Bileşiminin yapısı

(3e) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.5.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	75.49	6.57
Bulunan	75.47	6.78

Çizelge 3.5. (3e) Bileşiminin elementel analiz değerleri

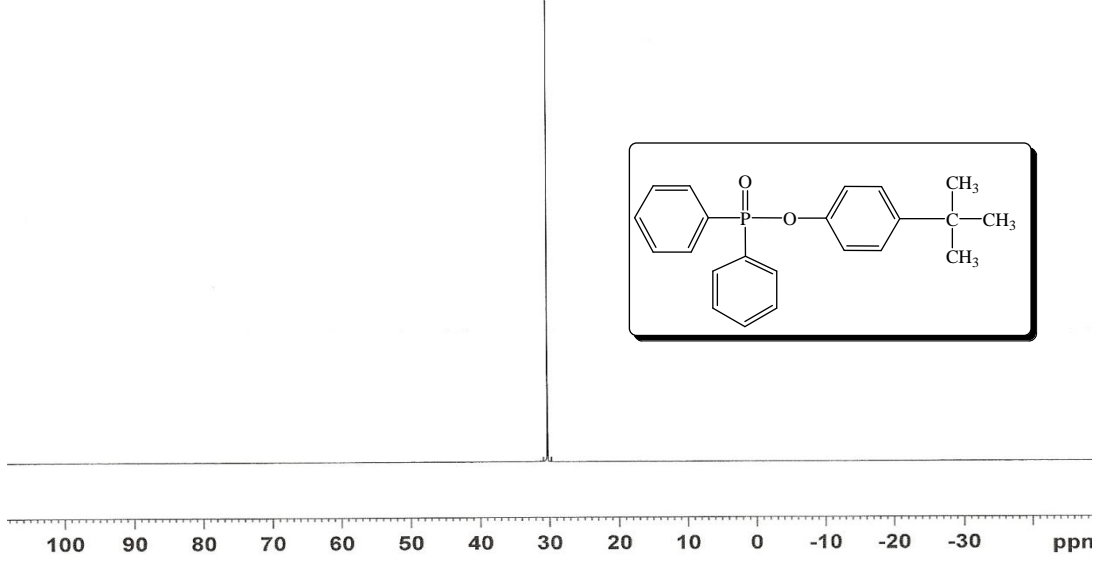
Bileşimin (3e), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.26.) δ = 30.32 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3e), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.27.) δ =1.26 ppm de 4-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, δ = 7.09-7.93 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

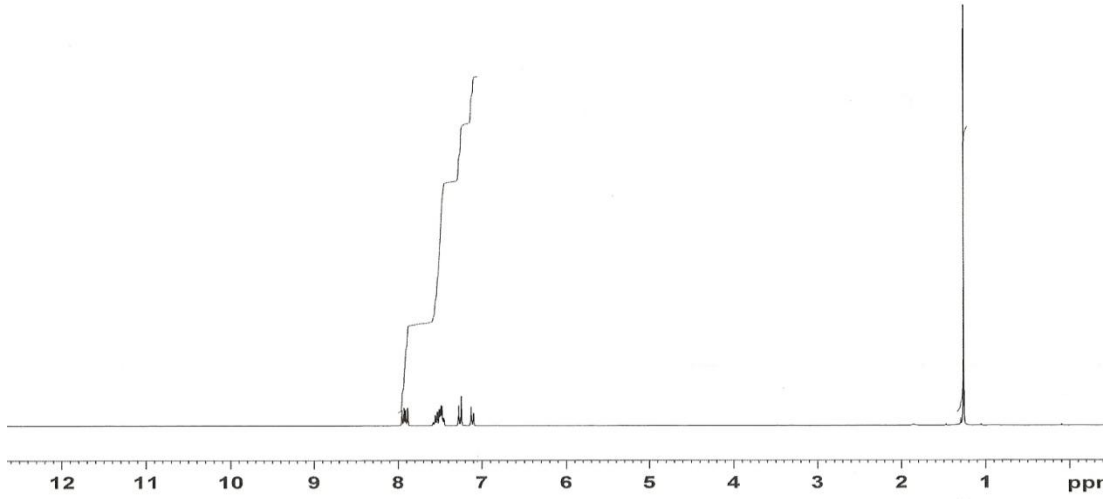
Bileşimin (3e), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.28.) δ = 148.48 (d, J_{PC} = 8.28 Hz), 147.35 (s), 132.38 (d, J_{PC} = 2.92 Hz), 132.21 (s), 131.89 (d, J_{PC} = 10.35 Hz), 130.38 (s), 128.66 (d, J_{PC} = 13.43 Hz), 126.50 (s), 120.11 (d, J_{PC} = 4.66 Hz), 34.29 (s), 31.36 (s) ppm `de aromatik halka, metil ve *ter*-bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (3e) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.29.) ν(P=O) 1228 cm⁻¹, ν(P-Ph) 1507 cm⁻¹, ν(P-OPh) 1176 cm⁻¹, ν(CH_{aril}) 3435 cm⁻¹, ν(CH_{alif.}) 2960 cm⁻¹ de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

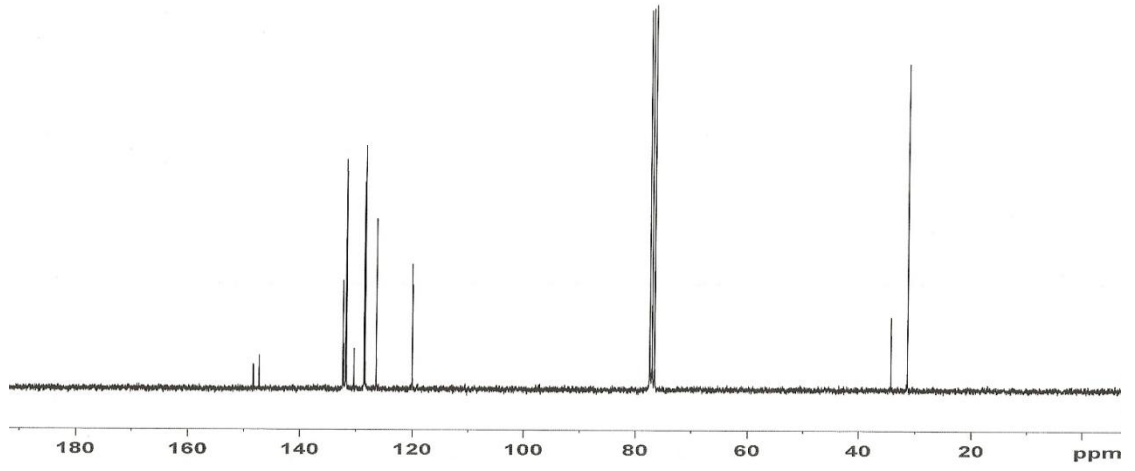
(3e) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (3e) ait moleküler iyon piki 351 m/z'de, gözlenmektedir (Şekil 3.30).



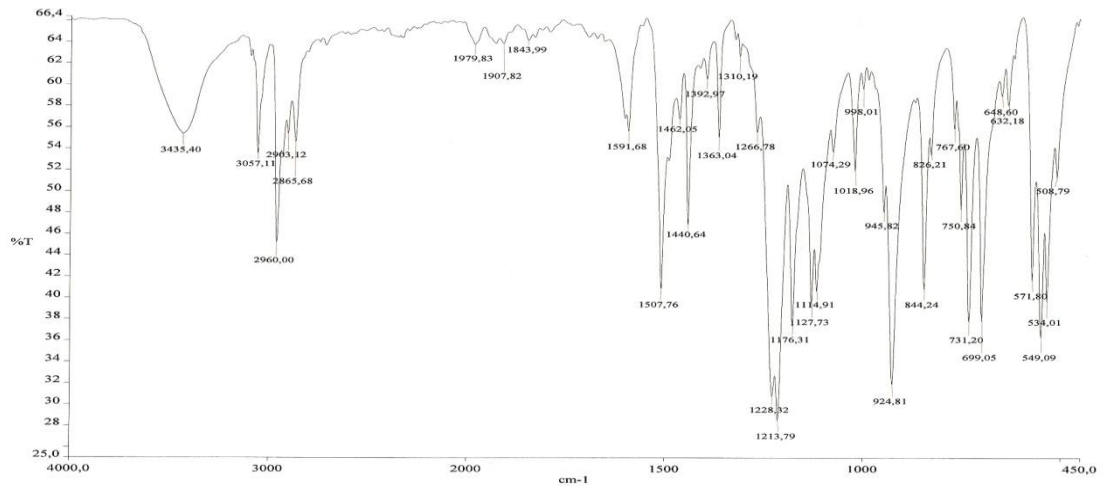
Şekil 3.26. (3e) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



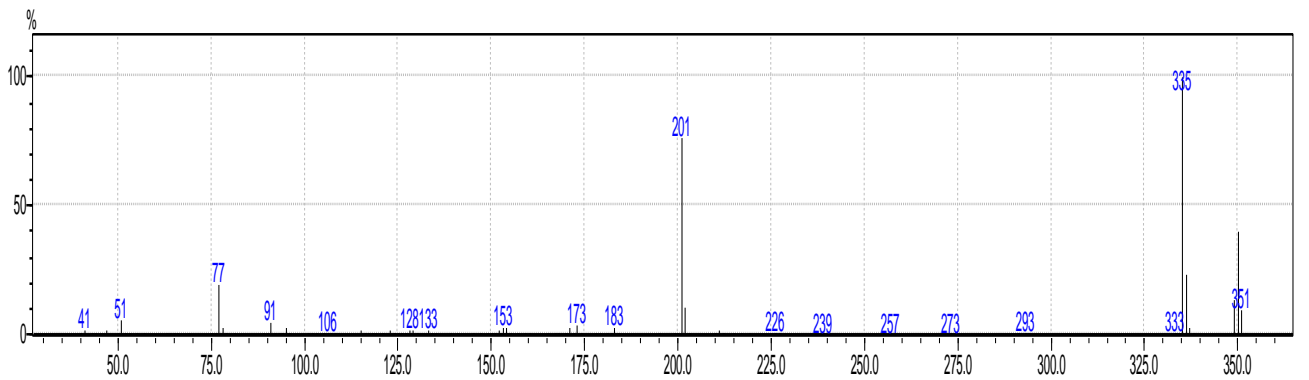
Şekil 3.27. (3e) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.28. (3e) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



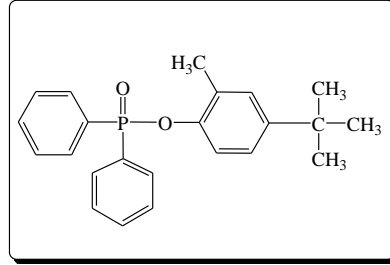
Şekil 3.29. (3e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.30. (3e) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.6. (3f) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 4-*ter*-bütil-2-metilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3f) en: 138-139 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.31.).



Şekil 3.31. (3f) Bileşiminin yapısı

(3f) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.6.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	75.52	6.86
Bulunan	75.42	6.68

Çizelge 3.6. (3f) Bileşiminin elementel analiz değerleri

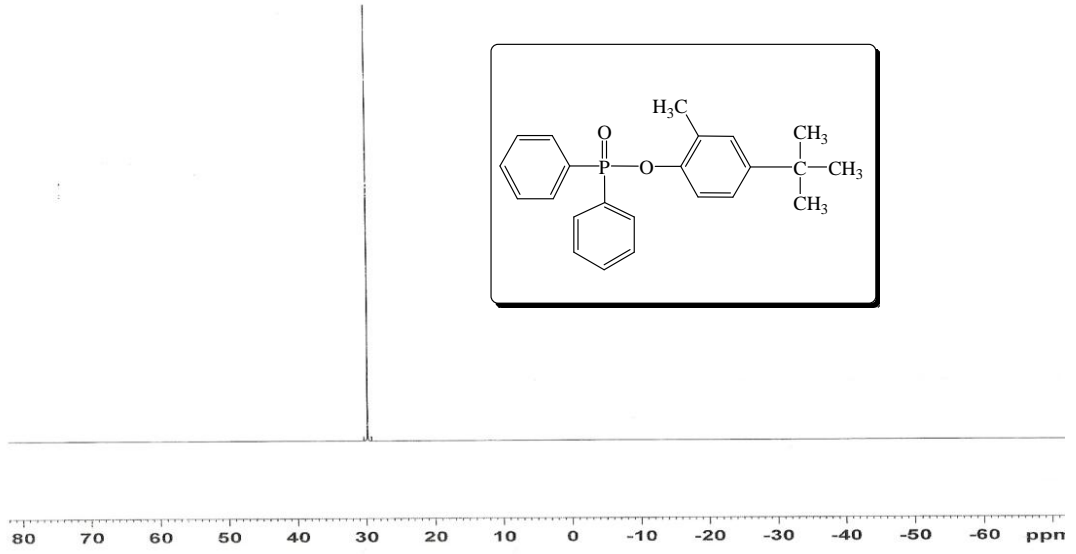
Bileşimin (3f), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.32.) $\delta = 29.76$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3f), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.33.) $\delta = 1.26$ ppm de 4-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.33$ ppm de 2-Me protonlarına ait singlet pik, $\delta = 7.01-7.96$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipl bir pik gözlenmektedir.

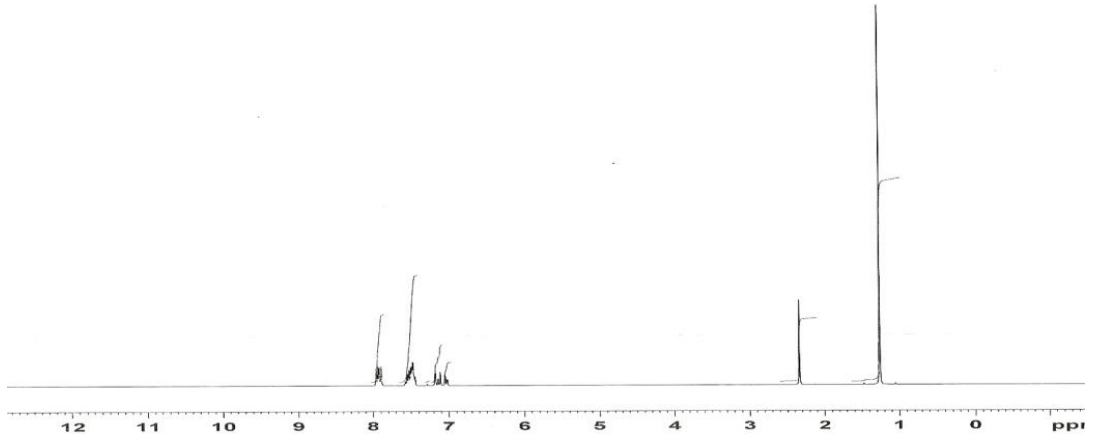
Bileşimin (3f), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.34.) $\delta = 147.11$ (d, $J_{\text{PC}} = 0.76$ Hz) , 132.56 (s), 132.36 (d, $J_{\text{PC}} = 2.79$ Hz), 131.79 (d, $J_{\text{PC}} = 10.39$ Hz), 128.68 (d, $J_{\text{PC}} = 13.37$ Hz), 123.77 (s) 119.49 (d, $J_{\text{PC}} = 3.64$ Hz), 34.18 (s), 31.40 (s), 17.18 (s) ppm `de aromatik halka, metil ve *ter*-bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (3f) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.35.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1241 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1502 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1126 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2959 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

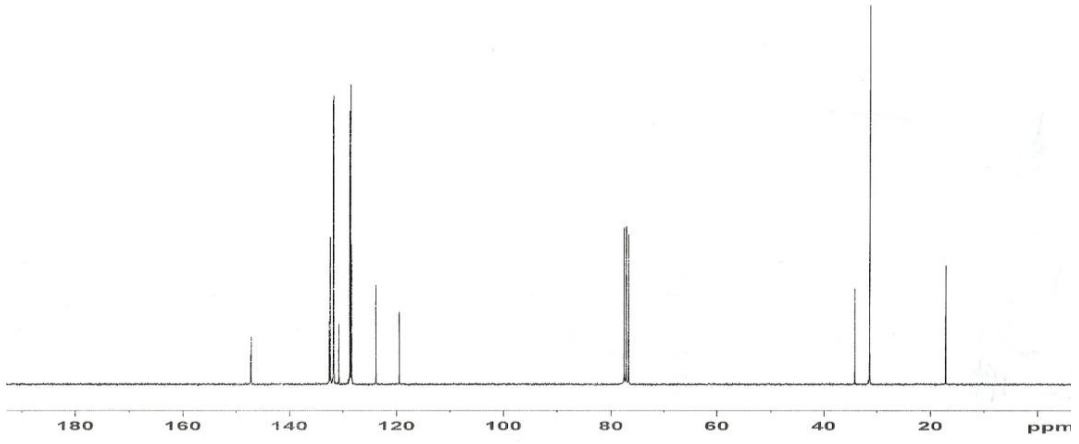
(3f) Bileşğinin GC-MS tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (3f) ait moleküler iyon piki 364 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.36).



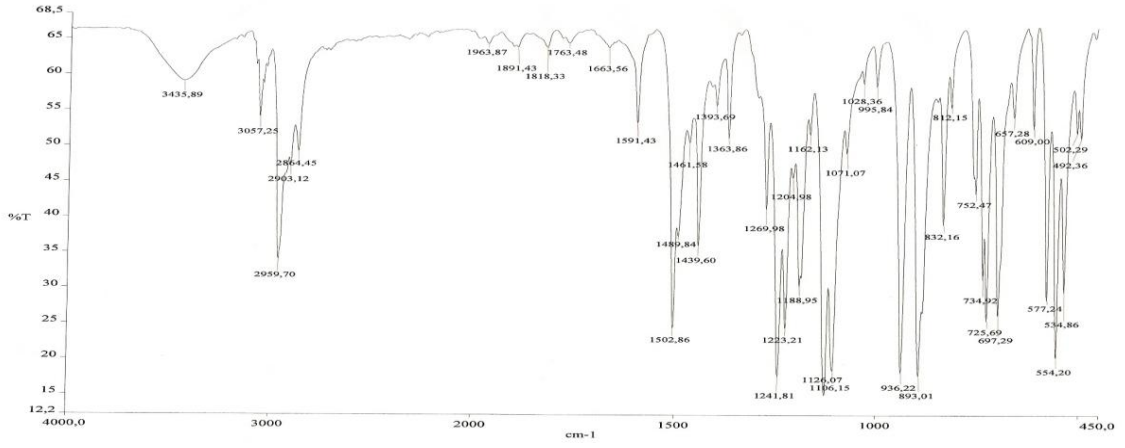
Şekil 3.32. (3f) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



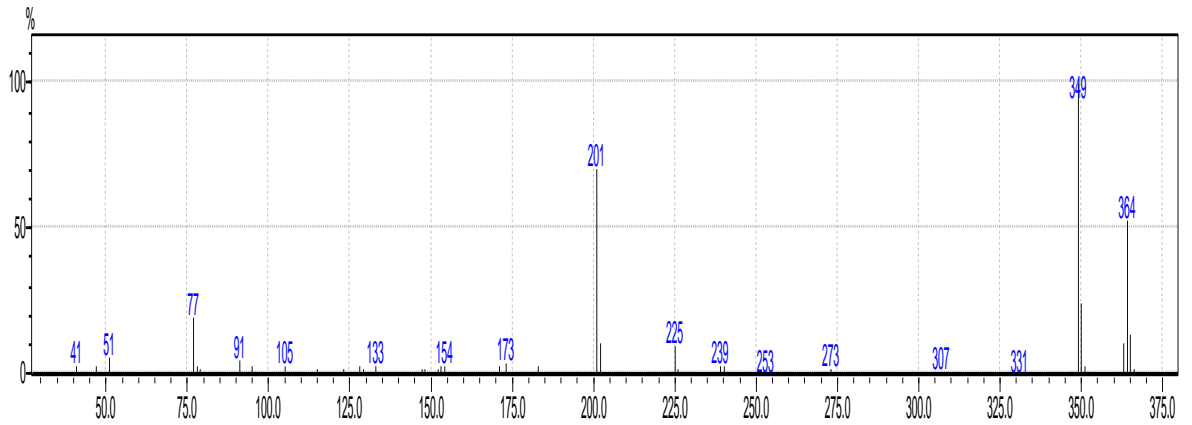
Şekil 3.33. (3f) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.34. (3f) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



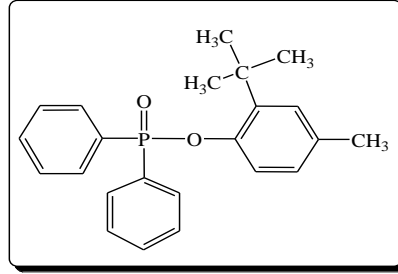
Şekil 3.35. (3f) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.36. (3f) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.7. (3g) Bileşğinin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-*ter*-bütil-4-metilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3g) en: 125-126 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.37.).



Şekil 3.37. (3g) Bileşğinin yapısı

(3g) bileşğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.7.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	75.52	6.86
Bulunan	75.02	6.92

Çizelge 3.7. (3g) Bileşğinin elementel analiz değerleri

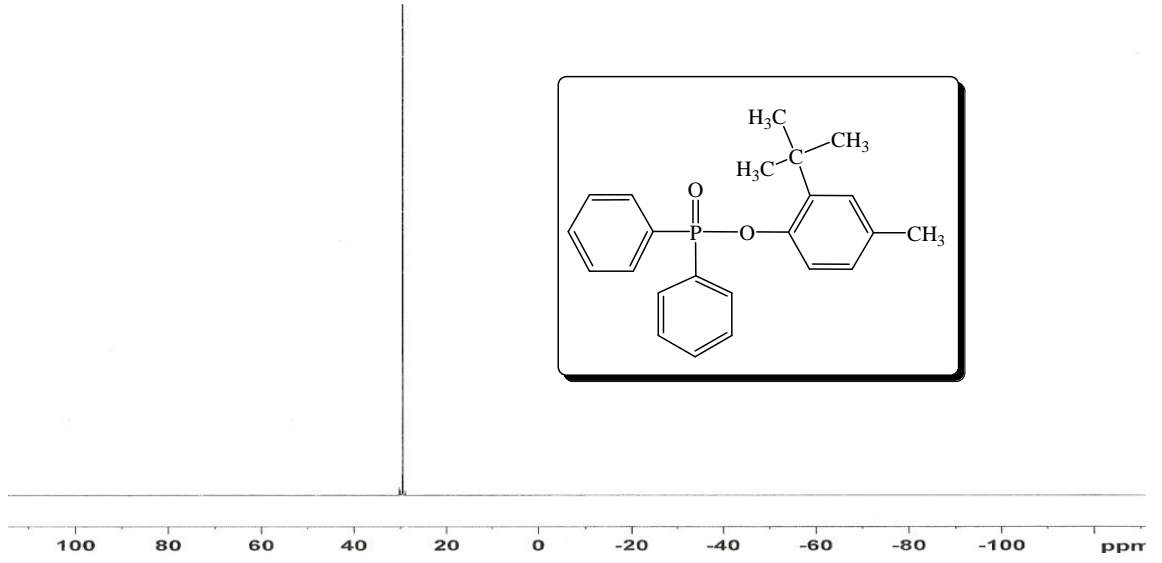
Bileşğın (3g), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.38.) δ = 29.51 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşğın (3g), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.39.) δ = 1.49 ppm de 2-*ter*-bütil protonlarına ait singlet pik, δ = 2.36 ppm de 4-Me protonlarına ait singlet pik, δ = 6.84-7.46 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

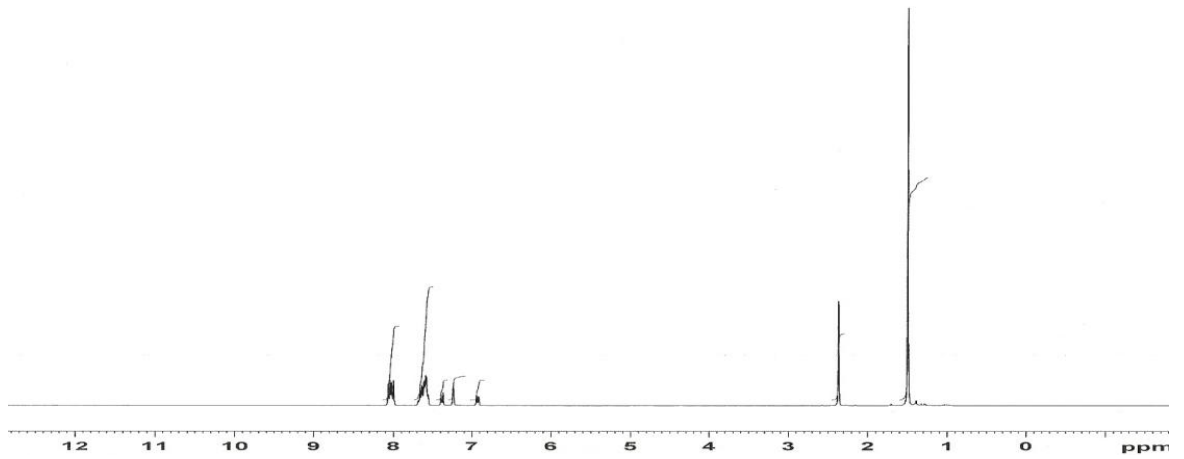
Bileşğın (3g), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.40.) δ = 148.49 (d, J_{PC} = 8.37 Hz), 138.79 ((d, J_{PC} = 6.81 Hz), 132.88 (s), 132.37 (s), 132.38 (d, J_{PC} = 2.89 Hz), 131.75 (d, J_{PC} = 10.54 Hz), 130.61 (s), 128.59 (d, J_{PC} = 13.54 Hz), 127.39 (s), 119.77 (d, J_{PC} = 5.21 Hz), 34.52 (s), 29.99 (s), 20.93 (s). ppm`de aromatik halka, 4-metil ve 2- *t*-bütil karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**3g**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.41.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1237 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1496 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1179 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif}})$ 2950 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

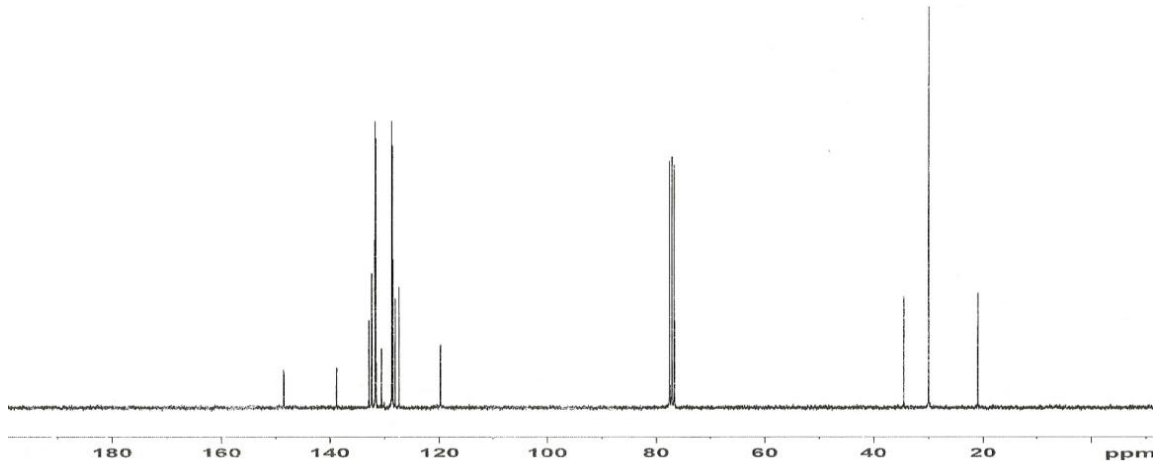
(**3g**) Bileşğinin **GC-MS** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (**3g**) ait moleküler iyon piki 364 m/z de, gözlenmektedir (Şekil 3.42).



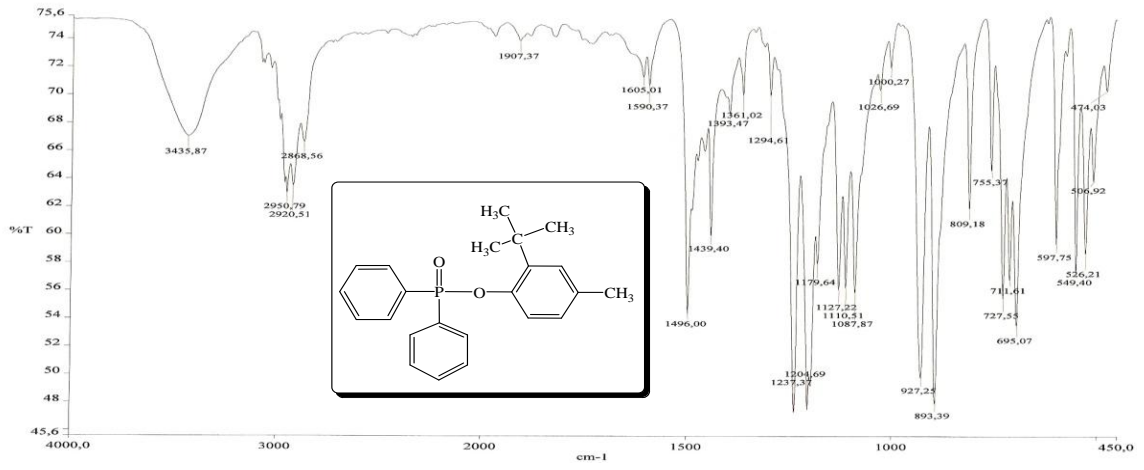
Şekil 3.38. (**3g**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



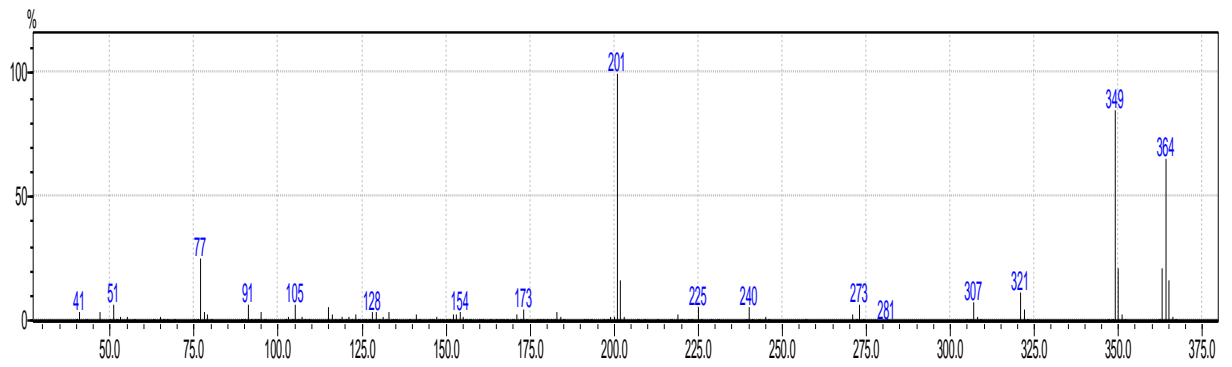
Şekil 3.39. (**3g**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.40. (3g) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



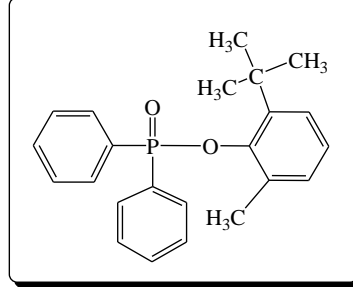
Şekil 3.41. (3g) Bileşiminin FT-IR spektrumu



Şekil 3.42. (3g) Bileşiminin kütle spektrumu

3.8. (3h) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-*ter*-bütil-6-metilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3h) en: 122-123 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.43.).



Şekil 3.43. (3h) Bileşiminin yapısı

(3h) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.8.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	75.52	6.86
Bulunan	75.92	6.98

Çizelge 3.8. (3h) Bileşiminin elementel analiz değerleri

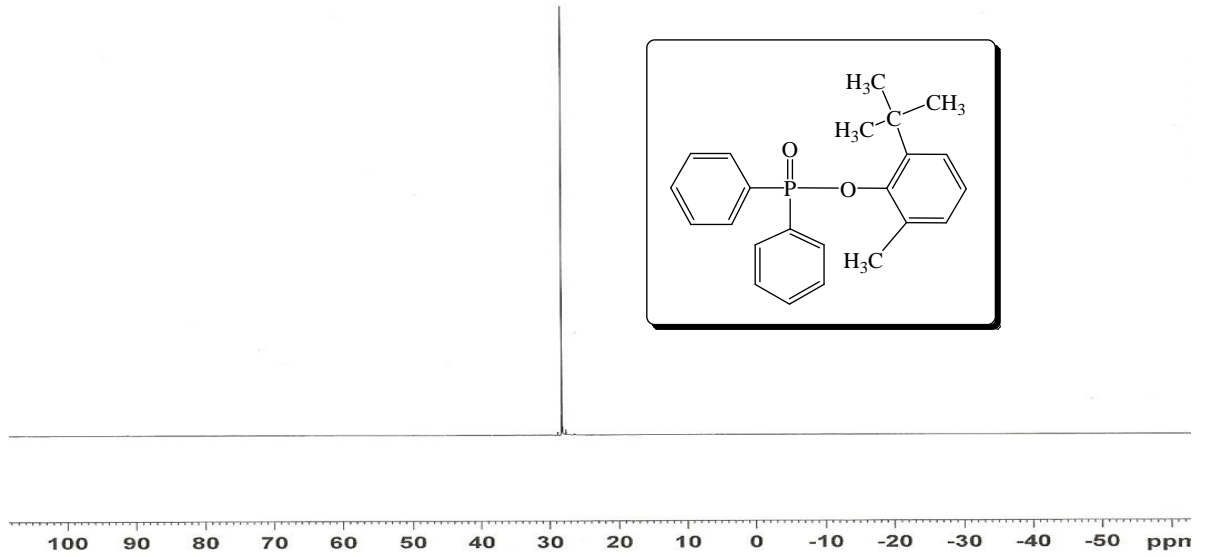
Bileşimin (3h), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.44.) δ = 28.20 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3h), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.45.) δ = 1.19 ppm de 2-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, δ = 2.15 ppmde 6-Me protonlarına ait singlet bir pik, δ = 6.98-8.00 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipllet bir pik gözlenmektedir.

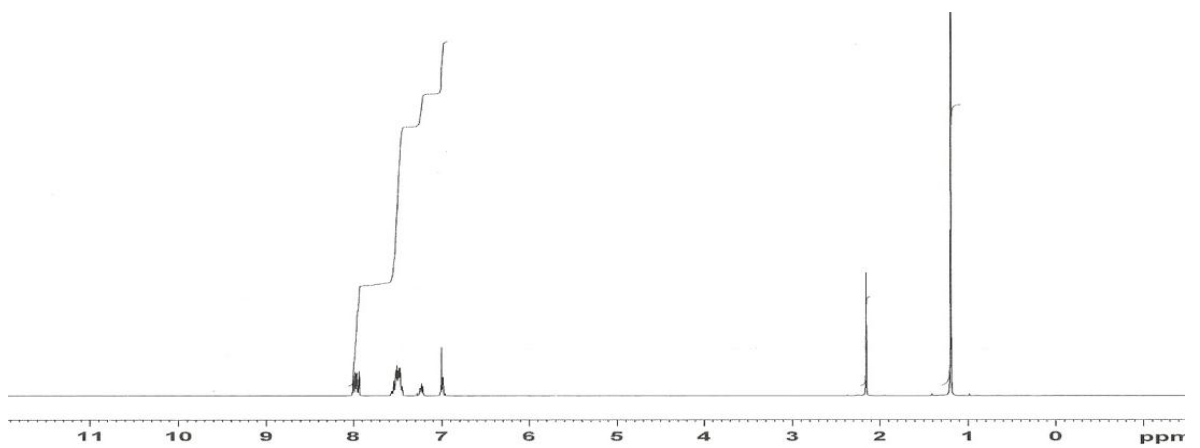
Bileşimin (3h), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.46.) δ = 149.56 (d, J_{PC} = 11.03 Hz) , 141.42 (d, J_{PC} = 4.66 Hz), 134.56 (s), 132.73 (s), 132.03 (d, J_{PC} = 2.81 Hz), 131.61 (d, J_{PC} = 10.15 Hz), 128.58 , (d, J_{PC} = 9.96 Hz) 125.57 (s), 124.31(d, J_{PC} = 0.69 Hz) , 34.68 (s), 30.50 (s), 21.19 (s) ppm `de aromatik halka, 6- metil ve 2-*t*-bütil karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**3h**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.47.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1238 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1439 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1126 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif}})$ 2962 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

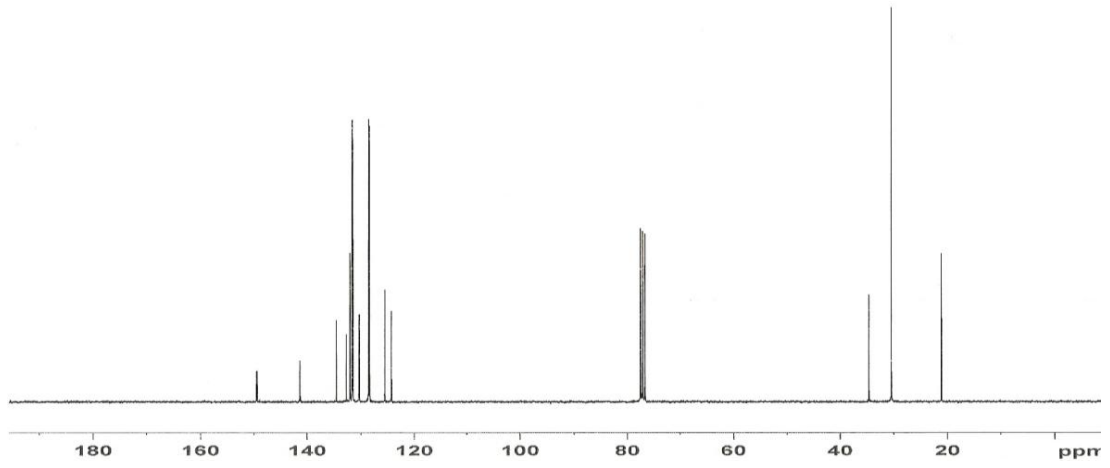
(**3h**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (**3h**) ait moleküler iyon piki 364 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.48).



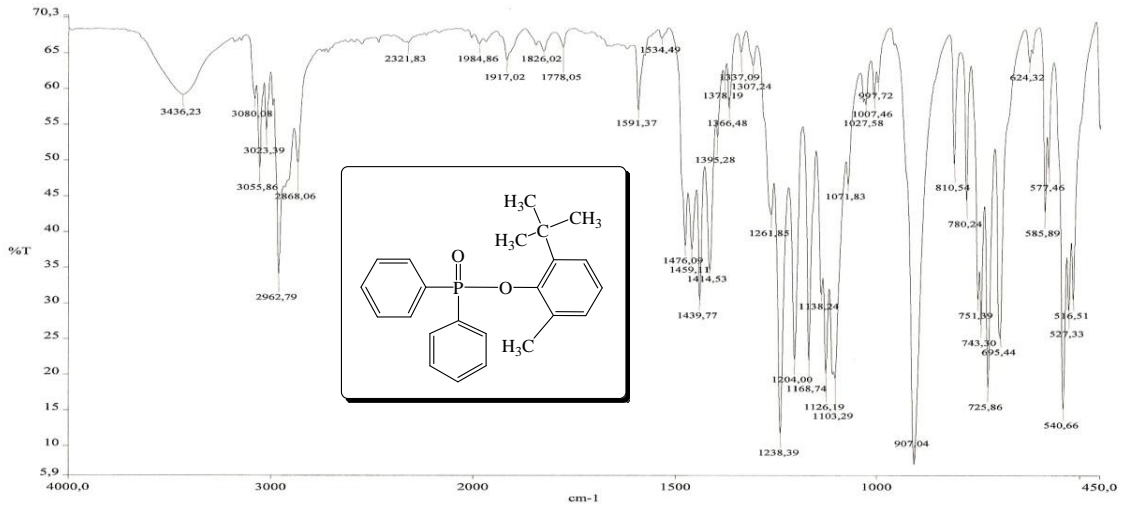
Şekil 3.44. (**3h**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



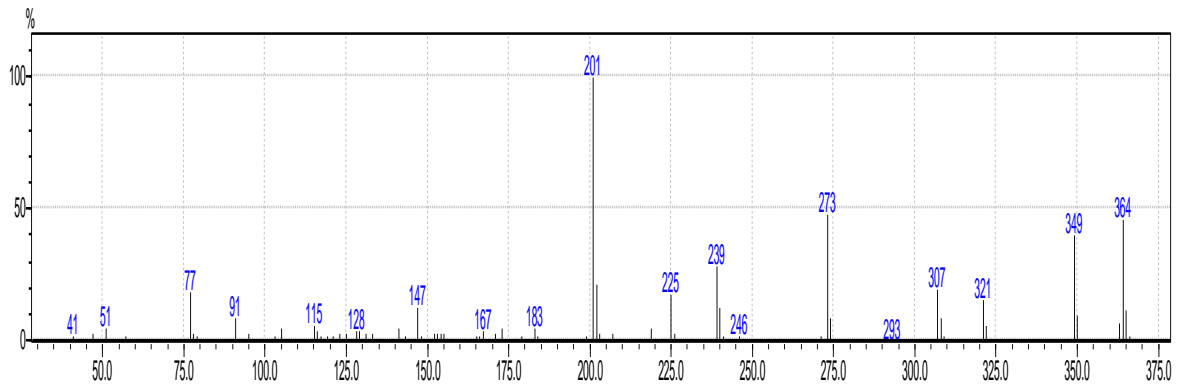
Şekil 3.45. (**3h**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.46. (3h) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



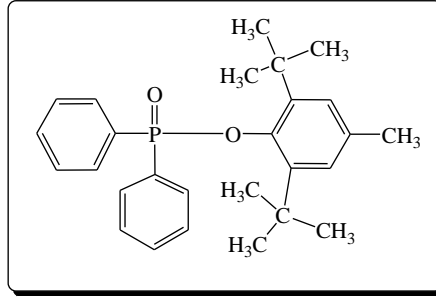
Şekil 3.47. (3h) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.48. (3h) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.9. (3i) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2,6-di-*ter*-bütil-4-metilfenol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3i) en: 149-150 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.49.).



Şekil 3.49. (3i) Bileşiminin yapısı

(3i) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.7.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	77.19	7.86
Bulunan	76.99	7.69

Çizelge 3.9. (3i) Bileşiminin elementel analiz değerleri

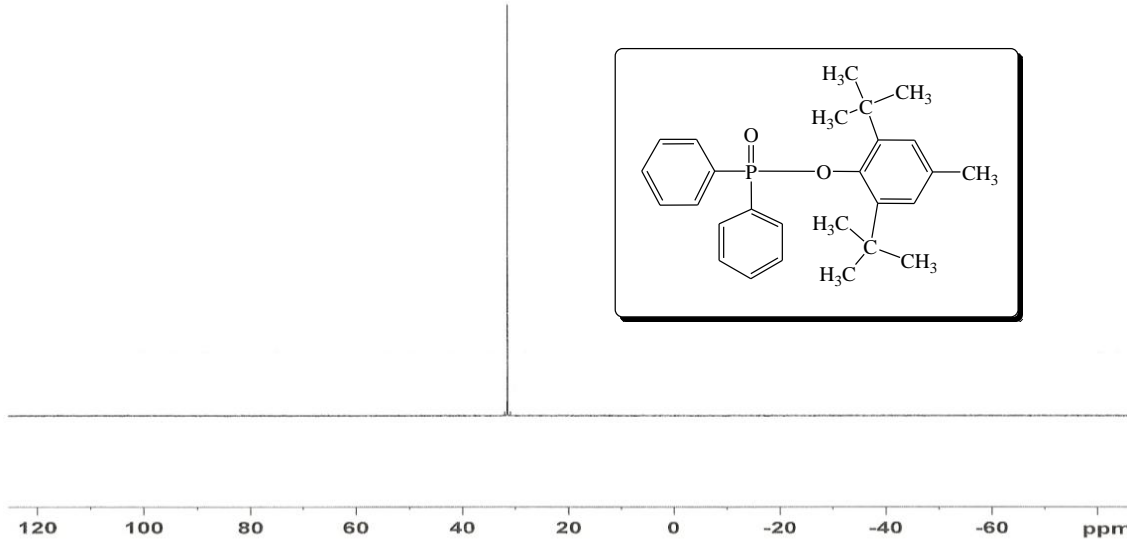
Bileşimin (3i), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.50.) δ =29.92 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3i), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.51.) δ =1.19 ppm de 2,6-di-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, δ = 2.31 ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, δ = 7.00-7.63 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipllet bir pik gözlenmektedir.

