

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bazı Dibenzo-diaza-crown Eterlerin Mikrodalga Yöntemi ile Sentezi ve
Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

Nezihe BAŞARAN

HAZİRAN 2016

Kimya Anabilim Dalında Nezihe BAŞARAN tarafından hazırlanan BAZI DİBENZO-DİAZA-CROWN ETERLERİN MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

(Prof. Dr. Zeki ÖKTEM)

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.


(Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN)

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : (Prof. Dr. Hakan DAL)

Üye (Danışman) : (Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN)

Üye : (Yrd. Doç. Dr. Salih ÖKTEN)

29/06/2016

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

(Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU)

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Canum Babama

ÖZET

BAZI DİBENZO-DİAZA-CROWN ETERLERİN MİKRODALGA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

BAŞARAN, Nezihe

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

Haziran 2016, sayfa 196

Bu çalışmada, salisilaldehit ile 1, 2-dibromoetan, 1,4- dibromobütan ve 1,5-dibromopentan bileşiklerinin mikrodalga yöntemi ile tepkimesinden dialdehit bileşikleri (**1-3**) sentezlenmiştir. Dialdehitler ile 1,2-diaminopropanın etkileştirilmesinden imin bileşikleri, bu bileşiklerin NaBH_4 ile indirgenmesinden dibenzo-amino-taç eter bileşikleri (**4-6**) sentezlendi. Dibenzo-amino-taç eter bileşiklerinin trimer ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ile 1:1 mol oranında THF çözücüsü içerisinde etkileştirilmesinden monospiro-fosfazen türevleri (**7-9**) sentezlendi. Monospiro-fosfazen bileşikleri ile pirolidinin mikrodalga destekli tepkimelerinden tamamen süstitüe olmuş fosfazen bileşikleri (**10-12**) sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, MS, FTIR, RAMAN ve NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , COSY, HMBC ve HSQC), yöntemleri ile aydınlatıldı. Bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile belirlendi.

Anahtar kelimeler: Dibenzo-diaza-crown eterler, Fosfazenler, spiro-fosfazenler, mikrodalga destekli sentez, termal analiz, NMR.



ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME DIBENZO-DIAZA-CROWN ETHERS BY
MICROWAVE METHOD AND INVESTIGATION OF REACTIONS WITH
HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE

BAŞARAN, Nezihe

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Muhammet IŞIKLAN

June 2016, pages 196

In this study, dialdehyde compounds (**1-3**) have been synthesised via the microwave assisted synthesis method, from the reactions of the salicylaldehyde with 1,2-dibromoethane, 1,4-dibromobutane and 1,5-dibromopentane. Dibenzo-diamino-crown ether compounds (**4-6**) have been obtained by the reduction of corresponding dibenzo-diaza-imino-crown ethers with NaBH_4 in alcohol solutions, which prepared by the reactions of dialdehydes with 1,2-diaminopropane. Monospirocyclophosphazene derivatives (**7-9**) have been synthesized by the reactions of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) and the dibenzo-diamino-crown ethers in THF

solutions. The microwave-assisted reactions of monospirocyclophosphazenes with the excess of pyrrolidine in toluene resulted in fully substituted products (**10-12**).

The structure of the compounds have been elucidated by elemental analyses, MS, FTIR, RAMAN and NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , COSY, HMBC and HSQC). The thermal properties of the compounds have been determined by the DSC and TGA techniques.