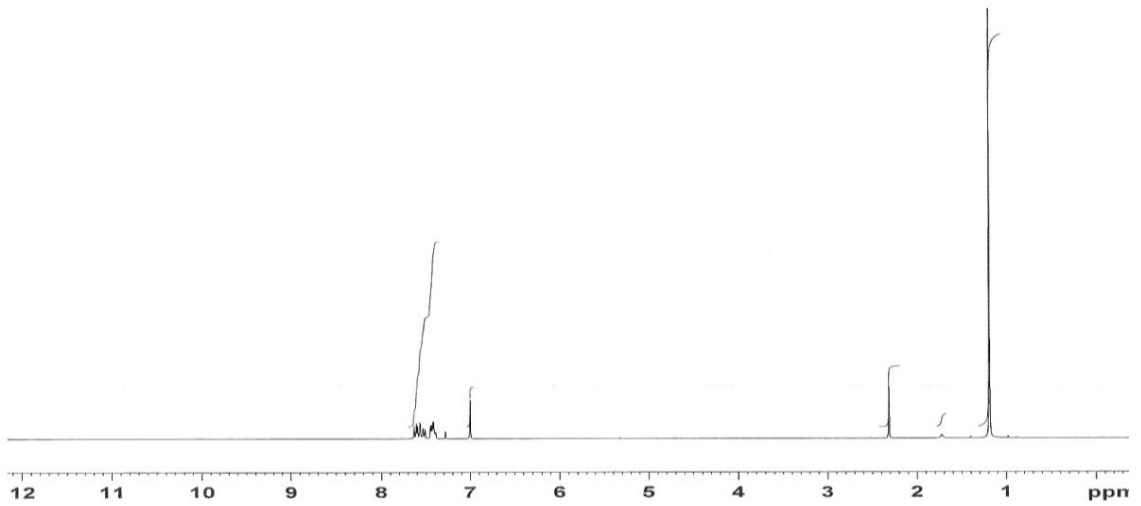
Bileşimin (3i), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.52.) δ = 142.77 (d, J_{PC} = 3.57 Hz) , 141.71 , (d, J_{PC} = 9.39 Hz), 132.45 (d, J_{PC} = 10.03 Hz), 132.09 (d, J_{PC} = 2.98 Hz), 130.08 (s), 128.31 (d, J_{PC} = 13.31 Hz), 36.76 (s), 33.11 (s), 21.02 (s) ppm`de aromatik halka, 4-metil ve 2,6-di-*ter*-bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**3i**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.53.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1228 cm^{-1} , $\nu(\text{P-Ph})$ 1436 cm^{-1} , $\nu(\text{P-OPh})$ 1177 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2954 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

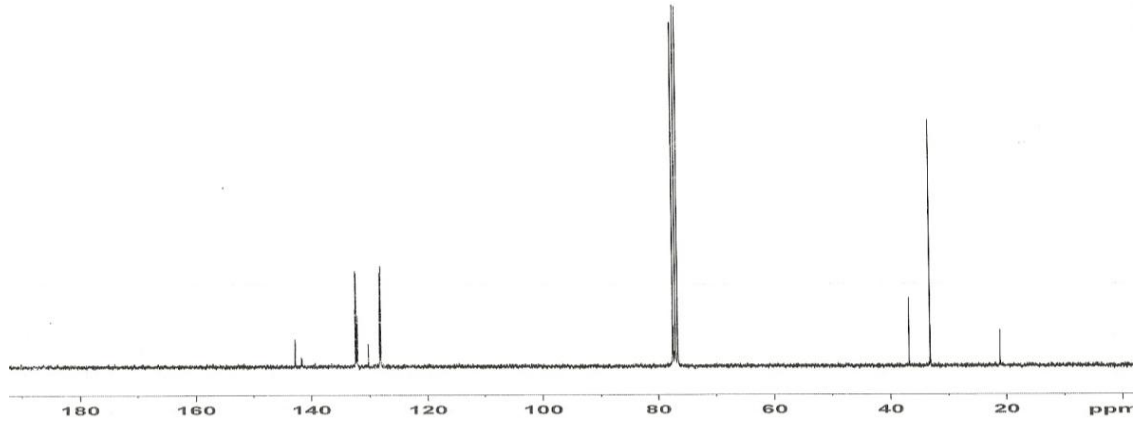
(**3i**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğıe (**3i**) ait moleküler iyon piki 377 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.54).



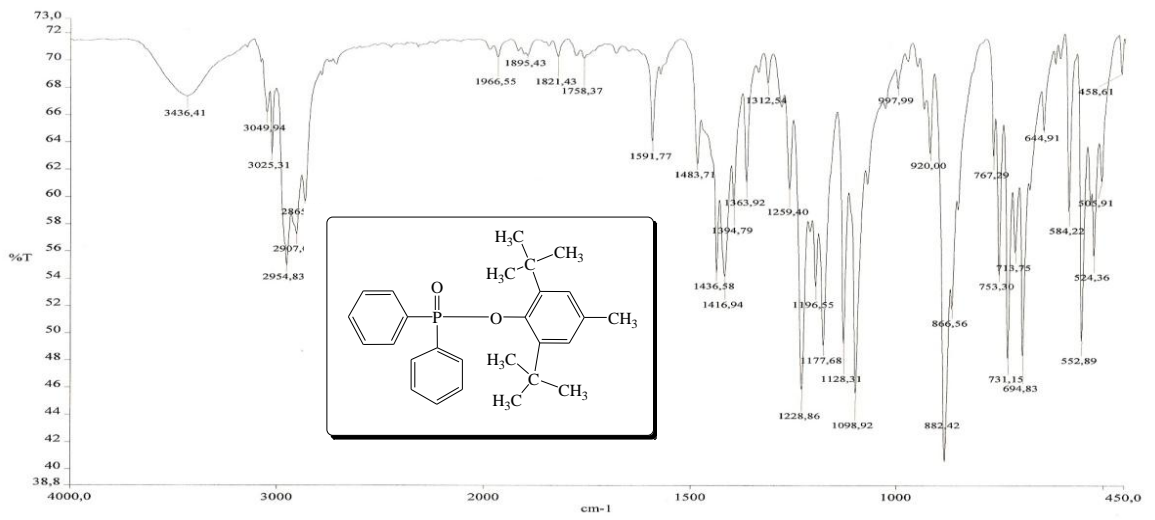
Şekil 3.50. (**3i**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



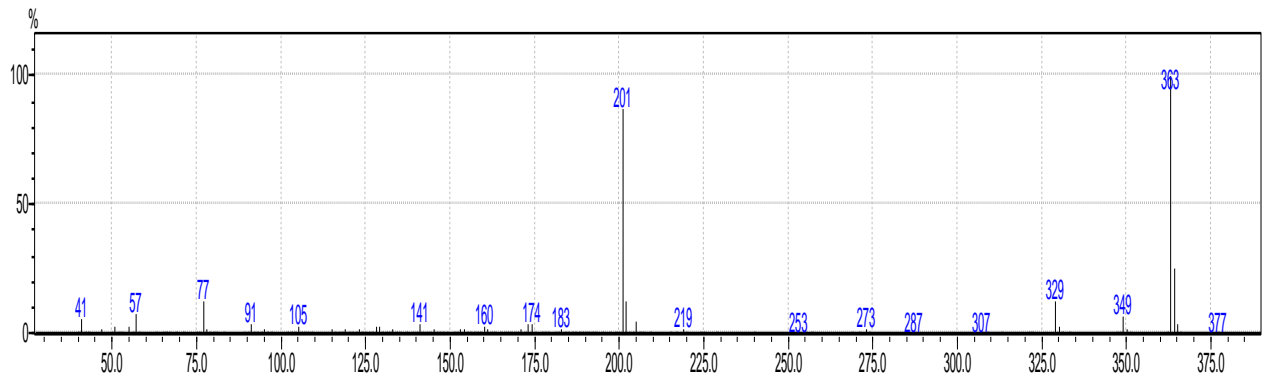
Şekil 3.51. (**3i**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.52. (3i) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



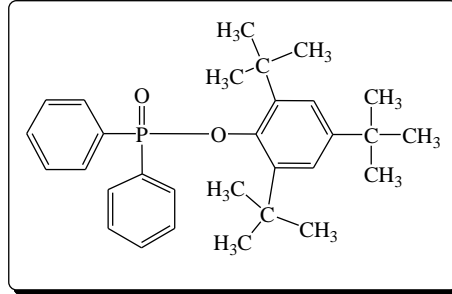
Şekil 3.53. (3i) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.54. (3i) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.10. (3j) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2,4,6-tri-*ter*-bütilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (3j) en: 196-198 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.55.).



Şekil 3.55. (3j) Bileşiminin yapısı

(3j) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.10.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H
Hesaplanan	77.97	8.44
Bulunan	77.03	8.48

Çizelge 3.10. (3j) Bileşiminin elementel analiz değerleri

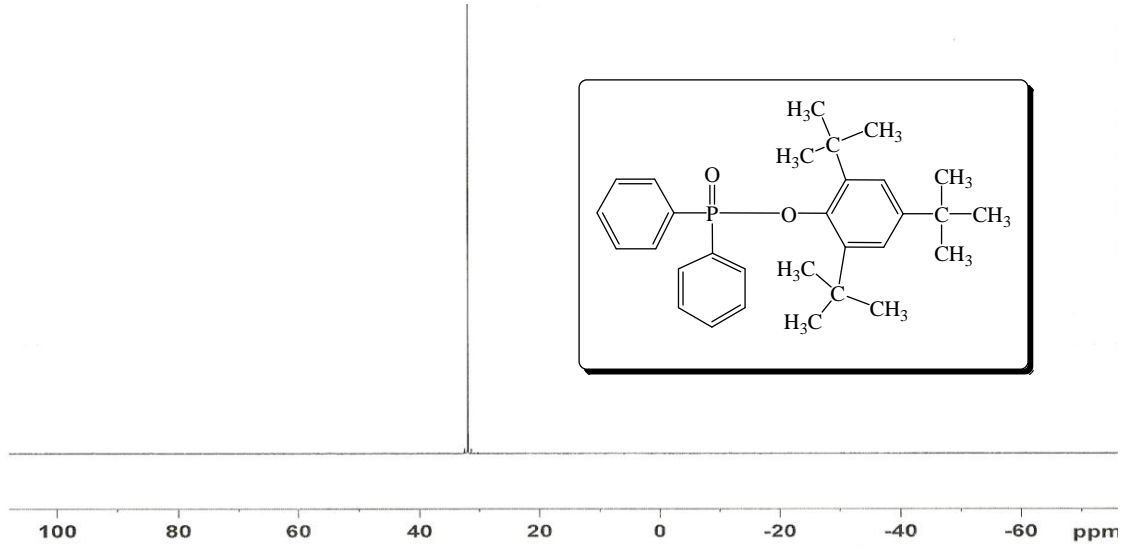
Bileşimin (3j), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.56.) $\delta = 31.91$ ppm'de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (3j), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.57.) $\delta = 1.22$ ppm de 2,6-di-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 1.33$ ppm de 4-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.20-7.57$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipllet bir pik gözlenmektedir.

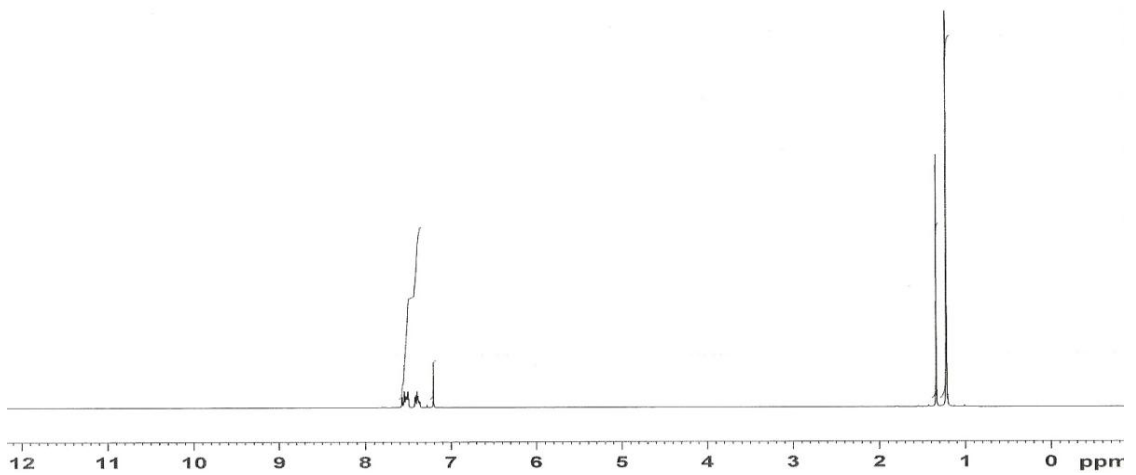
Bileşimin (3j), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.58.) $\delta = 145.23$ (d, $J_{\text{PC}} = 1.93$ Hz), 142.06 (d, $J_{\text{PC}} = 3.42$ Hz), 141.85 (d, $J_{\text{PC}} = 9.32$ Hz), 132.38 (d, $J_{\text{PC}} = 10.06$ Hz), 132.05 (d; $J_{\text{PC}} = 2.82$ Hz), 130.08 (s), 128.24 (d, $J_{\text{PC}} = 13.32$ Hz), 124.28 (d, $J_{\text{PC}} = 1.99$ Hz), 37.02 (s), 34.36 (s), 33.09 (s), 31.51 (s) ppm de aromatik halka ve *ter*-bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (3j) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.59.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1235 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{Ph})$ 1438 cm^{-1} , $\nu(\text{P}-\text{OPh})$ 1182 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{alif.}})$ 2956 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

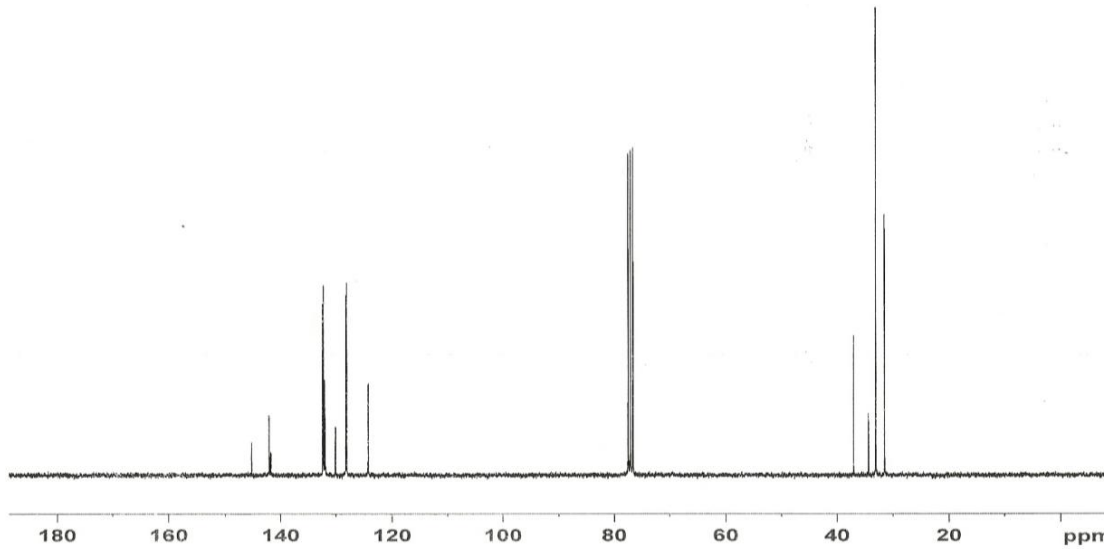
(3j) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (3j) ait moleküler iyon piki 391 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.60).



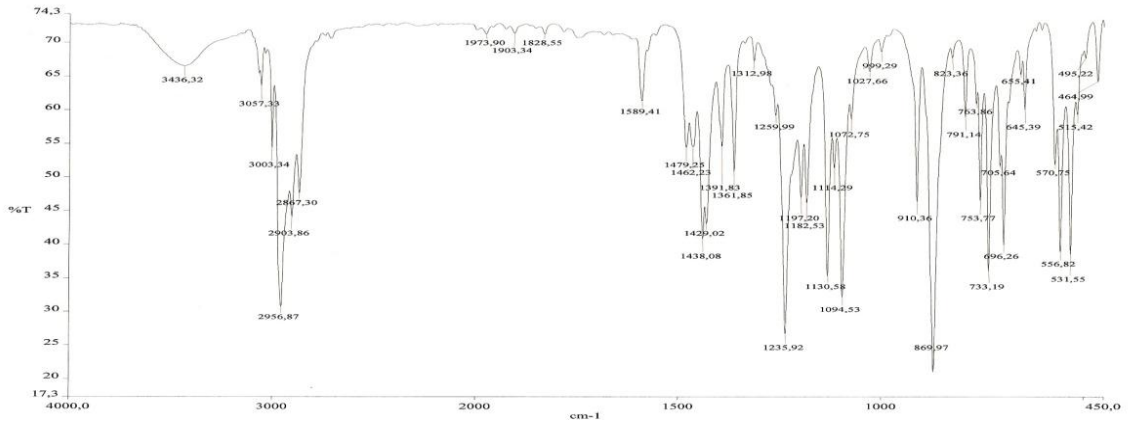
Şekil 3.56. (3j) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



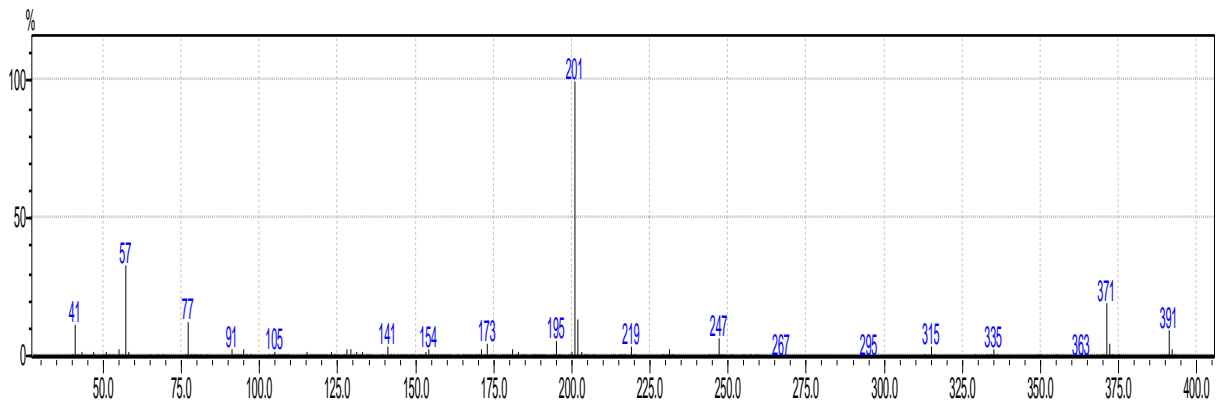
Şekil 3.57. (3j) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.58. (3j) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



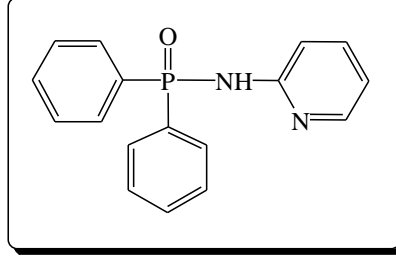
Şekil 3.59. (3j) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.60. (3j) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.11. (5a) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-aminopridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (5a) en: 184-185 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.61.).



Şekil 3.61. (5a) Bileşiminin yapısı

(5a) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.11.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	69.44	5.11	9.53
Bulunan	68.64	5.28	9.59

Çizelge 3.11. (5a) Bileşiminin elementel analiz değerleri

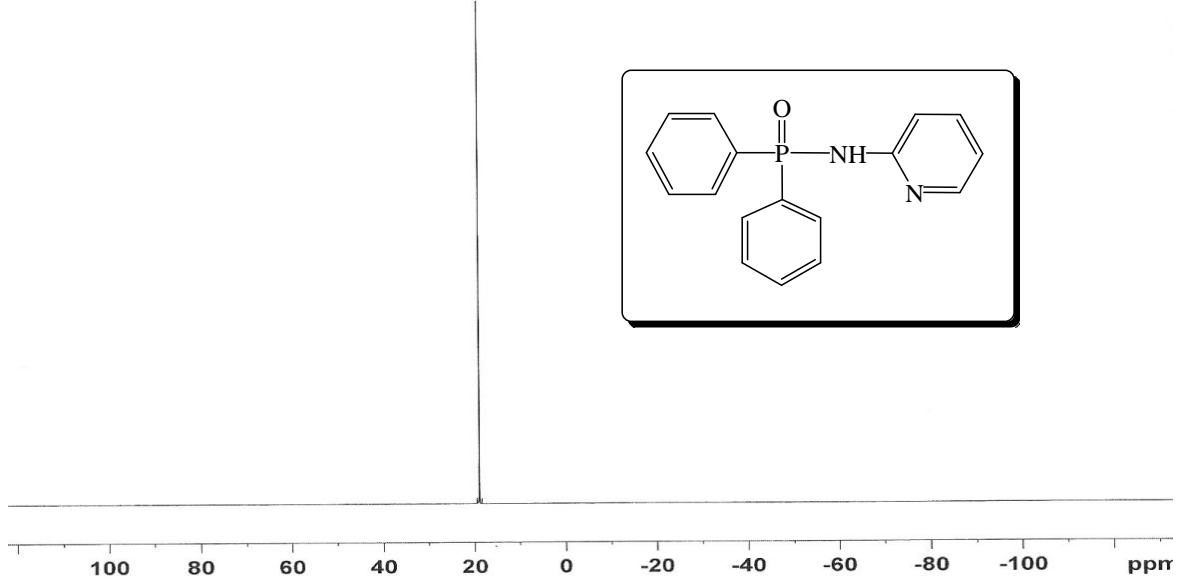
Bileşimin (5a), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.62.) $\delta = 19.00$ ppm'de bileşimdeki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (5a), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.63.) $\delta = 4.81$ ppm de NH protonuna ait singlet bir pik, $\delta = 6.65-7.93$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipllet bir pik gözlenmektedir.

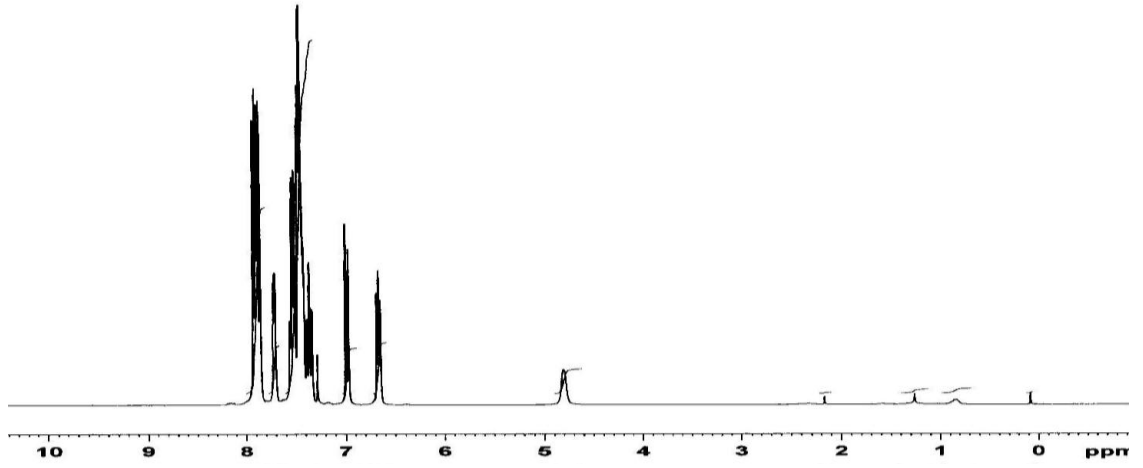
Bileşimin (5a), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.64.) $\delta = 111.99$ (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 117.10 (s), 128.70 (d, $J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz), 130.77 (s), 131.84 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz), 132.42 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz) 138.01 (s), 147.95 (s), 154.04 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz) ppm'de aromatik halkadaki ve pridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (5a) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.65.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1263 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3164 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1457 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1595 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

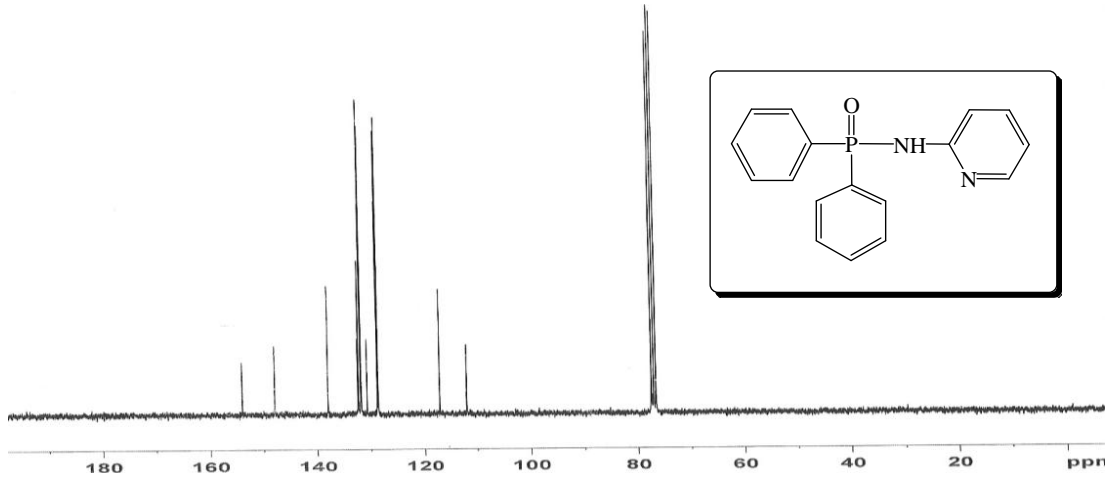
(5a) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (5a) ait moleküler iyon piki 293 m/z’de, gözlenmektedir (Şekil 3.66).



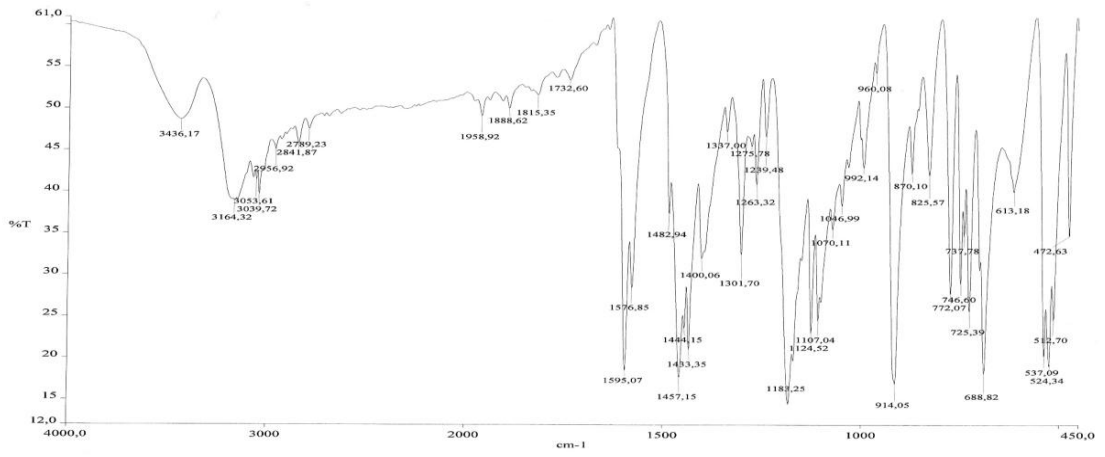
Şekil 3.62. (5a) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



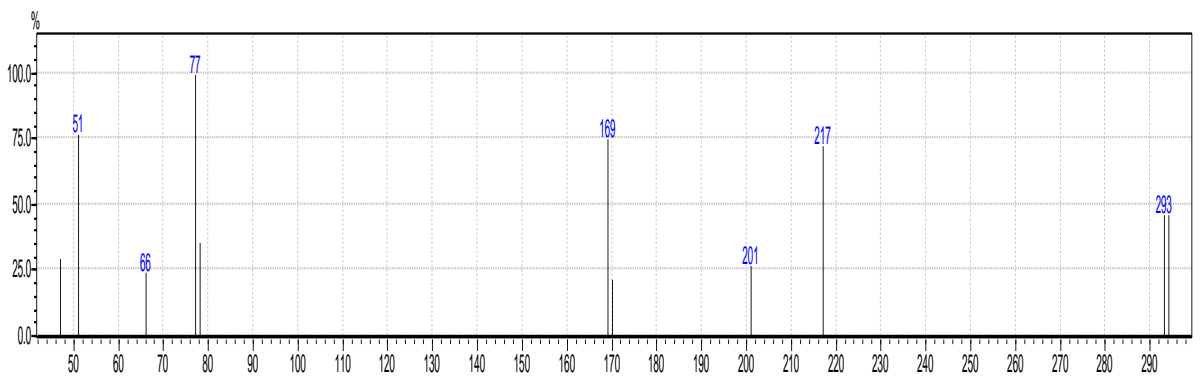
Şekil 3.63. (5a) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.64. (5a) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



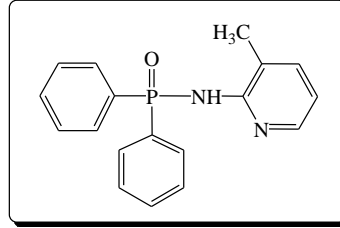
Şekil 3.65. (5a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.66. (5a) bileşiğinin kütle spektrumu

3.12. (5b) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-amino-3-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (5b) en: 216-218°C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.67.).



Şekil 3.67. (5b) Bileşiminin yapısı

(5b) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.12.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	70.10	5.52	9.09
Bulunan	70.22	5.64	8.72

Çizelge 3.12. (5b) Bileşiminin elementel analiz değerleri

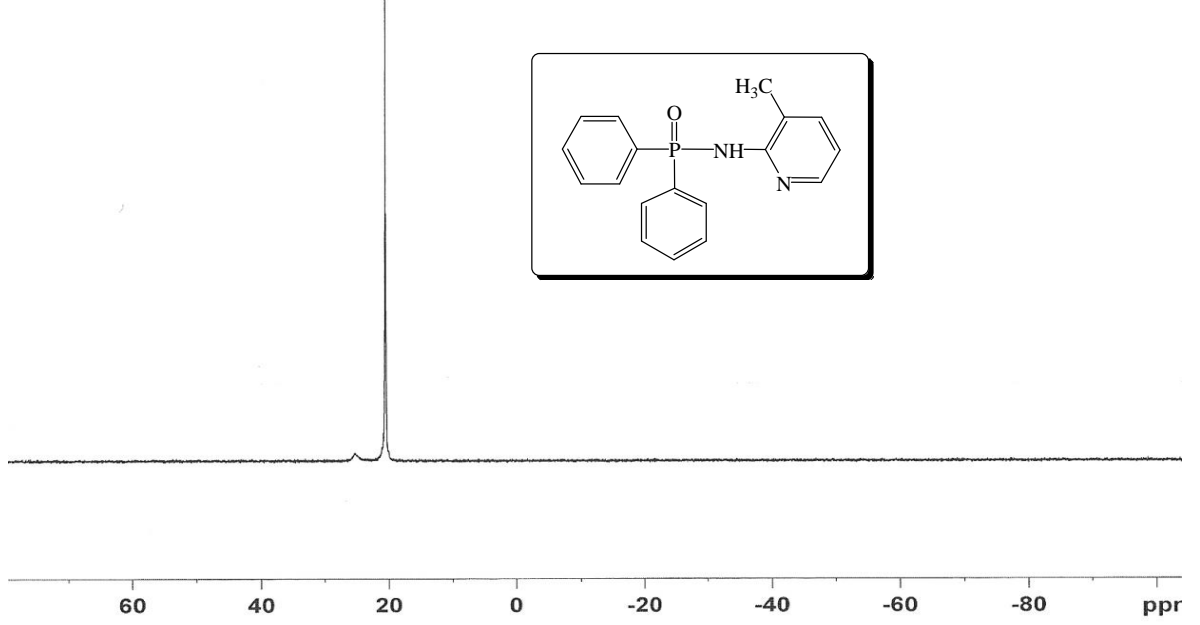
Bileşimin (5b), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.68.) $\delta = 20.59$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (5b), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.69.) $\delta = 5.61$ ppm de NH protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.24$ ppm de 3-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.06-7.43$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

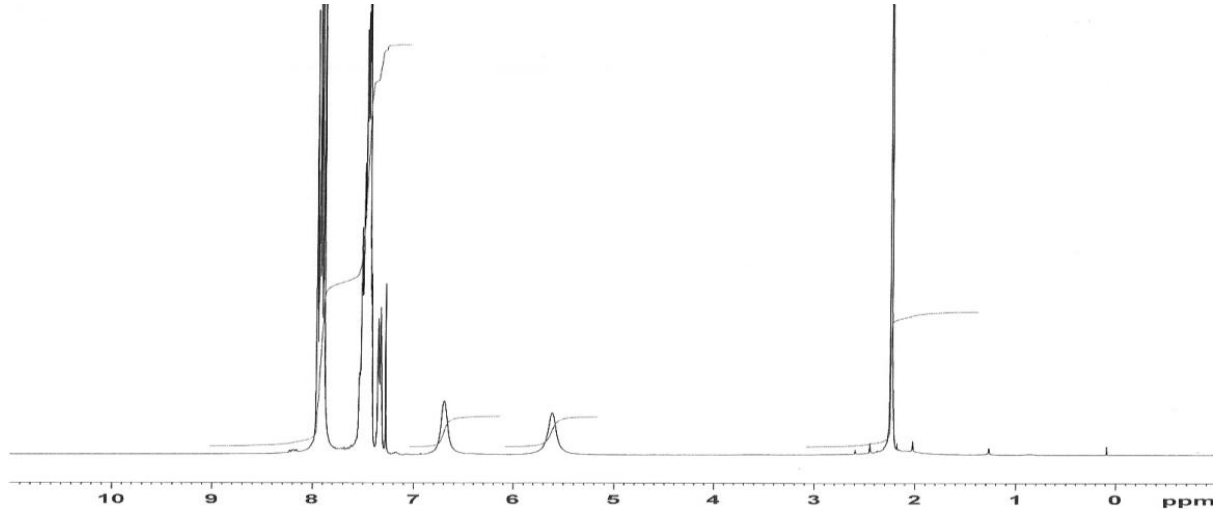
Bileşimin (5b), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.70.) $\delta = 117.00$ (s), 118.31 (s), 128.34 (s), 128.51 (s), 131.70 (s), 131.81 (s), 138.19 (s), 145.66 (s), 17.28 (s) ppm `de aromatik halka ve metil grubunun karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (5b) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.71.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1194 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3129 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1437 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1584 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

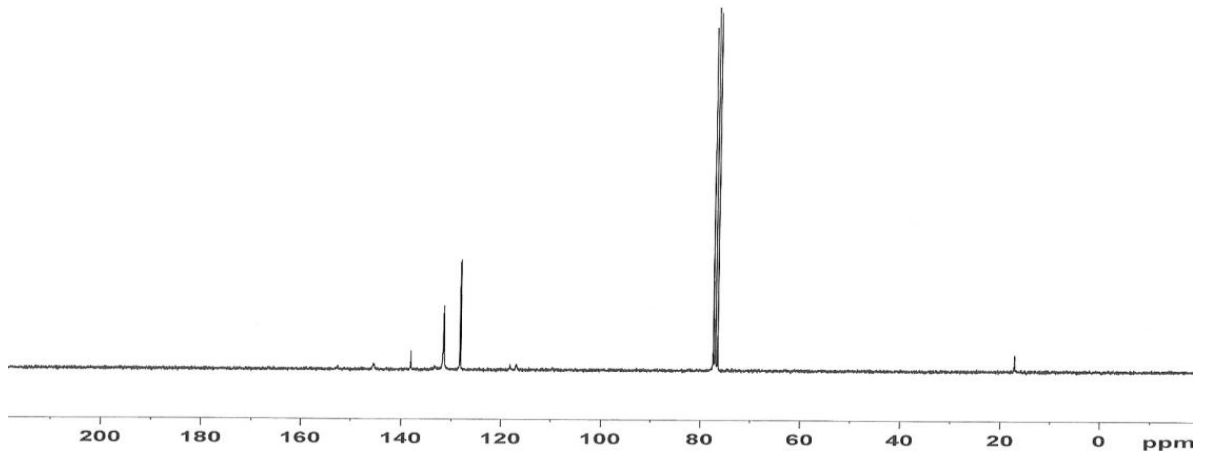
(5b) Bileşğinin GC-MS tekniği ile alınmış ktle spektrumunda, bileşiğe (5b) ait moleküler iyon piki 308 m/z'de, gözlenmektedir (şekil 3.72).



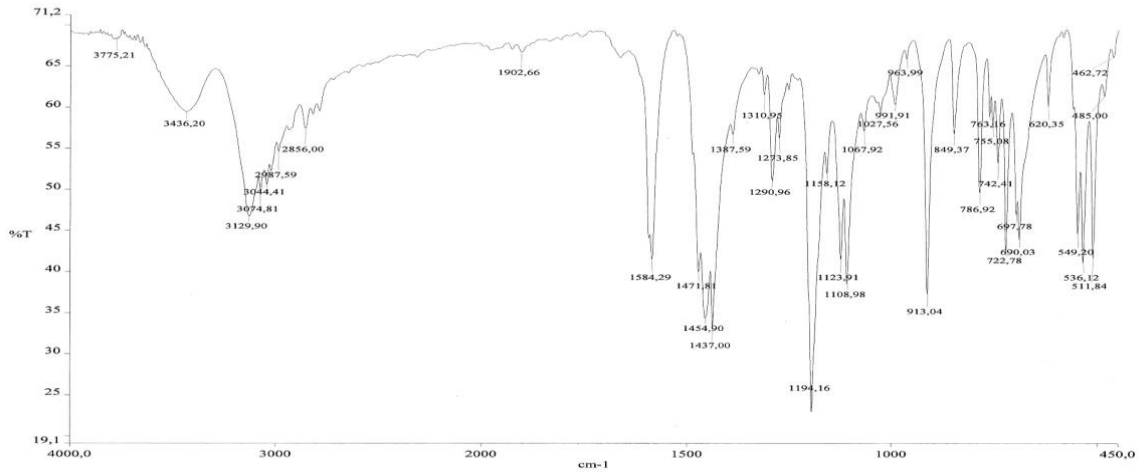
şekil 3.68. (5b) Bileşiğinin ³¹P NMR spektrumu



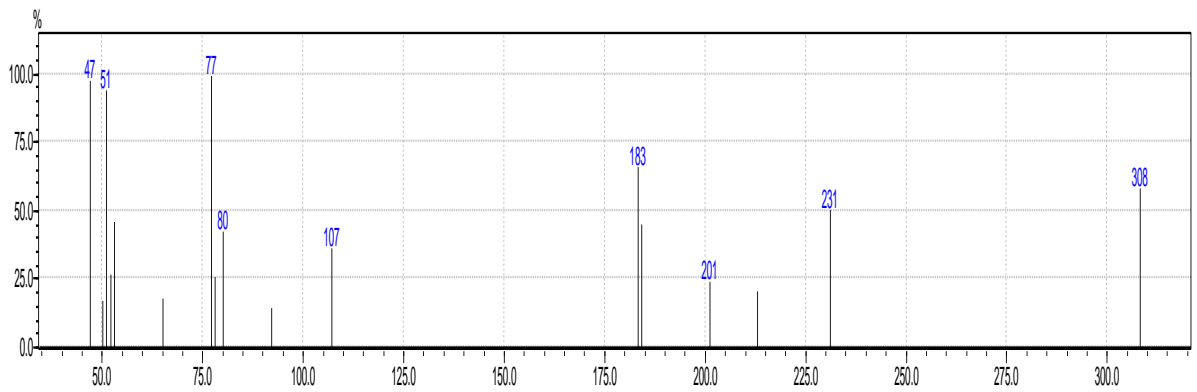
şekil 3.69. (5b) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.70. (5b) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



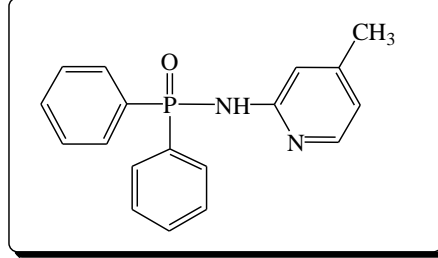
Şekil 3.71. (5b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.72. (5b) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.13. (5c) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-amino-4-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (5c) en: 186-188 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.73.).



Şekil 3.73. (5c) Bileşiminin yapısı

(5c) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.13.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	70.10	5.52	9.09
Bulunan	69.89	5.69	9.02

Çizelge 3.13. (5c) Bileşiminin elementel analiz değerleri

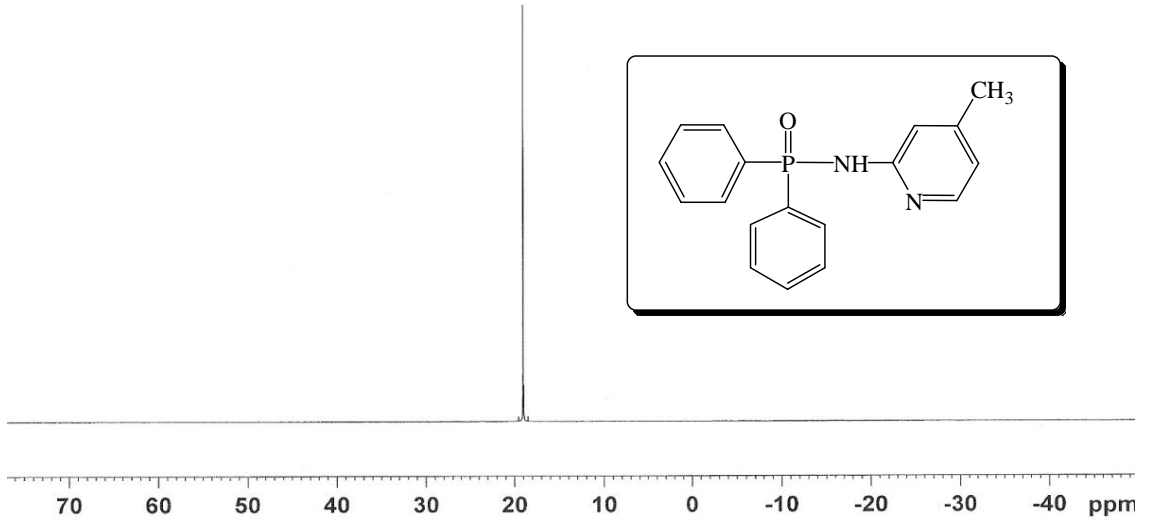
Bileşimin (5c), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.74.) $\delta = 19.03$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (5c), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.75.) $\delta = 4.76$ ppm de NH protonuna ait singlet bir pik, $\delta = 2.30$ ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 6.53-7.89$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

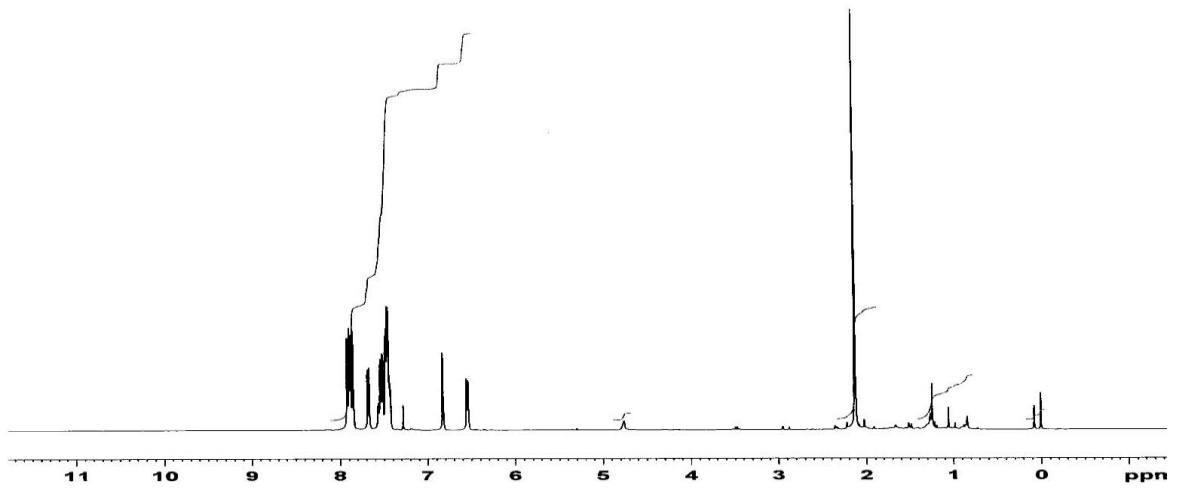
Bileşimin (5c), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.76.) $\delta = 154.07$ (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 149.46 (s), 147.53 (s), 132.63 (s), 131.95 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz), 130.92 (s), 128.66 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 118.57 (s), 112.35 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 21.12 (s) ppm`de aromatik halka ve metil grubunun karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**5c**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.77.) $\nu(\text{P=O})$ 1202 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3106 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1462 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3432 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1606 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

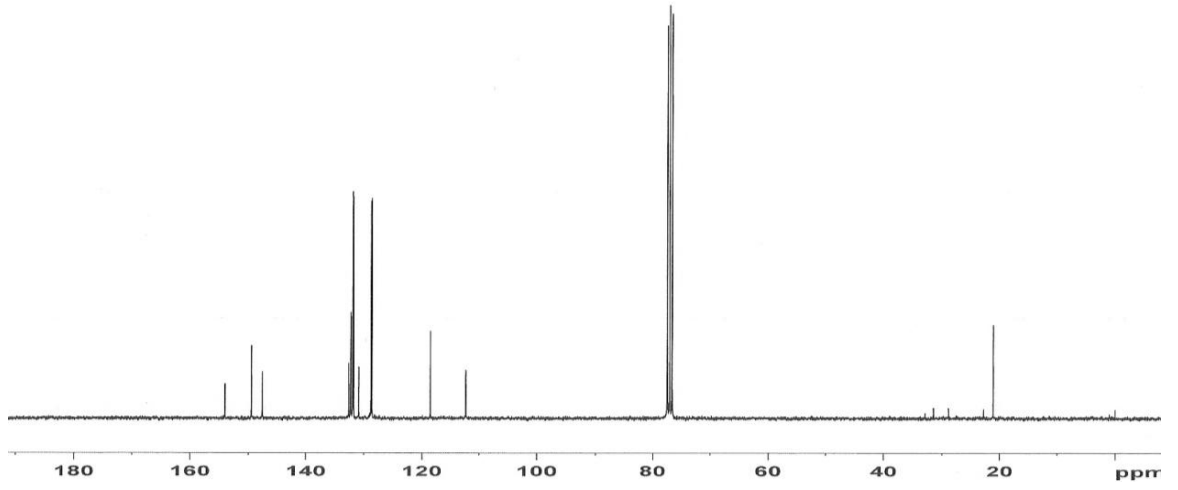
(**5c**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (**5c**) ait moleküler iyon piki 308 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.78).



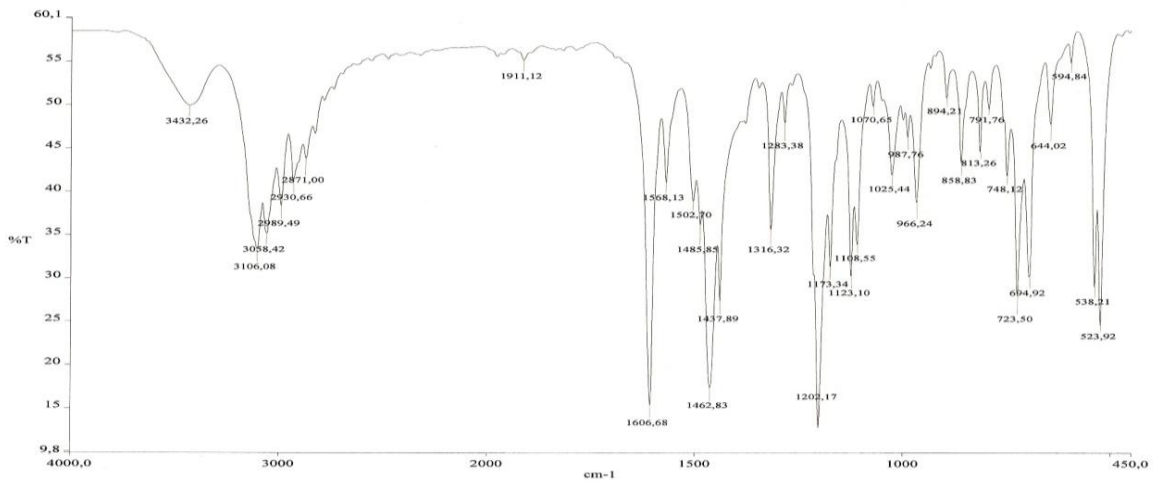
Şekil 3.74. (**5c**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



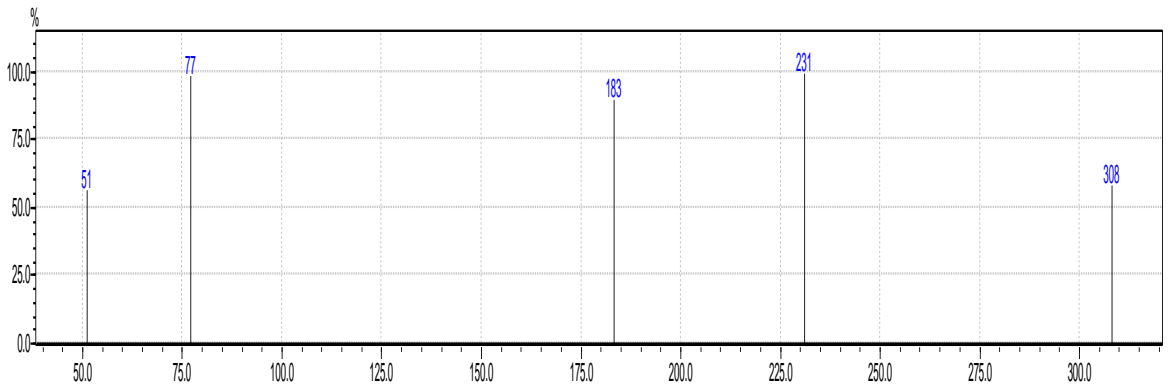
Şekil 3.75. (**5c**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.76. (5c) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



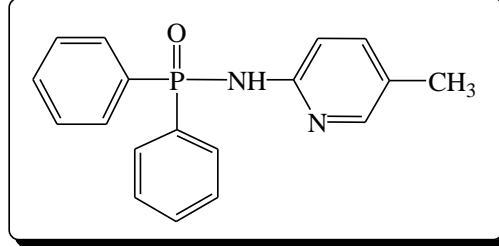
Şekil 3.77. (5c) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.78. (5c) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.14. (5d) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-amino-5-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (5d) en:181-182 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.79.).



Şekil 3.79. (5d) Bileşiminin yapısı

(5d) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.14.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	70.10	5.52	9.09
Bulunan	69.61	5.60	8.99

Çizelge 3.14. (5d) Bileşiminin elementel analiz değerleri

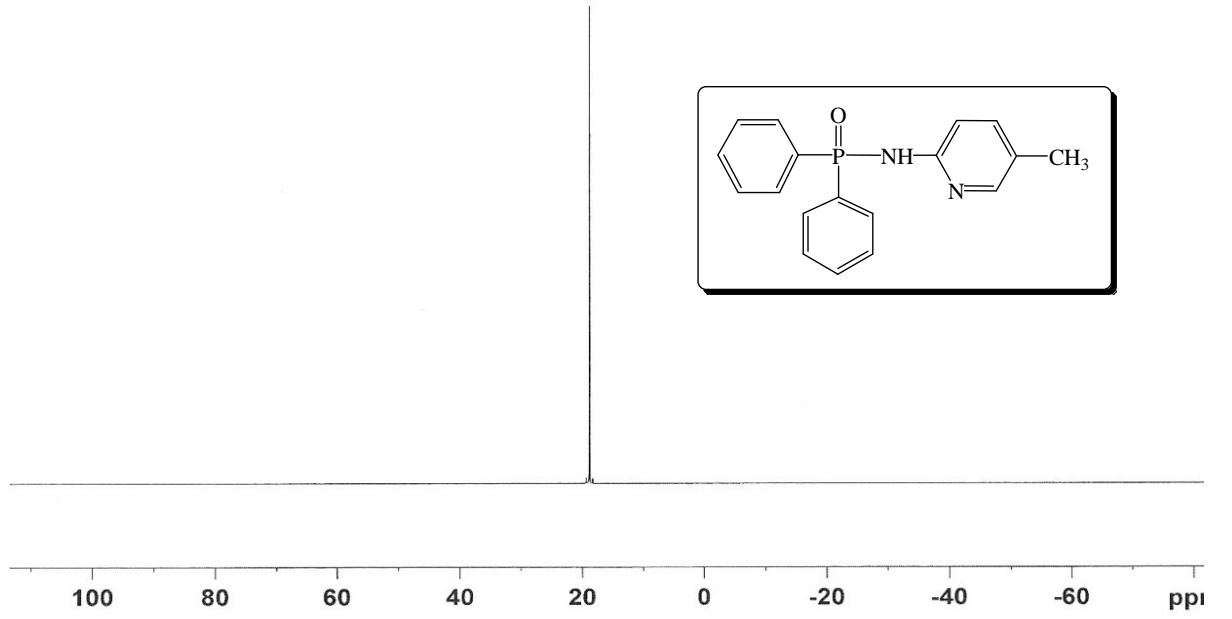
Bileşimin (5d), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.80.) δ =18.88 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (5d), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.81.) δ =5.36 ppm de NH protonuna ait singlet bir pik, δ =2.11 ppm de 5-Me protonlarına ait singlet bir pik, δ = 6.92-7.91 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

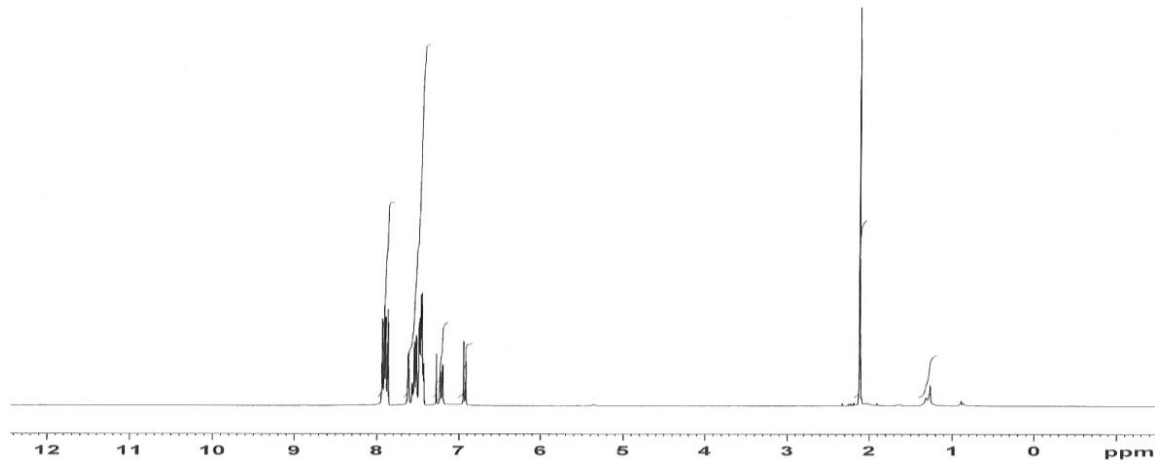
Bileşimin (5d), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.82.) δ = 151.97 (d, J_{PC}= 2.3 Hz), 147.63 (s), 138.74 (s), 132.08 (d, J_{PC}= 9.8 Hz), 132.69 (s), 130.98 (s), 128.79 (d, J_{PC}= 13.5 Hz), 125.99 (s), 111.67 (d, J_{PC}= 2.3 Hz), 17.47 (s) ppm`de aromatik halka ve metil grubunun karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**5d**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.83.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1299cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3102cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1465cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1605cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

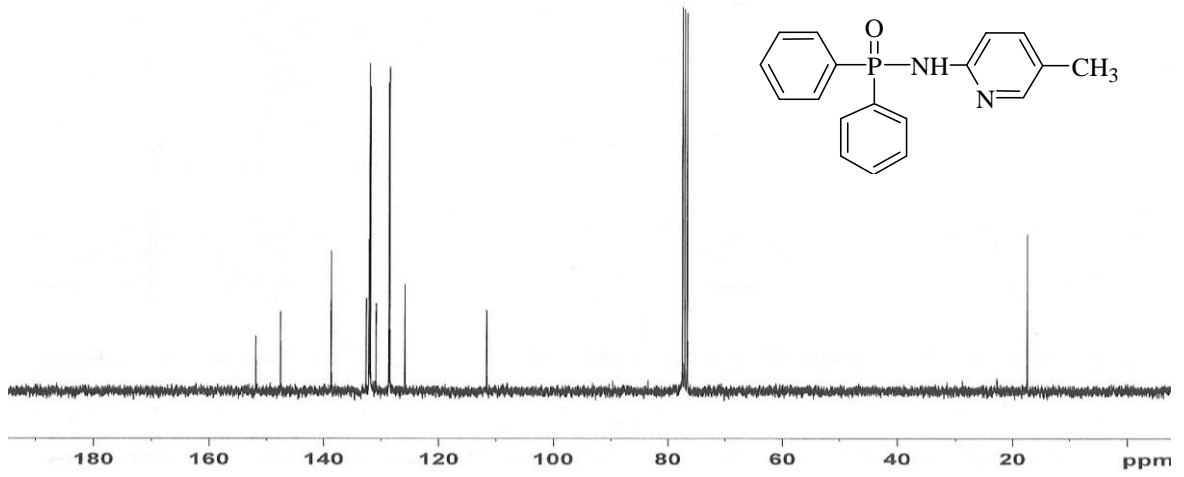
(**5d**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (**5d**) ait moleküler iyon piki 308m/z de, gözlenmektedir (Şekil 3.84.).



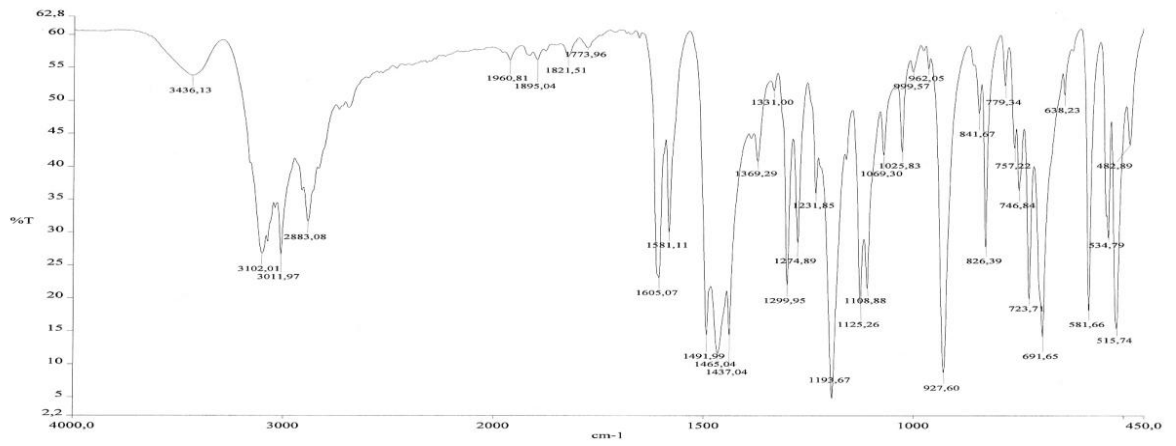
Şekil 3.80. (**5d**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



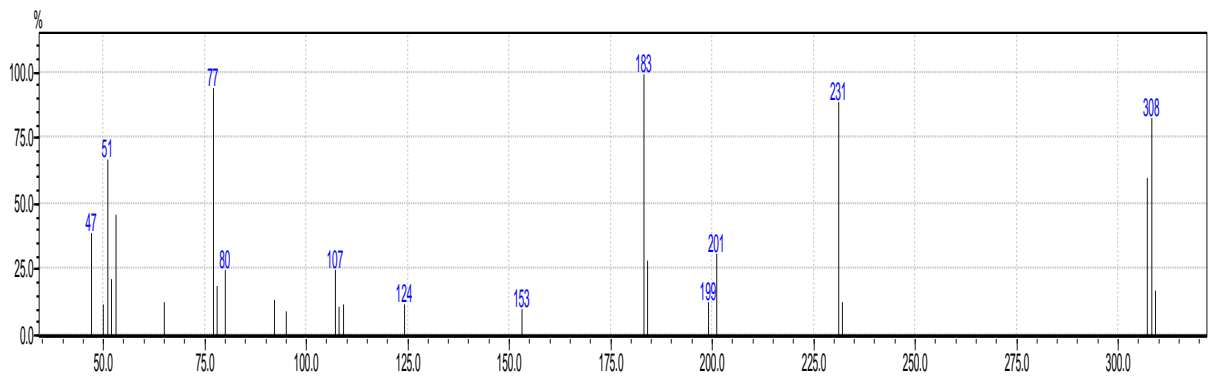
Şekil 3.81. (**5d**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.82. (5d) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



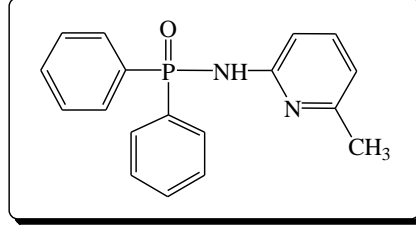
Şekil 3.83. (5d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.84. (5d) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.15. (5e) Bileşiminin Yapı Analizi

Difenilfosfinik klorür ile 2-amino-6-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (5e) en:195-196 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.85.).



Şekil 3.85. (5e) Bileşiminin yapısı

(5e) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.15.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	70.10	5.52	9.09
Bulunan	70.09	5.66	9.09

Çizelge 3.15. (5e) Bileşiminin elementel analiz değerleri

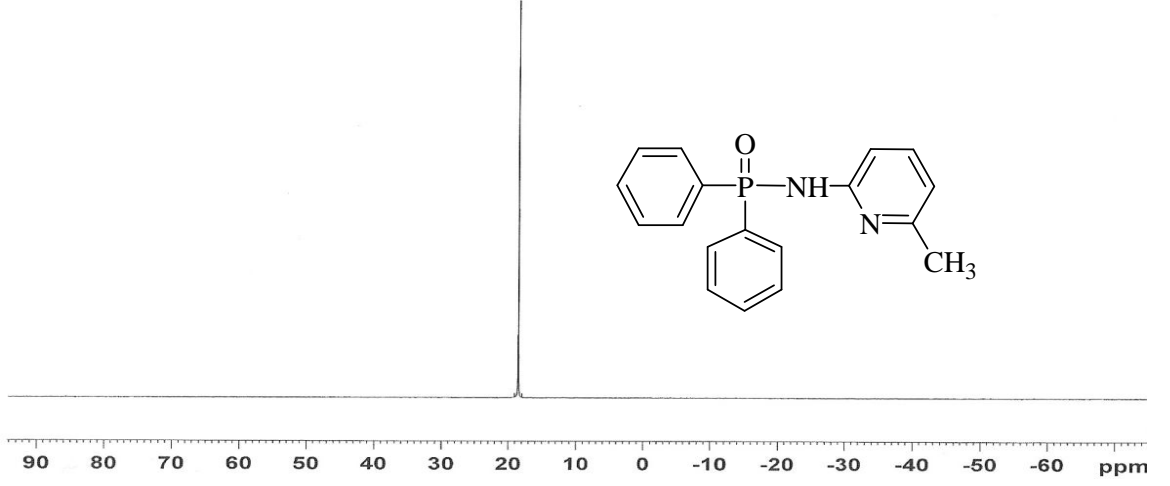
Bileşimin (5e), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.86.) $\delta = 18.52$ ppm'de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (5e), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.87.) $\delta = 4.80$ ppm de NH protonuna ait singlet bir pik, $\delta = 2.35$ ppm de 6-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 6.65-7.89$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

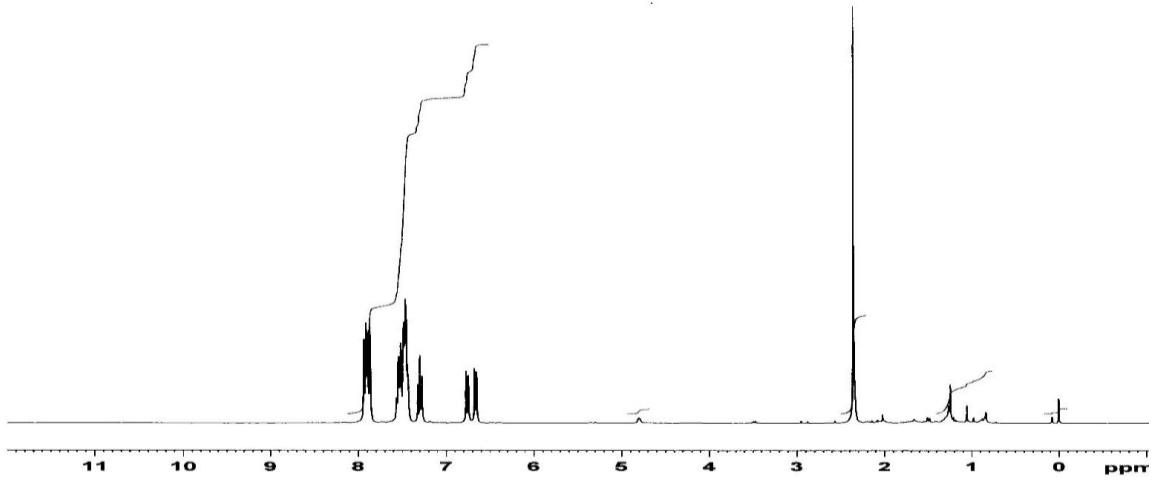
Bileşimin (5e), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.88.) $\delta = 157.29$ (s), 152.92 (s), 138.35 (s), 132.37 (d, $J_{\text{PC}} = 3$ Hz), 131.91 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz), 130.72 (s), 128.85 (d, $J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz), 116.69 (s), 108.52 (s), 24.00 (s) ppm'de aromatik halka ve metil grubunun karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (5e) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.89.) $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1196 cm^{-1} , $\nu(\text{NH})$ 3058 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1492 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1594 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

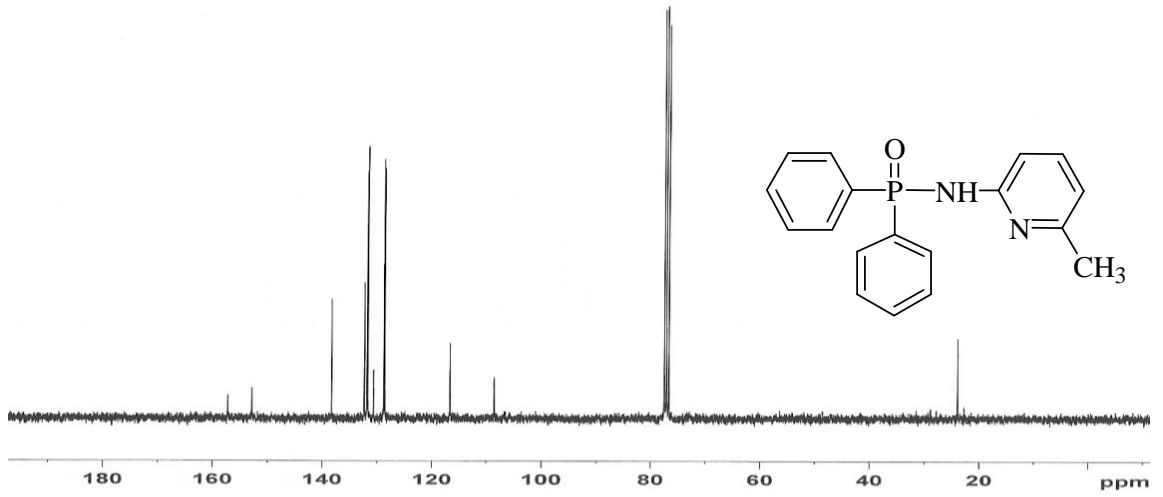
(5e) Bileşğinin GC-MS tekniği ile alınmış ktle spektrumunda, bileşiğe (5e) ait molekler iyon piki 308 m/z'de, gözlenmektedir (şekil 3.90).



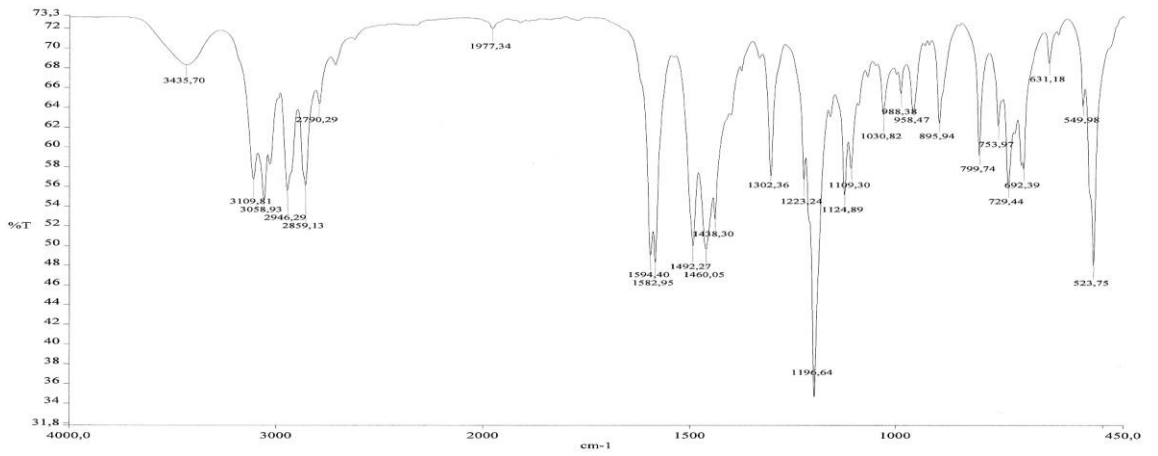
şekil 3.86. (5e) Bileşğinin ³¹P NMR spektrumu



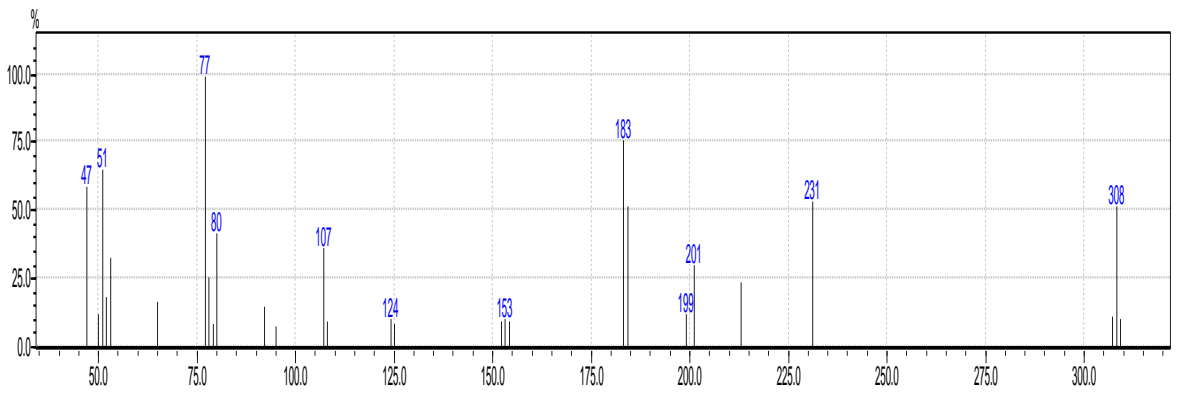
şekil 3.87. (5e) Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.88. (5e) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



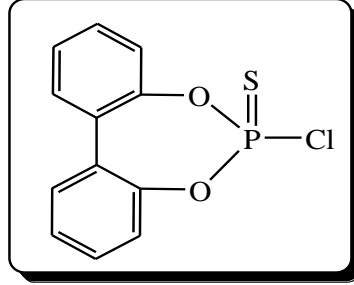
Şekil 3.89. (5e) Bileşiminin FT-IR spektrumu



Şekil 3.90. (5e) Bileşiminin kütle spektrumu

3.16. (8) Bileşiminin Yapı Analizi

Tiyofosforil klorür ile 2,2'-dihidroksibifenil'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (8) en: 112-114 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.91.).



Şekil 3.91. (8) Bileşiminin yapısı

(8) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.16.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	50.99	2.83	11.33
Bulunan	50.88	2.91	11.02

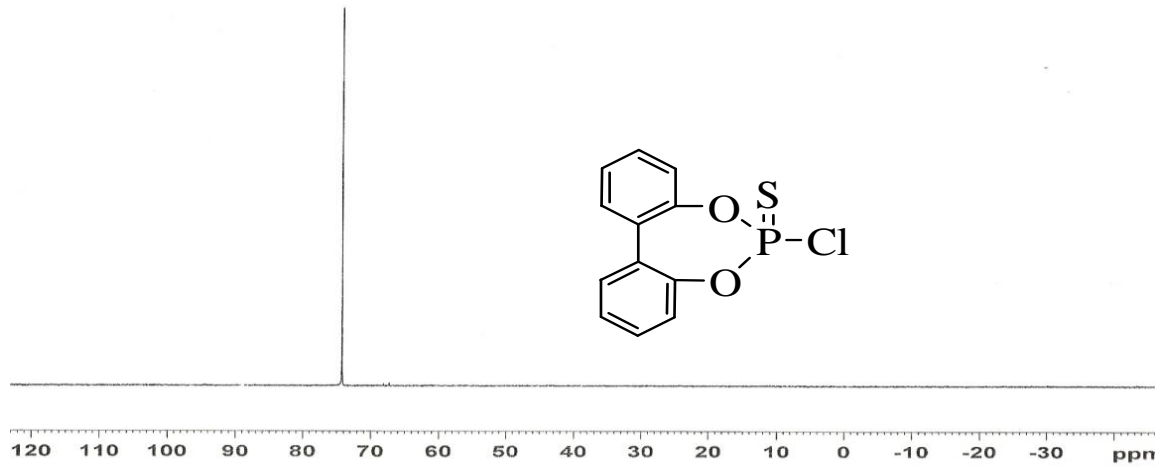
Çizelge 3.16. (8) Bileşiminin elementel analiz değerleri

Bileşimin (8), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.92.) $\delta = 74.27$ ppm'de singlet bir pik gözlenmektedir.

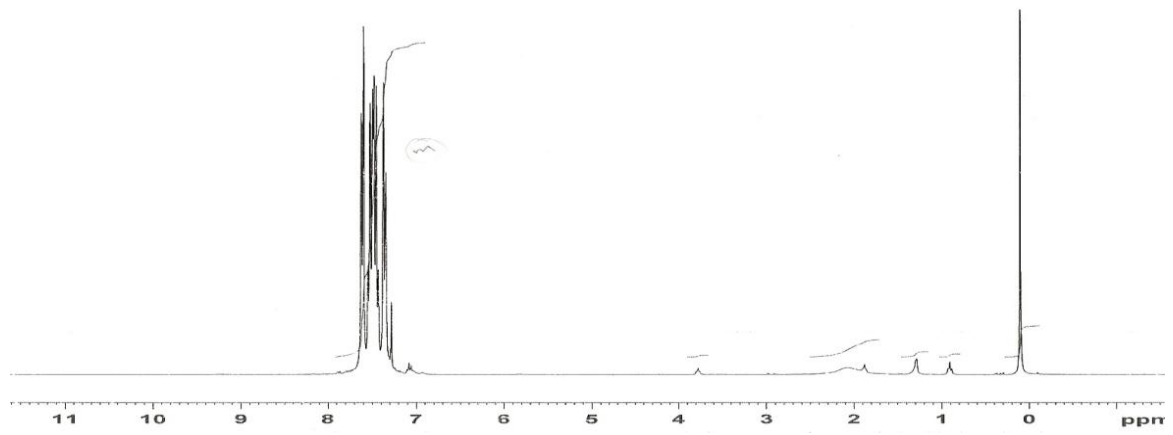
Bileşimin (8), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.93.) $\delta = 7.02-7.79$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (8), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.94.) $\delta = 121.95, 127.31, 128.94, 130.24, 148.31, 1.06$ ppm'de aromatik halka karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

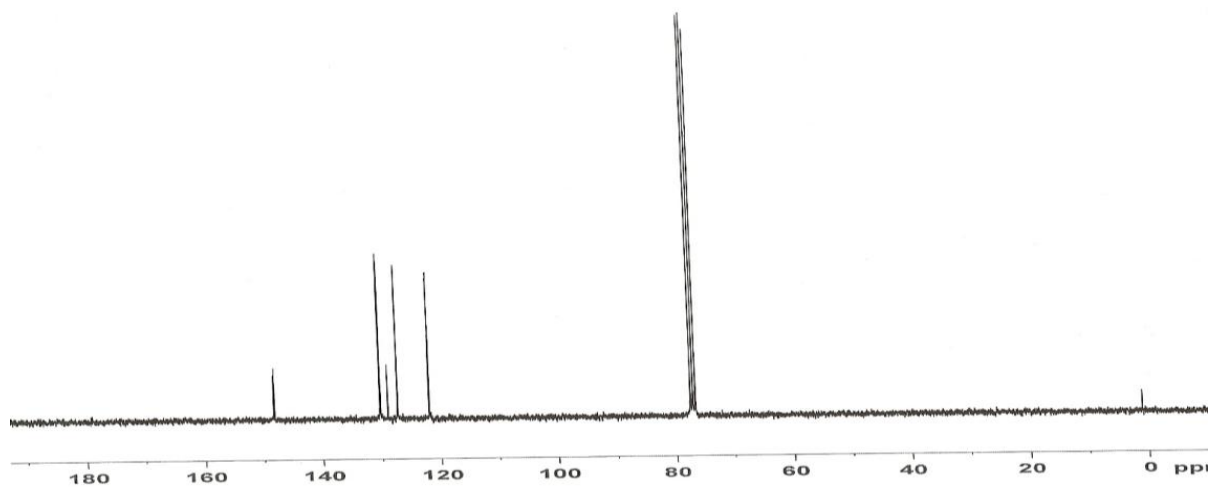
(8) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (8) ait moleküler iyon piki 282 m/z'de, gözlenmektedir (Şekil 3.95).



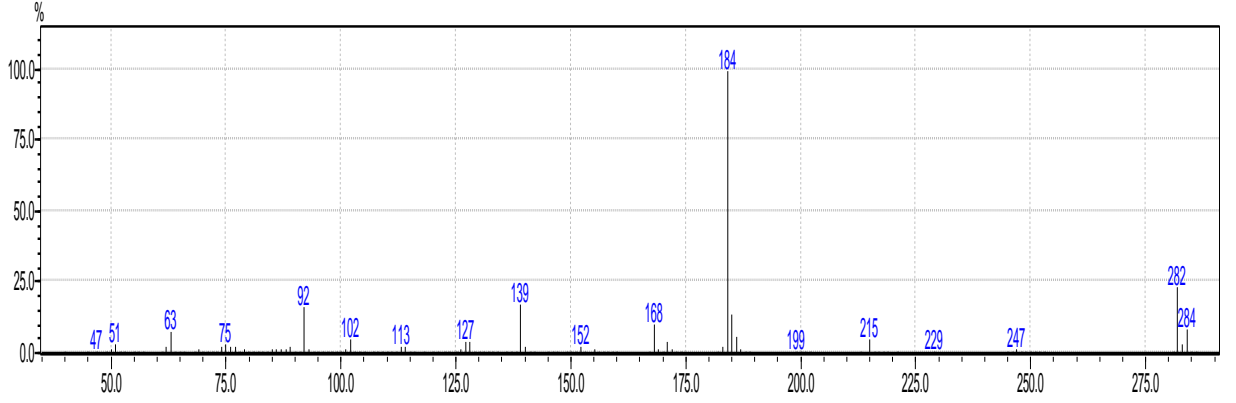
Şekil 3.92. (8) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.93. (8) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



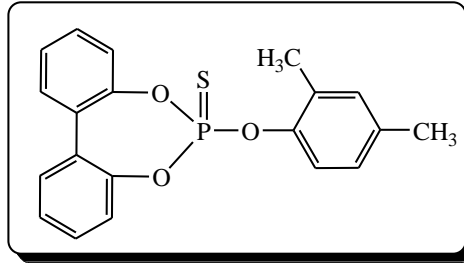
Şekil 3.94. (8) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.95. (8) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

3.17. (9a) Bileşiğinin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2,4-dimetilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9a) en:115 -117 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.96.).



Şekil 3.96. (9a) Bileşiğinin yapısı

(9a) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.17.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%S
Hesaplanan	65.24	4.62	8.70
Bulunan	65.51	4.71	8.77

Çizelge 3.17. (9a) Bileşiğinin elementel analiz değerleri

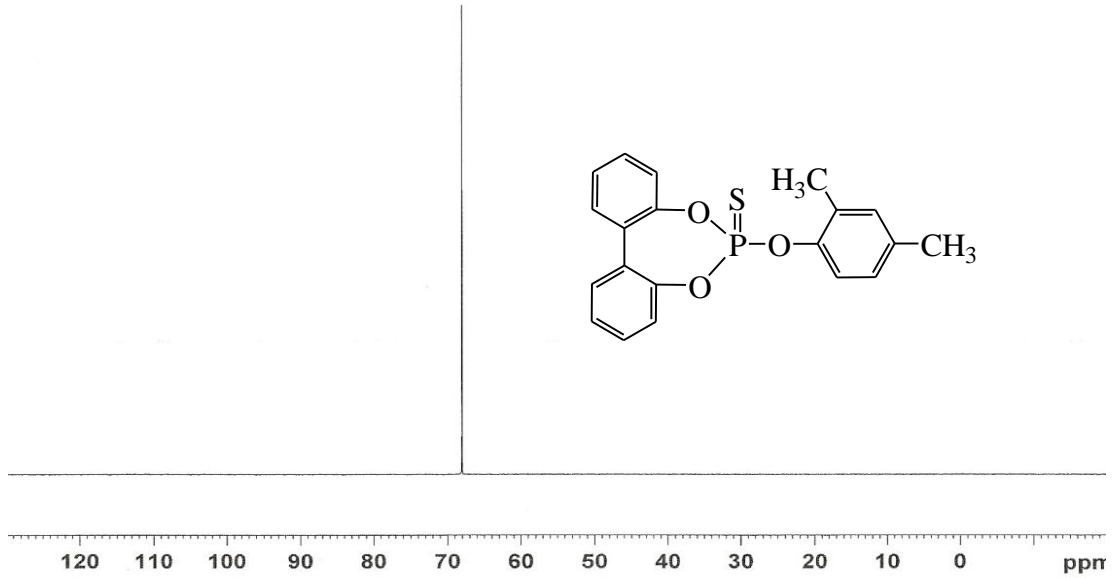
Bileşiğin (9a), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.97.) $\delta = 68.05$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşğin (**9a**), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.98.) $\delta = 2.31$ ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.35$ ppm de 2-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.02-7.62$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

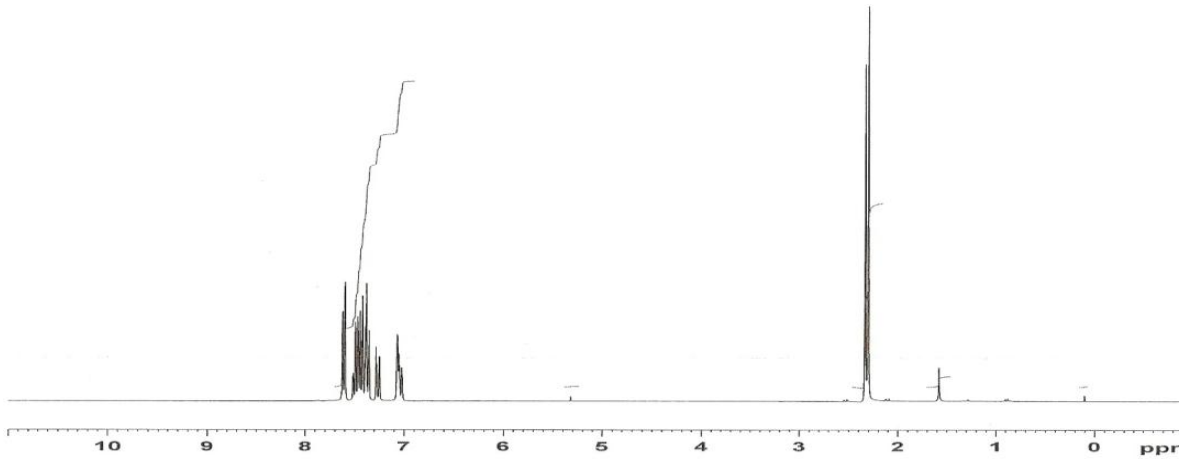
Bileşğin (**9a**), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.99.) $\delta = 120.43$ (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz), , 121.83 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 126.63 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 127.52 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz) , 128.95 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 129.55 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz), 130.00 (s), 132.14 (s), 135.37 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 147.40 (s), 147.30 (s), 148.44 (d, $J_{\text{PC}} = 15$ Hz), 16.55 (s), 20.82 (s) ppm`de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**9a**) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.100.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 652 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1499 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1187 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3061 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1433 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

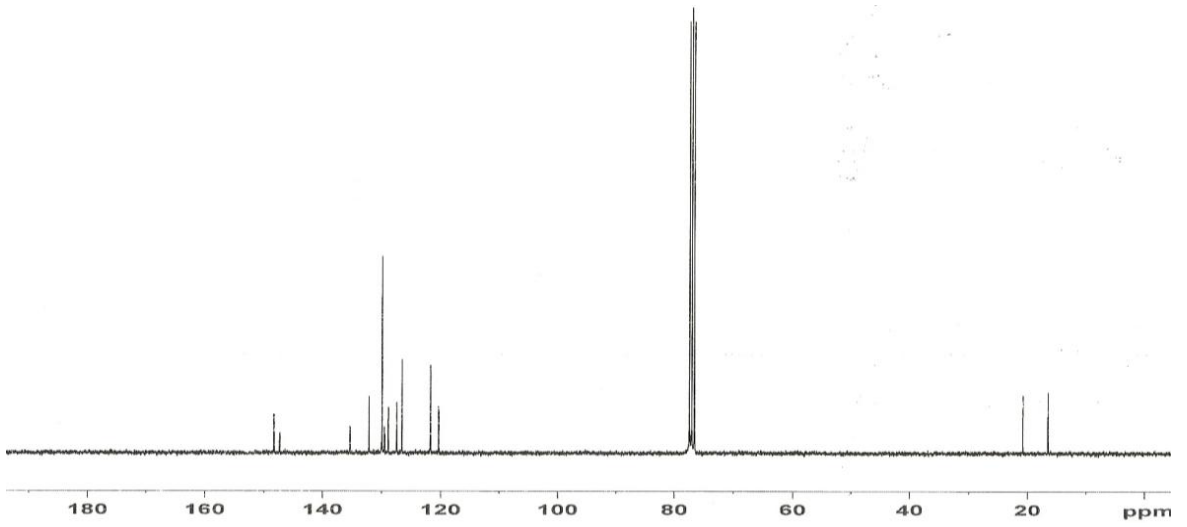
(**9a**) Bileşğinin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (**9a**) ait moleküler iyon piki 368 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.101).



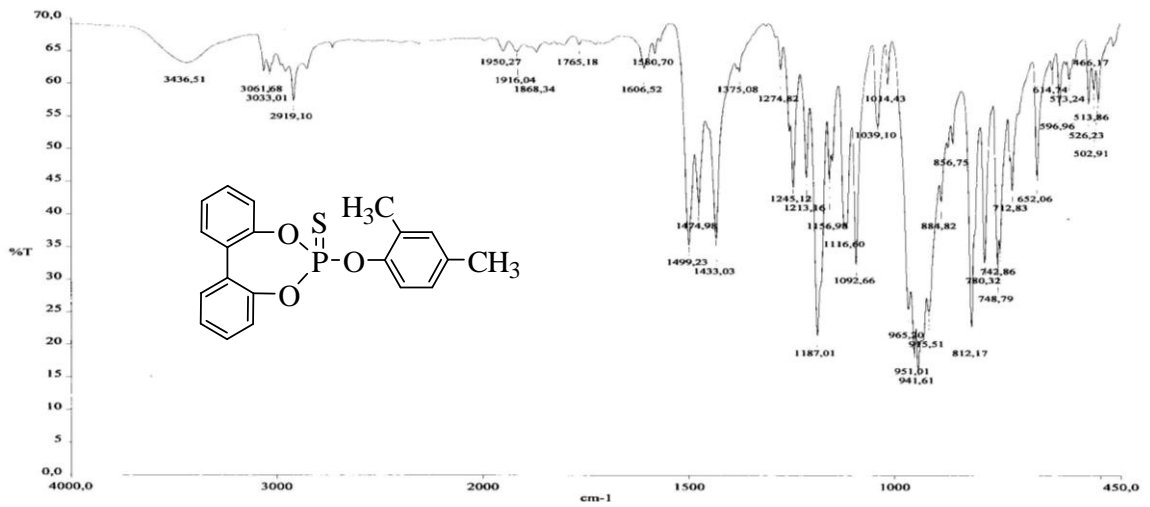
Şekil 3.97. (**9a**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



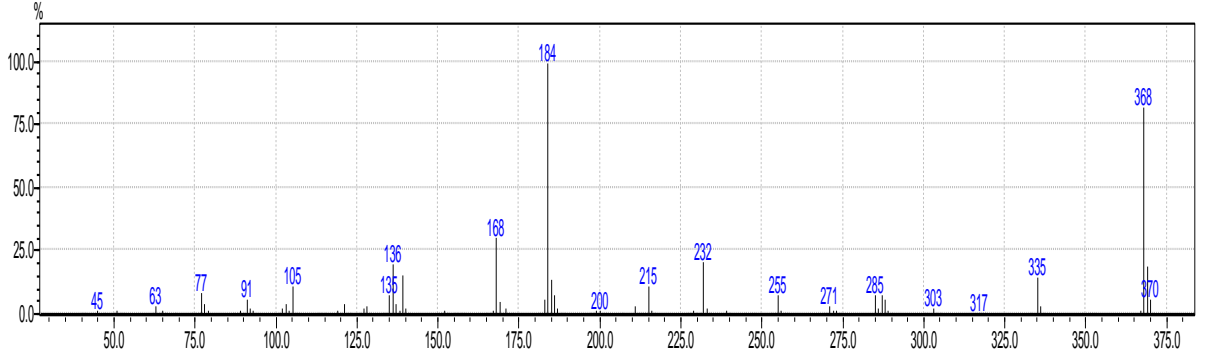
Şekil 3.98. (9a) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.99. (9a) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



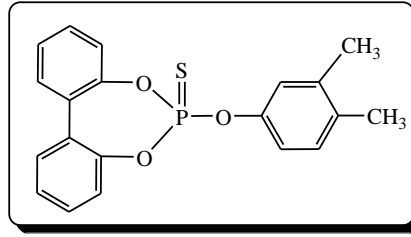
Şekil 3.100. (9a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.101. (9a) Bileşiğinin Kütle Spektromu

3.18. (9b) Bileşiğinin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 3,4-dimetilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9b) en: 148-150 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.102.).