Keywords: Dibenzo-diaza-crown ethers, Phosphazenes, *spiro*-phosphazenes, microwave assisted synthesis, thermal analysis, NMR.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve beni bu konuda yönlendiren saygıdeğer hocam ve danıőmanım, Sayın Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN'a tüm katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deney imkânlarını bizlerin hizmetine sunan Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarına, sentezlenen bileşiklerin analizlerinin yapılmasında emeği geçen Sayın Ümit H. EROL'a ve tez çalıőmam boyunca her zaman desteğini gördüğüm Sayın Gülberk ULKAR arkadaşlarıma teőekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanması esnasında maddi manevi yardımlarını esirgemeyen aileme teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Makrosiklik polieterler	2
1.1.1. Koronandlar	3
1.1.2. Lariat Eterler	5
1.1.3. Kriptandlar	6
1.2. Fosfazenler.....	7
1.2.1. Fosfazenlerin Reaksiyonları	8
1.2.1.1. Aminoliz Reaksiyonları	8
1.2.1.2. Alkoliz Reaksiyonları.....	12
1.2.1.3. Friedel-Craft Reaksiyonları.....	12

1.2.1.4. Hidroliz Reaksiyonları	13
1.2.2. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri	14
1.2.3. Fosfazenlerin Önemi	17
1.3. Mikrodalga Teknolojisi	18
1.3.1. Mikrodalga Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi.....	18
1.3.2. Mikrodalga nedir?.....	18
1.3.3. Mikrodalğanın Maddeler ile Etkileşimi.....	20
1.3.4. Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları	26
1.3.4.1. Tek Mod Mikrodalga Cihazı.....	26
1.3.4.2. Çoklu Mod Mikrodalga Cihazı	28
1.3.5. Mikrodalga Uygulamalarının Avantajları ve Dezavantajları.....	31
2.MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
2.1. Cihazlar	32
2.2. Kimyasallar	33
2.3.Çözücüler.....	34
2.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması	34
2.5. Yöntem	35
2.5.1. Dialdehit Bileşikleri Sentezi	35
2.5.1.1. 1,2-bis(2-formilfenil)etan (1) Bileşiğinin Sentezi.....	35
2.5.1.2. 1,4-bis(2-formilfenil)bütan (2) Bileşiğinin Sentezi.....	36
2.5.1.3. 1,5-bis(2-formilfenil)pentan (3) Bileşiğinin Sentezi.....	36
2.5.2. Makrohalkalı Amin Bileşikleri Sentezi	36

2.5.2.1. 7-metil-5,6,7,8,9,10,16,17-	
oktahidrodibenzo[e,m][1,4]diokza[8,11]diazasiklotetradecin (4)	
Bileşiminin Sentezi	37
2.5.2.2. 17-metil-6,7,8,9,15,16,17,18,19,20-	
dekahidrodibenzo[b,j][1,12]diokza[5,8]diazasiklohexadesin (5)	
Bileşiminin Sentezi	38
2.5.2.3. 18-metil-7,8,9,10,16,17,18,19,20,21-dekahidro-6H-	
dibenzo[b,j][1,12]diokza[5,8]diazasikloheptadesin (6) Bileşiminin	
Sentezi	38
2.5.3. Mono-spiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi	39
2.5.3.1. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2i5,4'i5,6'i5-spiro[6,9-	
dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzenasiklononafen-2,2'-	
[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (7) Bileşiminin Sentezi	40
2.5.3.2. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2i5,4'i5,6'i5-	
spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-	
dibenzenasikloundekafen-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (8)	
Bileşiminin Sentezi	40
2.5.3.3. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2i5,4'i5,6'i5-	
spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-	
dibenzenasiklododekafen-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (9)	
Bileşiminin Sentezi	41
2.5.4. Tamamen Süstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi	41
2.5.4.1. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2i5,4'i5,6'i5-	
spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-	

dibenzenasiklononafane-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (10)	
Bileşiminin Sentezi	42
2.5.4.2. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2i5,4'i5,6'i5- spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-	
dibenzenasikloundecafane-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (11)	
Bileşiminin Sentezi	42
2.5.4.3. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2i5,4'i5,6'i5- spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-	
dibenzenasiklododecafan-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (12)	
Bileşiminin Sentezi	43
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
3.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi.....	45
3.2. Bileşik 5'in Yapı Analizi.....	49
3.3. Bileşik 6'nın Yapı Analizi.....	53
3.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi.....	57
3.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi.....	62
3.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi.....	67
3.7. Bileşik 10'un Yapı Analizi.....	72
3.8. Bileşik 11'in Yapı Analizi.....	77
3.9. Bileşik 12'nin Yapı Analizi.....	83
4. SONUÇLAR	89
KAYNAKLAR	96
EKLER.....	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