Şekil 3.102. (9b) Bileşiğinin yapısı

(9b) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.18.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	65.24	4.62	8.70
Bulunan	65.02	4.73	8.45

Çizelge 3.18. (9b) Bileşiğinin elementel analiz değerleri

Bileşiğin (9b), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.103.) $\delta = 68.21$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (9b), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.104.) $\delta = 2.27$ ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.30$ ppm de 3-Me protonlarına ait singlet

bir pik, $\delta = 7.02-7.98$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiplet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (**9b**), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.105.) $\delta = 118.00$ (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 121.85 (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 126.68 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 126.71 (s), 128.95 (s), 130.04 (s), 130.60 (s), 134.22 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 138.37 (s), 148.38 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz), 148.59 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz), 19.23 (s), 20.01 (s) ppm`de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

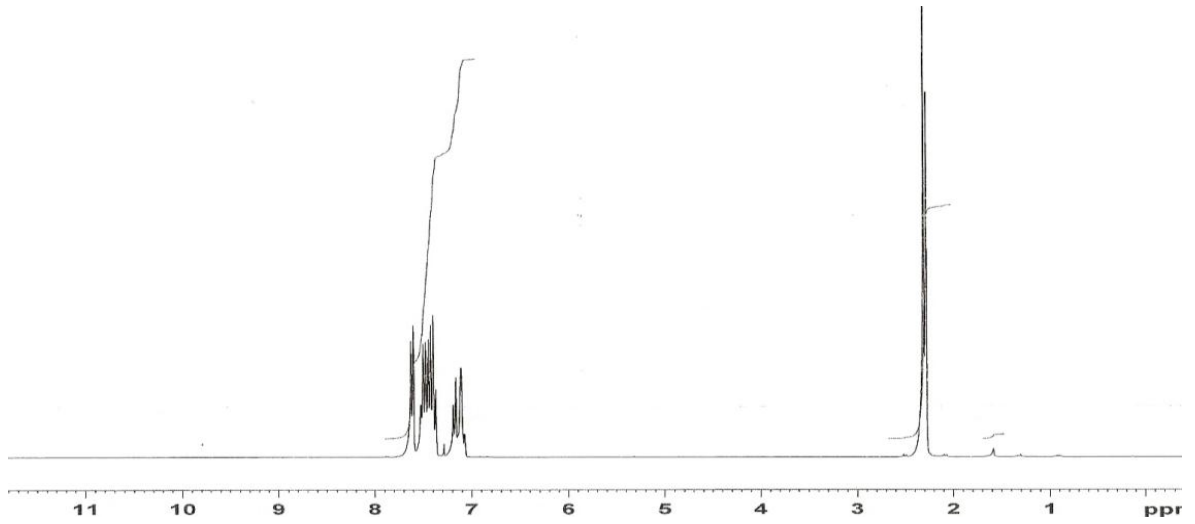
Bileşiğin (**9b**) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.106.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 649 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1495 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1151 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1434 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

(**9b**) Bileşiğinin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (**9b**) ait moleküler iyon piki 368 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.107).

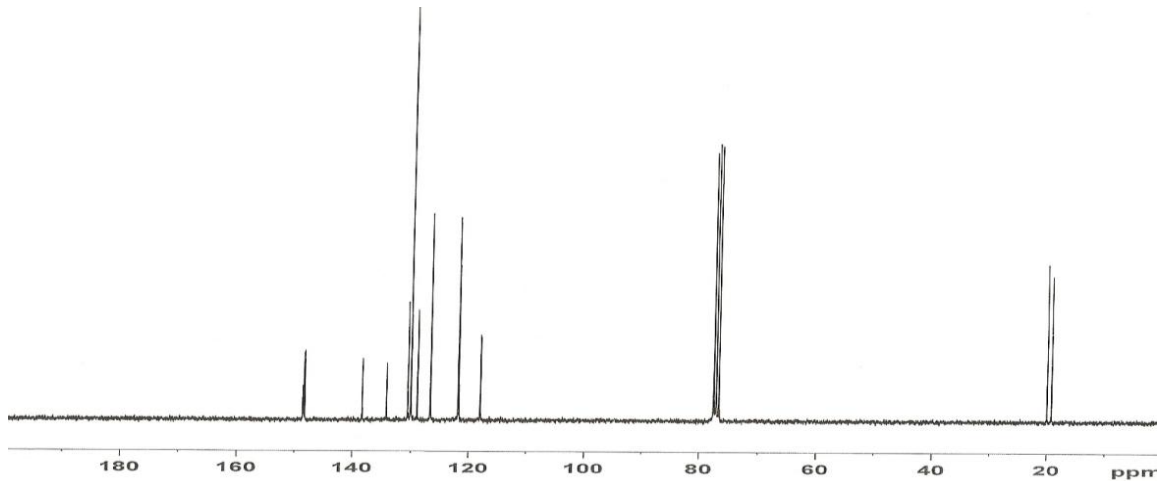
(**9b**) Bileşiğinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi ve elde edilen veriler Tablo 3.1, Tablo 3.2. ve Tablo 3.3.`de gösterilmiştir.



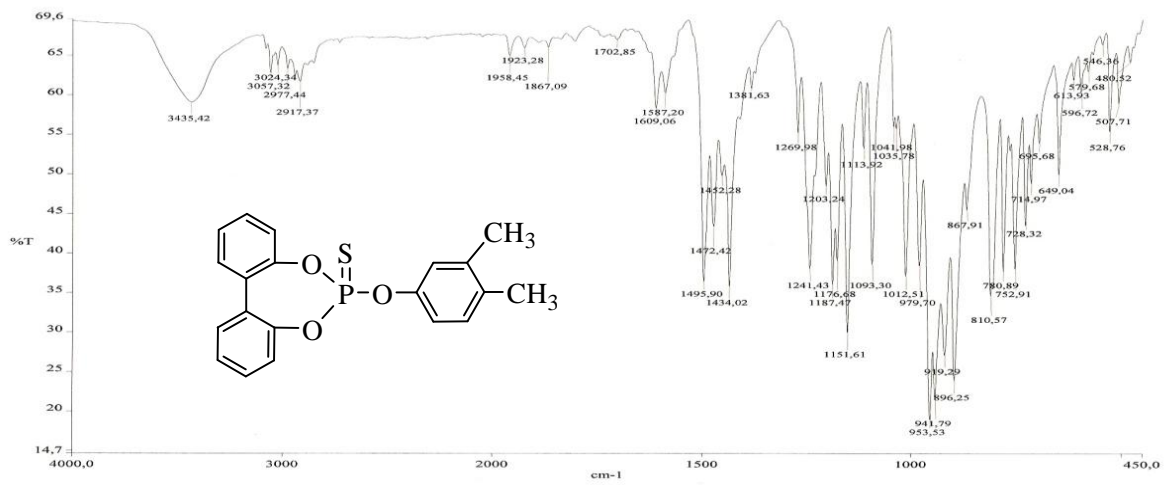
Şekil 3.103. (**9b**) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



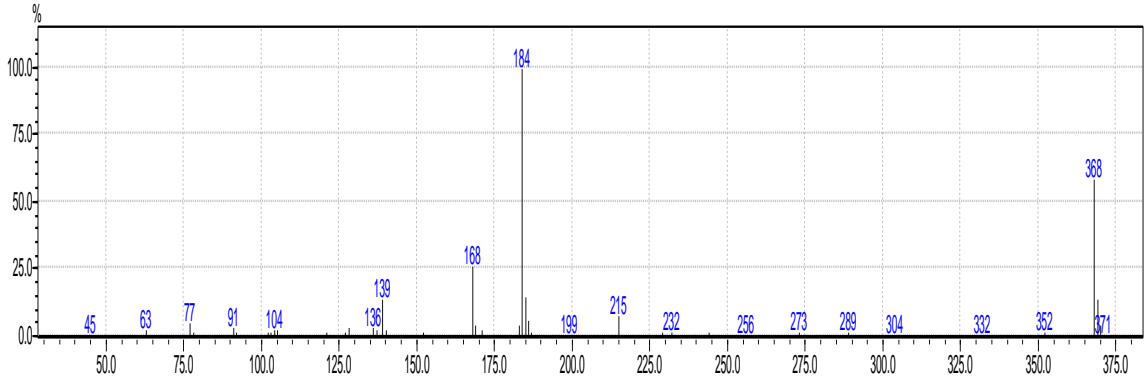
Şekil 3.104. (9b) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



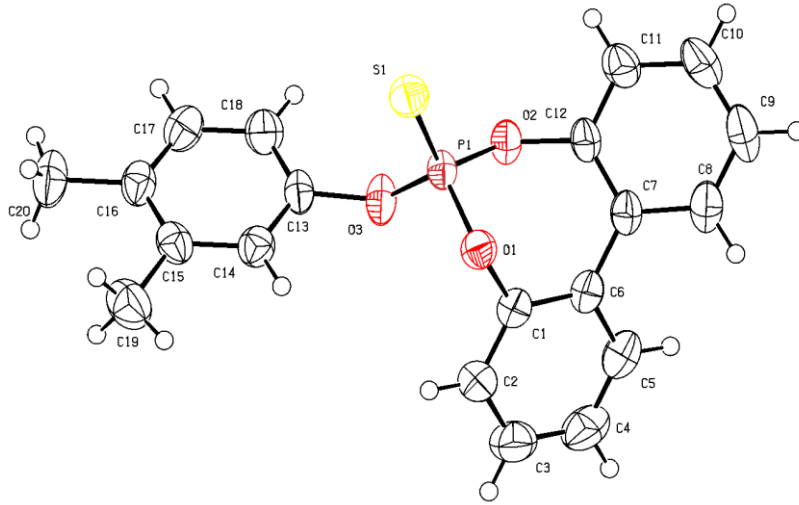
Şekil 3.105. (9b) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.106. (9b) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.107. (9b) Bileşiğinin Kütle Spektromu



Şekil 3.108. (9b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bileşik	9b	
Kimyasal formülü	$C_{20}H_{17}O_3PS$	
Formül ağırlığı	368.37	
Sıcaklık	293 K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	monoklinik	
Uzay Grubu	P 1 21/c 1	
Birim hücre boyutları	a = 12.0619(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.1389(5) Å	$\beta = 122.97(2)^\circ$
	c = 14.6273(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Hücre hacmi	1796.77(11) Å ³	
Z	4	
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.362 g/cm ³	
Absorpsiyon katsayısı	0.285 mm ⁻¹	
F(000)	768	

Tablo 3.1. (9b) Bileşiğinin kristal verileri

P1-O3	1.5693(13)	P1-O1	1.5931(11)	C11-C12	1.376(3)
P1-O2	1.5837(11)	P1-S1	1.8960(5)	C14-C15	1.404(2)
O1-C1	1.412(2)	O2-C12	1.406(2)	C15-C16	1.389(3)
O3-C13	1.413(2)	C1-C2	1.374(3)	C16-C20	1.520(2)
C1-C6	1.392(2)	C2-C3	1.381(3)	C17-C18	1.382(3)
C2-H2	0.93	C3-C4	1.380(3)	C16-C17	1.375(3)
C3-H3	0.93	C4-C5	1.371(3)	C19-H19A	0.96
C4-H4	0.93	C5-C6	1.399(3)	C19-H19B	0.96
C5-H5	0.93	C6-C7	1.478(3)	C19-H19C	0.96
C7-C12	1.392(2)	C7-C8	1.396(2)	C20-H20A	0.96
C9-H9	0.93	C8-H8	0.93	C20-H20B	0.96
C10-H10	0.93	C11-H11	0.93	C20-H20C	0.96
C14-H14	0.93	C8-C9	1.372(3)		
C9-C10	1.371(3)	C10-C11	1.386(3)		

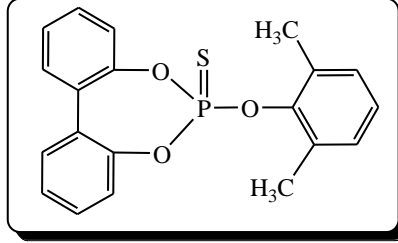
Tablo 3.2. (9b) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (Å^o)

O3-P1-O1	106.09(7)	O3-P1-O2	96.13(7)	C15-C14-H14	120.0
O2-P1-O1	103.54(6)	O3-P1-S1	118.73(5)	C16-C15-C14	118.68(17)
O1-P1-S1	111.37(5)	O2 P1 S1	118.87(6)	C16-C15-C19	122.20(18)
C1-O1-P1	119.96(10)	C12-O2-P1	121.20(10)	C14-C15-C19	119.1(2)
C13-O3-P1	126.19(11)	C2-C1-C6	122.88(17)	C17-C16-C15	119.75(16)
C2-C1-O1	117.63(15)	C6-C1-O1	119.33(15)	C17-C16-C20	119.8(2)
C1-C2-C3	119.0(2)	C1-C2-H2	120.5	C15-C16-C20	120.41(18)
C3-C2-H2	120.5	C4-C3-C2	120.0(2)	C16-C17-C18	121.59(18)
C4-C3-H3	120.0	C2-C3-H3	120.0	C16-C17-H17	119.2
C3-C4-C5	120.2(2)	C3-C4-H4	119.9	C18-C17-H17	119.2
C3-C4-H4	119.9	C4-C5-C6	121.7(2)	C15-C19-H19A	109.5
C4-C5-H5	119.2	C6-C5-H5	119.2	C15-C19-H19B	109.5
C1-C6-C5	116.30(17)	C1-C6-C7	122.26(16)	H19A-C19-H19B	109.5
C5-C6-C7	121.44(16)	C12-C7-C8	116.44(17)	C15-C19-H19C	109.5
C12-C7-C6	121.82(14)	C8-C7-C6	121.70(17)	H19A-C19-H19C	109.5
C9-C8-C7	121.5(2)	C9-C8-H8	119.3	H19B-C19-H19C	109.5
C7-C8-H8	119.3	C10-C9-C8	120.43(18)	C16-C20-H20A	109.5
C10-C9-H9	119.8	C8-C9-H9	119.8	C16-C20-H20B	109.5
C9-C10-C11	120.3(2)	C9-C10-H10	119.9	H20A-C20-H20B	109.5
C11-C10-H10	119.9	C12-C11-C10	118.4(2)	C16-C20-H20C	109.5
C12-C11-H11	120.8	C10-C11-H11	120.8	H20A-C20-H20C	109.5
C11-C12-C7	122.98(16)	C11-C12-O2	117.84(16)	H20B-C20-H20C	109.5
C7-C12-O2	118.94(15)	C14-C13-C18	121.75(16)	C13-C18-H18	120.9
C14-C13-O3	120.35(17)	C18-C13-O3	117.70(16)	C17-C18-H18	120.9
C13-C14-C15	120.00(17)	C13-C14-H14	120.0	C13-C18-C17	118.22(18)

Tablo 3.3. (9b) Bileşiği için bağ açıları (°)

3.19. (9c) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2,6-dimetilfenol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9c) en: 85-87 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.108.).



Şekil 3.109. (9c) Bileşiminin yapısı

(9c) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.19.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	65.24	4.62	8.70
Bulunan	64.90	4.74	7.81

Çizelge 3.19. (9c) Bileşiminin elementel analiz değerleri

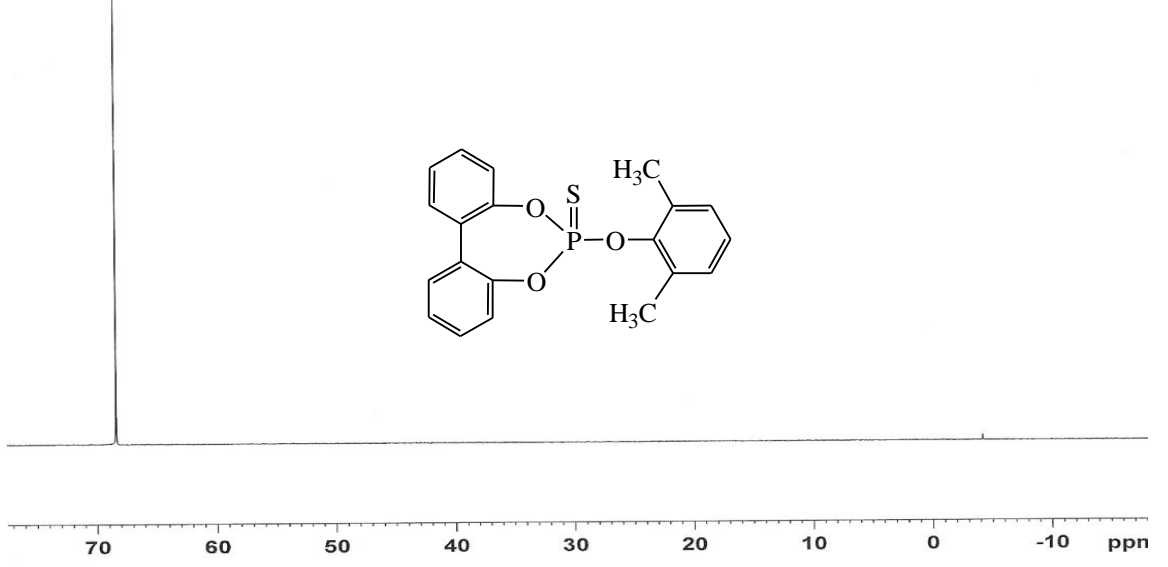
Bileşimin (9c), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.110.) $\delta = 68.44$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (9c), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.111.) $\delta = 2.50$ ppm de 2,6-dimetil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.05-7.64$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

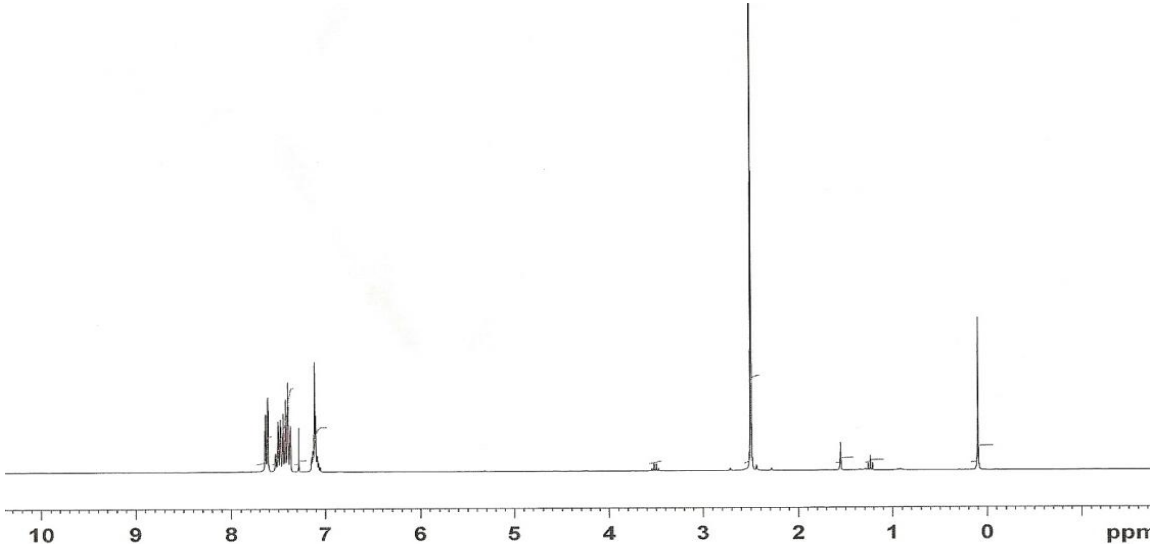
Bileşimin (9c), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.112.) $\delta = 121.80$ (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 125.70 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 126.58 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 128.90 (s), 129.02 (s), 129.94 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 130.56 (s), 148.39 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz), 149.19 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 17.63 (s) ppm`de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (9c) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.113.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 682 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1474 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1157 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3067 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1434 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

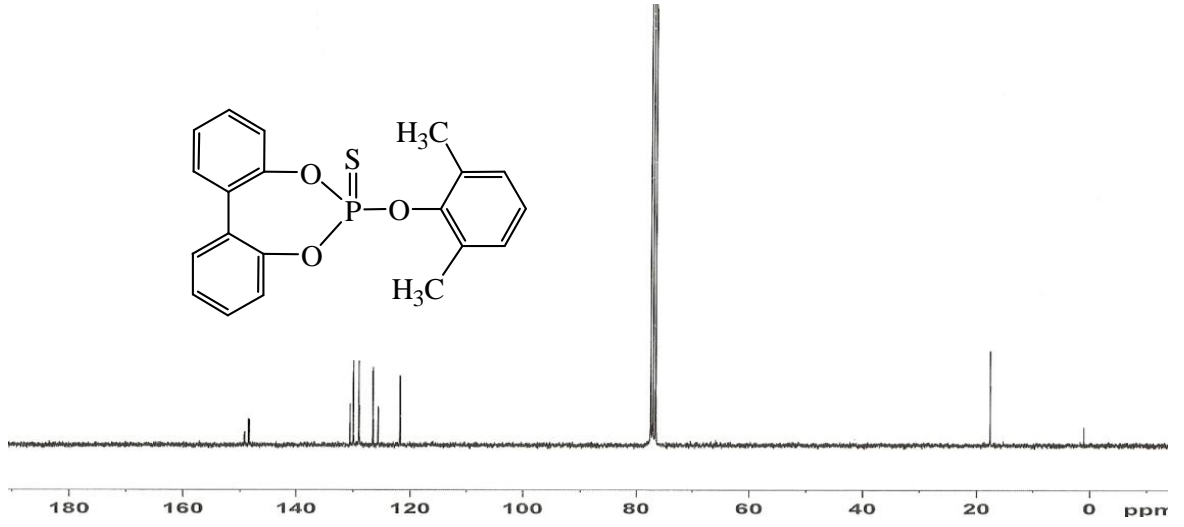
(9c) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (9c) ait moleküler iyon piki 368 m/z’de, gözlenmektedir (Şekil 3.114).



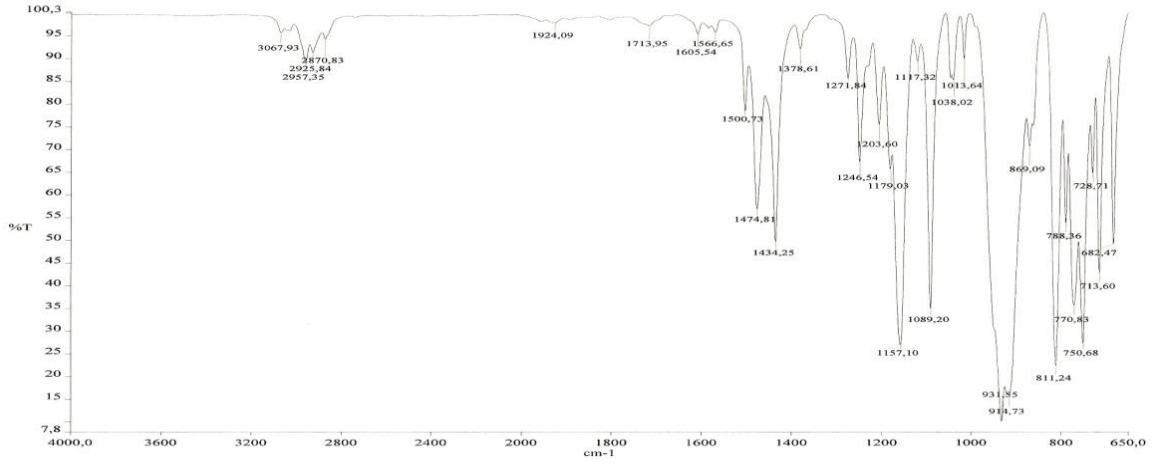
Şekil 3.110. (9c) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



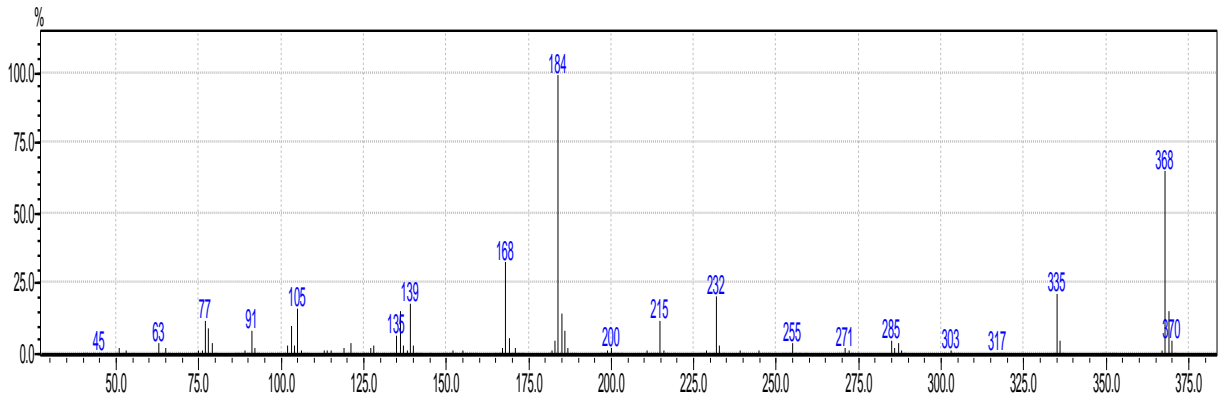
Şekil 3.111. (9c) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.112. (9c) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



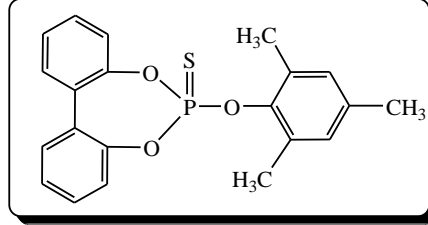
Şekil 3.113. (9c) Bileşiminin FT-IR spektrumu



Şekil 3.114. (9c) Bileşiminin Kütle Spektrumu

3.20. (9d) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2,4,6-trimetilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9d) en:169-171 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.115).



Şekil 3.115. (9d) Bileşiminin yapısı

(9d) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.19.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	65.99	4.97	8.38
Bulunan	65.95	5.07	7.91

Çizelge 3.20. (9d) Bileşiminin elementel analiz değerleri

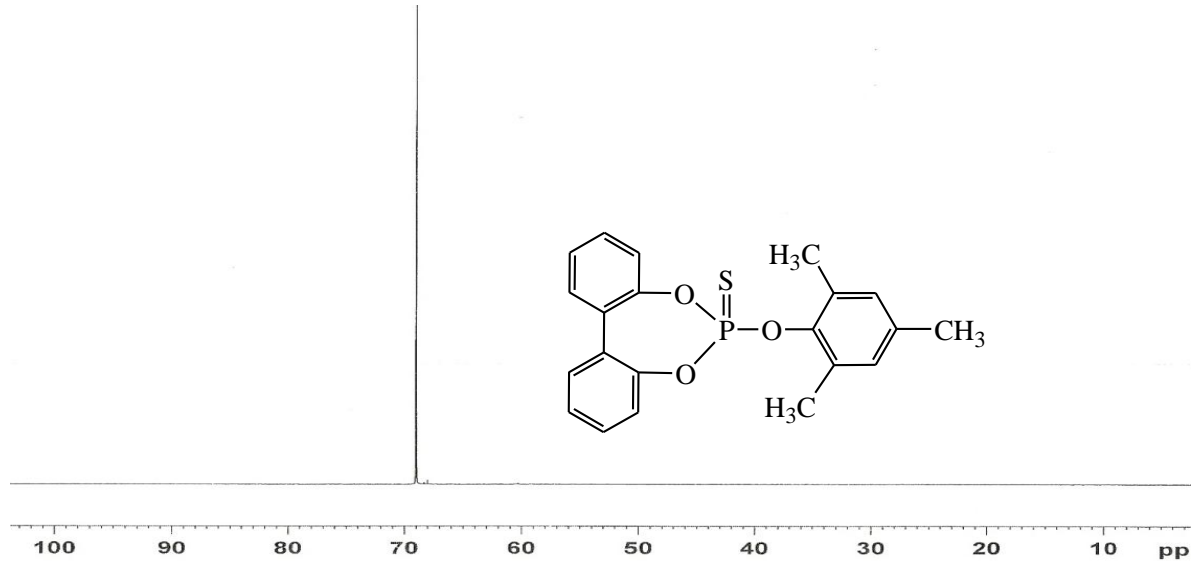
Bileşimin (9d), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.116.) δ =69.00 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (9d), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.117.) δ =2.31 ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, δ =2.46 ppm de 2,6-dimetil protonlarına ait singlet bir pik, δ = 6.93-7.64 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

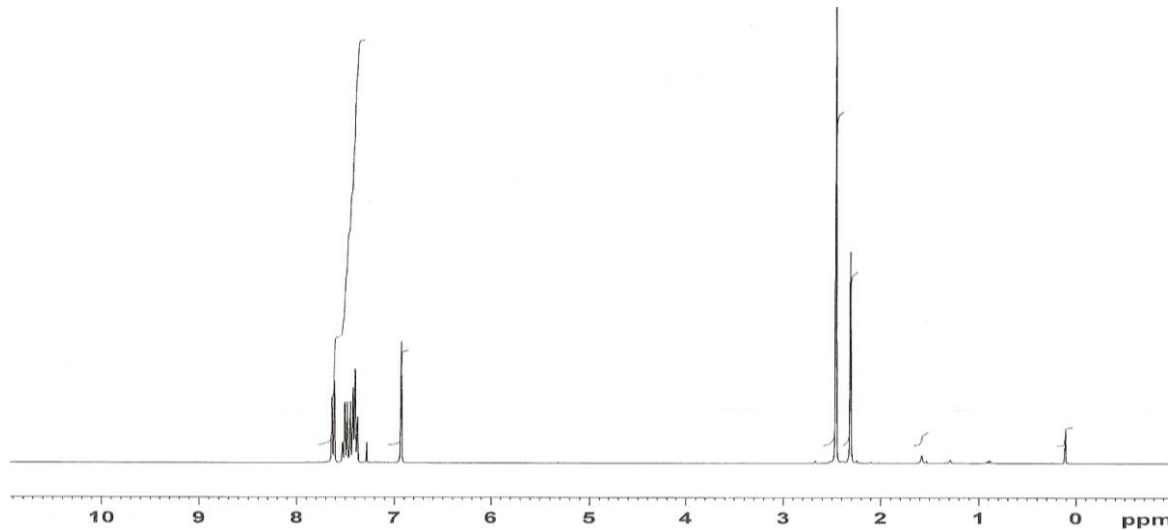
Bileşimin (9d), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.118.) δ = 121.87 (d, J_{PC}= 4.5 Hz), 126.60 (s), 128.93 (s), 129.63 (d, J_{PC}= 2.3 Hz), 129.99 (d, J_{PC}= 2.3 Hz), 130.04 (s), 135.18 (d, J_{PC}= 3 Hz), 147.17 (d, J_{PC}= 8.3 Hz), 148.40 (d, J_{PC}= 12 Hz), 17.55 (s), 20.78 (s) ppm `de aromatik halka ve metil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (9d) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.119.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 644 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1479 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1184 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1434 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

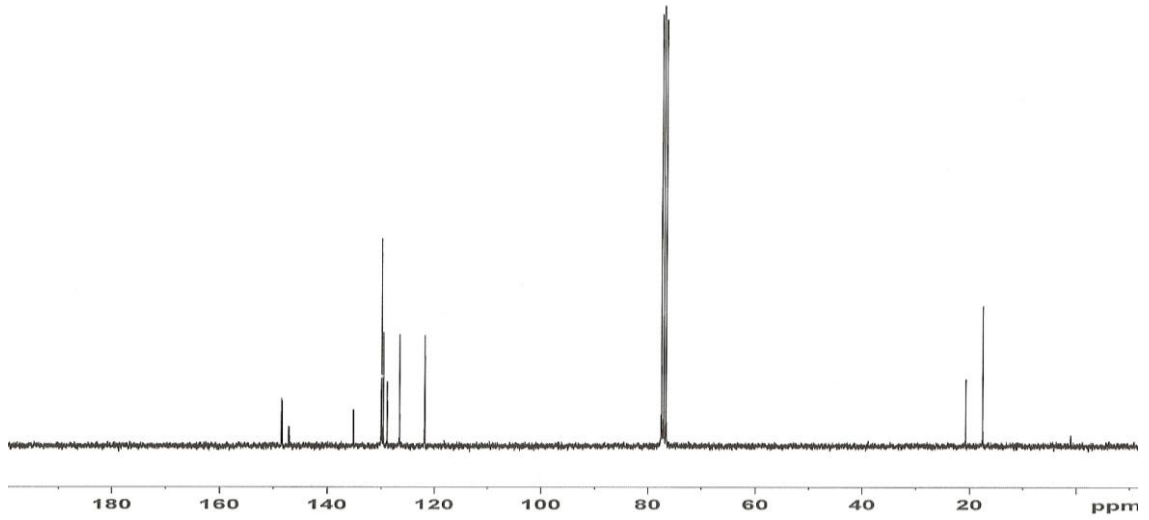
(9d) Bileşğinin GC-MS tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (9d) ait moleküler iyon piki 382 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.120.).



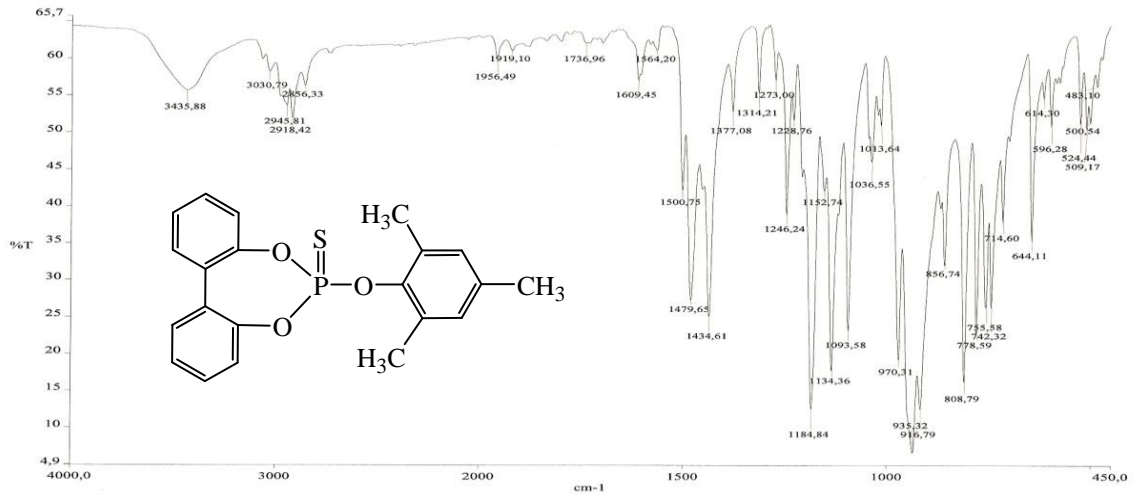
Şekil 3.116. (9d) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



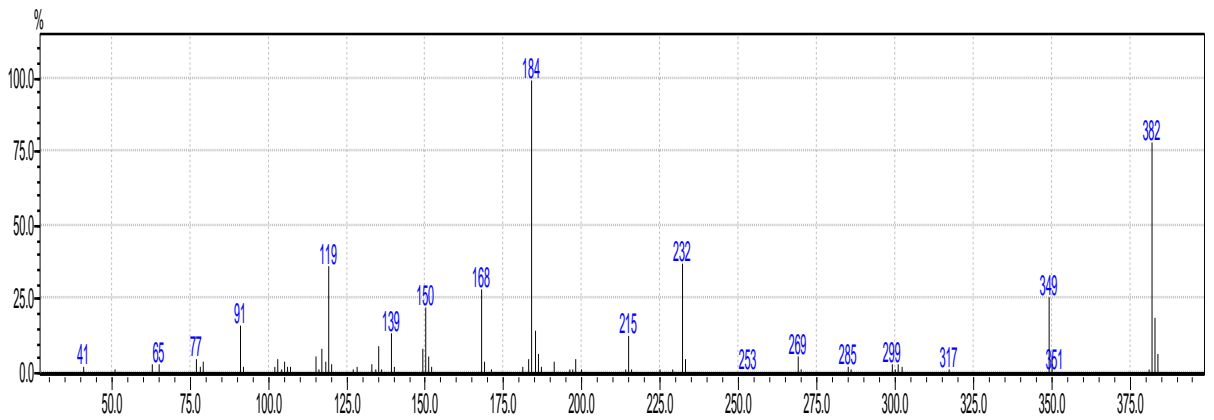
Şekil 3.117. (9d) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.118. (9d) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



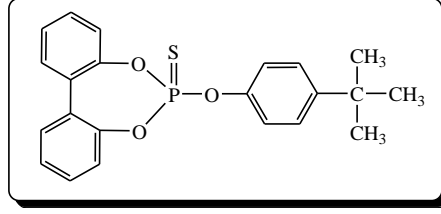
Şekil 3.119. (9d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.120. (9d) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.21. (9e) Bileşiğinin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 4-*ter*-bütilfenol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9e) en: 112-113 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.121.).



Şekil 3.120. (9e) Bileşiğinin yapısı

(9e) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.21.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	66.69	5.31	8.08
Bulunan	66.19	5.37	7.82

Çizelge 3.21. (9e) Bileşiğinin elementel analiz değerleri

Bileşiğin (9e), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.122.) δ = 67.73 ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

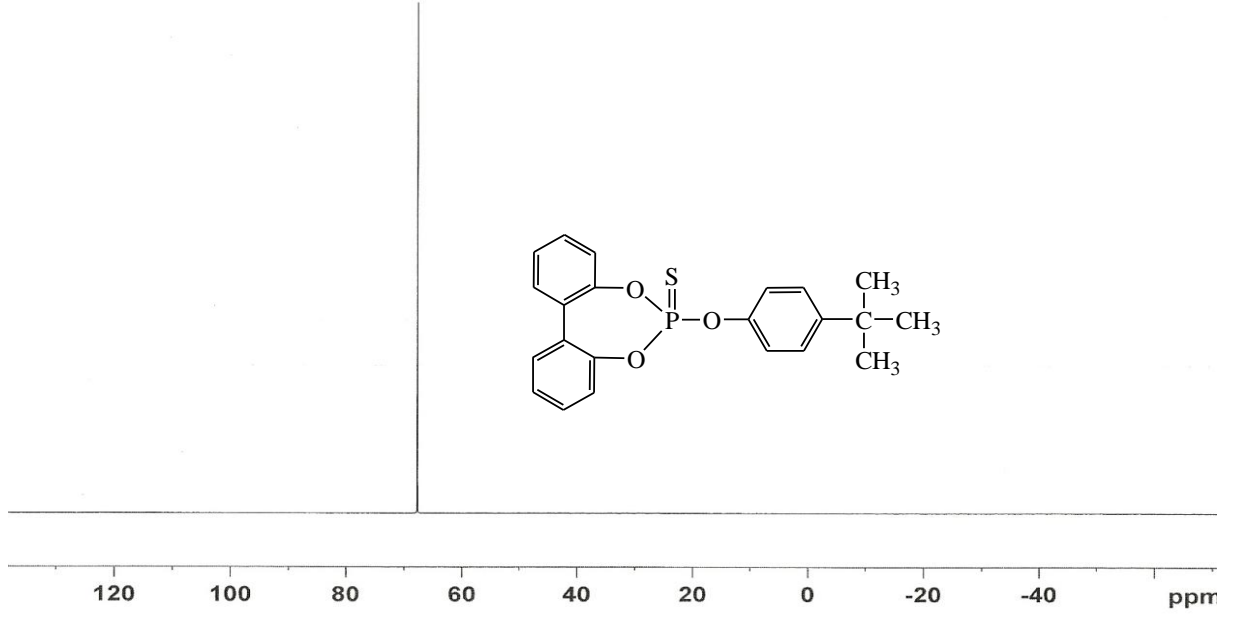
Bileşiğin (9e), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.123.) δ =1.35 ppm de 4-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, δ = 7.24-7.62 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiplet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (9e), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.124.) δ =120.25 (d, J_{PC}= 4.5 Hz), 121.76 (d, J_{PC}= 3.8 Hz), 126.67 (s), 128.91 (s), 128.93 (s), 130.04 (s), 148.32 (s), 148.36 (s), 148.69 (d, J_{PC}=4.5 Hz), 31.44 (s), 34.51 (s) ppm`de aromatik halka ve tersiyer bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

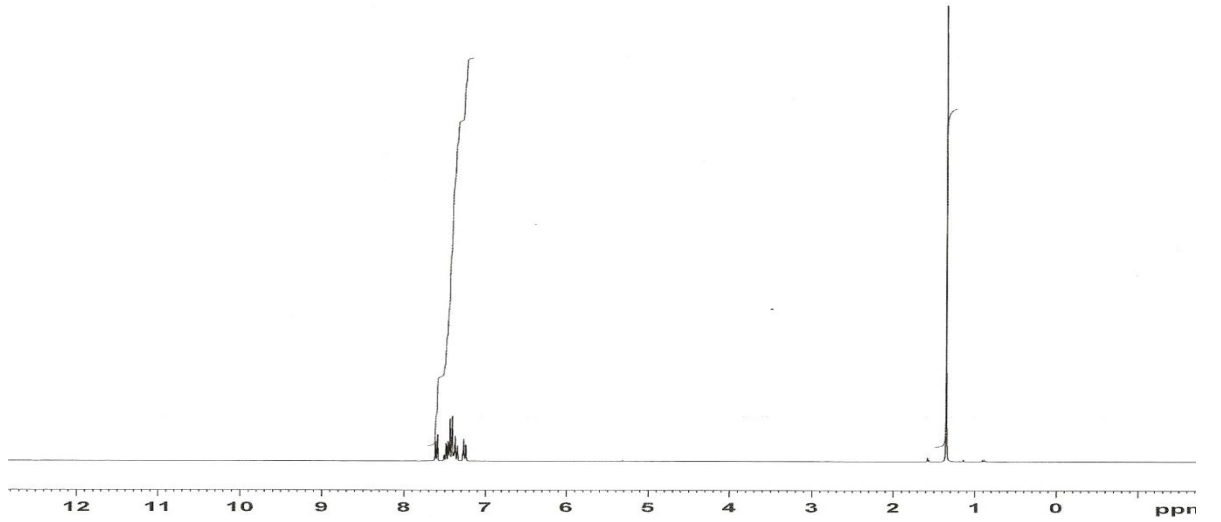
Bileşiğin (9e) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.125.) ν(P=S) 678 cm⁻¹, ν(PPh) 1508 cm⁻¹, ν(POPh) 1170 cm⁻¹, ν(CH_{aril}) 3435 cm⁻¹, ν(CC_{aril}) 1434 cm⁻¹de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

(9e) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (9e) ait moleküler iyon piki 396 m/z'de, gözlenmektedir (Şekil 3.126.).

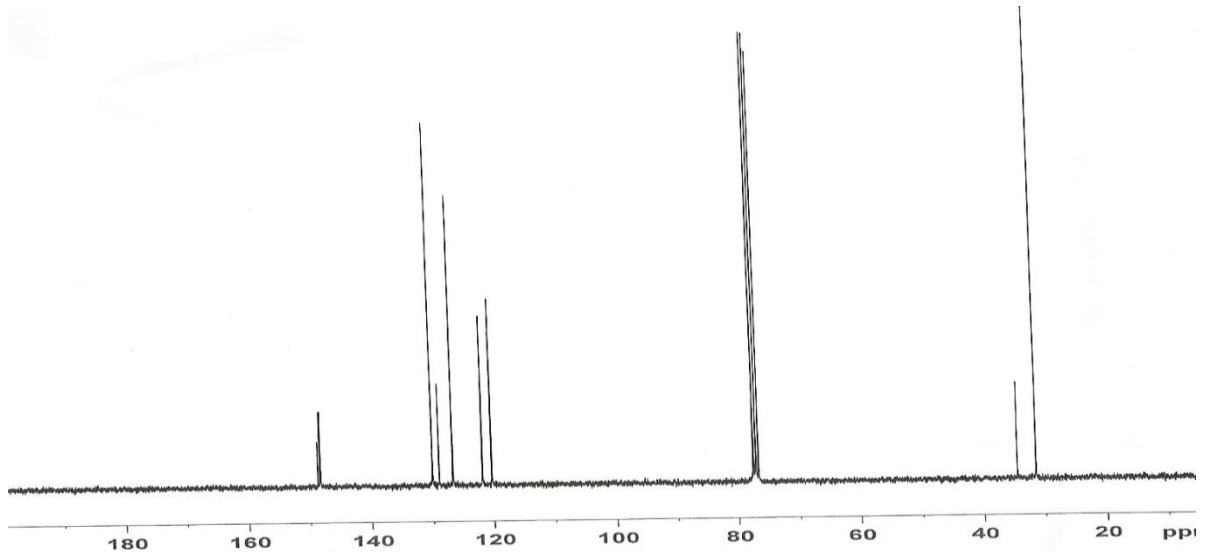
(9e) Bileşiminin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi ve elde edilen veriler Tablo 3.4., Tablo 3.5. ve Tablo 3.6.'da gösterilmiştir.



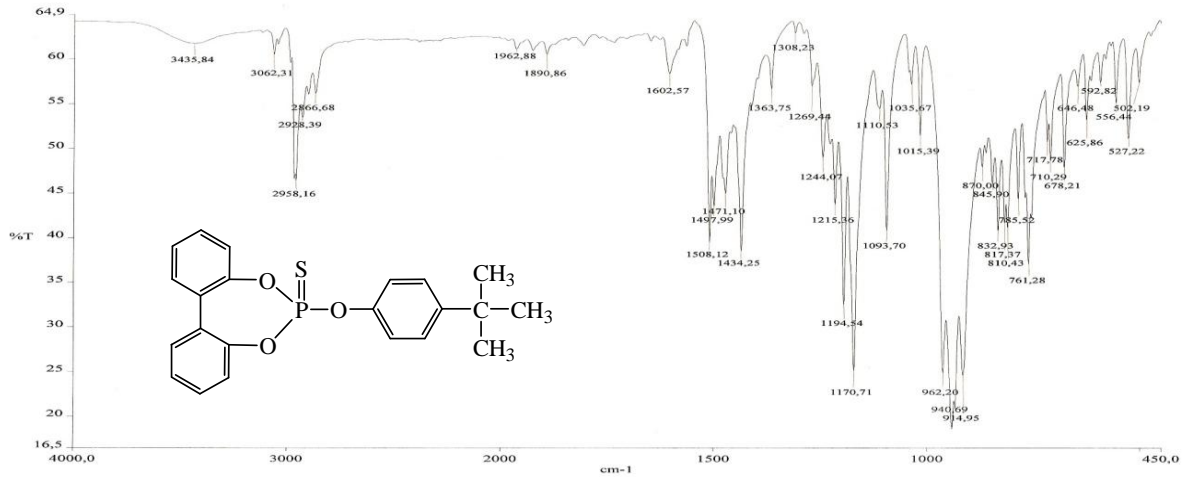
Şekil 3.122. (9e) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



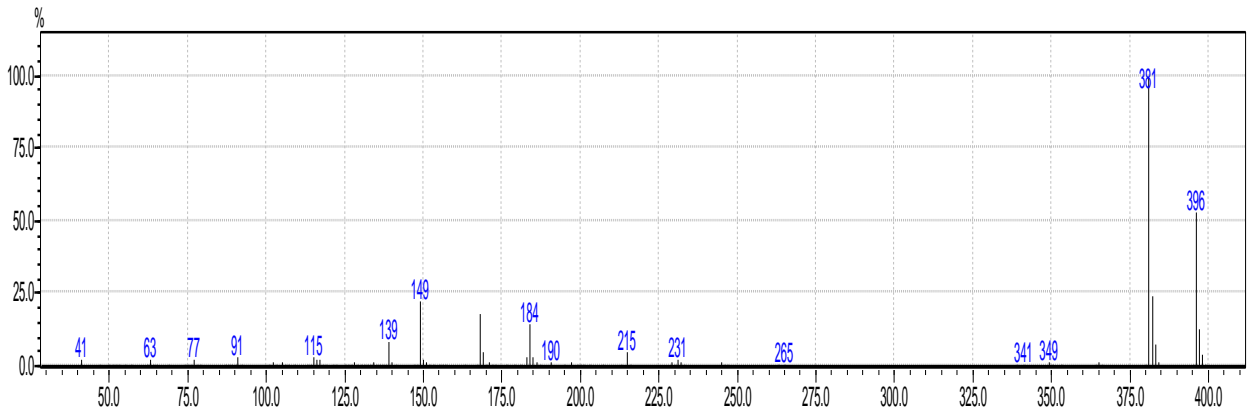
Şekil 3.123. (9e) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



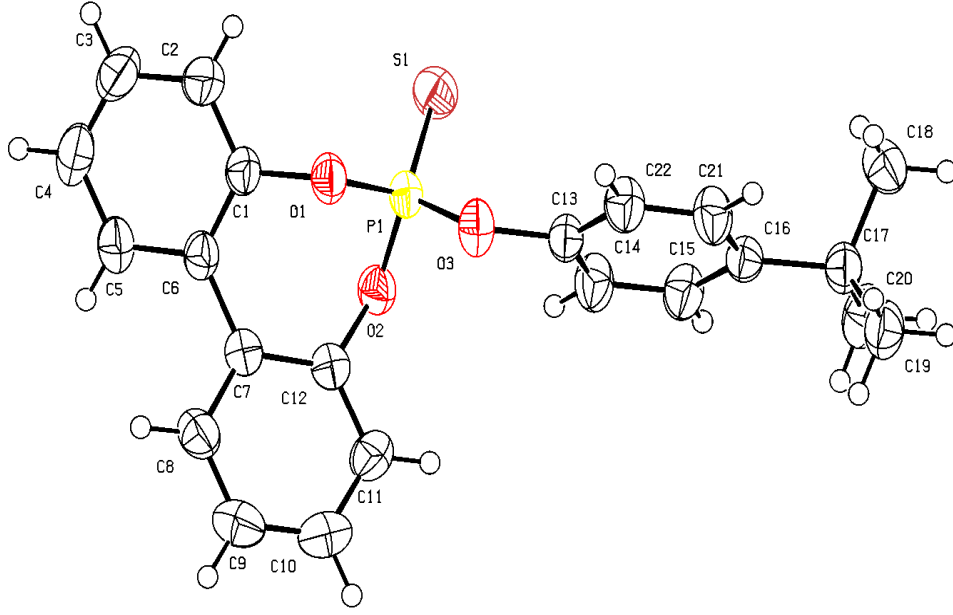
Şekil 3.124. (9e) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.125. (9e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.126. (9e) Bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 3.127. (9e) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bileşik	9e	
Kimyasal formülü	$C_{22} H_{21} O_3 P S$	
Formül ağırlığı	396.42	
Sıcaklık	299(2) K	
Dalgaboyu	0.71073 Å	
Kristal sistemi	triklinik	
Uzay Grubu	P -1	
Birim hücre boyutları	a = 9.9407(2) Å	$\alpha = 82.997(1)^\circ$
	b = 9.9469(2) Å	$\beta = 87.087(1)^\circ$
	c = 10.3075(2) Å	$\gamma = 78.961(1)^\circ$
Hücre hacmi	992.48(5) Å ³	
Z	2	
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.327 g/cm ³	
Absorpsiyon katsayısı	0.263 mm ⁻¹	
F(000)	416	

Tablo 3.4. (9e) Bileşiğinin kristal verileri

P1-O3	1.5734(11)	P1-O1	1.5873(11)	C9-C10	1.377(3)
P1-O2	1.5909(11)	P1-S1	1.8945(5)	C10-C11	1.382(2)
O1-C1	1.4149(18)	O2-C12	1.4069(18)	C11-C12	1.376(2)
O3-C13	1.4139(17)	C1-C2	1.375(2)	C14-C15	1.391(2)
C1-C6	1.387(2)	C2-C3	1.384(3)	C15-C16	1.378(2)
C2-H2	0.93	C3-C4	1.370(3)	C16-C21	1.388(2)
C3-H3	0.93	C4-C5	1.385(3)	C17-C18	1.531(2)
C4-H4	0.93	C5-C6	1.397(2)	C15-H15	0.93
C5-H5	0.93	C6-C7	1.480(2)	C16-C17	1.537(2)
C7-C12	1.392(2)	C7-C8	1.398(2)	C18-H18B	0.96
C9-H9	0.93	C8-H8	0.93	C18-H18A	0.96
C10-H10	0.93	C11-H11	0.93	C18-H18C	0.96
C14-H14	0.93	C8-C9	1.380(3)		

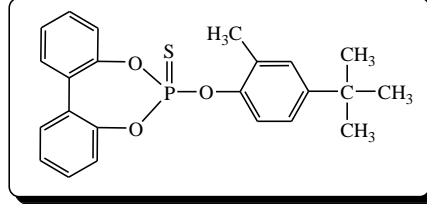
Tablo 3.5. (9e) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (Å^o)

O3-P1-O1	96.49(6)	O3-P1-O2	106.75(6)	C20-C17-C16	111.83(14)
O1-P1-O2	103.46(5)	O3-P1-S1	118.18(5)	C18-C17-C16	109.31(14)
O1-P1-S1	119.31(5)	O2 P1 S1	110.73(5)	C20-C17-C19	108.47(15)
C1-O1-P1	117.30(9)	C12-O2-P1	122.43(9)	C19-C17-C16	109.47(13)
C13-O3-P1	123.36(10)	C2-C1-C6	123.01(15)	C17-C18-H18A	109.5
C2-C1-O1	117.95(14)	C6-C1-O1	118.93(13)	C17-C18-H18B	109.5
C1-C2-C3	118.51(17)	C1-C2-H2	120.7	H18A-C18-H18B	109.5
C3-C2-H2	120.7	C4-C3-C2	120.52(17)	C17-C18-H18C	109.5
C4-C3-H3	119.7	C2-C3-H3	119.7	H18A-C18-H18C	109.5
C3-C4-C5	120.15(16)	C3-C4-H4	119.9	H18B-C18-H18C	109.5
C5-C4-H4	119.9	C4-C5-C6	120.96(16)	C17-C19-H19A	109.5
C4-C5-H5	119.5	C6-C5-H5	119.5	C17-C19-H19B	109.5
C1-C6-C5	116.81(14)	C1-C6-C7	121.56(13)	H19A-C19-H19B	109.5
C5-C6-C7	121.57(14)	C12-C7-C8	116.67(14)	C17-C19-H19C	109.5
C12-C7-C6	121.97(13)	C8-C7-C6	121.35(14)	H19A-C19-H19C	109.5
C9-C8-C7	121.37(16)	C9-C8-H8	119.3	H19B-C19-H19C	109.5
C7-C8-H8	119.3	C10-C9-C8	120.13(16)	C17-C20-H20A	109.5
C10-C9-H9	119.9	C8-C9-H9	119.9	C17-C20-H20B	109.5
C9-C10-C11	120.08(16)	C9-C10-H10	120.0	H20A-C20-H20B	109.5
C11-C10-H10	120.0	C12-C11-C10	119.10(16)	C17-C20-H20C	109.5
C12-C11-H11	120.4	C10-C11-H11	120.4	H20A-C20-H20C	109.5
C11-C12-C7	122.65(14)	C11-C12-O2	117.89(13)	H20B-C20-H20C	109.5
C7-C12-O2	119.22(13)	C22-C13-C14	120.91(14)	C22-C21-C16	122.22(15)
C22-C13-O3	116.94(14)	C14-C13-O3	122.11(13)	C22-C21-H21	118.9
C13-C14-C15	119.04(14)	C13-C14-H14	120.5	C16-C21-H21	118.9
C15-C14-H14	120.5	C16-C15-C14	121.95(15)	C13-C22-C21	119.02(15)
C16-C15-H15	119.0	C14-C15-H15	119.0	C13-C22-H22	120.5
C15-C16-C21	116.86(14)	C15-C16-C17	122.82(14)	C21-C22-H22	120.5
C21-C16-C17	120.32(14)	C20-C17-C18	108.94(16)	C18-C17-C19	108.76(15)

Tablo 3.6. (9e) Bileşiği için bağ açıları (°)

3.22. (9f) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 4-*ter*-bütül-2-metilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9f) en: 127-129 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.128.).



Şekil 3.128. (9f) Bileşiminin yapısı

(9f) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.21.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	67.34	5.61	7.81
Bulunan	67.33	6.48	7.63

Çizelge 3.22. (9f) Bileşiminin elementel analiz değerleri

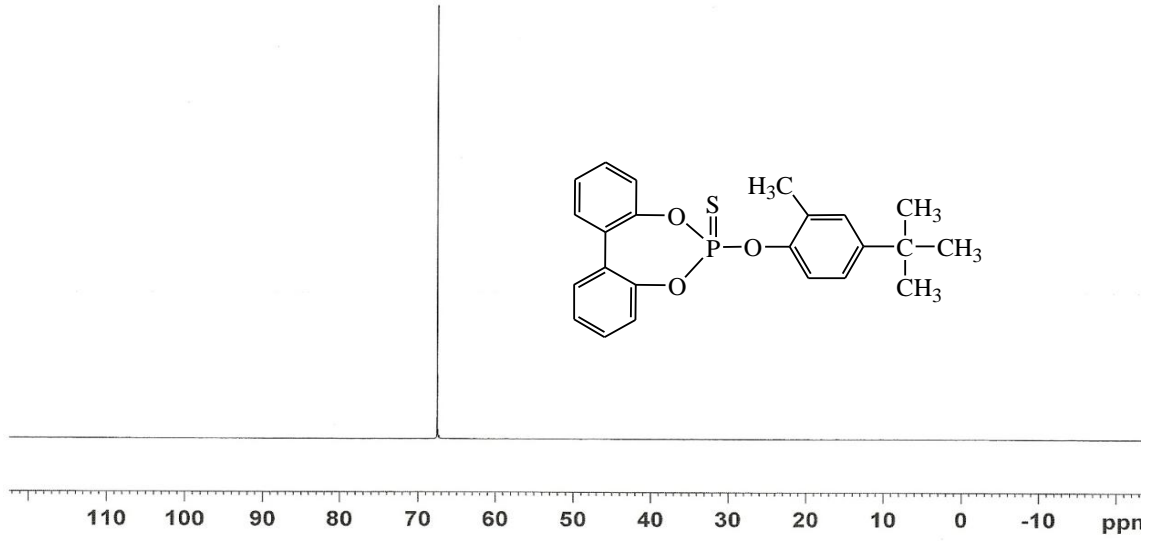
Bileşimin (9f), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.129.) $\delta = 67.54$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (9f), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.130.) $\delta = 1.34$ ppm de 4-*ter*-bütül protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.34$ ppm de 2-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.23-7.62$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

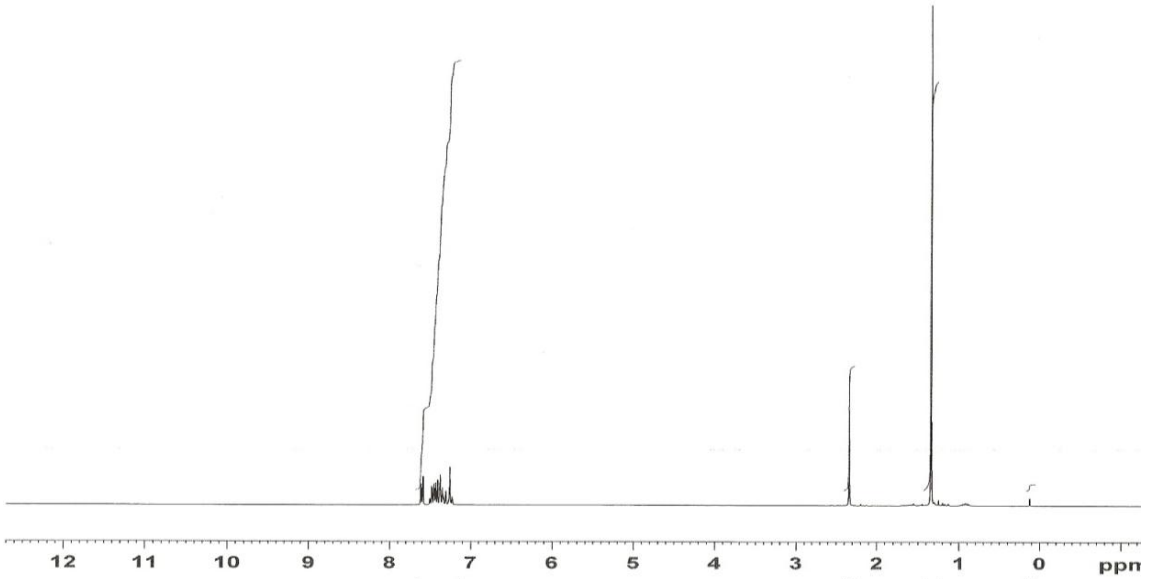
Bileşimin (9f), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.131.) $\delta = 119.92$ (d, J_{PC}= 3 Hz), 121.78 (d, J_{PC}= 3.8 Hz), 123.95 (d, J_{PC}= 1.5 Hz), 126.66 (d, J_{PC}= 3 Hz), 128.53 (s), 128.93 (s), 130.00 (s), 147.27 (d, J_{PC}= 7.5 Hz), 148.32 (s), 148.52 (d, J_{PC}= 1.5 Hz), 16.87 (s), 31.46 (s), 34.39 (s) ppm`de aromatik halka, metil ve tersiyer bütül gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**9f**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.132.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 677 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1495 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1176 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1434 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

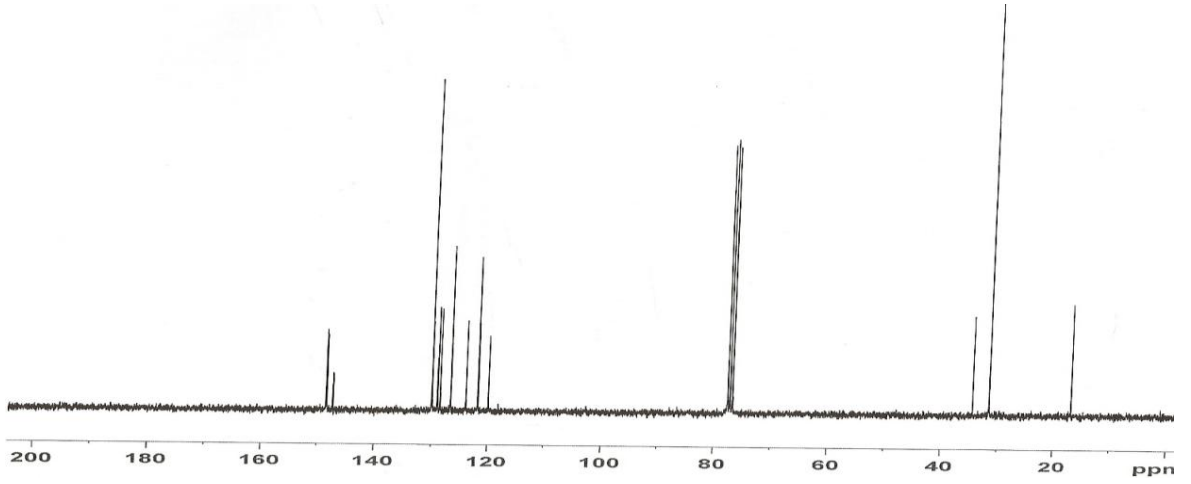
(**9f**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğıe (**9f**) ait moleküler iyon piki 395 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.133).



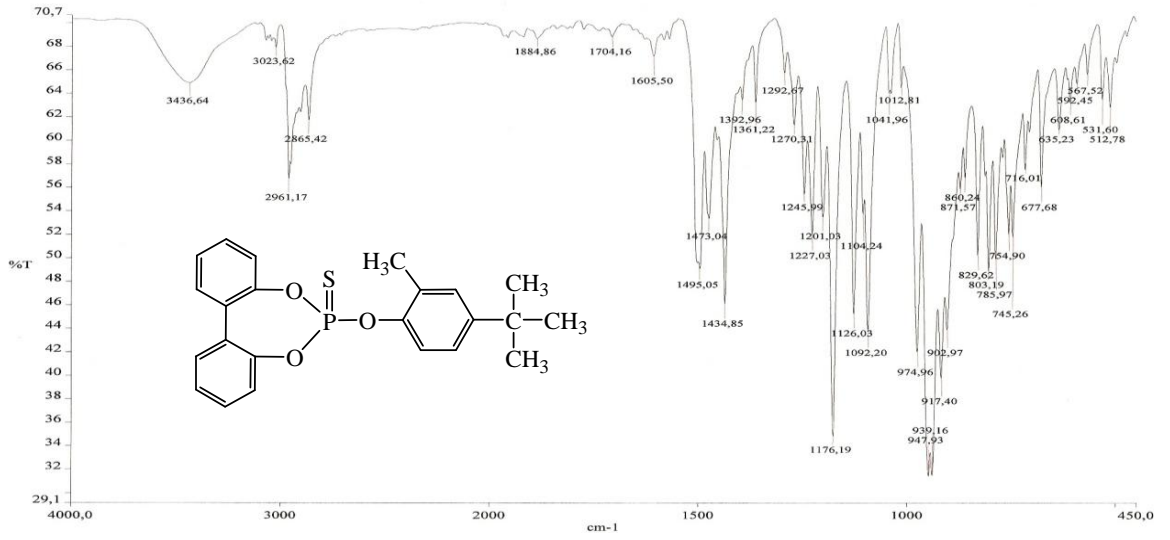
Şekil 3.129. (**9f**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



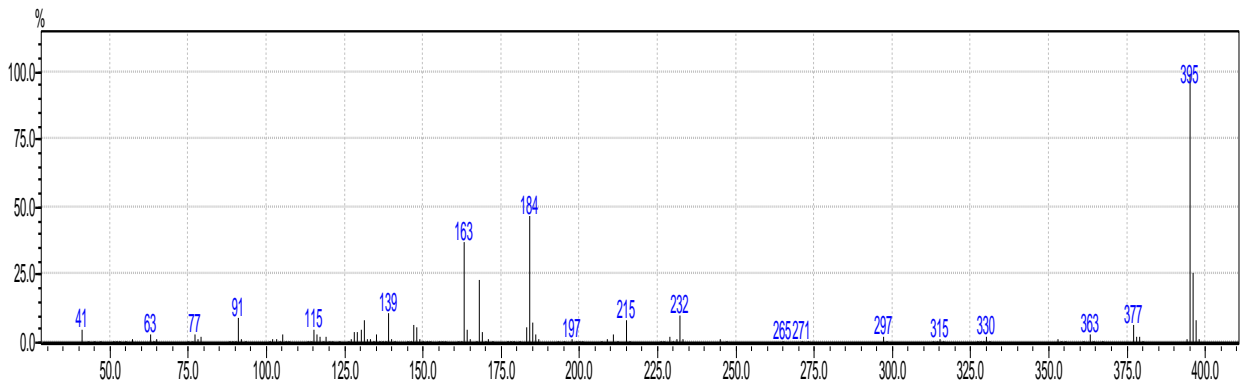
Şekil 3.130. (**9f**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.131. (9f) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu



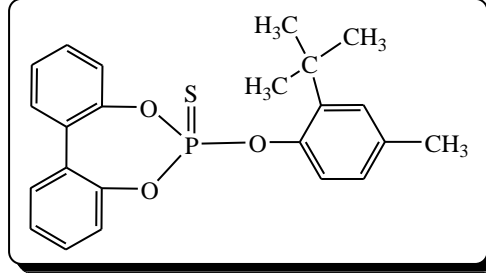
Şekil 3.132. (9f) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.133. (9f) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.23. (9g) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2-*ter*-bütil-4-metilfenol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9g) en:149-150 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.134.).



Şekil 3.134. (9g) Bileşiminin yapısı

(9g) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.21.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%S
Hesaplanan	67.34	5.61	7.81
Bulunan	66.78	5.69	7.88

Çizelge 3.23. (9g) Bileşiminin elementel analiz değerleri

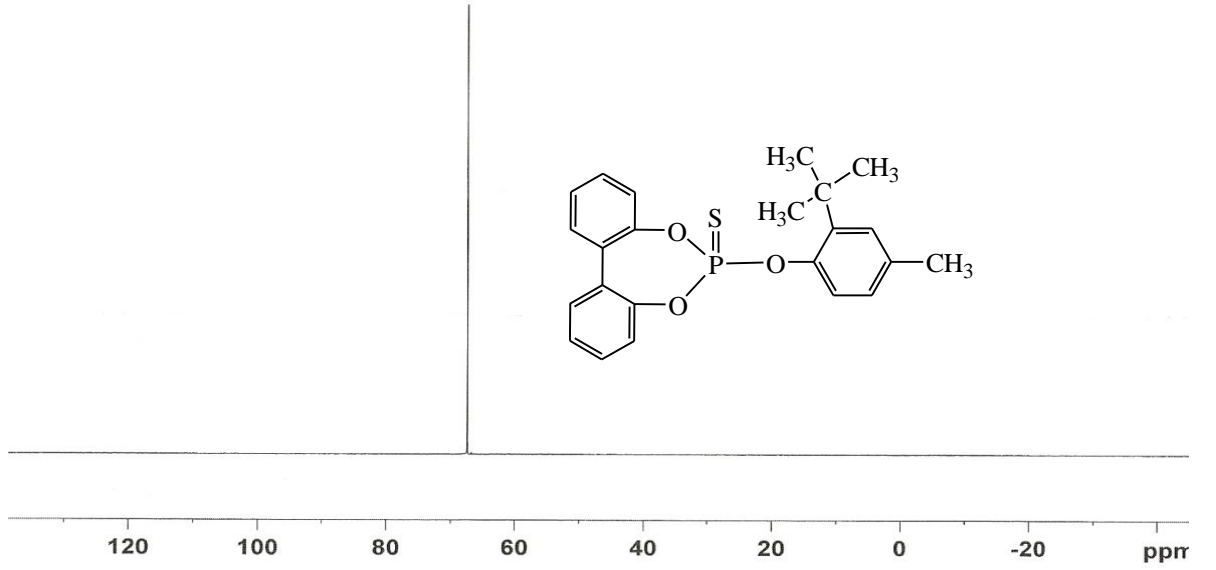
Bileşimin (9g), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.135.) $\delta = 67.40$ ppm'de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (9g), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.136.) $\delta = 1.42$ ppm de 2-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.37$ ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.06-7.62$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

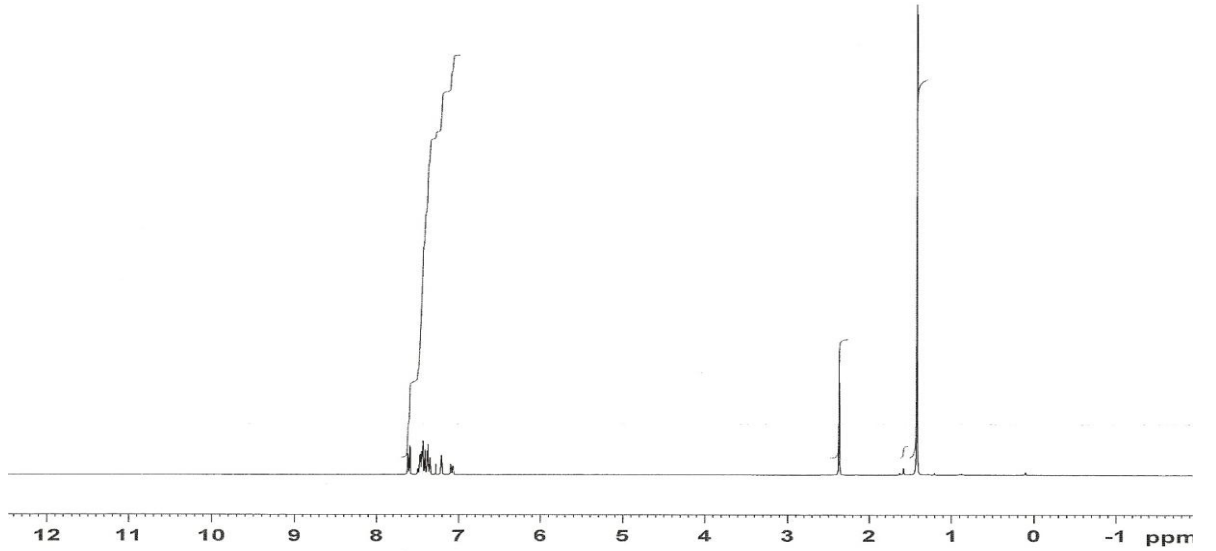
Bileşimin (9g), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.137.) $\delta = 120.79$ (d, J_{PC}= 3.8 Hz), 121.85 (d, J_{PC}= 3 Hz), 126.68 (s), 127.48 (s), 128.41 (s), 128.98 (s), 130.01 (s), 134.63 (s), 139.62 (d, J_{PC}= 7.5 Hz), 147.74 (d, J_{PC}= 6 Hz), 148.40 (d, J_{PC}= 12 Hz), 21.16 (s), 30.23 (s), 34.56 (s) ppm'de aromatik halka, metil ve tersiyer bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**9g**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.138.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 650 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1493 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1178 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3436 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1434 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

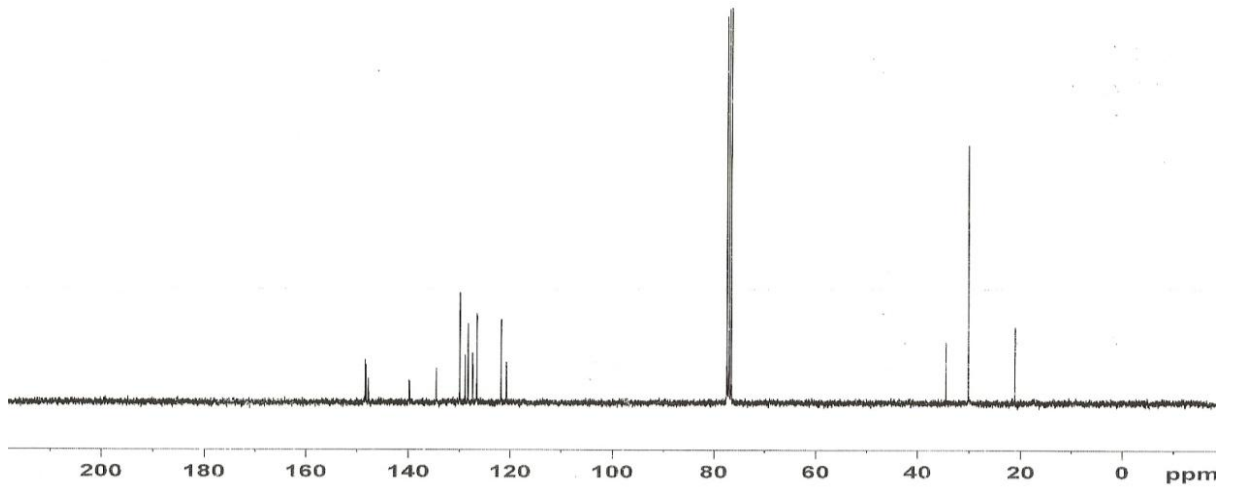
(**9g**) Bileşğinin **GC-MS** tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (**9g**) ait moleküler iyon piki 395 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.139).



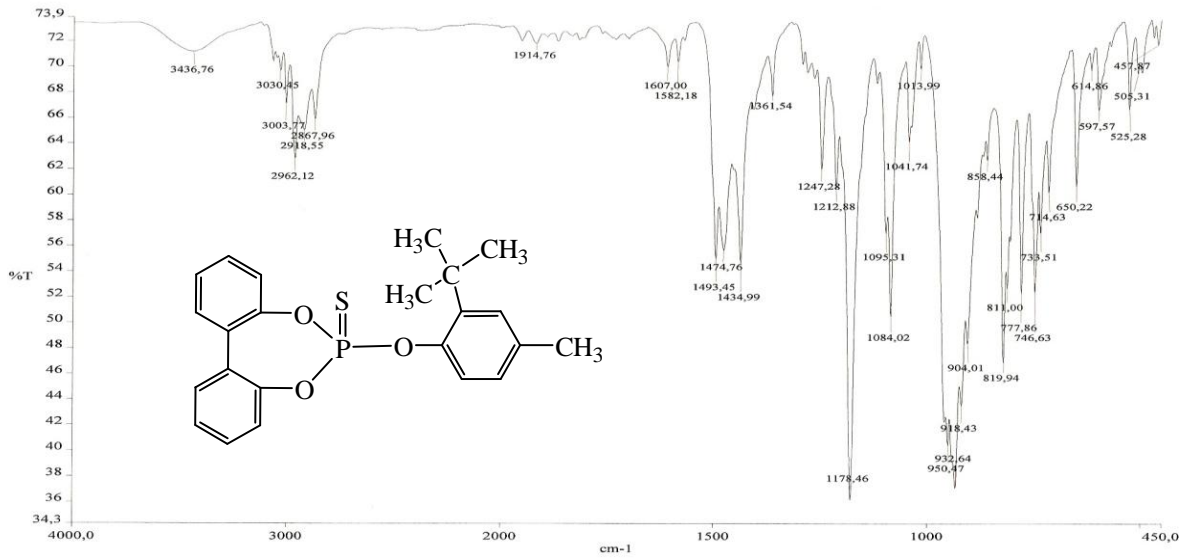
Şekil 3.135. (**9g**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



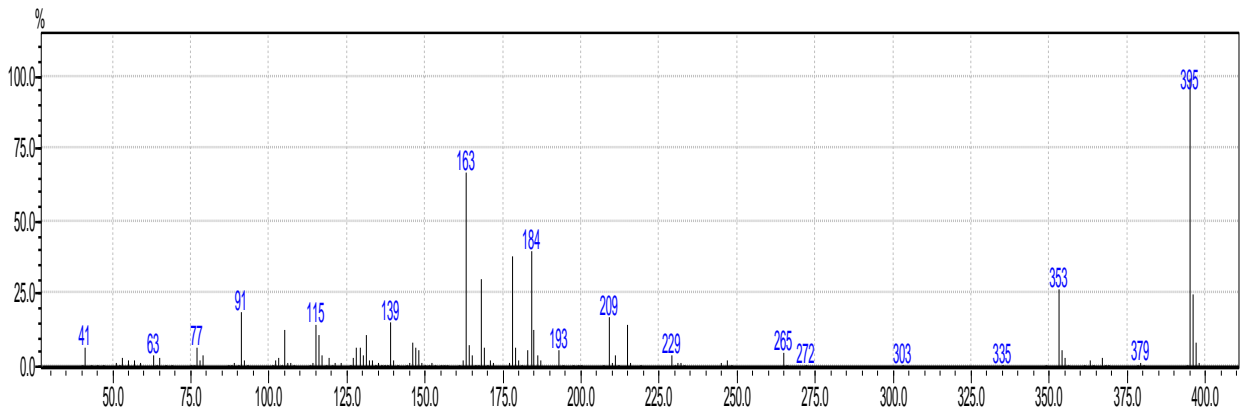
Şekil 3.136. (**9g**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.137. (9g) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



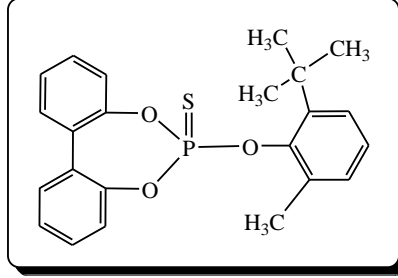
Şekil 3.138. (9g) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.139. (9g) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.24. (9h) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2-*ter*-bütil-6-metilfenol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (9h) viskoz yapıda bir bileşiktir (Şekil 3.140.).



Şekil 3.140. (9h) Bileşiminin yapısı

(9h) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.24.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% S
Hesaplanan	67.34	5.61	7.81
Bulunan	66.92	5.47	7.19

Çizelge 3.24. (9h) Bileşiminin elementel analiz değerleri

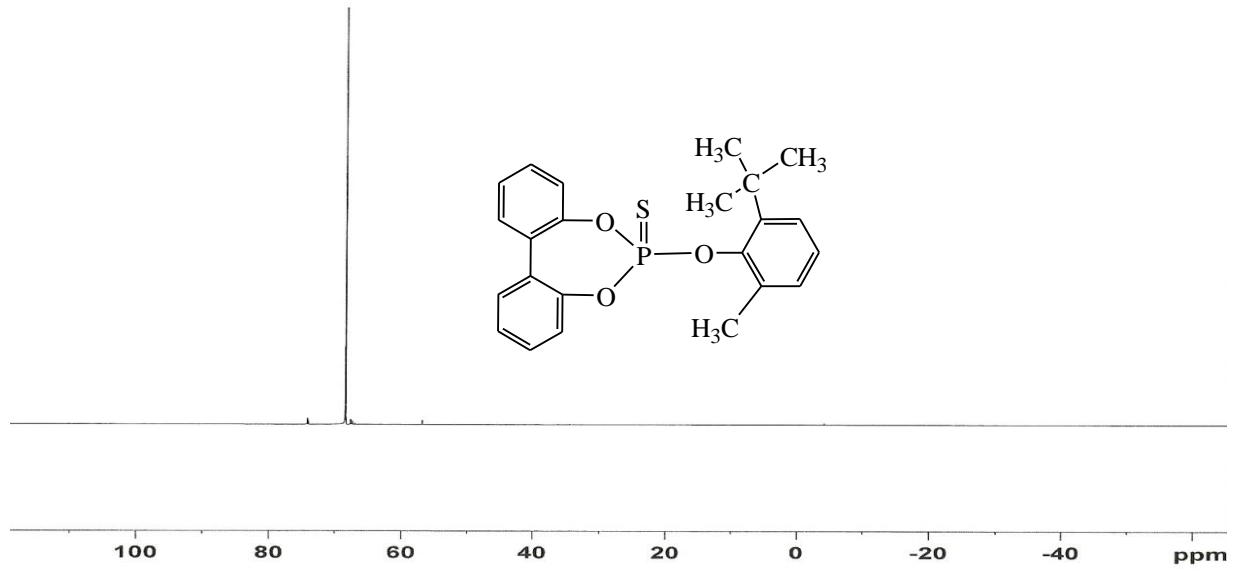
Bileşimin (9h), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.141.) $\delta = 68.41$ ppm`de bileşikteki tek fosfora ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (9h), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.142.) $\delta = 1.65$ ppm de 2-*ter*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 2.83$ ppm de 6-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.18-7.57$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipl bir pik gözlenmektedir.

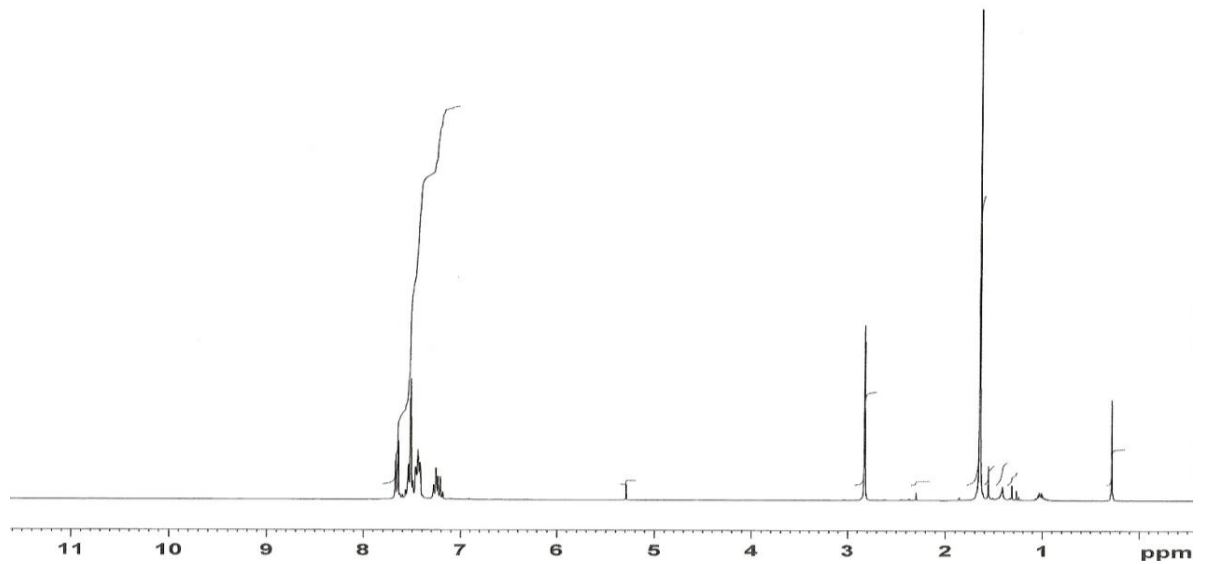
Bileşimin (9h), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.143.) $\delta = 121.98$ (d, $J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz), 125.70 (d, $J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz), 126.74 (s), 129.01 (s), 130.06 (s), 130.27 (s), 131.72 (d, $J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz), 141.67 (d, $J_{\text{PC}} = 6$ Hz), 148.70 (d, $J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz), 149.97 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 19.82 (s), 31.01 (s), 35.17 (s) ppm`de aromatik halka, metil ve tersiyer bütil gruplarının karbonlarına ait pikler gözlenmektedir.

Bileşğin (**9h**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.144.) $\nu(\text{P}=\text{S})$ 673 cm^{-1} , $\nu(\text{PPh})$ 1475 cm^{-1} , $\nu(\text{POPh})$ 1163 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3063 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1433 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

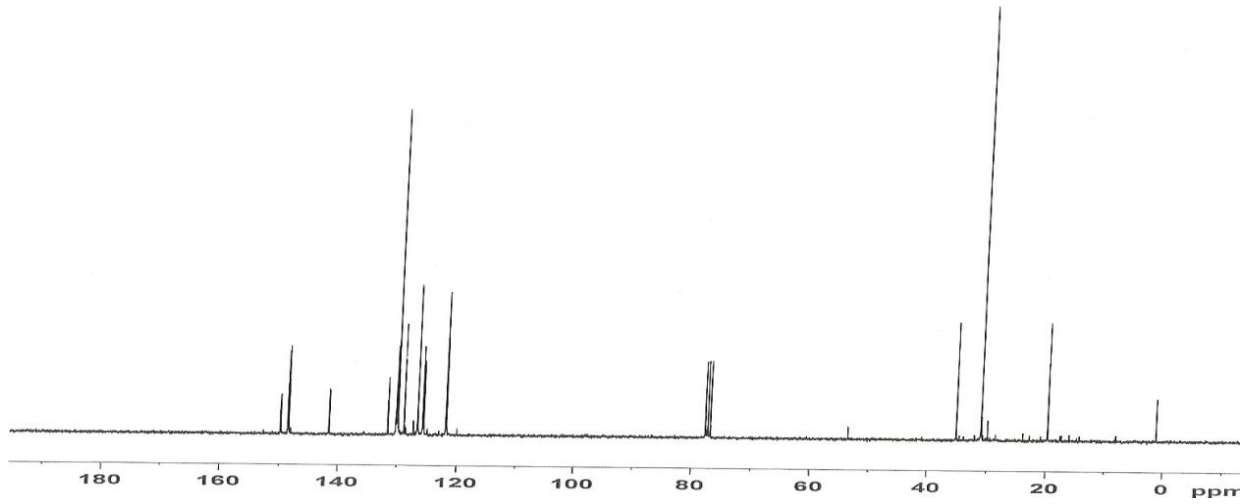
(**9h**) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (**9h**) ait moleküler iyon piki 395 m/z 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.145).



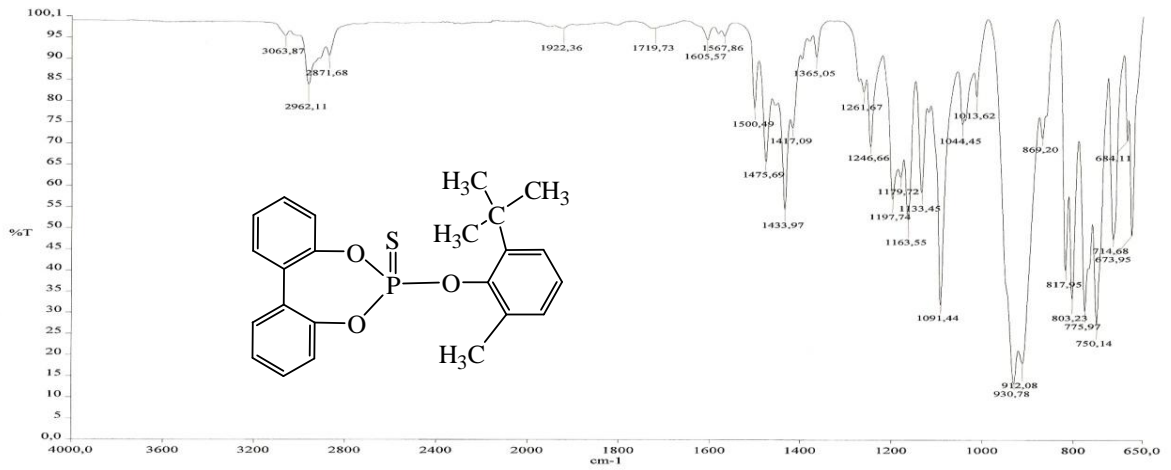
Şekil 3.141. (**9h**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



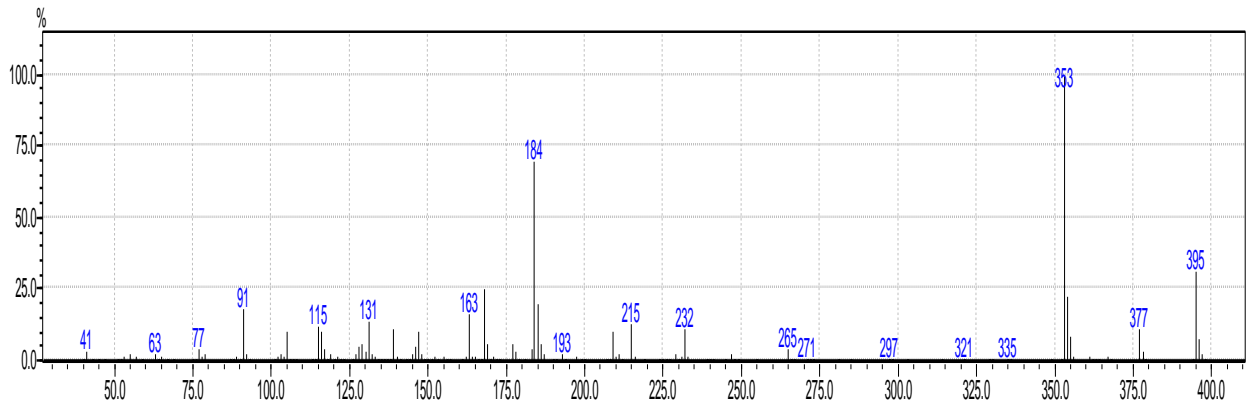
Şekil 3.142. (**9h**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.143. (9h) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



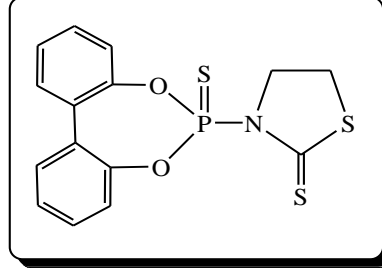
Şekil 3.144. (9h) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.145. (9h) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.25. (11) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2-merkaptotiyazolin`in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (11) en: 213-215 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.146.).



Şekil 3.146. (11) Bileşiminin yapısı

(11) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.25.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N	%S
Hesaplanan	49.31	3.29	3.83	26.29
Bulunan	49.07	3.42	3.78	25.92

Çizelge 3.25. (11) Bileşiminin elementel analiz değerleri

Bileşimin (11), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.147.) $\delta = 65.42$ ppm`de bileşikteki tek fosforu ait singlet bir pik gözlenmektedir.