2.1. Kimyasallar	33
2.2. Çözücüler	34
3.1. Bileşik(4) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	45
3.2. Bileşik(5) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	49
3.3. Bileşik(6) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	53
3.4. Bileşik(7) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	57
3.5. Bileşik(8) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	62
3.6. Bileşik(9) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	67
3.7. Bileşik(10) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	72
3.8. Bileşik(11) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	77
3.9. Bileşik(12) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri	83
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Açık Yapıları ve Adları.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

1.1. Makrosiklik Polieterlerin Sınıflandırılması	2
1.2. Etilenoksidin (-CH ₂ CH ₂ O-) halkalı oligomerleri	3
1.3. Koronand bileşiklerine örnek.....	4
1.4. Lariat eter bileşiklerine örnek	5
1.5. Kriptand yapılarına örnek	6
1.6. Trimerin dπ-pπ orbitallerinin örtüşmesi	7
1.7. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.....	8
1.8. Trimer ile aminlerin reaksiyonu	9
1.9. S _N 1 tipi reaksiyon mekanizması.....	9
1.10. S _N 2 tipi reaksiyon mekanizması.....	9
1.11. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim	10
1.12. Hekzaklorosiklotrifosfazen (N ₃ P ₃ Cl ₆)’de oluşabilecek geminal, non-geminal ve cis-trans izomerler	11
1.13. Fosfazenlerde Friedel-Craft reaksiyonları.....	13
1.14. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin hidroliz reaksiyon mekanizması ...	13
1.15. Kiral moleküller	14
1.16. Tek kiral merkezli bileşik	14
1.17. İki kiral merkezli bileşikler	15
1.18. İki kiral merkezde beklenen izomerler	15

1.19. İki kiral merkezli dispiro-fosfazen bileşikleri	16
1.20. Tröger bazı	17
1.21. Elektromanyetik dalga spektrumu.....	19
1.22. Bir elektromanyetik ışının bileşenleri	20
1.23. Konvansiyonel ısıtma işlemi	21
1.24. Mikrodalga ısıtmanın şematik gösterimi.....	21
1.25. Su molekülünün yapısı.....	23
1.26. a) Dışardan elektriksel alan uygulanmadığında b) Dışardan elektriksel alan uygulandığında moleküllerin hareketi	23
1.27. Bazı çözeltilerin $\tan\delta$, ϵ'' ve ϵ' değerlerinin gösterimi	25
1.28. Sabit duran dalga deseni	26
1.29. Tek modlu mikrodalga sistemi.....	27
1.30. Sentez amaçlı üretilen tek-mod mikrodalga cihazı	28
1.31. Çoklu mod mikrodalga sistemi	29
1.32. Atmosferik şartlara göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı	30
1.33. Kapalı basınç sistemine göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı	30
2.1. Dialdehit bileşikleri sentez yöntemi.....	35
2.2. Makrohalkalı amin bileşikleri sentez yöntemi	37
2.3. Mono-spirofosfazen bileşikleri sentez yöntemi	39
2.4. Tamamen süstitüe olmuş fosfazen bileşikleri sentez yöntemi	41

KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
°C	Santigrad
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Hz	Hertz
mL	Mililitre
mg	Miligram
l	Litre
THF	Tetrahidrofuran
Pyr	Pirolidin
TCE	Tetrakloroetan
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
NaBH ₄	Sodyumborhidrür