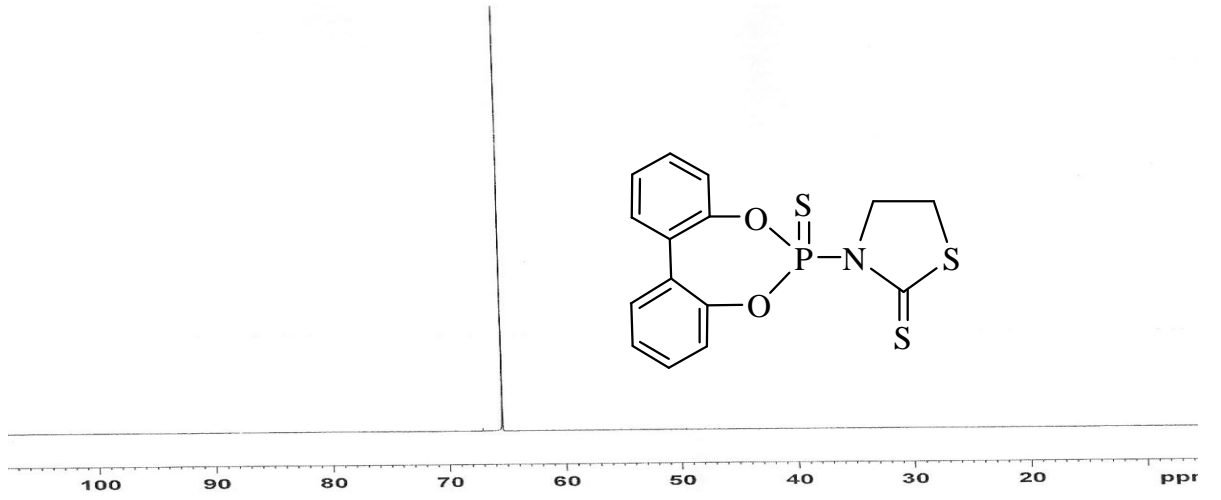
Bileşimin (11), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.148.) $\delta = 3.35$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) ppm de $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ protonlarına ait bir triplet, $\delta = 4.26$ ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) ppm de $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ protonlarına ait bir triplet, $\delta = 6.98$ -8.2 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (11), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.149.) $\delta = 32.04$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 58.78 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 121.87 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz), 127.10, 128.90, 130.05 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 147.86 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12$ Hz), 202,73 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz) ppm`de halkadaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

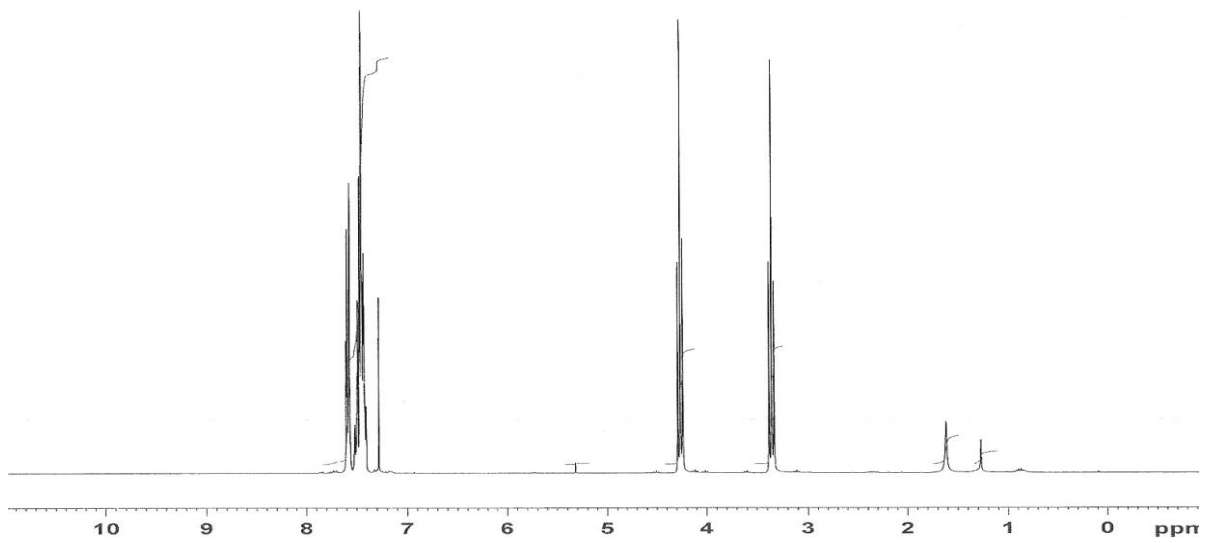
Bileşğin (11) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.150.) $\nu(\text{P-N})$ 1186 cm^{-1} , $\nu(\text{P=S})$ 676 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1433 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

(11) Bileşğinin **GC-MS** tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğeye (11) ait moleküler iyon piki 365 m/z de, gözlenmektedir (Şekil 3.151).

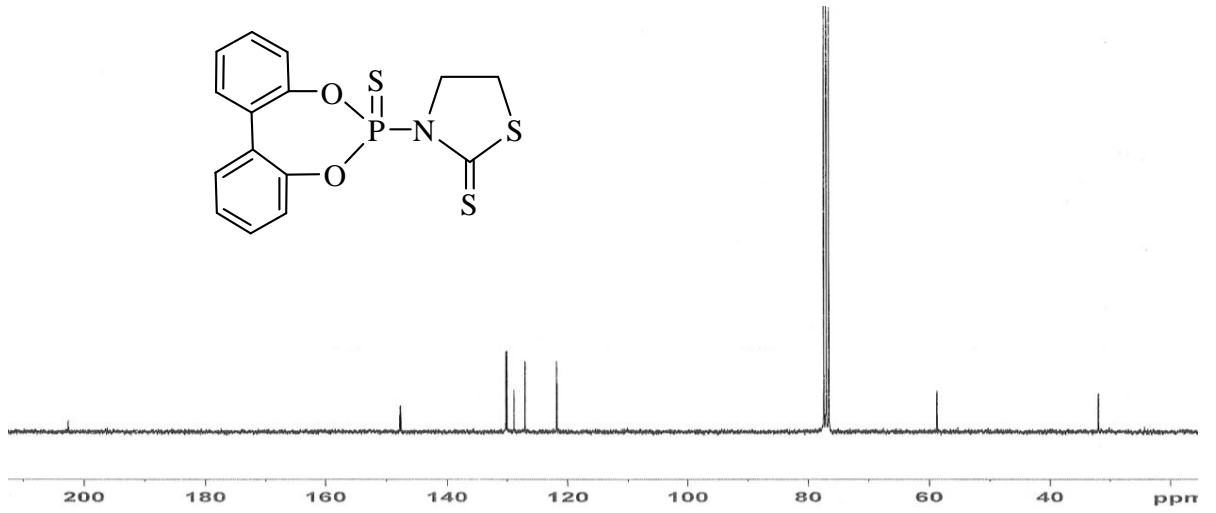
(11) Bileşğinin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelendi ve elde edilen veriler Tablo 3.7., Tablo 3.8. ve Tablo 3.9.'da gösterilmiştir.



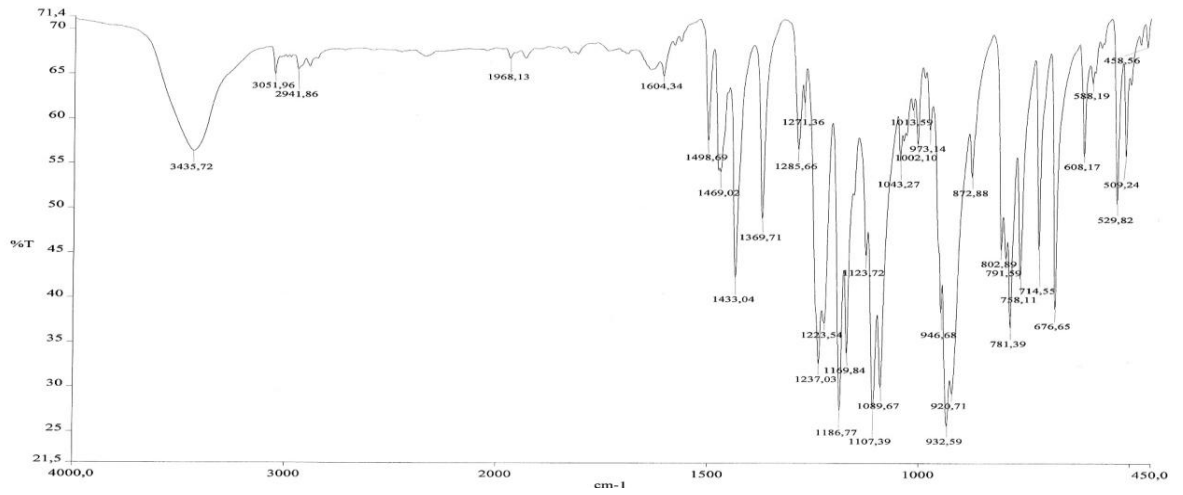
Şekil 3.147. (11) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



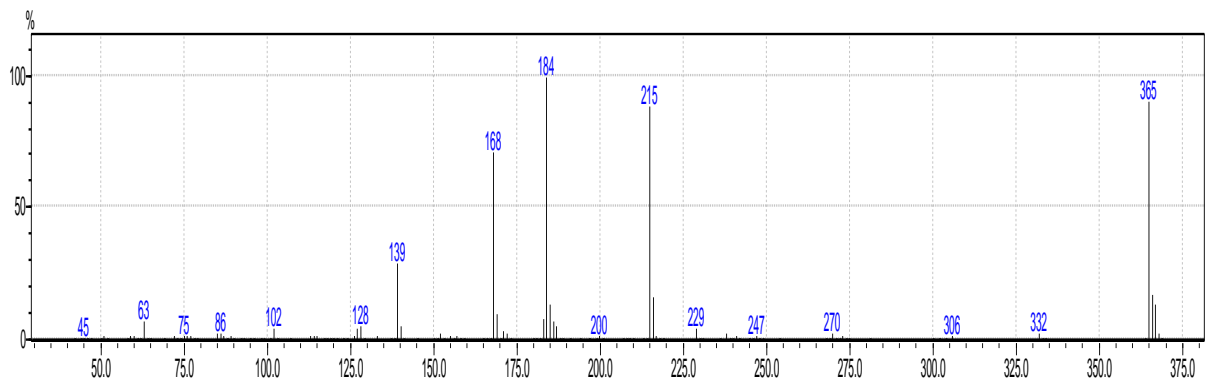
Şekil 3.148. (11) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



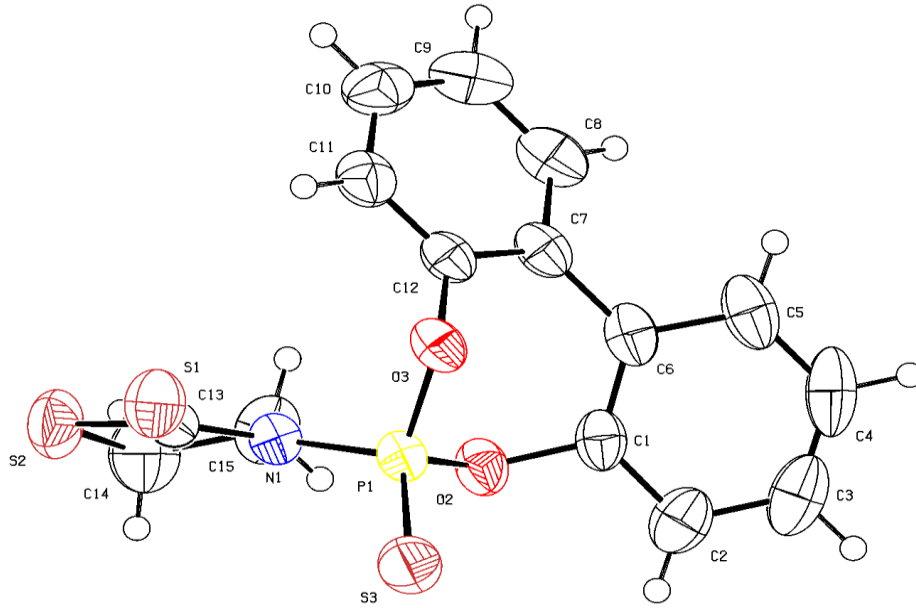
Şekil 3.149. (11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.150. (11) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.151. (11) Bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 3.152. (11) Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı

Bileşik	11
Kimyasal formülü	$C_{15}H_{12}NO_2PS_3$
Formül ağırlığı	365.41
Sıcaklık	299(2) K
Dalgaboyu	0.71073 Å
Kristal boyutu	0.23 x 0.28 x 0.40 mm
Kristal sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P 1 21/c 1
Birim hücre boyutları	a = 9.9618(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.1451(6) Å $\beta = 113.603(2)^\circ$ c = 11.5258(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Hücre hacmi	1593.45(11) Å ³
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.523 Mg/cm ³
Absorpsiyon katsayısı	0.570 mm ⁻¹
F(000)	752

Tablo 3.7. (11) Bileşiğinin kristal verileri

P1-O2	1.5884(15)	P1-O3	1.5895(15)	C9-C10	1.378(4)
P1-N1	1.6936(18)	P1-S3	1.8962(8)	C10-C11	1.378(4)
N1-C13	1.373(3)	N1-C15	1.482(3)	C8-H8	0.93
O2-C1	1.415(2)	O3-C12	1.413(2)	C9-H9	0.93
S1-C13	1.639(2)	S2-C13	1.733(2)	C10-H10	0.93
S2-C14	1.802(3)	C1-C2	1.371(3)	C11-C12	1.378(3)
C1-C6	1.384(3)	C2-C3	1.384(4)	C11-H11	0.93
C2-H2	0.93	C3-C4	1.365(5)	C14-C15	1.499(4)
C3-H3	0.93	C4-C5	1.375(4)	C14-H14A	0.97
C4-H4	0.93	C5-C6	1.404(3)	C14-H14B	0.97
C5-H5	0.93	C6-C7	1.476(3)	C15-H15A	0.97
C7-C12	1.394(3)	C7-C8	1.398(3)	C15-H15B	0.97
C8-C9	1.374(4)				

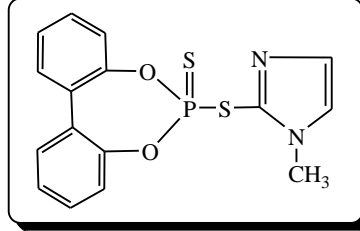
Tablo 3.8. (11) Bileşiği için atomlar arası uzaklıklar (Å^o)

O2-P1-O3	103.44(8)	O2-P1-N1	96.26(8)	C12-C11-C10	118.6(2)
O3-P1-N1	107.42(8)	O2-P1-S3	117.92(7)	C12-C11-H11	120.7
O3-P1-S3	111.66(6)	N1-P1-S3	118.20(7)	C10-C11-H11	120.7
C13-N1-C15	114.43(18)	C13-N1-P1	121.65(15)	C11-C12-C7	123.4(2)
C15-N1-P1	123.72(15)	C1-O2-P1	120.31(13)	C11-C12-O3	117.39(19)
C12-O3-P1	119.43(12)	C13-S2-C14	93.59(12)	C7-C12-O3	119.12(19)
C2-C1-C6	123.4(2)	C2-C1-O2	118.0(2)	N1-C13-S1	126.93(17)
C6-C1-O2	118.40(19)	C1-C2-C3	118.9(3)	N1-C13-S2	111.43(16)
C1-C2-H2	120.6	C3-C2-H2	120.6	S1-C13-S2	121.63(13)
C4-C3-C2	119.7(3)	C4-C3-H3	120.1	C15-C14-S2	106.51(19)
C2-C3-H3	120.1	C3-C4-C5	120.9(3)	C15-C14-H14A	110.4
C3-C4-H4	119.5	C5-C4-H4	119.5	S2-C14-H14A	110.4
C4-C5-C6	121.0(3)	C4-C5-H5	119.5	C15-C14-H14B	110.4
C6-C5-H5	119.5	C1-C6-C5	116.1(2)	S2-C14-H14B	110.4
C1-C6-C7	122.22(19)	C5-C6-C7	121.7(2)	H14A-C14-H14B	108.6
C12-C7-C8	116.0(2)	C12-C7-C6	122.14(19)	N1-C15-C14	107.6(2)
C8-C7-C6	121.8(2)	C9-C8-C7	121.4(2)	N1-C15-H15A	110.2
C9-C8-H8	119.3	C7-C8-H8	119.3	C14-C15-H15A	110.2
C8-C9-C10	120.6(2)	C8-C9-H9	119.7	N1-C15-H15B	110.2
C10-C9-H9	119.7	C11-C10-C9	120.0(2)	C14-C15-H15B	110.2
C11-C10-H10	120.0	C9-C10-H10	120.0	H15A-C15-H15B	108.5

Tablo 3.9. (11) Bileşiği için bağ açıları (°)

3.26. (13) Bileşiminin Yapı Analizi

(8) bileşiği ile 2-merkaptto-1-metilimidazol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (13) en: 243-245°C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.153.).



Şekil 3.153. (13) Bileşiminin yapısı

(13) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N	%S
Hesaplanan	53.33	3.61	7.77	17.77
Bulunan	52.80	3.67	7.55	17.53

Çizelge 3.26. (13) Bileşiminin elementel analiz değerleri

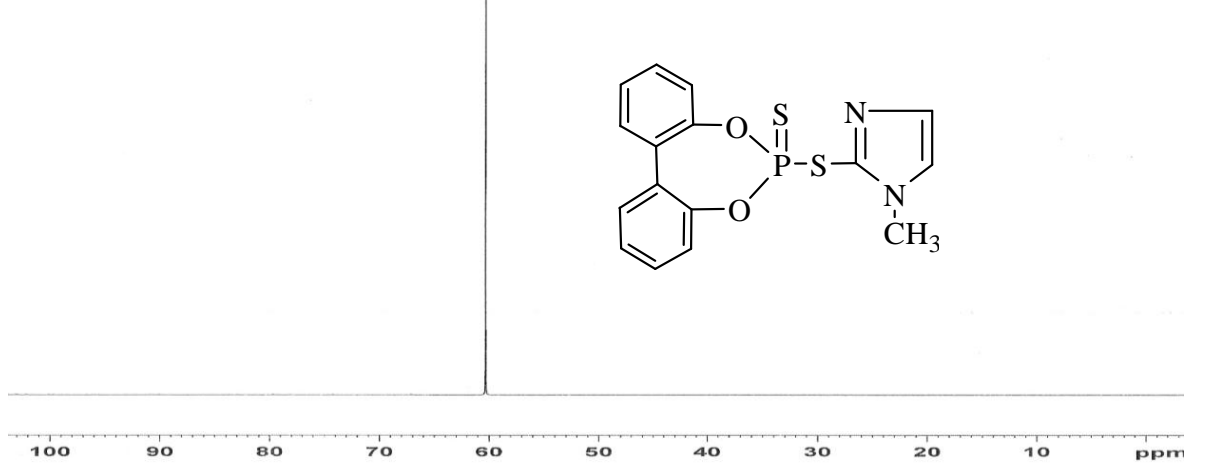
Bileşimin (13), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.154.) bileşikteki tek fosfora ait $\delta = 60.31$ ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (13), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.155.) $\delta = 3.58$ ppm de metil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 6.61$ ve 6.88 (³J_{HH} = ~ 2.5 Hz) ppm de imidazol halkasındaki protonlara ait dublet pikler, $\delta = 7.28-7.58$ ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiplet bir pik gözlenmektedir.

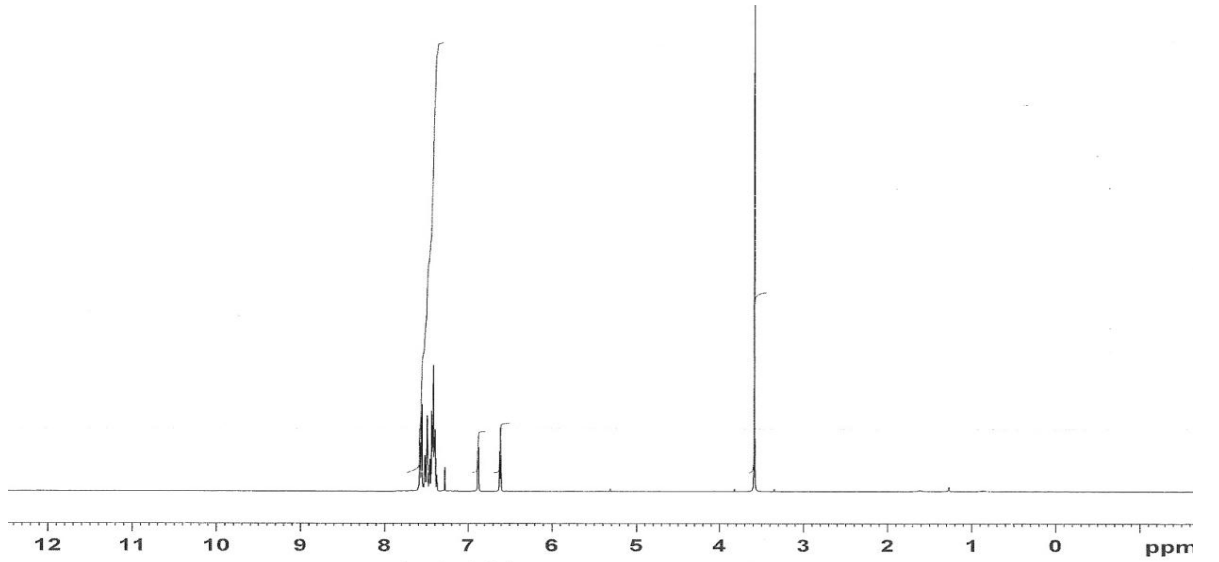
Bileşimin (13), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.156.) $\delta = 34.85$, 116.66, 120.07, 122.12, 127.09, 128.80, 130.03, 130.23, 147.60, 166.78 ppm`de halkadaki karbonlara ve metil grubuna ait pikler gözlenmektedir.

Bileşimin (13) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.157.) $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1370 cm⁻¹, $\nu(\text{P}=\text{S})$ 684 cm⁻¹, $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3435 cm⁻¹, $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1436 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1690 cm⁻¹ de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

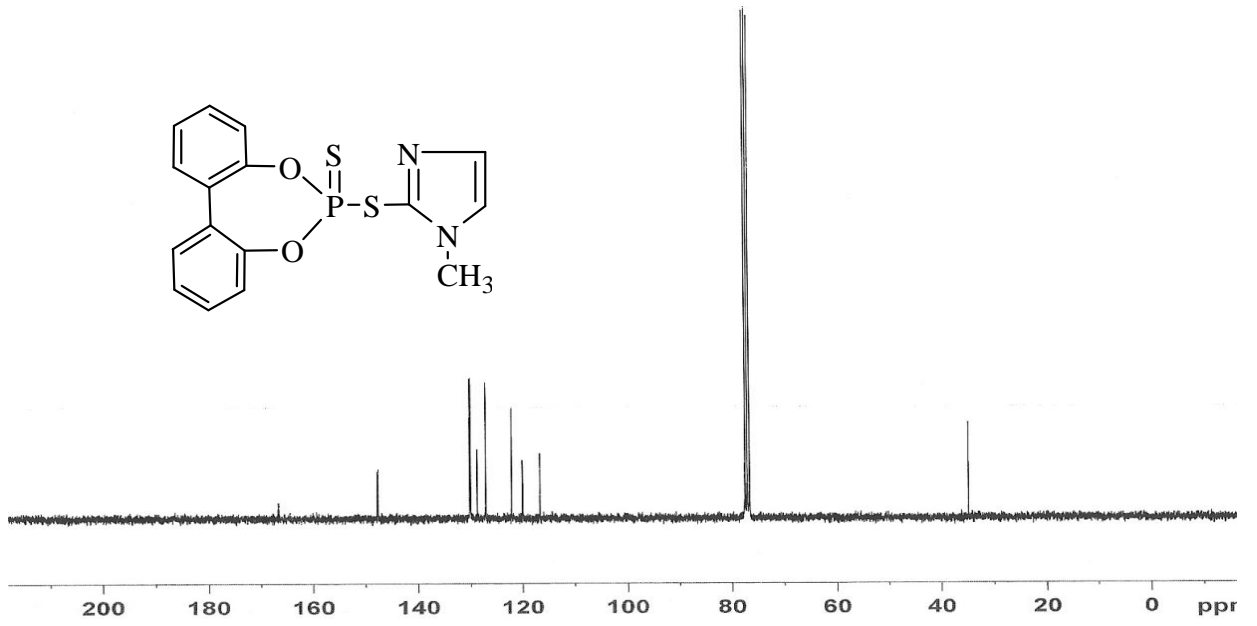
(13) Bileşiminin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, bileşiğe (13) ait moleküler iyon piki 360 m/z’de, gözlenmektedir (Şekil 3.158).



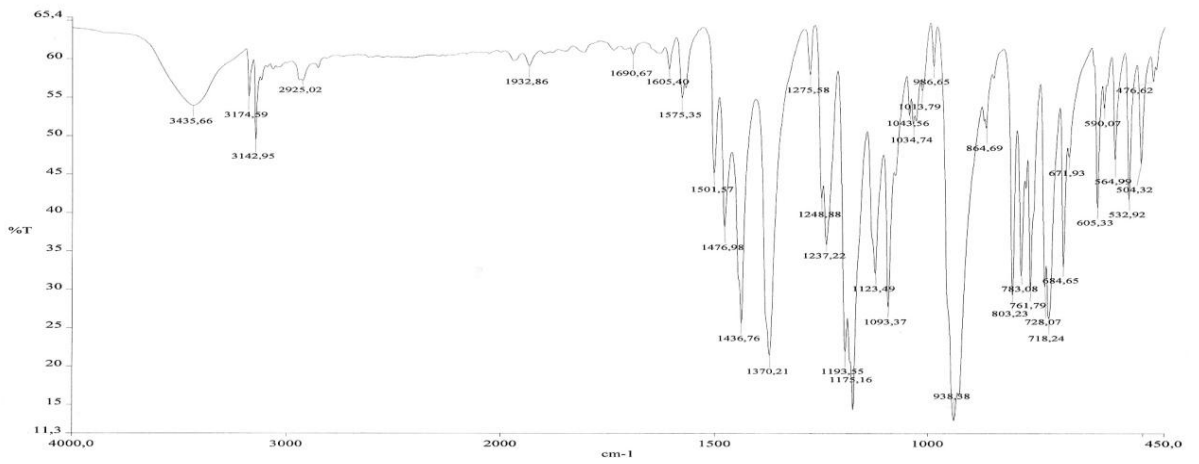
Şekil 3.154. (13) Bileşiminin ³¹P NMR spektrumu



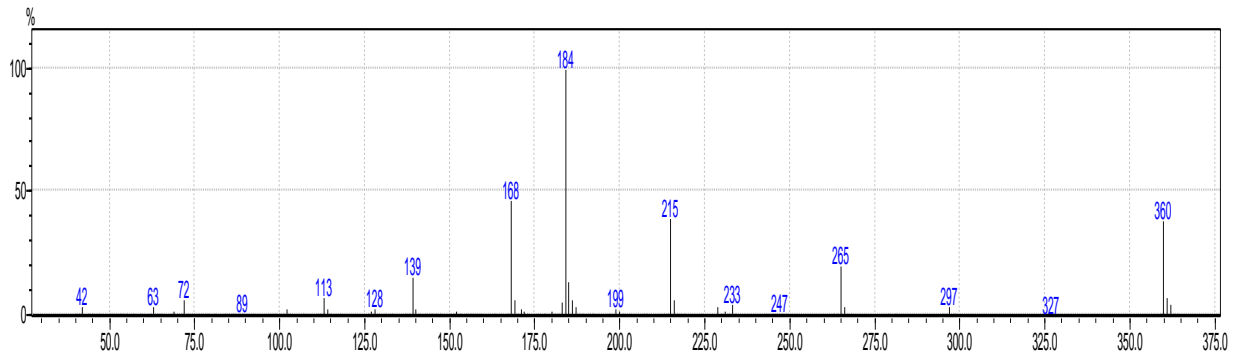
Şekil 3.155. (13) Bileşiminin ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.156. (13) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



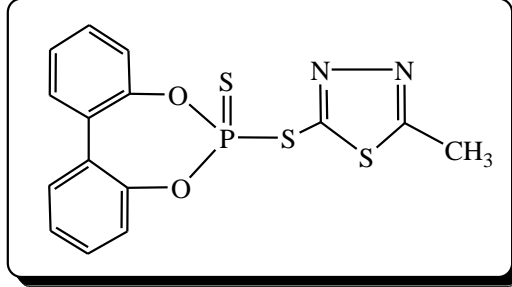
Şekil 3.157. (13) Bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.158. (14) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.27. (15) Bileşğinin Yapı Analizi

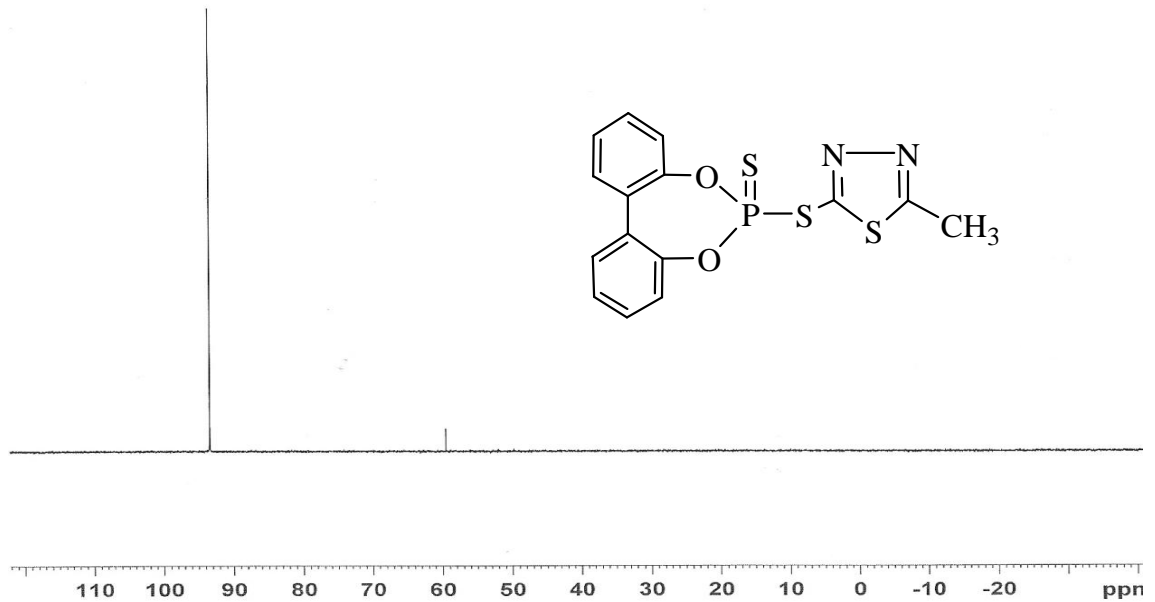
(8) bileşği ile 2-merkpto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (15) en: 171-172 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.159.).



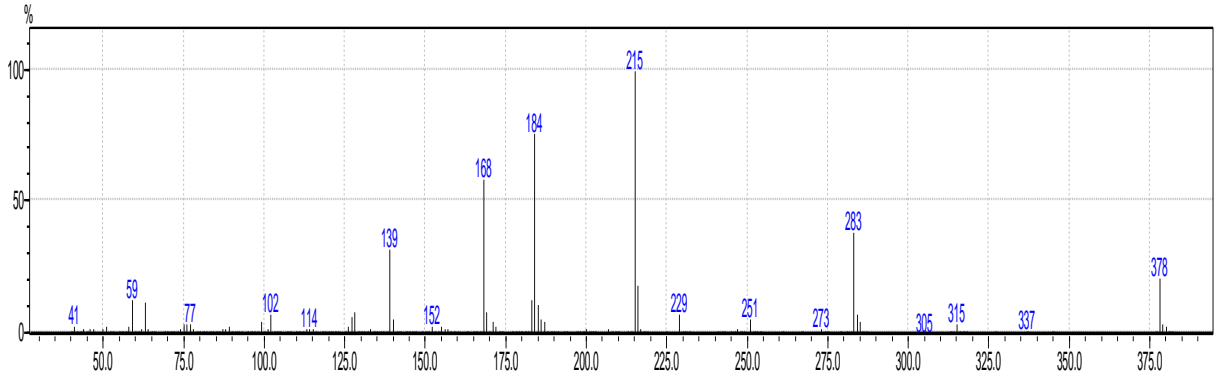
Şekil 3.159. (15) Bileşğinin yapısı

Bileşğın (15), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.160.) bileşikteki tek fosfora ait δ =93.43 ppm`de singlet bir pik gözlenmektedir.

(15) Bileşğinin GC-MS tekniğı ile alınmış kütle spektrumunda, bileşğe (15) ait moleküler iyon piki 378 m/z`de, gözlenmektedir (Şekil 3.161).



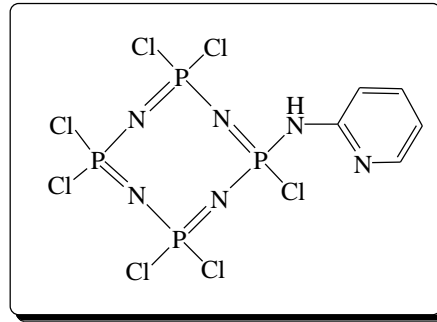
Şekil 3.160. (15) Bileşğinin ³¹P NMR spektrumu



Şekil 3.161. (15) Bileşiğinin kütle spektrumu

3.28. (17a) Bileşiğinin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-aminopridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (17a) en:130-132 °C olan beyaz katı bir bileşiktir (Şekil 3.162).



Şekil 3.162. (17a) Bileşiğinin yapısı

(17a) bileşiğinin elemental analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	11.50	0.96	16.10
Bulunan	12.05	1.08	16.19

Çizelge 3.27. (17a) Bileşiğinin elemental analiz değerleri

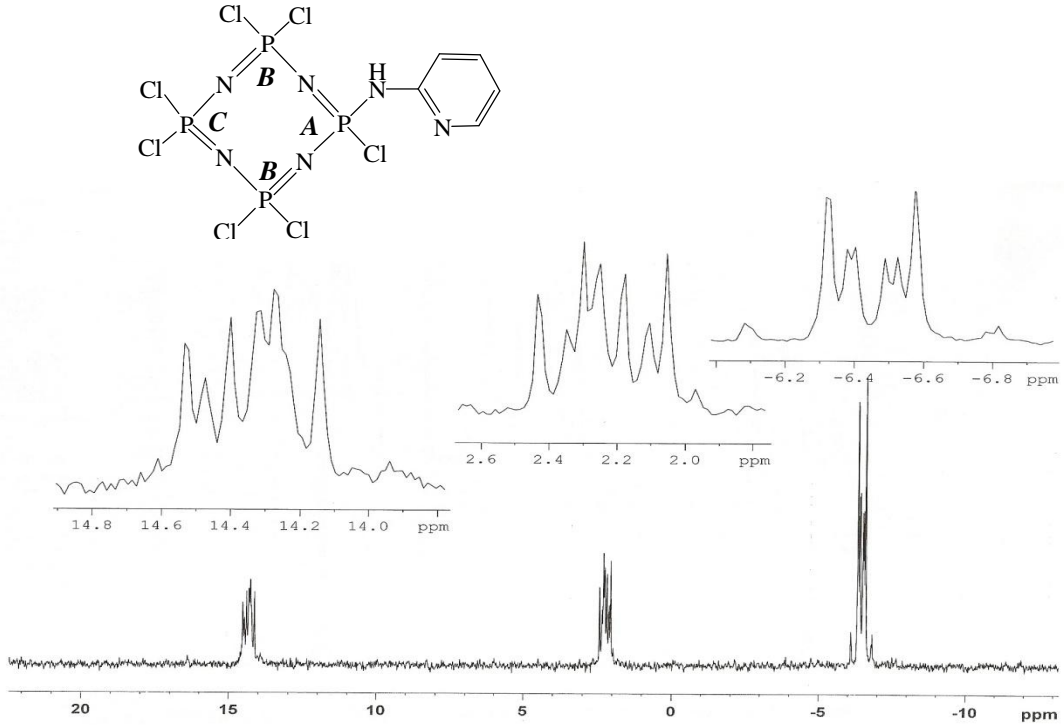
Bileşiğin (17a), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.163.) $\delta = -6.45$ ($^2J_{\text{PP}} = 32.1$ Hz) ppm'de **B** fosforuna ait bir multipler pik, $\delta = 2.25$

($^2J_{PP} = 23$ Hz) ppm de **A** fosforuna ait bir multipler pik , $\delta = 14.45$ ($^2J_{PP} = 23$ Hz) ppm de **C** fosforuna ait bir multipler pik gözlenmektedir.

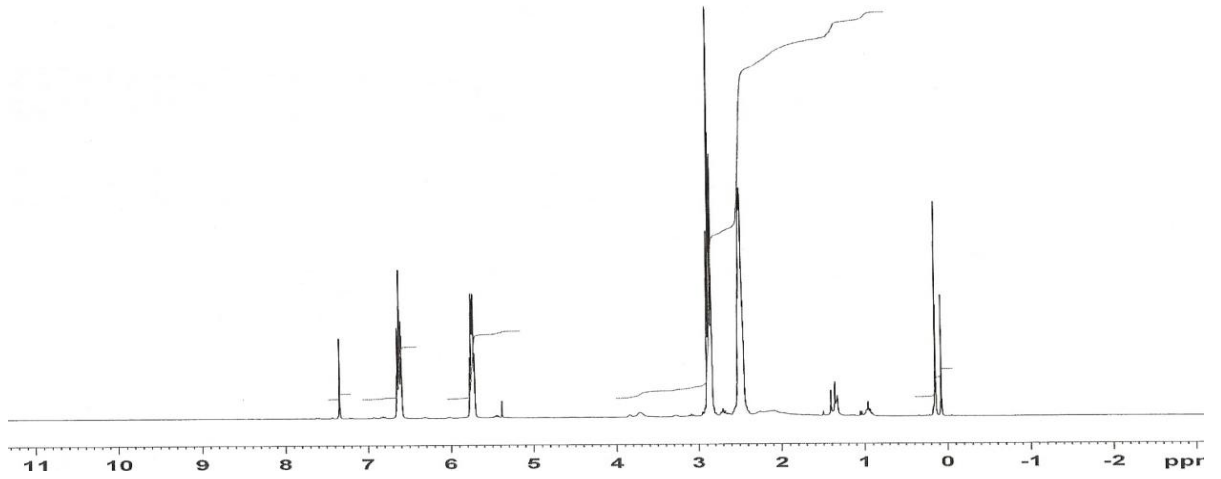
Bileşğin (**17a**), 1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.164.) $\delta = 5.38$ ppm de NH protonuna ait singlet pik, $\delta = 5.71-7.34$ ($^3J_{HH} = \sim 8$ Hz) ppm arasında piridin halkasındaki protonlara ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşğin (**17a**), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.165.) $\delta = 18.91$ (**d** karbonu), 33.77 (**b** karbonu, d, $J_{PC} = 13.5$ Hz), 112.82 (**c** karbonu, d, $J_{PC} = 6$ Hz), 122.69 (**e** karbonu, d, $J_{PC} = 2.3$ Hz), 163.49 (**a** karbonu, d, $^2J_{PC} = 8.3$ Hz) ppm `de piridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

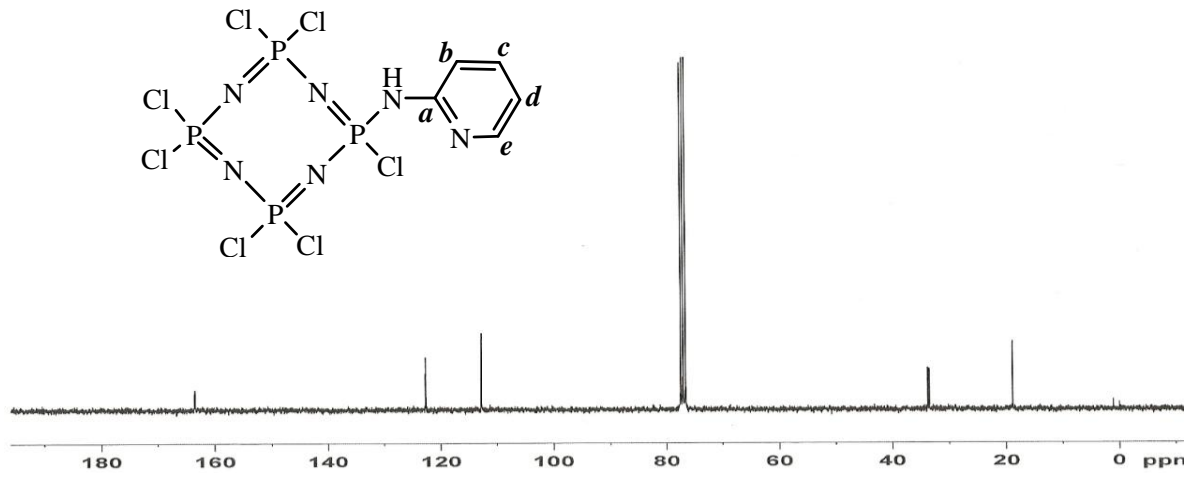
Bileşğin (**17a**) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.166.) $\nu(P-Cl)$ 594 cm^{-1} , $\nu(P=N)$ 1259 cm^{-1} , $\nu(CH_{aril})$ 2898 cm^{-1} , $\nu(CC_{aril})$ 1347 cm^{-1} , $\nu(CN_{aril})$ 1588 cm^{-1} `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



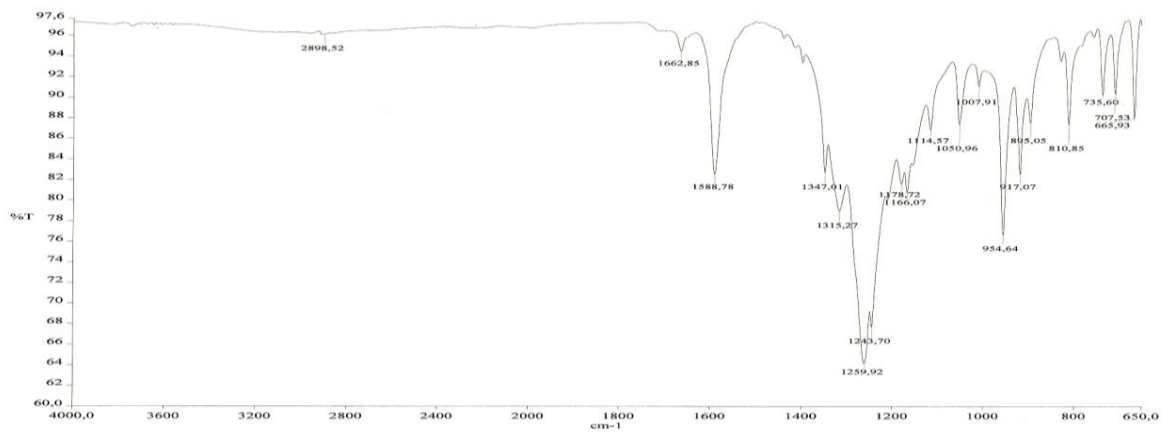
Şekil 3.163. (**17a**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.164. (17a) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



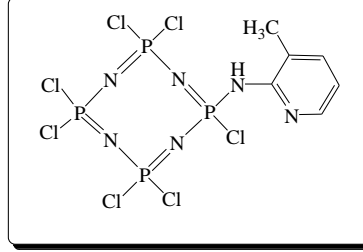
Şekil 3.165. (17a) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.166. (17a) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.29. (17b) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-amino-3-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (17b) en>400 °C olan beyaz katı bir bileşiktir (Şekil 3.167.).



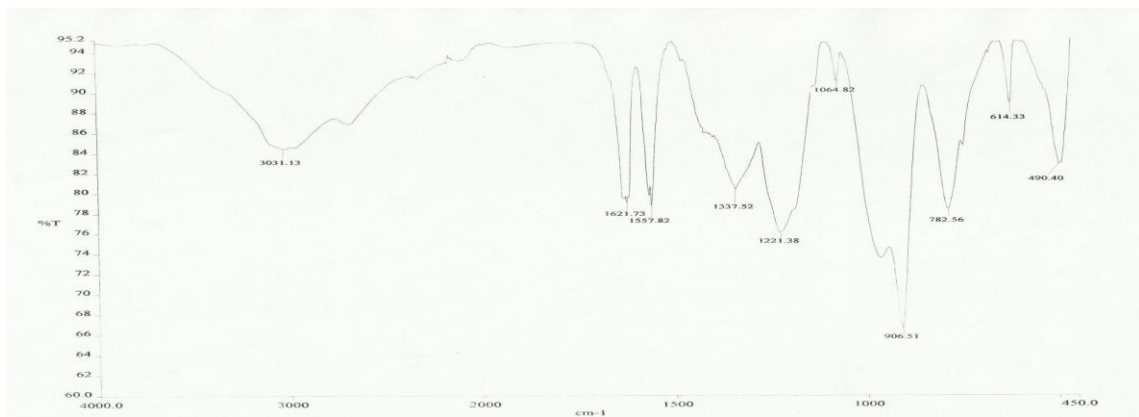
Şekil 3.167. (17b) Bileşiminin yapısı

(17b) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir. Fakat bileşik hiçbir çözücüde çözünmediğinden dolayı diğer yöntemlerle yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	13.45	1.30	15.69
Bulunan	13.21	0.98	15.13

Çizelge 3.28. (17b) Bileşiminin elementel analiz değerleri

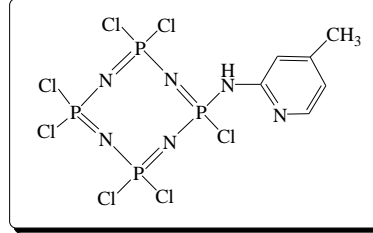
Bileşimin (17b) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.168.) $\nu(\text{P-Cl})$ 490 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1221 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3031 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1557 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1621 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



Şekil 3.168. (17b) Bileşiminin FT-IR spektrumu

3.30. (17c) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-amino-4-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (17c) en >300 °C olan beyaz katı bir bileşiktir (Şekil 3.169.).