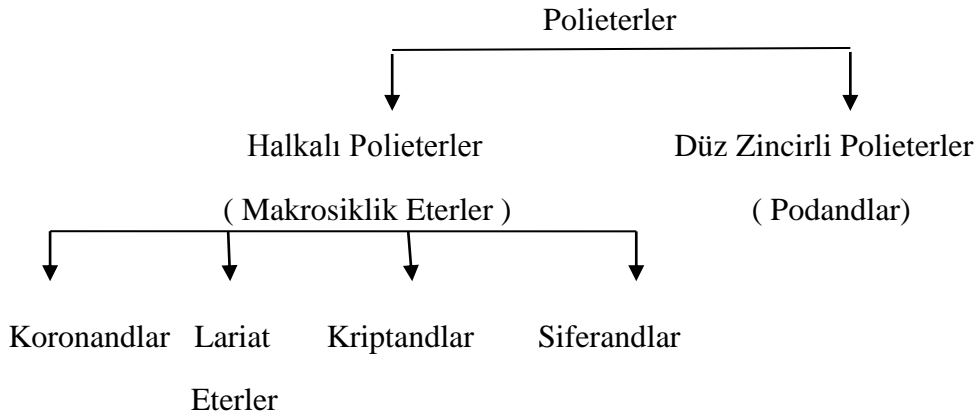
1.GİRİŞ

Aza-crown eterler, halkalı eter yapısındaki bazı oksijenlerin amin grupları ile yer değiştirmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Dibenzo-diaza-crown eterler ise makrosiklik halkaya bitişik benzen halkası içeren ve makrosiklik halkada hem oksijen hemde azot heteroatomları bulunduran (O_xN_y) , polieter grubu bileşiklerdir. Dibenzo-diaza-crown eter bileşikleri aromatik bir dialdehit ile bir diaminin birleştirilmesi sonucu oluşan diimin bileşiklerinin indirgenmesinden elde edilir. Dibenzo-ta eterler ilk defa 1975 yılında literatüre geçmiştir [1]. Geçiş metali kanyonları bu tür ligandlar ile seçimli olarak bağlanabilirler [2,3]. Bu nedenle, dibenzo-ta eterler koordinasyon kimyası, inorganik kimya ve biyokimya alanlarında önemli bileşiklerdir.

Fosfazenler, $(PNX_2)_n$ genel formülünde, fosfor ile azot arasında çift bağ bulunduran düz zincirli veya halkalı yapıda bileşiklerdir. Yapıdaki X atomu bir halojen olduğunda “halofosfazenler”, olarak adlandırılırlar. Halkalı halofosfazen bileşiklerinin en küçük yesi $(PNCl_2)_3$ bileşiği olup “trimer” veya “heksaklorosiklotrifosfazen” olarak adlandırılır. Fosfazenlerin yapısında bulunan klor atomları, primer aminler, sekonder aminler, alkoller, fenoller, dioller, tiyoller ve amino alkoller gibi nükleofillerle sübstitüsyon reaksiyonları verirler. Halkalı ve polimerik yapıdaki fosfazen bileşikleri yapılarındaki P=N bağlarının organik bileşiklerdeki C-C, C=C, C-N, C=N, C-O vb. bağlardan çok farklı kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı organik bileşiklerden farklı özellik gösterirler. Bu nedenle fosfazen bileşikleri materyal bilimi ve mühendislik alanlarında oldukça geniş kullanım alanına sahiptir [4].