Şekil 3.169. (17c) Bileşiminin yapısı

(17c) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

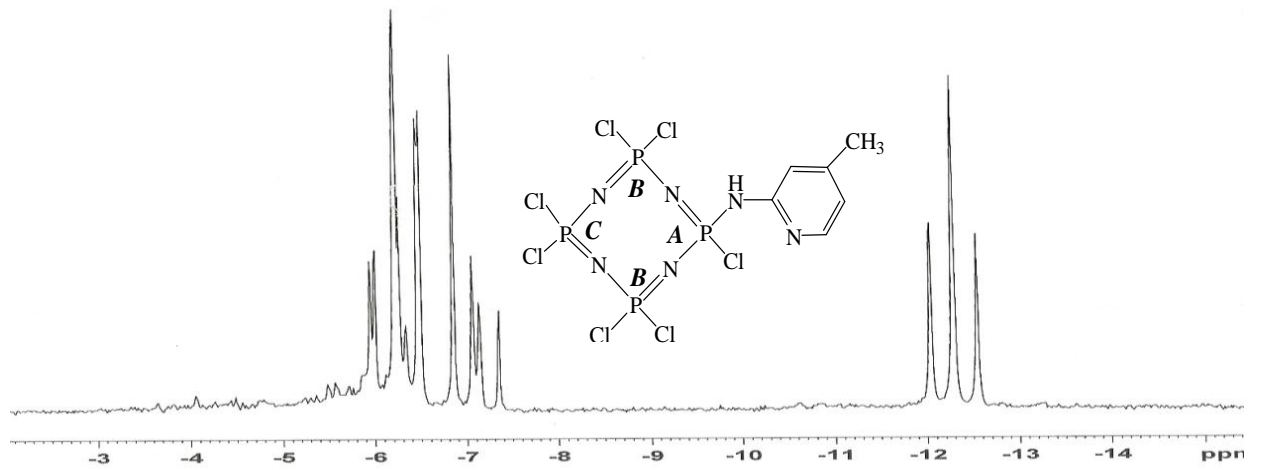
Element	% C	% H	% N
Hesaplanan	13.45	1.31	15.69
Bulunan	13.18	2.05	15.83

Çizelge 3.28. (17c) Bileşiminin elementel analiz değerleri

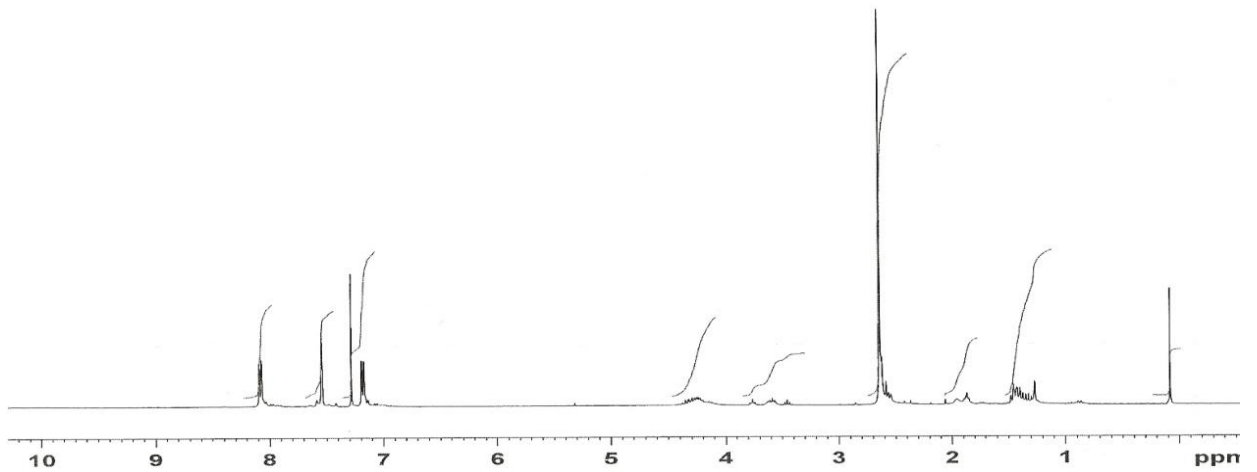
Bileşimin (17c), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.170.) $\delta = -12.29$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm'de **A** fosforuna ait triplet bir pik, $\delta = -7.14$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm de **C** fosforuna ait multipler bir pik, $\delta = -6.22$ ($^2J_{\text{PP}} = 36.3$ Hz) ppm de **B** fosforuna ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (17c), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.171.) $\delta = 2.59$ ppm de NH protonuna ait singlet bir pik, $\delta = 2.64$ ppm de 4-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.13-8.09$ ($^3J_{\text{HH}} = \sim 6$ Hz) ppm arasında piridin halkasındaki protonlara ait multipler bir pik gözlenmektedir.

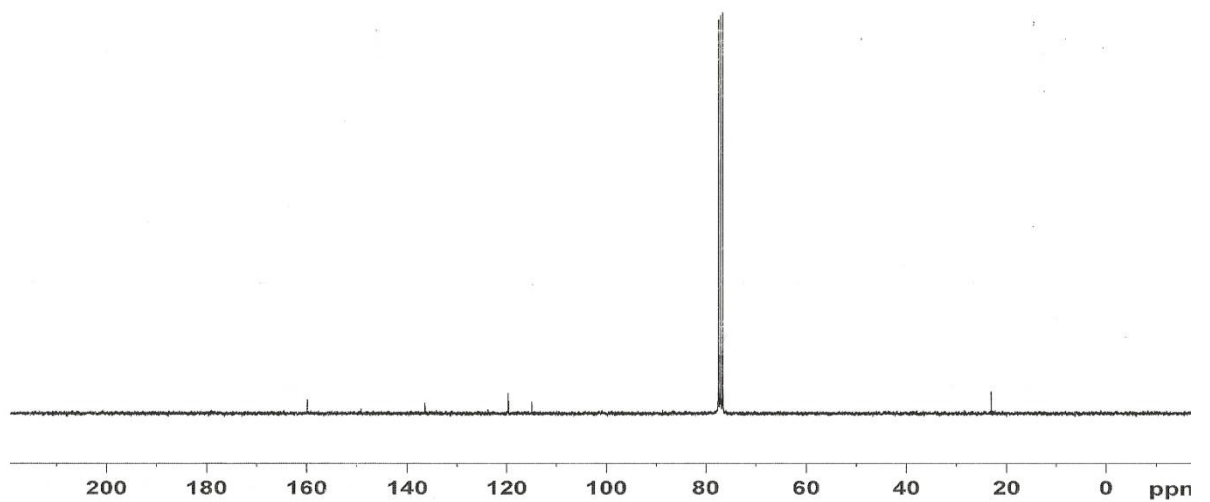
Bileşimin (17c), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.172.) $\delta = 23.06$ ppm de 4-Me karbonuna ait singlet bir pik, 114.93, 119.72, 136.50, 149.13, 159.87 ppm'de piridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.170. (17c) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



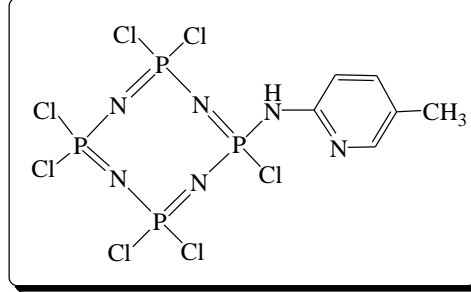
Şekil 3.171. (17c) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.172. (17c) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

3.31. (17d) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-amino-5-metilpridin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün **(17d)** en: 172-173 °C olan beyaz katı bir bileşiktir (Şekil 3.173.).



Şekil 3.173. (17d) Bileşiminin yapısı

(17d) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N
Hesaplanan	13.45	1.31	15.69
Bulunan	13.86	1.43	15.16

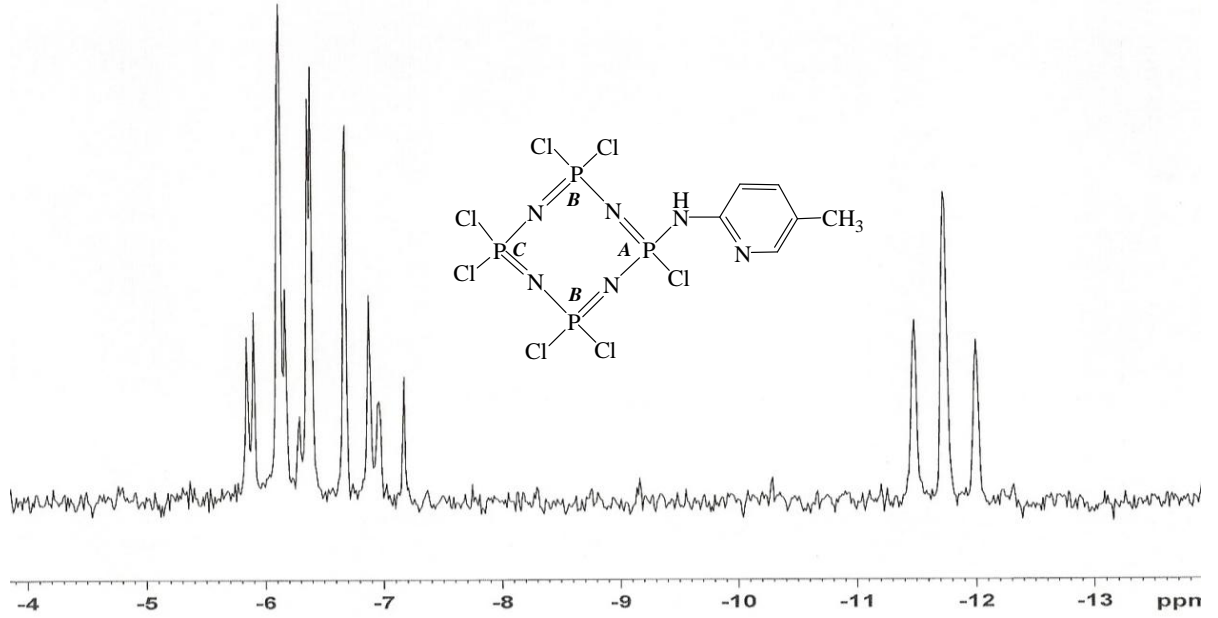
Çizelge 3.30. (17d) Bileşiminin elementel analiz değerleri

Bileşimin **(17d)**, ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.174.) $\delta = -11.73$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm'de **A** fosforuna ait triplet bir pik, $\delta = -6.88$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm'de **C** fosforuna ait multipler bir pik ve $\delta = -6.11$ ($^2J_{\text{PP}} = 36.3$ Hz) ppm'de **B** fosforuna ait multipler pikler gözlenmektedir.

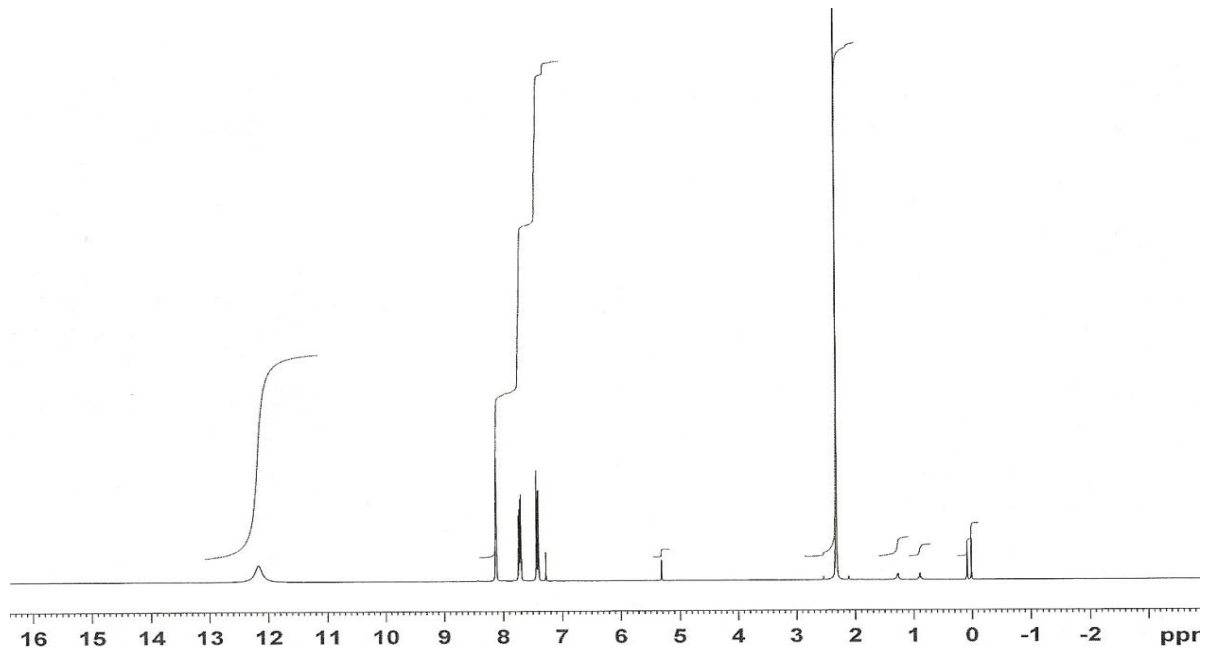
Bileşimin **(17d)**, ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.175.) $\delta = 2.32$ ppm de 5-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.28-8.13$ ($^3J_{\text{HH}} = \sim 9$ Hz) ppm arasında pridin halkasındaki protonlara ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin **(17d)**, ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.176.) $\delta = 17.36$ (s) ppm de 5-Me karbonuna ait bir pik, 116.10 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 124.70 (s), 139.70 (s), 143.83 (s), 153.24 (d, $J_{\text{PC}} = 9$ Hz) ppm'de piridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

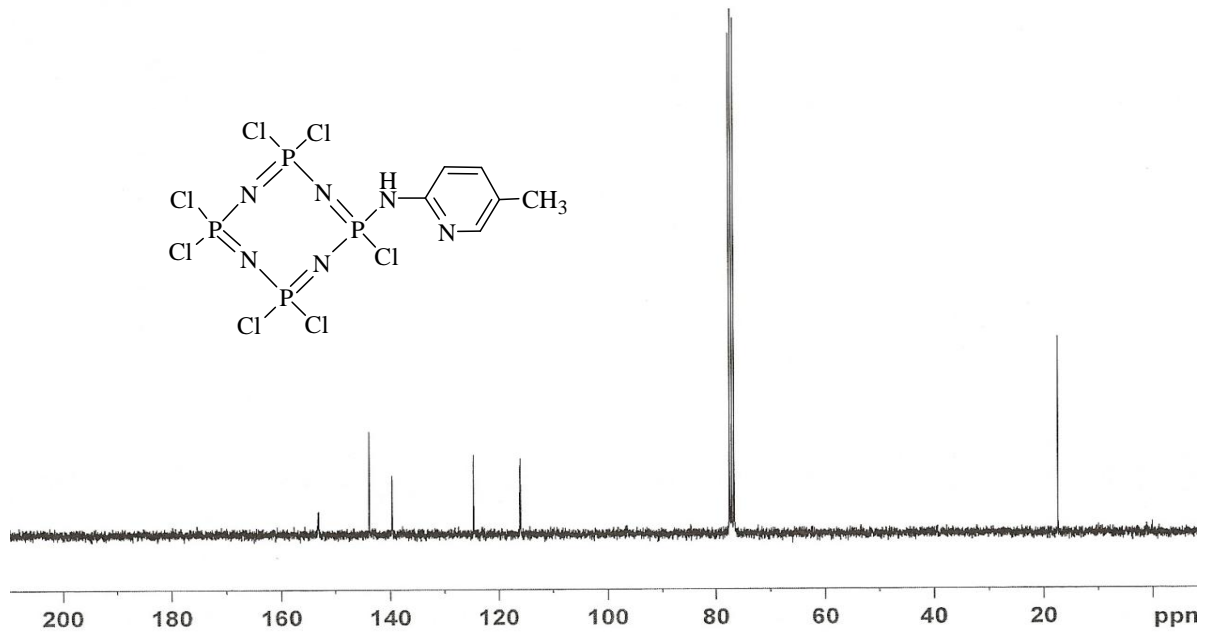
Bileşğin (**17d**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.177.) $\nu(\text{P-Cl})$ 694 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1218 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3227 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1394 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1611 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



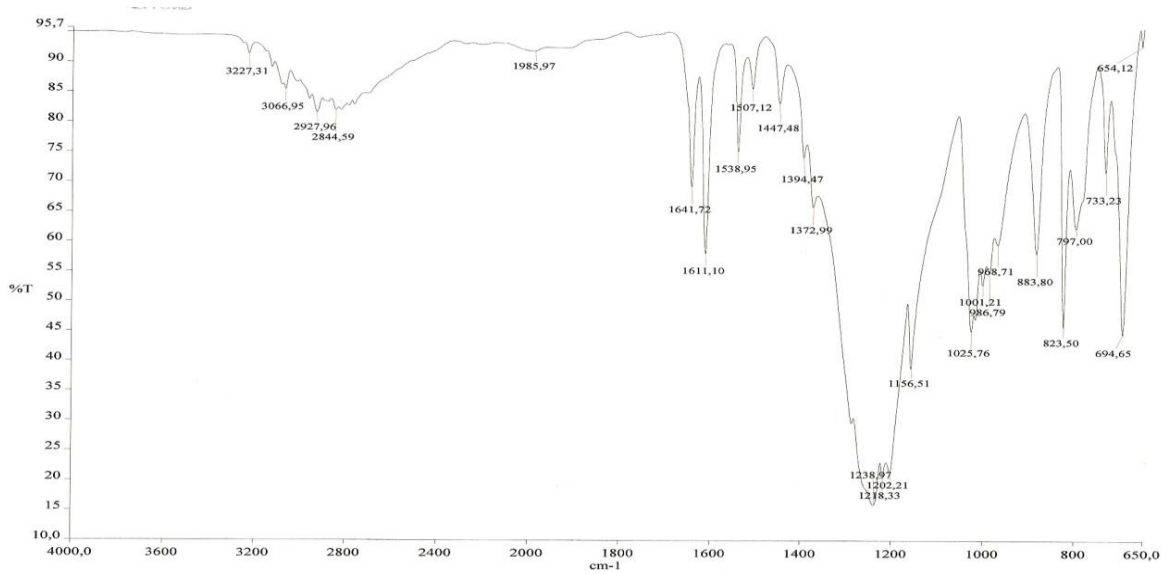
Şekil 3.174. (**17d**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.175. (**17d**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



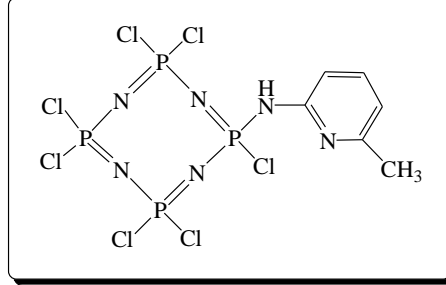
Şekil 3.176. (17d) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.177. (17d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.32. (17e) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-amino-6-metilpidrin'in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (17e) en: 250-251 °C olan beyaz katı bir bileşiktir (Şekil 3.178.).



Şekil 3.178. (17e) Bileşiminin yapısı

(17e) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	% N
Hesaplanan	13.45	1.31	15.69
Bulunan	13.36	1.77	15.37

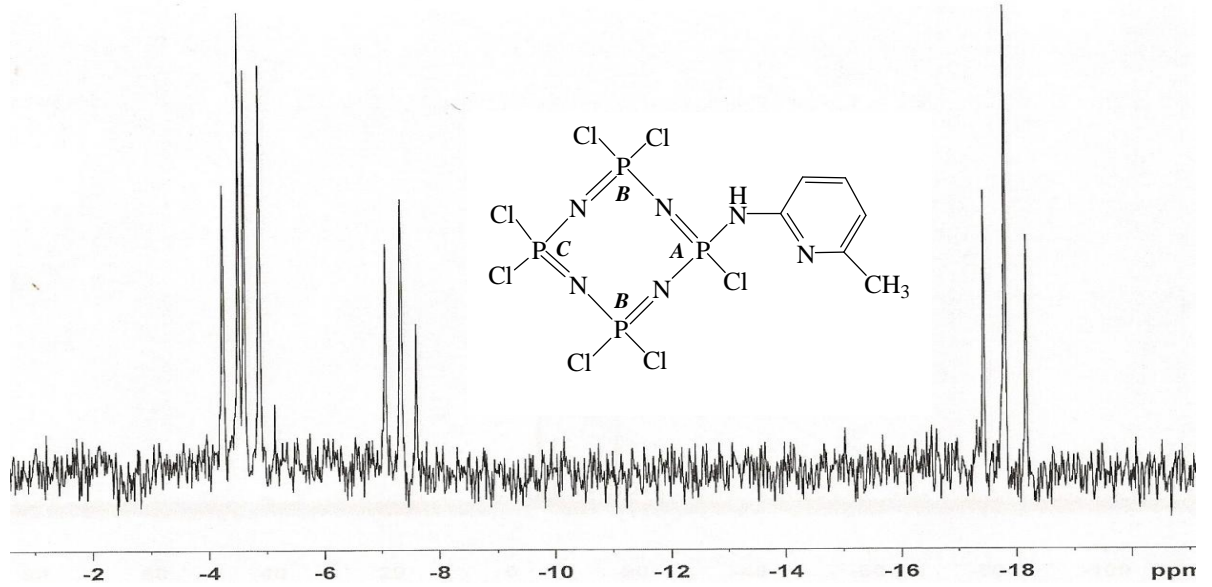
Çizelge 3.31. (17e) Bileşiminin elementel analiz değerleri

Bileşimin (17e), ³¹P NMR (¹H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.179.) $\delta = -17.81$ (²J_{PP} = 44.8 Hz) ppm'de A fosforuna ait triplet bir pik, $\delta = -7.36$ (²J_{PP} = 32.7 Hz) ppm de C fosforuna ait triplet bir pik ve $\delta = -4.54$ (²J_{PP} = 32.7 Hz) ppm'de B fosforuna ait multipler pikler gözlenmektedir.

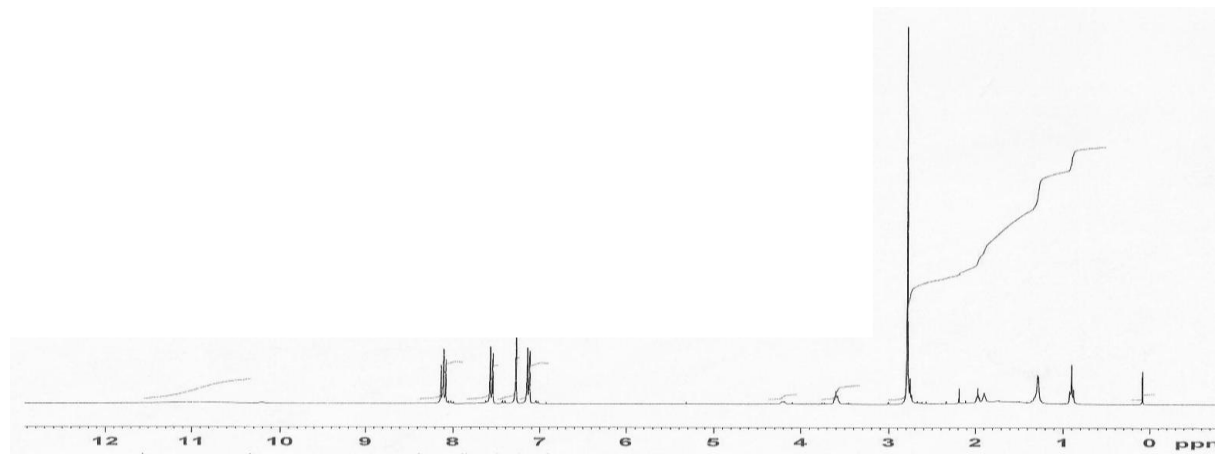
Bileşimin (17e), ¹H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.180.) $\delta = 2.79$ ppm de 6-Me protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 7.12-8.38$ (³J_{HH} = ~ 8 Hz) ppm arasında piridin halkasındaki protonlara ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (17e), ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.181.) $\delta = 19.67$ ppm de 6-Me karbonuna ait pik, 31.59, 111.79, 118.32, 145.60, 150.67 ppm `de piridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

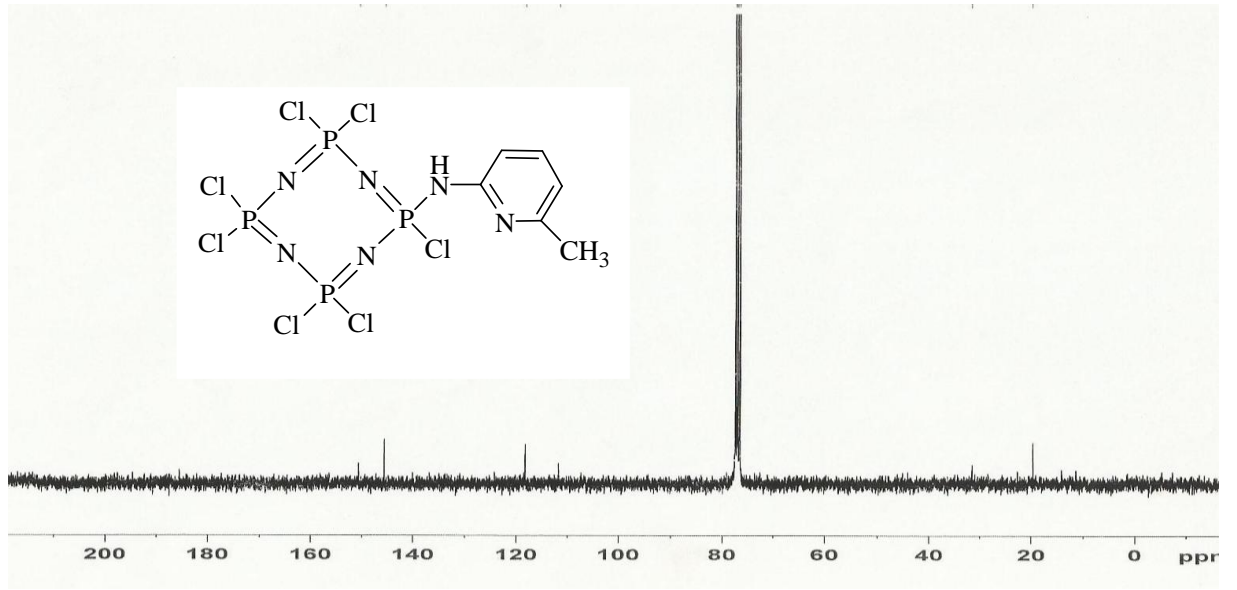
Bileşğin (**17e**) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.182.) $\nu(\text{P-Cl})$ 604 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1270 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3428 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1506 cm^{-1} , $\nu(\text{CN}_{\text{aril}})$ 1643 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



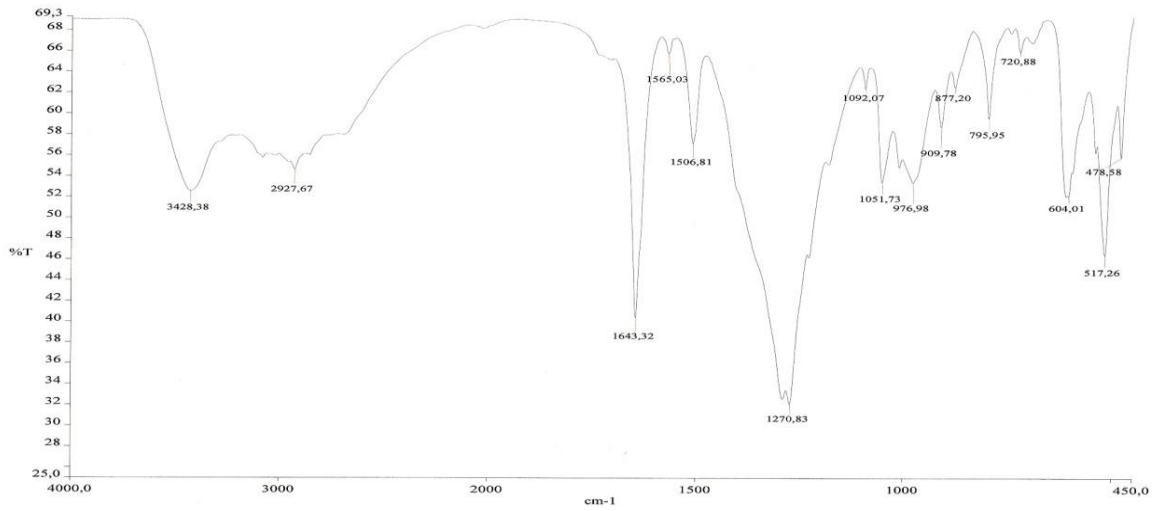
Şekil 3.179. (**17e**) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.180. (**17e**) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



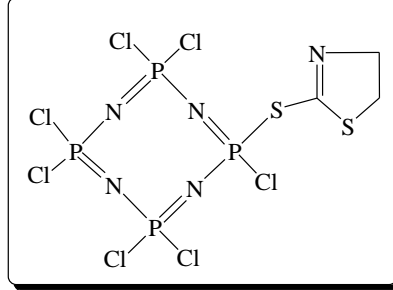
Şekil 3.181. (17e) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.182. (17e) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.28. (18) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-merkpto-2-tiyazolin`in tepkimesi sonucu elde edilen ürün (18) en:129-130 °C olan kristal yapılı bir bileşiktir (Şekil 3.183.).



Şekil 3.183. (18) Bileşiminin yapısı

(18) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N	%S
Hesaplanan	6.58	0.73	12.81	11.71
Bulunan	6.93	1.02	12.36	12.01

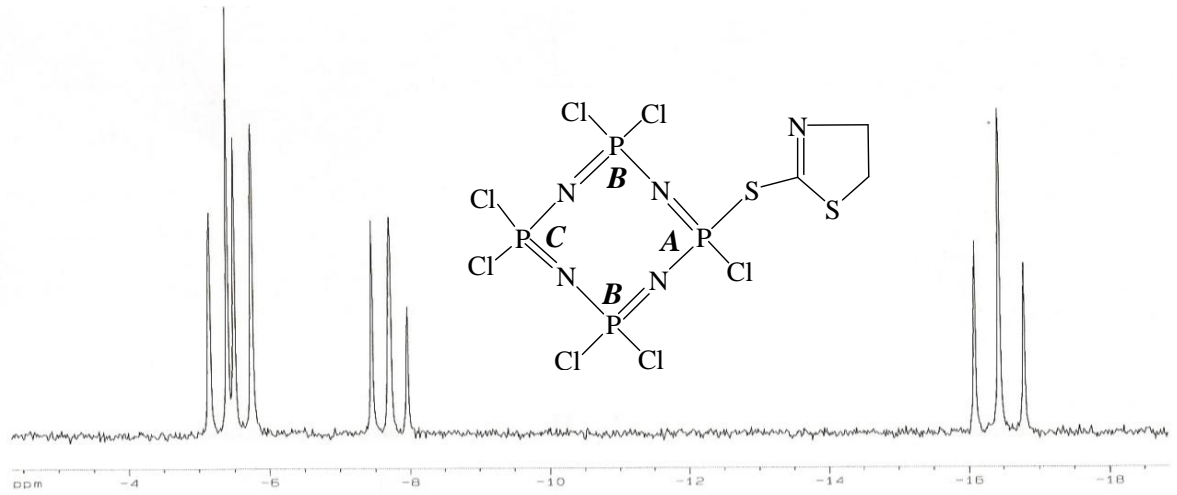
Çizelge 3.32. (18) Bileşiminin elementel analiz değerleri

Bileşimin (18), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.184.) $\delta = -16.44$ ($^2J_{\text{PP}} = 42.4$ Hz) ppm de **A** fosforuna ait bir triplet pik, $\delta = -7.71$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm de **C** fosforuna ait bir triplet pik, $\delta = -5.45$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.2$ Hz) ppm de **B** fosforuna ait multipler bir pik gözlenmektedir.

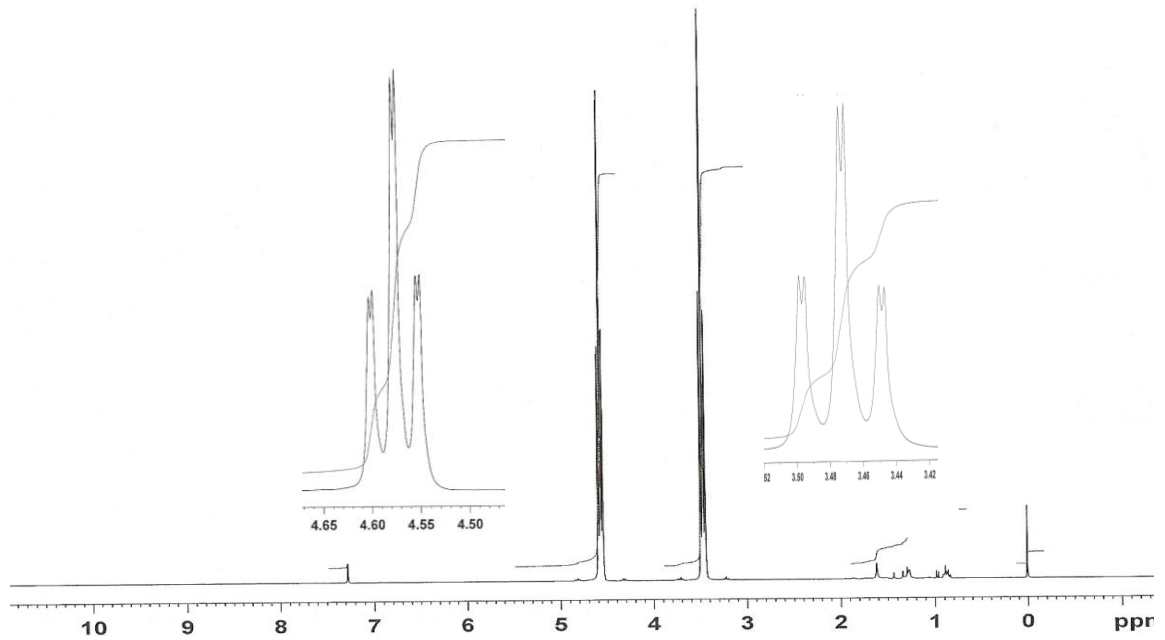
Bileşimin (18), ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.185.) $\delta = 3.47$ (t, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz) ppm de $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ protonlarına ait bir triplet, $\delta = 4.57$ (t, $^2J_{\text{HH}} = 6$ Hz) ppm de $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ protonlarına ait bir triplet pik gözlenmektedir.

Bileşimin (18), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.186.) $\delta = 30.98$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz) , 58.52 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz) , 201.53 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz) ppm `de halkadaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

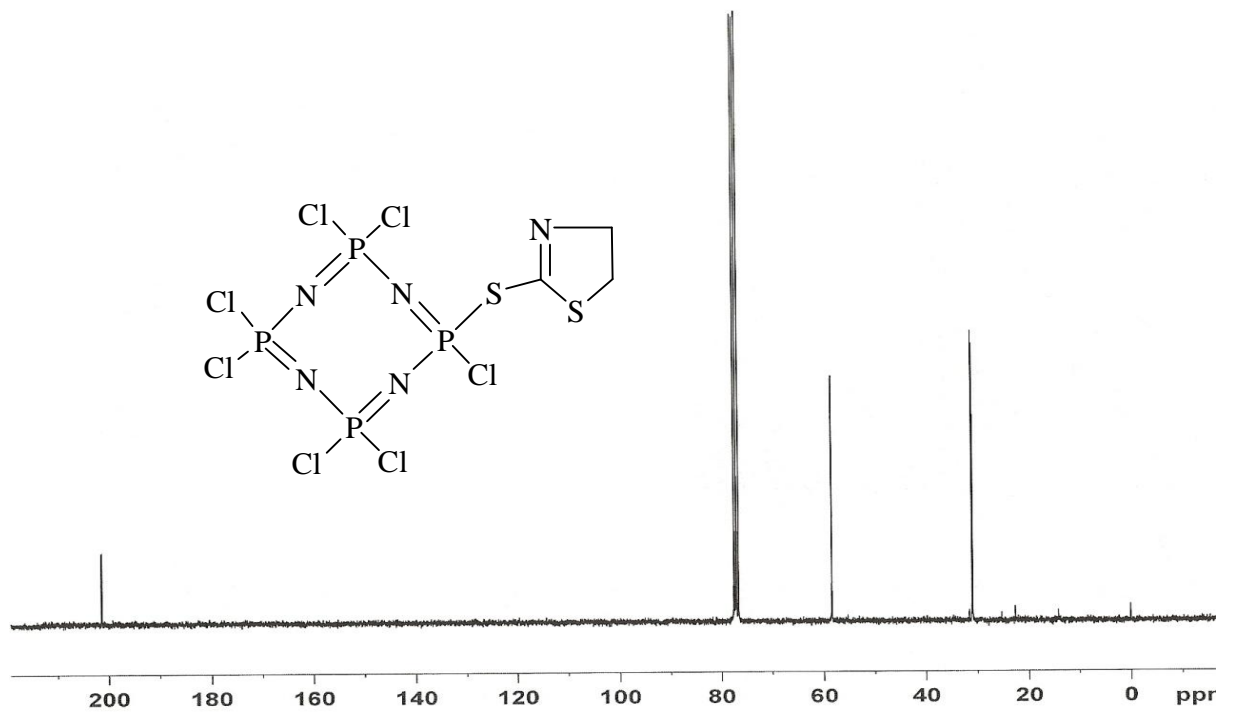
Bileşğin (18) **FT-IR** spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.187.) $\nu(\text{P-Cl})$ 592 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1278 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 2029 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1305 cm^{-1} 'de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



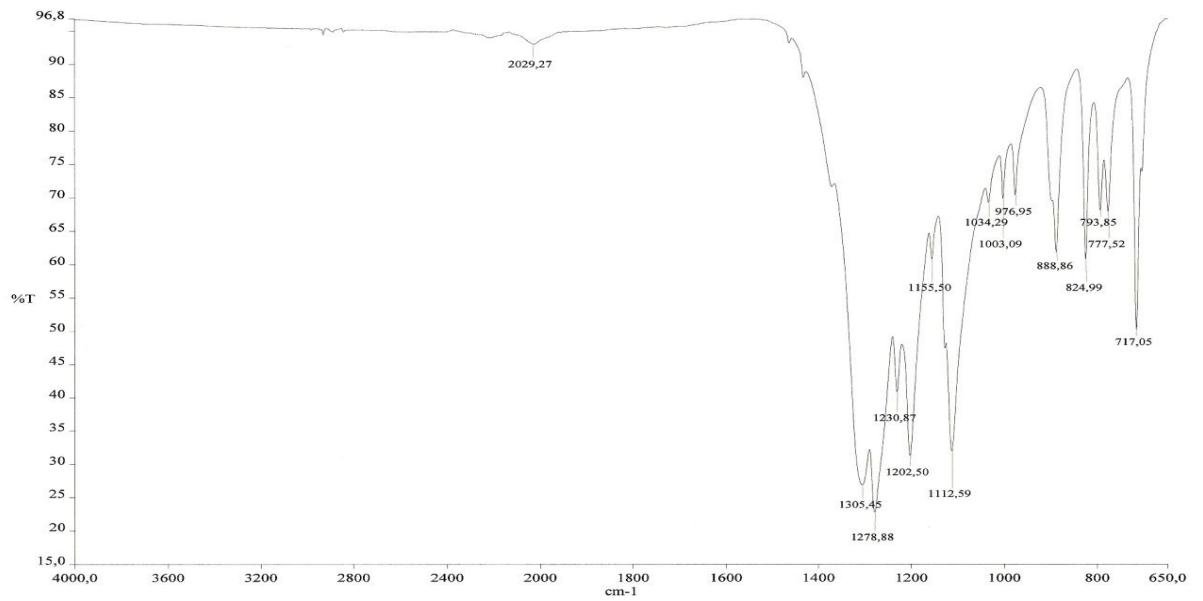
Şekil 3.184. (18) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.185. (18) Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



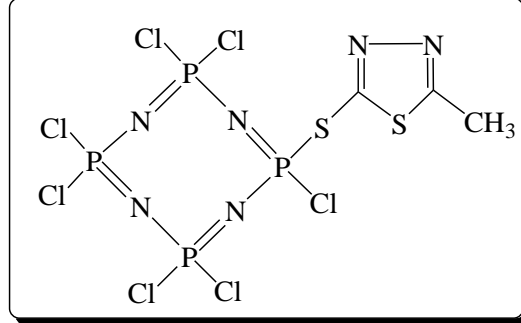
Şekil 3.186. (18) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.187. (18) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.34. (19) Bileşiminin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-merkaptto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol`ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (19) en: 149-150 °C olan kristal yapılu bir bileşiktir (Şekil 3.188.).



Şekil 3.188. (19) Bileşiminin yapısı

(19) bileşiminin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.26.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

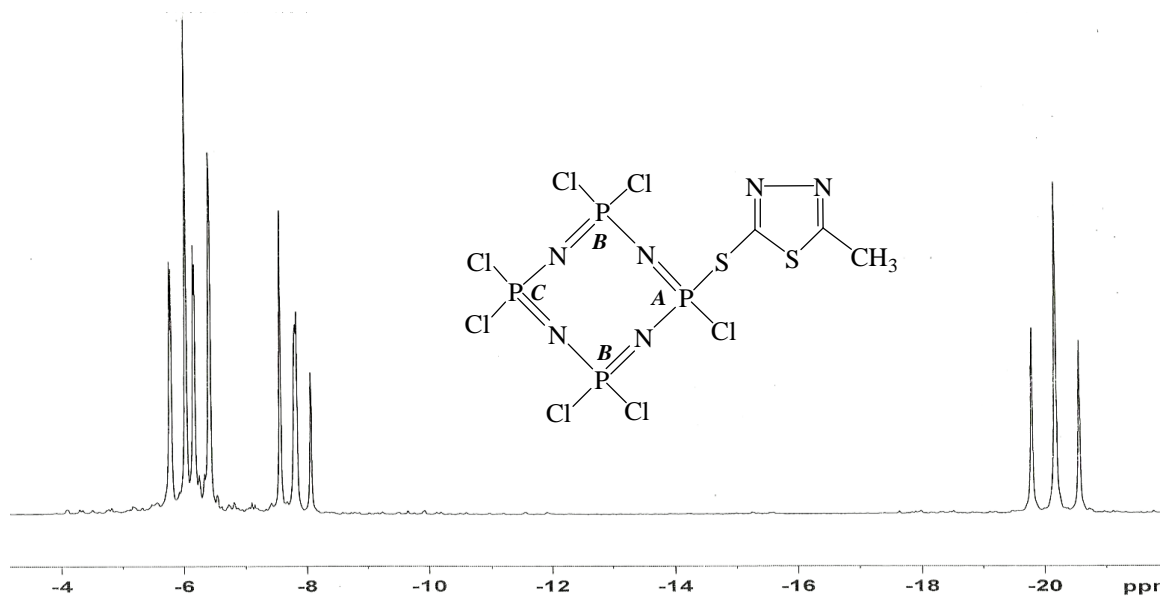
Element	% C	% H	%N	%S
Hesaplanan	6.44	0.54	15.02	11.44
Bulunan	7.06	0.60	14.92	10.96

Çizelge 3.33. (19) Bileşiminin elementel analiz değerleri

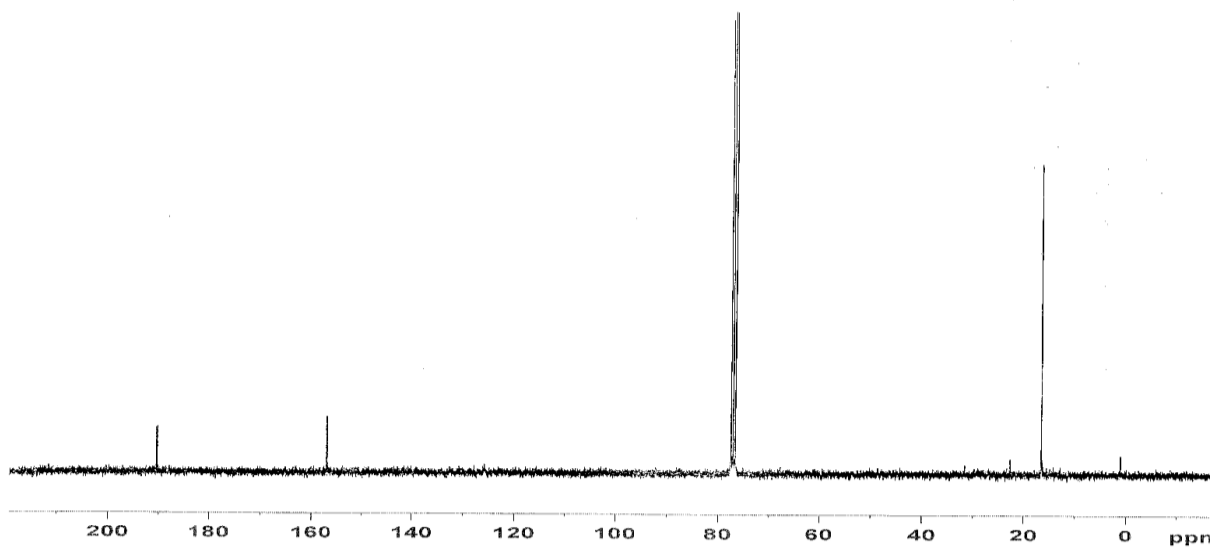
Bileşimin (19), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.189.) $\delta = -20.18$ ($^2J_{\text{PP}} = 47.2$ Hz) ppm`de A fosforuna ait bir triplet, $\delta = -7.82$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.4$ Hz) ppm de C fosforuna ait bir triplet, $\delta = -6.03$ ($^2J_{\text{PP}} = 30.4$ Hz) ppm de B fosforuna ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşimin (19), ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.190.) $\delta = 16.54$ (s) ppm de metil karbonuna ait pik, 157.10 (d, $J_{\text{PC}} = 20.3$ Hz) , 190.53 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.6$ Hz) ppm `de halkadaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

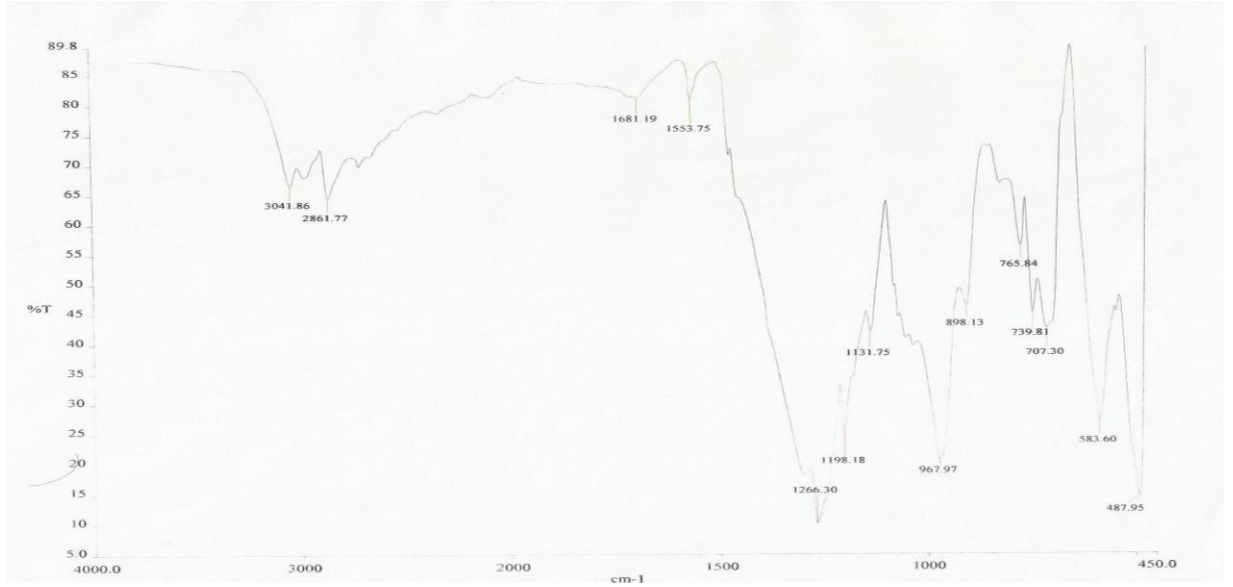
Bileşimin (19) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.191.) $\nu(\text{P-Cl})$ 583 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1266 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 2861 cm^{-1} şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



Şekil 3.189. (19) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



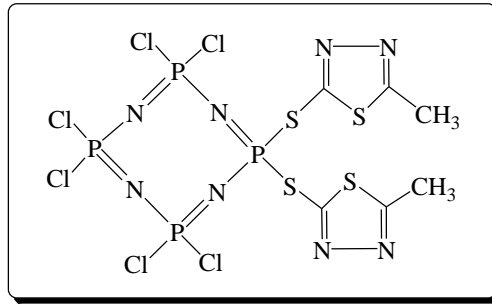
Şekil 3.190. (19) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 3.191. (19) Bileşiğinin FT-IR spektrumu

3.35. (20) Bileşiğinin Yapı Analizi

Tetramer ile 2-merkaptto-5-metil-1,3,4-tiyadiazol'ün tepkimesi sonucu elde edilen ürün (20) en:173-174 °C olan katı bir bileşiktir (Şekil 3.192.).