1.1. Makrosiklik Polieterler

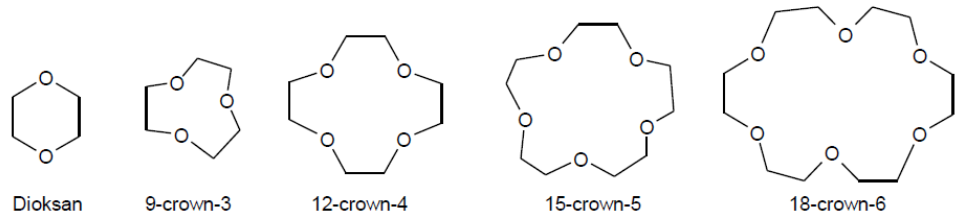
Birden fazla eter grubu içeren bileşiklere polieterler denir. Polieterler düz zincirli ve halkalı yapıda olabilirler. Düz zincirli polieterler “podandlar” olarak adlandırılır. Podandlar, en az iki heteroatomdan meydana gelen ve yapısında, OH, NH₂, Ph gibi fonksiyonel gruplar bulunduran polieter bileşikleridir. Makrosiklik eterler, oksijen, azot ve kükürt gibi en az üç heteroatomun etilen, propilen veya bütülen köprüleri ile birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Heteroatom olarak fosfor, arsenik gibi atomlar çok yaygın değildir. Heteroatom olarak sadece oksijen içerenler taç (crown) eter, hem oksijen hem de azot içerenler aza-taç eter ve makrosiklik halkaya bitişik benzen halkası içerenler, benzo-taç eter olarak bilinir. Makrosiklik eterler; koronandlar, kriptandlar, seferandlar ve lariat eterler olmak üzere dört şekilde sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.1.).



Sekil 1.1. Makrosiklik Polieterlerin Sınıflandırılması

Taç (crown) eterler 1960’lı yılların başında Charles Pedersen tarafından keşfedilen makrohalkalı bileşiklerdir [5]. Pedersen yan ürün olarak elde ettiği

bileşğin yapısını aydınlatırken, bileşğin yapısını kralın tacına benzetmiş ve bu bileşğin ismini “dibenzo-18-crown-6” olarak adlandırmıştır [6]. Dioksanın halkalı oligomerleri olan taç eterlerin tekrarlanan birimi etilenoksit (-CH₂CH₂O-) grubudur. Makrosiklik halkada bulunan heteroatomlar genelde oksijen, azot, kükürt gibi atomlardır. Taç eterlerin alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı gösterdikleri reaksiyon yatkınlıklarının anlaşılmasından sonra, tek halkalı (koronand), iki halkalı (kriptand) ve üç halkalı (seferand) çok dişli ligandların yanı sıra, makrohalkadaki C-atomuna (C-pivot), N-atomuna (N-pivot) ve iki N-atomuna (BiBLE) fonksiyonel grupların bağlı olduğu lariat (lasso-rope-and-tie) eter ligandları hazırlanmıştır [7,8].

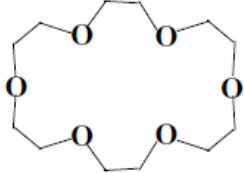
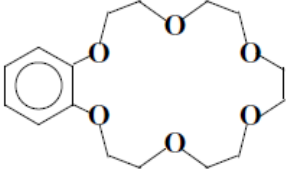
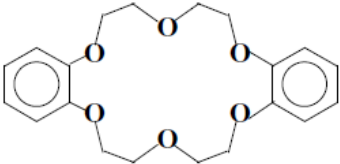
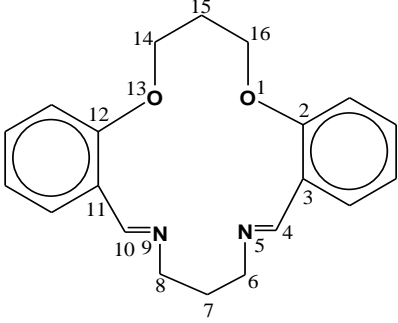


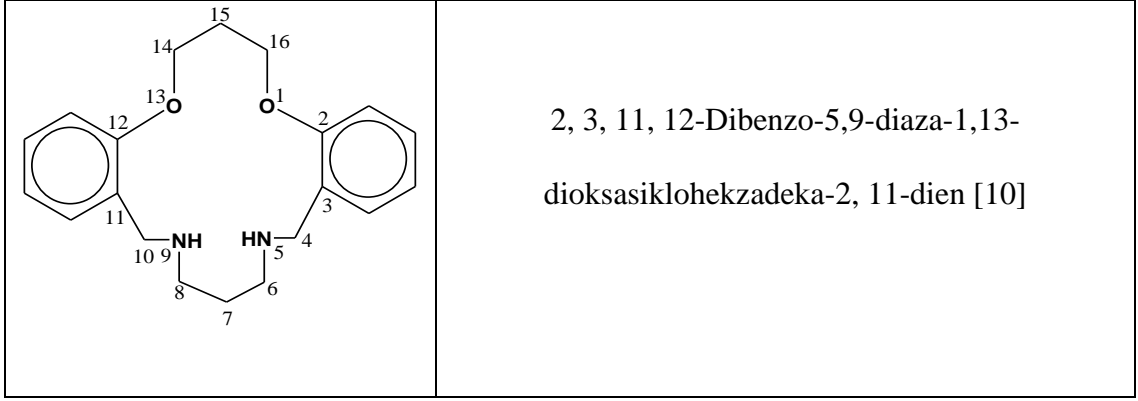
Sekil 1.2. Etilenoksidin (-CH₂CH₂O-) halkalı oligomerleri

1.1.1. Koronandlar

Tek halkalı monosiklik polieter bileşikleridir. Polieter halkasındaki heteroatom sadece oksijen olabileceği gibi azot gibi diğer heteroatomlarda olabilir. Dibenzo-bis-imino taç eterler ve dibenzo-diaza-taç eterlerde koronand sınıfı bileşiklerdir [9]. Dibenzo-bis-imino-taç eterler, benzen halkası içeren bir dialdehit ile diaminin kondenzasyon tepkimesinden elde edilen Schiff bazları olarak bilinen

bileşiklerdir. Dibenzo-diaza-taç eterler ise Schiff bazları nın alkol ortamında NaBH_4 gibi bir indirgen ile indirgenmesinden elde edilir [10]. Bazı koronand bileşikleri Şekil 3.1.'de verilmiştir.

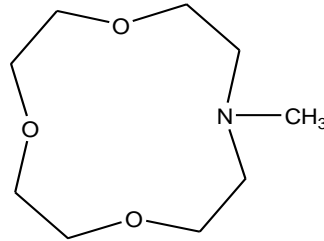
	<p>1, 4, 7, 10, 13, 16-Hekzaokzasiklooktadekan</p> <p>18-crown-6</p> <p>(18C6)</p>
	<p>2,3-Benzo-1, 4, 7, 10, 13, 16- hekzaoksasiklooktadeka-2-en</p> <p>(Benzo-18-crown-6)</p> <p>(B18C6)</p>
	<p>2, 3, 11, 12-Dibenzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksa- siklooktadeka-2,11-dien</p> <p>(Dibenzo-18-crown-6)</p> <p>(DB18-C-6)</p>
	<p>2, 3, 11, 12-Dibenzo-5, 9-diaza-1, 13- dioksasikloheksadeca-2, 4, 9, 11-tetraen [10]</p>



Sekil 1.3. Koronand bileşiklerine örnek

1.1.2. Lariat Eterler

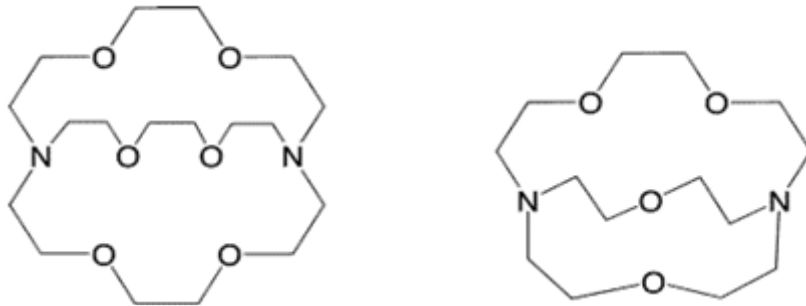
Lariat eterler yapılarında bulunan azot atomu ve/veya atomlarına fonksiyonel grupların bağlı olduğu kollu monosiklik eter bileşikleridir ve bu bileşikler aza-taç eterler olarak da adlandırılabilirler [8]. Yan kolları sayesinde taç eterlerden daha hızlı kompleks verme ve kriptandların üç boyutlu yapısına sahip olma özelliklerinden dolayı, taç eter ve kriptand arasında bileşikler olarak da tanımlanır [11].