Şekil 3.192. (20) Bileşiğinin yapısı

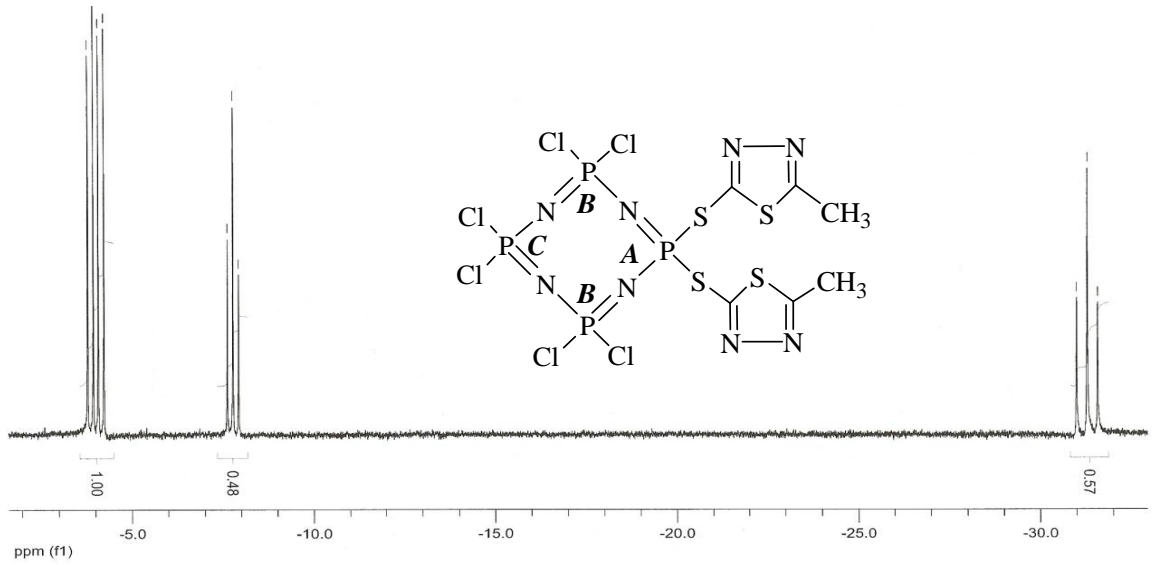
(20) bileşiğinin elementel analiz sonucu elde edilen değerleri aşağıdaki çizelgede (Çizelge 3.34.) verilmiştir. Bu değerler hesaplanan değerlerle uyum göstermektedir.

Element	% C	% H	%N	%S
Hesaplanan	10.98	0.92	17.09	19.54
Bulunan	10.98	0.97	16.87	18.80

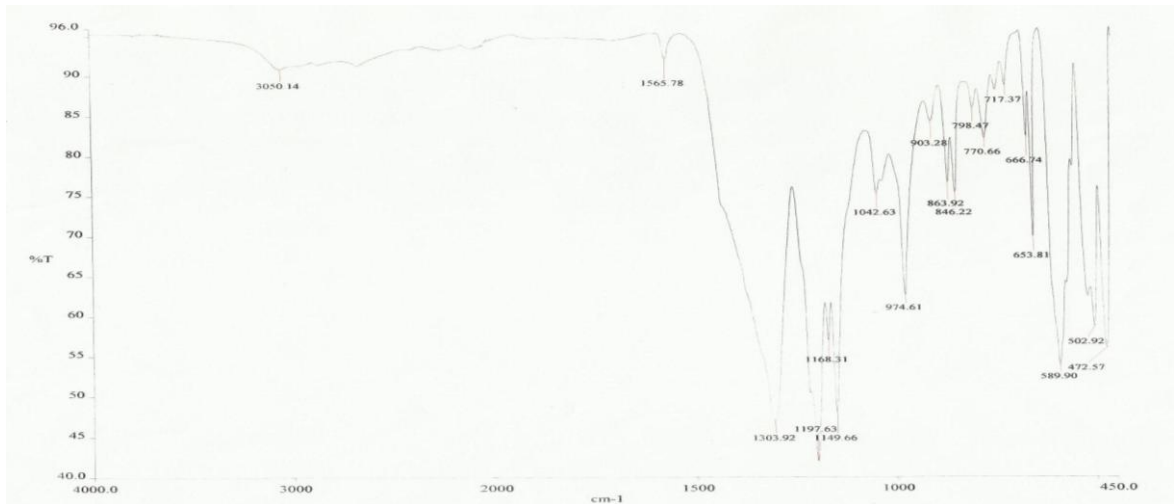
Çizelge 3.34. (20) Bileşiğinin elementel analiz değerleri

Bileşğin (20), ^{31}P NMR (^1H Decoupled) spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3) $\delta = -32.21$ (t, $^2J_{\text{PP}} = 58.4$ Hz) ppm'de **A** fosforuna ait bir triplet, $\delta = -8.69$ (t, $^2J_{\text{PP}} = 31.2$ Hz) ppm de **C** fosforuna ait bir triplet, $\delta = -4.90$ (m, $^2J_{\text{PP}} = 31.2$ Hz) ppm de **B** fosforuna ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşğin (20) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.194.) $\nu(\text{P-Cl})$ 589 cm^{-1} , $\nu(\text{P=N})$ 1197 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_{\text{aril}})$ 3050 cm^{-1} , $\nu(\text{CC}_{\text{aril}})$ 1303 cm^{-1} 'de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.



Şekil 3.193. (20) Bileşğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 3.194. (20) Bileşğinin FT-IR spektrumu

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organofosfor bileşikleri, kimyasal bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu bileşikler fiziksel ve biyolojik özelliklerinden dolayı endüstriyel, tarımsal ve tıbbi alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bazı organofosfor bileşikleri pestisit, antimikrobisid antitümör aktif maddeler olarak kullanılmaktadır.

Koordinasyon kimyasındaki çalışmalar, hibrid hemilabil P-N, P-O veya P-S tipi ligantların metal komplekslerinin araştırılmasına yönelmiştir. Komplekslerde sert ve yumuşak donör atomların kombinasyonuyla farklı yapısal özellikler ve farklı aktiviteler gözlenmiştir. Bu durumun katalitik aktiviteyi de etkilediği bilinmektedir.

Bu çalışmada fosfor-klor bağı içeren bileşiklerle $-NH_2$, $-SH$ ve $-OH$ fonksiyonel grupları içeren ligantlar etkileştirilerek P-N (**5a-e**, **11**, **17a-e**), P-O (**3a-j**, **9a-h**) ve P-S (**13**, **15**, **18**, **19**, **20**) bağı içeren yeni bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen bazı bileşiklere ait NMR verileri aşağıdaki tablolarda (Tablo 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) özetlenmiştir. Fosfor klor bağı içeren başlangıç bileşikleri olarak difenilfosfinik klorür, tiyofosforil klorür, oktaklorosiklotetrafosfazatetraen bileşikleri kullanılmıştır. $-NH_2$ fonksiyonel grubu olarak 2-aminopridin ve türevleri, $-OH$ fonksiyonel grubu olarak fenol türevleri, $-SH$ fonksiyonel grubu olarak merkaptotiyazolin, merkaptimidazol ve merkaptotiyadiazol bileşikleri kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yumuşak ve sert donör atomları bir arada içermesinden dolayı farklı katalitik aktiviteler göstereceği düşünülmektedir. Bu nedenle bu ligantların metal komplekslerinin hazırlanması ve katalitik aktivitelerinin incelenmesi planlanan çalışmalar arasındadır. Ayrıca bu bileşiklerin antimikrobiyal, antioksidan özellikleri de incelenebilir.

Bileşik No	³¹ P (δ ppm)	¹³ C (δ ppm)	¹ H (δ ppm)
3a	29.92	147.38 (d, $J_{PC} = 8.28$ Hz), 133.86 (s), 132.39 (m), 130.45 (s), 128.67 (d, $J_{PC} = 6.24$ Hz), 127.35 (s), 119.93 (d, $J_{PC} = 3.64$ Hz), 20.62 (s), 16.79 (s).	2.23 (s, 3H, 4-CH ₃), 2.28 (s, 3H, 2-CH ₃), 7.28-7.94 (m, 10 H, Ar-H); 6.73-6.96 (m, 3H, ArO-H).
3b	30.05	148.80 (d, $J_{PC} = 8.3$ Hz), 138.09 (s), 132.34 ($J_{PC}=2.84$), 131.90 (d, $J_{PC} = 10.33$ Hz), 130.39 (d, $J_{PC} = 4.52$ Hz), 128.63 (d, $J_{PC} = 2.84$), 121.77 (d, $J_{PC} = 4.72$ Hz), 117.72 (d, $J_{PC} = 4.78$ Hz), 19.86 (s), 19.02 (s).	2.16 (s, 3H, 4-CH ₃), 2.18 (s, 3H, 3-CH ₃), 7.43-7.95 (m, 10 H, Ar-H); 6.89-6.99 (m, 3H, ArO-H).
3c	29.47	148.28 (d, $J_{PC} = 9.8$ Hz), 133.08 (s), 132.31 (d, $J_{PC} = 2.80$ Hz), 131.70 (d, $J_{PC} = 10.34$), 131.27 (s), 130.74 (d, $J_{PC} = 2.83$ Hz), 129.05 (d, $J_{PC} = 1.51$ Hz), 128.59 (d, $J_{PC} = 7.2$ Hz), 124.83 (d, $J_{PC} = 1.64$ Hz), 18.19 (s).	2.05 (s, 6H, 2,6-di-CH ₃), 7.45-7.95 (m, 10 H, Ar-H); 6.93-6.98 (m, 3H, ArO-H).
3d	29.52	145.99 (d, $J_{PC} = 9.8$ Hz), 134.18 (d, $J_{PC} = 1.93$ Hz), 133.08 (s), 132.27 (d, $J_{PC} = 2.80$ Hz), 131.73 (d, $J_{PC} = 10.31$ Hz), 130.27 (d, $J_{PC} = 2.85$ Hz), 129.66 (d, $J_{PC} = 1.57$ Hz), 128.56 (d, $J_{PC} = 13.42$ Hz), 20.57 (s), 18.07 (s).	2.00 (s, 6H, 2,6-di-CH ₃), 2.22 (s, 3H, 4-CH ₃), 7.47-7.94 (m, 10 H, Ar-H); 6.78 (s, 3H, ArO-H).
3e	30.32	148.48 (d, $J_{PC} = 8.28$ Hz), 147.35 (s), 132.38 (d, $J_{PC} = 2.92$ Hz), 132.21 (s), 131.89 (d, $J_{PC} = 10.35$ Hz), 130.38 (s), 128.66 (d, $J_{PC} = 13.43$ Hz), 126.50 (s), 120.11 (d, $J_{PC} = 4.66$ Hz), 34.29 (s), 31.36 (s).	1.26 (s, 9H, 4-Bu ^t), 7.09-7.93 (m, 10 H, Ar-H); 6.78 (s, 4H, ArO-H).
3f	29.76	147.11 (d, $J_{PC} = 0.76$ Hz), 132.56 (s), 132.36 (d, $J_{PC} = 2.79$ Hz), 131.79 (d, $J_{PC} = 10.39$ Hz), 128.68 (d, $J_{PC} = 13.37$ Hz), 123.77 (s) 119.49 (d, $J_{PC} = 3.64$ Hz), 34.18 (s), 31.40 (s), 17.18 (s).	1.26 (s, 9H, 4-Bu ^t), 2.33 (s, 3H, 2-CH ₃), 7.88-7.96 (m, 10 H, Ar-H); 7.01-7.68 (m, 3H, ArO-H).
3g	29.51	148.49 (d, $J_{PC} = 8.37$ Hz), 138.79 ((d, $J_{PC} = 6.81$ Hz), 132.88 (s), 132.37 (s), 132.38 (d, $J_{PC} = 2.89$ Hz), 131.75 (d, $J_{PC} = 10.54$ Hz), 130.61 (s), 128.59 (d, $J_{PC} = 13.54$ Hz), 127.39 (s), 119.77 (d, $J_{PC} = 5.21$ Hz), 34.52 (s), 29.99 (s), 20.93 (s).	1.49 (s, 9H, 2-Bu ^t), 2.36 (s, 3H, 4-CH ₃), 6.84-7.46 (m, 3H, Ar-H).
3h	28.20	149.56 (d, $J_{PC} = 11.03$ Hz), 141.42 (d, $J_{PC} = 4.66$ Hz), 134.56 (s), 132.73 (s), 132.03 (d, $J_{PC} = 2.81$ Hz), 131.61 (d, $J_{PC} = 10.15$ Hz), 128.58 (d, $J_{PC} = 9.96$ Hz) 125.57 (s), 124.31(d, $J_{PC} = 0.69$ Hz), 34.68 (s), 30.50 (s), 21.19 (s).	1.19 (s, 9H, 2-C(CH ₃) ₃), 2.15 (s, 3H, 6-CH ₃), 7.93-8.00 (m, 10 H, Ar-H); 6.98-7.57 (m, 3H, ArO-H).
3i	29.92	142.77 (d, $J_{PC} = 3.57$ Hz), 141.71 (d, $J_{PC} = 9.39$ Hz), 132.45 (d, $J_{PC} = 10.03$ Hz), 132.09 (d, $J_{PC} = 2.98$ Hz), 130.08 (s), 128.31 (d, $J_{PC} = 13.31$ Hz), 36.76 (s), 33.11 (s), 21.02 (s).	1.19 (s, 18H, 2,6-di-Bu ^t), 2.31 (s, 3H, 4-CH ₃); 7.28-7.63 (m, 10 H, Ar-H); 7.00 (s, 2H, ArO-H).
3j	31.91	145.23 (d, $J_{PC} = 1.93$ Hz), 142.06 (d, $J_{PC} = 3.42$ Hz), 141.85 (d, $J_{PC} = 9.32$ Hz), 132.38 (d, $J_{PC} = 10.06$ Hz), 132.05 (d; $J_{PC} = 2.82$ Hz), 130.08 (s), 128.24 (d, $J_{PC} = 13.32$ Hz), 124.28 (d, $J_{PC} = 1.99$ Hz), 37.02 (s), 34.36 (s), 33.09 (s), 31.51 (s).	1.22 (s, 18H, 2,6-di-C(CH ₃) ₃), 1.33 (s, 9H, 4-C(CH ₃) ₃), 7.36-7.57 (m, 10 H, Ar-H); 7.20 (s, 2H, ArO-H).

Tablo 4.1. (3a-j) bileşiklerine ait ³¹P, ¹³C ve ¹H NMR verileri

Bileşik No	³¹ P (δ ppm)	¹³ C (δ ppm)	¹ H (δ ppm)
5a	19.00	111.99 (d, J _{PC} = 3 Hz), 117.10 (s), 128.70 (d, J _{PC} = 12.8 Hz), 130.77 (s), 131.84 (d, J _{PC} = 9.8 Hz), 132.42 (d, J _{PC} =7.5 Hz) 138.01 (s), 147.95 (s), 154.04 (d, J _{PC} = 3 Hz)	6.65-7.93 (m, 14H, Ar-H); 4.81 (s, 1H, NH).
5b	20.59	117.00 (s), 118.31 (s), 128.34 (s), 128.51 (s), 131.70 (s), 131.81 (s), 138.19 (s), 145.66 (s), 17.28 (s)	5.61 (s, 1H, NH), 2.24 (s, 3H, 3-CH ₃), 7.06-7.43 (m, 13H, Ar-H)
5c	19.03	154.07 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 149.46 (s), 147.53 (s), 132.63 (s), 131.95 (d, J _{PC} = 10.5 Hz), 130.92 (s), 128.66 (d, J _{PC} = 13.5 Hz), 118.57 (s), 112.35 (d, J _{PC} = 3 Hz), 21.12 (s)	4.76 (s, 1H, NH), 2.30 (s, 3H, 4-CH ₃), 6.53-7.89 (m, 13H, Ar-H)
5d	18.88	151.97 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 147.63 (s), 138.74 (s), 132.08 (d, J _{PC} = 9.8 Hz), 132.69 (s), 130.98 (s), 128.79 (d, J _{PC} = 13.5 Hz), 125.99 (s), 111.67 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 17.47 (s)	5.36 (s, 1H, NH), 2.11 (s, 3H, 5-CH ₃), 6.92-7.91 (m, 13H, Ar-H)
5e	18.52	157.29 (s), 152.92 (s), 138.35 (s), 132.37 (d, J _{PC} = 3 Hz), 131.91 (d, J _{PC} = 9.8 Hz), 130.72 (s), 128.85 (d, J _{PC} = 13.5 Hz), 116.69 (s), 108.52 (s), 24.00 (s)	4.80 (s, 1H, NH), 2.35 (s, 3H, 6-CH ₃), 6.65-7.89 (m, 13H, Ar-H)

Tablo 4.2. (5a-e) bileşiklerine ait ³¹P, ¹³C ve ¹H NMR verileri

³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. Halka fosforuna grupların bağlanması ile değişen kimyasal çevresini takip etmek için kullanılır. Örneğin, trimerin ³¹P-NMR kimyasal kayma değeri 19,3 ppm iken bu değer N₃P₃(OPh)₆ bileşiğinde -9 ppm'e, N₃P₃(NH₂)₆ bileşiğinde -18,8 ppm'e kaymaktadır. Değişik oranlarda yan grupların bağlanmasıyla sentezlenen fosfazen türevlerinde farklı kimyasal çevreye ait fosfor atomları bulunduğu için kimyasal kayma değerleri değişmektedir. Tez kapsamında sentezlenen organofosfor bileşiklerinin ³¹P NMR kimyasal kayma değerlerinin nasıl değiştiği tablolarda görülmektedir.

Sentezlenen **3a-j**, **5a-e**, **9a-h**, **11**, **13**, **15**, **17a-e**, **18**, **19**, **20** nolu bileşiklerin ¹³C-NMR ve ¹H NMR spektrumları CDCl₃ da kaydedilerek, bileşiklerdeki farklı kimyasal çevreye sahip karbonların ve protonların kimyasal kayma değerleri belirlendi. NMR verilerini değerlendirirken kolaylık olması açısından değerler tablolar halinde de verilmiştir.

Bileşik No	³¹ P (δ ppm)	¹³ C (δ ppm)	¹ H (δ ppm)
8	74.27	121.95 (s) , 127.31 (s), 128.94 (s), 130.24 (s), 148.31 (s), 1.06 (s)	7.02-7.79 (m, 8 H, Ar-H)
9a	68.05	120.43 (d, J _{PC} = 3.8 Hz), 121.83 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 126.63 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 127.52 (d, J _{PC} = 2.3 Hz) , 128.95 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 129.55 (d, J _{PC} = 6 Hz), 130.00 (s), 132.14 (s), 135.37 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 147.40 (s), 147.30 (s), 148.44 (d, J _{PC} = 15 Hz), 16.55 (s), 20.82 (s)	2.31 (s, 3H, 4-CH ₃), 2.35 (s, 3H, 2- CH ₃), 7.02-7.62 (m, 11 H, Ar-H)
9b	68.21	118.00 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 121.85 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 126.68 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 126.71 (s), 128.95 (s), 130.04 (s), 130.60 (s), 134.22 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 138.37 (s), 148.38 (d, J _{PC} = 10.5 Hz), 148.59 (d, J _{PC} = 6.8 Hz), 19.23 (s), 20.01 (s)	2.27 (s, 3H, 4-CH ₃), 2.30 (s, 3H, 3- CH ₃), 7.02-7.98 (m, 11 H, Ar-H)
9c	68.44	121.80 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 125.70 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 126.58 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 128.90 (s), 129.02 (s), 129.94 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 130.56 (s), 148.39 (d, J _{PC} = 11.3 Hz), 149.19 (d, J _{PC} = 7.5 Hz), 17.63 (s)	2.50 (s, 6H, 2,6-di-CH ₃), 7.05-7.64 (m, 11 H, Ar-H)
9d	69.00	121.87 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 126.60 (s), 128.93 (s), 129.63 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 129.99 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 130.04 (s), 135.18 (d, J _{PC} = 3 Hz), 147.17 (d, J _{PC} = 8.3 Hz), 148.40 (d, J _{PC} = 12 Hz), 17.55 (s), 20.78 (s)	2.31 (s, 3H, 4-CH ₃), 2.46 (s, 6H, 2,6-di-CH ₃), 6.93-7.64 (m, 10 H, Ar-H)
9e	67.73	120.25 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 121.76 (d, J _{PC} = 3.8 Hz), 126.67 (s), 128.91 (s), 128.93 (s), 130.04 (s), 148.32 (s), 148.36 (s), 148.69 (d, J _{PC} =4.5 Hz), 31.44 (s), 34.51 (s)	1.35 (s, 9H, 4-Bu ^t), 7.24-7.62 (m, 12H, Ar-H)
9f	67.54	119.92 (d, J _{PC} = 3 Hz), 121.78 (d, J _{PC} = 3.8 Hz), 123.95 (d, J _{PC} = 1.5 Hz), 126.66 (d, J _{PC} = 3 Hz), 128.53 (s), 128.93 (s), 130.00 (s), 147.27 (d, J _{PC} = 7.5 Hz), 148.32 (s), 148.52 (d, J _{PC} = 1.5 Hz), 16.87 (s), 31.46 (s), 34.39 (s)	1.34 (s, 9H, 4-Bu ^t), 2.34 (s, 3H, 2- CH ₃), 7.23-7.62 (m, 11H, Ar-H).
9g	67.40	120.79 (d, J _{PC} = 3.8 Hz), 121.85 (d, J _{PC} = 3 Hz), 126.68 (s), 127.48 (s), 128.41 (s), 128.98 (s), 130.01 (s), 134.63 (s), 139.62 (d, J _{PC} = 7.5 Hz), 147.74 (d, J _{PC} = 6 Hz), 148.40 (d, J _{PC} = 12 Hz), 21.16 (s), 30.23 (s), 34.56 (s)	1.42 (s, 9H, 2- Bu ^t), 2.37 (s, 3H, 4- CH ₃), 7.06-7.62 (m, 10 H, Ar-H)
9h	68.41	121.98 (d, J _{PC} = 4.5 Hz), 125.70 (d, J _{PC} = 14.3 Hz), 126.74 (s), 129.01 (s), 130.06 (s), 130.27 (s), 131.72 (d, J _{PC} = 3.8 Hz), 141.67 (d, J _{PC} = 6 Hz), 148.70 (d, J _{PC} = 11.3 Hz), 149.97 (d, J _{PC} = 7.5 Hz), 19.82 (s), 31.01 (s), 35.17 (s)	1.65 (s, 9H, 2- Bu ^t), 2.83 (s, 3H, 6- CH ₃), 7.18-7.57 (m, 10 H, Ar-H)

Tablo 4.3. (8, 9a-h) bileşiklerine ait ³¹P, ¹³C ve ¹H NMR verileri

Bileşik No	³¹ P (δ ppm)	¹³ C (δ ppm)	¹ H (δ ppm)
17a	-6.45 (² J _{PP} = 32.1 Hz, B), 2.25 (² J _{PP} = 23 Hz, A), 14.45 (² J _{PP} = 23 Hz, C)	18.91 (s), 33.77 (d, J _{PC} =13.5 Hz), 112.82 (d, J _{PC} = 6 Hz), 122.69 (d, J _{PC} = 2.3 Hz), 163.49 (d, ² J _{PC} = 8.3 Hz)	5.71-7.34 (m, 4H, pr-H); 5.38 (s, 1H, NH).
17c	-12.29 (² J _{PP} = 30.2 Hz, A), -7.14 (² J _{PP} = 30.2 Hz, C), -6.22 (² J _{PP} = 36.3 Hz, B)	23.06 (s), 114.93 (s), 119.72 (s), 136.50 (s), 149.13 (s), 159.87 (s)	2.59 (s, 1H, NH), 2.64 (s, 3H, 4-CH ₃), 7.13-8.09 (m, 3H, pr-H)
17d	-11.73 (² J _{PP} = 30.2 Hz, A), -6.88 (² J _{PP} = 30.2 Hz, C), -6.11 (² J _{PP} = 36.3 Hz, B)	17.36 (s), 116.10 (d, J _{PC} = 7.5 Hz), 124.70 (s), 139.70 (s), 143.83 (s), 153.24 (d, J _{PC} = 9 Hz)	2.32 (s, 3H, 5-CH ₃), 7.28-8.13 (m, 3H, pr-H)
17e	-17.81 (² J _{PP} = 44.8 Hz, A), -7.36 (² J _{PP} = 32.7 Hz, C), -4.54 (² J _{PP} = 32.7 Hz, B)	19.67 (s), 31.59 (s), 111.79 (s), 118.32 (s), 145.60 (s), 150.67 (s)	2.79 (s, 3H, 6-CH ₃), 7.12-8.38 (m, 3H, Ar-H)

Tablo 4.4. (17a-e) bileşiklerine ait ³¹P, ¹³C ve ¹H NMR verileri

4. KAYNAKLAR

- [1] L. D. Quin, *A Guide To Organophosphorus Chemistry*, Wiley, New York, 2000.
- [2] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus, An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, New York, 1990.
- [3] H. Takaya, ; S. Akutagawa,; R. Noyori, **Org. Synth.**, Coll. Vol. VIII (1993) 57.
- [4] H. R. Allcock, *Phosphorus – Nitrogen Compound*, **Academic Press**, Newyork and London 1972.
- [5] B. J. Walker, *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd. Harmondsworth Middlesex, England 120-124.
- [6] K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W.Pankow, *Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique*, **Helv. Chim. Acta**, 19 (1936) 930-948.
- [7] L. O. Brockway, W. M. Bright, *The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, P₃N₃Cl₆*, **J. Am. Chem. Soc.** 65 (1943) 1551-1554.
- [8] M. B., Abou-Donia, *Organophosphorus pesticides. Handbook of neurotoxicology*, Chang LW, Dyer RS Eds, New York 1994.
- [9] C. Y., Yuan, Y. M. Qi, *Studies on Organophosphorus Compounds XXVIII. An Improved Synthetic Route to 1-Amino-Substituted Benzyl Phosphonic and -Phosphinic Acids*, **Synthesis** (1988) 472-474.
- [10] C. K. Fest, J. Schmidt, *The chemistry of organophosphorus pesticides*, 2nd ed.; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [11] J. R. Van Wager, *Miscellaneous Phosphorus Applications-Phosphorus and Its Compounds*, Chap. 32, Interscience, New York 1961.
- [12] G. Schrader, *Bie entwicklung neuer insektizider phosphorsanreester* 3rd ed.; Weinheim,Verlag Chemie 1963.
- [13] H. Arnold, F. Baureseaux, N. Brock, *On the relation between the chemical composition and the cancerotoxic effect in a series of phosphamide esters of bis-(beta-chloroethyl)-amine*,**Arzneimittel Forsch**, 11 (1961) 143-58.
- [14] O. M. Friedman, E. Bager, V. Gublianskar, H. Sommer, *Synthesis of N-Phosphorylated Derivatives of Nitrogen Mustards with Latent Cytotoxicity*, **J. Med. Chem.**, 6 (1963) 50-58.
- [15] H. Zimmer, A. Sill, *Potential anticancer agents IV. Heterocyclic phosphoramidate nitrogen mustards*, **Prog. Drug Res.**, 14 (1964) 1150.
- [16] L. Horner, F. Roettger, **Corrosion**, 16 (1963) 57-; Chem. Abstr. 1964, 61.
- [17] H. D. Gillman, *Fluorinated phosphinic acids*, US Patent Appl. 946 265, Chem. Abstr. (1979) 91.
- [18] M. J. Alcon, G. Ribera, M. Galia, V. Cadiz, *Synthesis, characterization and polymerization of isobutylbis(glycidylpropylether) phosphine oxide*, **Polymer**, 44 (2003) 7291- 7298.
- [19] S. Maiti, S. Banerjee, S. K. Palit, *Phosphorus-containing polymers*, **Prog. Poly. Sci.**, 18 (1993) 227- 261.
- [20] G. F. Makhaeva, S. B. Fomicheva, L. V. Zhuravleva, A. N. Yarkovich, A. V. Kharitono, V. V. Malygin, *Synthesis of O-aryl-diarylphosphinates and study of*

- their interaction with neurotoxic esterase and acetylcholinesterase*, **Pharm. Chem. J.**, 35 (2001) 190-192.
- [21] V. Kubiček, I. Řehoř, J. Havličková, J. Kotek, I. Cisařova, P. Hermann, and I. Lukeš, *Synthesis and Coordination Behavior of Symmetrical Tetraamine Phosphinic Acids*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2007) 3881-3891.
- [22] S. Hoz, E. J. Dunn, E. Buncel, R. A. B. Bannard, J. G. Purdon, *A novel substituent effect on ³¹P NMR chemical shifts in the aryl diphenylphosphinate series*, **Phosphorus Sulfur**, 24 (1985) 321-326.
- [23] E. J. Dunn, E. Buncel, *Metal ion catalysis in nucleophilic displacement reactions at carbon, phosphorus, and sulfur centers. I. Catalysis by metal ions in the reaction of p-nitrophenyl diphenylphosphinate with ethoxide*. **Can. J. Chem.** 67 (1989) 1440-1448.
- [24] E. J. Dunn, R. Y. Moir, E. Buncel, J. G. Purdon, R. A. B. Bannard, *Metal ion catalysis in nucleophilic displacement reactions at carbon, phosphorus, and sulfur centers. II. Metal ion catalysis in the reaction of p-nitrophenyl diphenylphosphinate with alkali metal phenoxides in ethanol*, **Can. J. Chem.** 68 (1990) 1837-1845.
- [25] I. H. Um, K. Akhtar, Y. H. Shin, J. Y. Han, *Aminolyses of Aryl Diphenylphosphinates and Diphenylphosphinothioates: Effect of Modification of Electrophilic Center from P=O to P=S*, **J. Org. Chem.** 72 (2007) 3823-3829.
- [26] I. Onyido, K. Albright, E. Buncel, *Catalysis of the ethanolysis of aryl methyl phenyl phosphinate esters by alkali metal ions: transition state structures for uncatalyzed and metal ion-catalyzed reactions*, **Org. Biomol. Chem.** 3 (2005) 1468-1475.
- [27] K. T. Douglas, and A. Williams, *Nucleophilic versus General Base Catalysis in Phosphyl (Pv) Group transfer: Application to α-Chymotrypsin Action*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2** (1976) 515-521.
- [28] J. E. Quick, D. L. Venezky, *Preparation of Alkyl Diphenylphosphinates*, **J. Chem. Eng. Data** 15 (1970) 377-378.
- [29] P. Haake, G. Hurst, *Reactions of Phosphinates. The Acid-Catalyzed and Acid-Inhibited Hydrolysis of p-Nitrophenyl Diphenylphosphinate*, **J. Am. Chem. Soc.** 88 (1966) 2544-2550.
- [30] K. T. Douglas, A. Williams, J. S. Loran, *Aminolysis and Base-catalysed Hydrolysis of Aryl Phenylphosphonamidates and amidothionates: Reactions close to the E1cB-Bimolecular Nucleophilic Mechanistic Borderline*, **J. Chem. Soc. Perkin Trans 2**, (1975) 1010-1016.
- [31] R. E. Christopher, I. R. Gordon and L. M. Venanti, *Complexes of Mixed Phosphorus-Nitrogen Ligands. Part 11.1 Some Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II) with Three o-Dimethylaminophenylphosphines* **J. Chem. Soc.** (1968) 205-211.
- [32] W. V. Dahlhoff, T. R. Dock, G. H. Ford, S. M. Nelson, *Iron(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes of phosphorus-nitrogen ligands*, **J. Inorg. Nucl. Chem.** 33 (1971) 1799-1811.

- [33] E. Uhlig, and S. Keiser, *Palladium(II)-Komplexe des β -(Diphenylphosphino)- α -thylpyridins - (2) und des β -(Diphenylarsino)- α -thylpyridins-(2)* **Z. Annorg. Aug Chem.**, 406 (1974) 406, 1-6.
- [34] M. M. Taqui Khan, A. Purshotham Reddy, *Synthesis and characterization of transition metal complexes of a new bidentate ligand {2-(diphenylphosphino)ethyl} benzylamine*, **Polyhedron** 61 (1987) 2009-2018.
- [35] A. Del Zoho, G. Nardin, P. Rigo, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (1997) 3343.
- [36] A. Del Zoho, A. Mezzetti, and P. Rigo, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** 1997, 2257.
- [37] P. Braunstein, M. D. Fryzuk, M. L. Dall, F. Nand, S. J. Rettig, F. Speiger, *Synthesis and structure of Pd(II) complexes containing chelating (phosphinomethyl)oxazoline P,N-type ligands; copolymerisation of ethylene/CO*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** (2000) 1067-1074.
- [38] G. Chelucci, G. Orru, G. Pinna, *Chiral P,N-ligands with pyridine-nitrogen and phosphorus donor atoms. Syntheses and applications in asymmetric catalysis*, **Tetrahedron** (2003) 59, 9471-9515.
- [39] P. Braunstein, C. Frison, X. Morise, R. D. Adams, *Coordination properties of novel hemilabile acetamide-derived P,O phosphine ligands. Crystal structures of $Ph_2PNHC(O)Me$ and $[PdMe\{PPh_2NHC(O)Me\}\{PPh_2NHC(O)Me\}][O_3SCF_3]$* **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** (2000) 2205-2214.
- [40] A. M. Trzeciak, J. J. Zionkowski, L. Tadeusz, R. Choukroun, *Novel rhodium(I) complexes with (2-hydroxyphenyl)diphenylphosphine ligand: catalytic properties and X-ray structures of $Rh(OC_6H_4PPh_2)(CO)(PPh_3)$ and $Rh(OC_6H_4PPh_2)\{P(OPh)_3\}_2 \cdot 0.5C_6H_6$* , **J. Organomet. Chem.** 575 (1999) 87-97.
- [41] J. R. Dilworth, N. Wheatley, *The preparation and coordination chemistry of phosphorus sulfur donor ligands*, **Coord. Chem. Rev.** 199 (2000) 89-158.
- [42] K. Kashiwabara, N. Taguchi, H. D. Takagi, K. Nakajima, T. Suzuki, *Synthesis and structural characterization of cobalt (III) complexes of hybrid donor-type didentate or tetradentate ligands bearing dimethylphosphino and thioether groups*, **Polyhedron** 17 (1998) 1817-1829.
- [43] I. D. Kostas, B. R. Steell, A. Terzis, S. V. Amosova, *A palladium complex with a new hemilabile amino- and sulfur-containing phosphinite ligand as an efficient catalyst for the Heck reaction of aryl bromides with styrene. The effect of the amino group*, **Tetrahedron** 59 (2003) 3467-3473.
- [44] V. V. Iyer, G. W. Griesgraber, M. R. Radmer, E. J. McIntee, C. R. Wagner, *Synthesis, in Vitro Anti-Breast Cancer Activity, and Intracellular Decomposition of Amino Acid Methyl Ester and Alkyl Amide Phosphoramidate Monoesters of 3'-Azido-3'-deoxythymidine (AZT)*, **J. Med. Chem.** 43 (2000) 2266-2274.
- [45] S. L. Chang, G. Griesgraber, C. R. Wagner, *Nucleosides Nucleotides* 2001, 20, 1571-1582.
- [46] J. Michalski, T. Modro, A. Zwierzak, *Anhydrides of Organophosphorus Acids. Part II." The Synthesis of Tri- and Tetra-alkyl Esters of Phosphorous Phosphoric Anhydride*, **J. Chem. Soc.** (1961) 4904-4906.
- [47] L. A. Slotin, *Current Methods of Phosphorylation of Biological Molecules*, **Synthesis** (1977) 737-752.
- [48] D. R. Boyd, *Action of the Chlorides of Phosphorus on Aromatic Ethers of Glycerol. Diaryloxyisopropylphosphorous Acids.*, **J. Chem. Soc.** 79 (1901) 1221-1227.
- [49] J. E. Marugg, M. Tromp, E. Kuyl-Yeheskiesly, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *A convenient and general approach to the synthesis of properly protected*

d-nucleoside-3'-hydrogen phosphonates via phosphite intermediates, **Tetrahedron Lett.** 27 (1986) 2661–2664.

- [50] E. Cherbuliez, F. Hunkeler, G. Weber, J. Rabinowitz, *Recherches sur la formation et la transformation de esters LII [1][±] Monoesters phosphoreux de divers types d'alcools*, **Helv. Chim. Acta**, 47 (1964) 1647–1653.
- [51] J. Jankowska, M. Sobkowski, J. Stawinski, A. Kraszewski, *Studies on aryl H-phosphonates. I. An efficient method for the preparation of deoxyribo- and ribonucleoside 3'-H-phosphonate monoesters by transesterification of diphenyl H-phosphonate*, **Tetrahedron Lett.** 35 (1994) 3355–3358.
- [52] L. Coudray, I. Abrunhosa-Thomas, J. L. Montchamp, *New Access to H - Phosphonates via metal catalyzed phosphorus-oxygen bond formation*, **Tetrahedron Lett.**, 48 (2007) 6505–6508.
- [53] S. Kingsley, V. Chandrasekhar, C. Incarvito, M. K. Lam, A. L. Rheingold, *Tethered pyrazolyl phosphinate: pyrazolyl-N- and phosphoryl-O-Metal Coordination in Ph₂P(O){OCH₂CH₂(3,5-Me₂Pz)}*, **Inorg. Chem.** 40 (2001) 5890–5896.
- [54] M. Venugopal, B. Sankar Reddy, C. Devendranath Reddy, K. D. Berlin, *Synthesis and antimicrobial activity of 2-substituted-2,3-dihydro-5-propoxy-1H-1,3,2-benzodiazaphosphorle-2-oxides*, **J. Heterocycl. Chem.** 38 (2001) 275–279.
- [55] A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Pergamon Press: Oxford, U.K. 1996.
- [56] P. V. G Reddy, Y. H. Babu, C. S. Reddy, D. Srinivasulu, *Synthesis of 2-substituted-2,3-dihydro-5-benzoyl-1H-1,3,2-benzodiazaphosphole 2-oxides/sulfides*, **Heteroatom Chem.** 13 (2002) 340–345.
- [57] R. Engel, (Ed.), *Handbook of Organophosphorus Chemistry*, Marcel Decker, Inc., New York 1992.
- [58] K. Srinivasulu, M. A. Kumar, C. N. Raju, C. S. Reddy, *Synthesis and bioactivity of some new 2-substituted-3,4-dihydro-1-(9H-carbazol-4-yloxy)methyl-3-[2-(2-methoxyphenoxy) ethyl]-1,3,2 λ⁵-oxazaphosphole 2-oxides, sulfides and selenides*. **Arkivoc.** (2007) xiv,100–109.
- [59] B. S. Krishna, A. J. Rao, K. R. M. Naidu, V. K. Rao, C. N. Raju, *Synthesis and antibacterial activity studies of novel 2-substituted-1,3,2-oxazaphosphole-2-oxide derivatives of (S)-(+)-prolinol*, **Org. Commun.** 3:4, (2010) 98–105.
- [60] A. L. Casalnuovo, T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, *Ligand Electronic Effects in Asymmetric Catalysis: Enhanced Enantioselectivity in the Asymmetric Hydrocyanation of Vinylarenes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 116 (1994) 9869–9882.
- [61] M. Casey, M. P. Smyth, *Ligand Electronic Effects in Enantioselective Diethylzinc Additions*, **Synlett**, (2003) 1, 102–106.
- [62] E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Guler, *Electronic Tuning of Asymmetric Catalysts*, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 6703–6704.
- [63] T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, *Electronic effects in asymmetric catalysis: Hydroformylation of olefins*, **Tetrahedron Lett.**, 35 (1994) 4295–4298.
- [64] Z. Fei, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *New diphosphine systems*, **Polyhedron**, 20 (2001) 3355–3360.

- [65] J. F. Labarre, G. Guerch, F. Sournies, *Attempts at the production of more selective antitumourals: Part I. The antineoplastic activity of cyclophosphazenes linked to the polyamines 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane (putrescine)*. **J. Of Mol. Struct.** 117 (1984) 59-72.
- [66] K. Brandt, R. Kruszynski, T. J. Bartzak, and I. P. Czomperlik, *AIDS - related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action*. **Inorg. Chim. Acta.** 322 (2001) 138-144.
- [67] H. Baek, Y. Cho, C. Lee, Y. Sohn, *Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine)platinum(II) conjugates.*, **Anti-Cancer Drugs** 11 (2000) 715-725.
- [68] S. Begeç, S. Alataş, *The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ligands including mercapto groups.*, **Phosphorous, Sulfur and Silicon**, 181 (2006) 2387-2394.
- [69] C. Lensink, D. R. Barteld, C. Van de Johan Grampel, *Geminal Bis [(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes; Synthesis, substitution reactions and nuclear magnetic resonance spectra*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** (1984) 1521-1526.
- [70] C.W. Allen, *The use of phosphazenes as fire resistant materials*, **J. Fire Sci.**, 11 (1993) 320-328.
- [71] G. A. Carriedo, F. J. G. Alonso, J. L. Garcia, J. R. Carbajo, F. P. Ortiz, *Synthesis and ^1H , ^{15}N -, ^{31}P -, ^{183}W - Multinuclear Magnetic resonance study of the cyclotriphosphazenes $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})_2(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_2]$ and $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_4]$ and their $\text{W}(\text{CO})_5$ Complexes.*, (*dobp*: 2,2'-dioxybiphenyl), **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1015-1020.
- [72] A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, Z. Kılıç, N. Gündüz, M. Yıldız and T. Hökelek, *Unusual Products in The reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Sodium Aryl Oxides*, **Heteroatom Chem.**, 7 (1996) 249-256.
- [73] T. Hökelek, A. Kılıç, S. Begeç, Z. Kılıç, *2,4,4,6,6-Pentachloro-2-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)cyclo-2 λ^3 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene*, **Acta Crystallographica**, 55 (1999) 783-785.
- [74] S. Begeç, S. Alataş, and A. Kılıç, *The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Pyridine Derivatives*, **Heteroatom Chem.**, 17 (2006) 57-60.
- [75] S. Begeç, S. Alataş, A. Kılıç, *Synthesis and characterization of novel alkyl-substituted aryl diphenylphosphinate esters*, **Phosphorus, Sulfur, and Silicon**, 186 (2011) 1531-1537.
- [76] M. S. Bhatia and Pawanjit, *Phosphorus-containing heterocycles as fungicides: Synthesis of 2,2'-diphenylene chlorophosphonate and 2,2'-diphenylene chlorothiophosphonate*, **Cellular and Molecular Life Sciences**, 32 (1976) 1111.

ÖZGEÇMİŞ

Sümeyya Alataş 1981 yılında Malatya`da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Malatya`da tamamladı. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne kayıt yaptırdı. 2003 yılında bu bölümden mezun oldu ve aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsünde Yüksek lisans eğitimine başladı.2005 yılında yüksek lisansını tamamladı ve aynı yıl doktora eğitimine başladı. 2009 yılından beri İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünün Anorganik Kimya Anabilim dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.