Sekil 1.4. Lariat eter bileşiklerine örnek

1.1.3. Kriptandlar

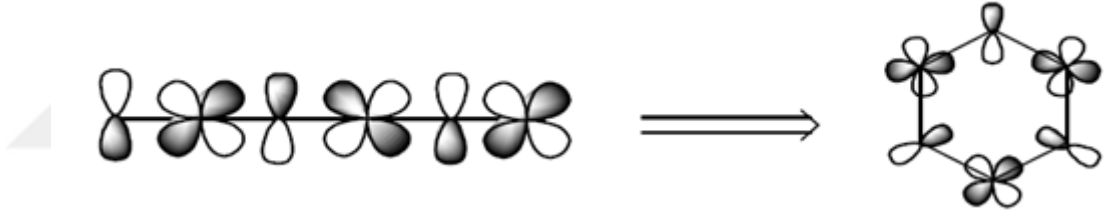
Kriptandlar, Fransız J.M. Lehn tarafından sentezlenmiş iki halkalı (bisiklik) polieter bileşikleridir [12]. Bu çalışma, Lehn'e Pedersen ile birlikte Nobel ödülü kazandırmıştır. Lehn, üç köprü ile bağlanmış ve iki köprü başında azot atomu içeren iki halkalı ligantları sentezlemiştir. Bu ligantların özel şekillerini ifade edebilmek için Yunancada “gizli” anlamına gelen “cryptos” kelimesinden “kriptand” olarak adlandırmıştır [12]. Bu bileşiklerin yapılarında azot atomu bulunması nedeniyle taç eterlerden farklı özelliklere sahiptir. Kriptandlar, crown eterlerden farklı bir şekilde metal iyonlarına karşı seçici reaktifler olarak davranmaktadır. Kriptandlar metal atomlarının bağlanması için daha uygun halka boşluklarına sahip oldukları için, taç eterlere göre alkali ve toprak alkali metallerle daha kuvvetli etkileşimler meydana getirmişlerdir [13]. Kriptandların IUPAC'a göre adlandırılmaları çok uzun olduğundan dolayı Lehn kısaltma yapmış ve her bir zincirdeki oksijen donör atomu sayısını üst zincirden başlayarak en alt zince kadar numaralandırarak belirtmiştir. Aşağıdaki örnekteki kriptandlarda buna bağlı olarak kriptand[2,2,2] ve kriptand[2,1,1] olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1.5. Kriptand yapılarına örnek

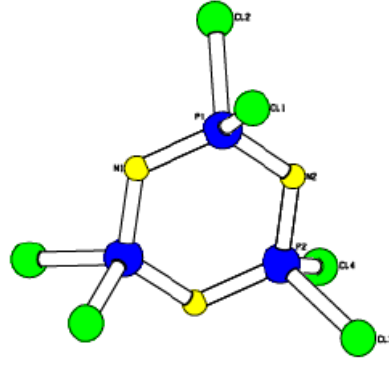
1.2. Fosfazenler

1834 yılında Rose ve Liebig tarafından amonyumklorür (NH_4Cl) ve fosforpentaklorürün (PCl_5) tepkimesinden elde edilmiştir. Bileşikte, azot atomları sp^2 hibritleşmesi, fosfor atomu ise sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır. Trimer halkasında ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) fosfor atomlarının π karakterli d orbitalleri ile azot atomlarının π karakterli p orbitallerinin örtüşmesi sonucu forfor azot arasında π bağı oluşur. Bu $d\pi\text{-}p\pi$ örtüşmesinde elektron delokalizasyonu tam olarak sağlanamamaktadır [14]. Azotun elektronegativitesi fosfordan daha büyük olduğundan halkadaki π - bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğu azalmıştır [15].



Sekil 1.6. Trimerin $d\pi\text{-}p\pi$ orbitallerinin örtüşmesi

Trimerde N-P-N ve P-N-P bağı açıları sırası ile 118.3° ve 121.4° ; dış bağı açısı ise Cl-P-Cl 101.2° dir (Şekil 1.7.).



Şekil 1.7. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı

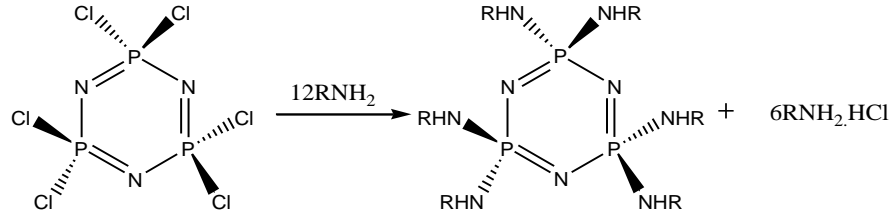
1.2.1. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen, alkoller, alkoksitler, primer ve sekonder aminler gibi nükleofillerle nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri verirler [16]. Fosfazenlerin reaksiyonları; aminoliz, alkoliz, Friedel-Crafts ve hidroliz olmak üzere başlıca dört grupta incelenmektedir.

1.2.1.1. Aminoliz Reaksiyonları

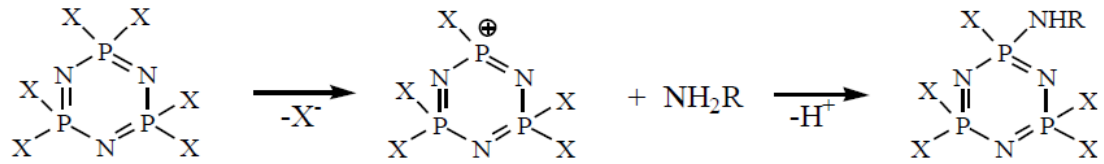
Hekzaklorosiklotrifosfazen, primer (H_2N-R) ve sekonder ($HNRR'$) aminlerle nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek aminosiklotrifosfazen bileşiklerini oluşturur [17-19]. Bu tepkime sırasında hidrojenklorür çıkışı gerçekleşir. Çıkan HCl bir baz ile tutulur. Bu baz, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bazlar olabilir ya da reaksiyonu gerçekleştirilen aminin fazlası olabilir. Oluşan amin tuzları ortamdan süzülerek ayrılabilir. Bazı durumlarda, reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen

türevinin bazıları, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşabilir.

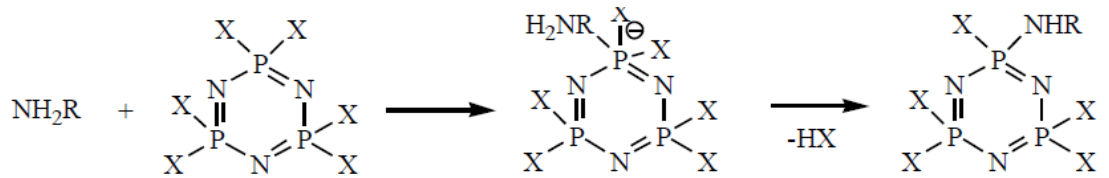


Şekil 1.8. Trimer ile aminlerin reaksiyonu

Aminoliz reaksiyonları S_N1 ve S_N2 mekanizmaları üzerinden gerçekleşir [15,16]. (Şekil 1.9. ve Şekil 1.10.).

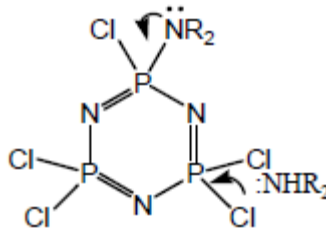


Şekil 1.9. S_N1 tipi reaksiyon mekanizması



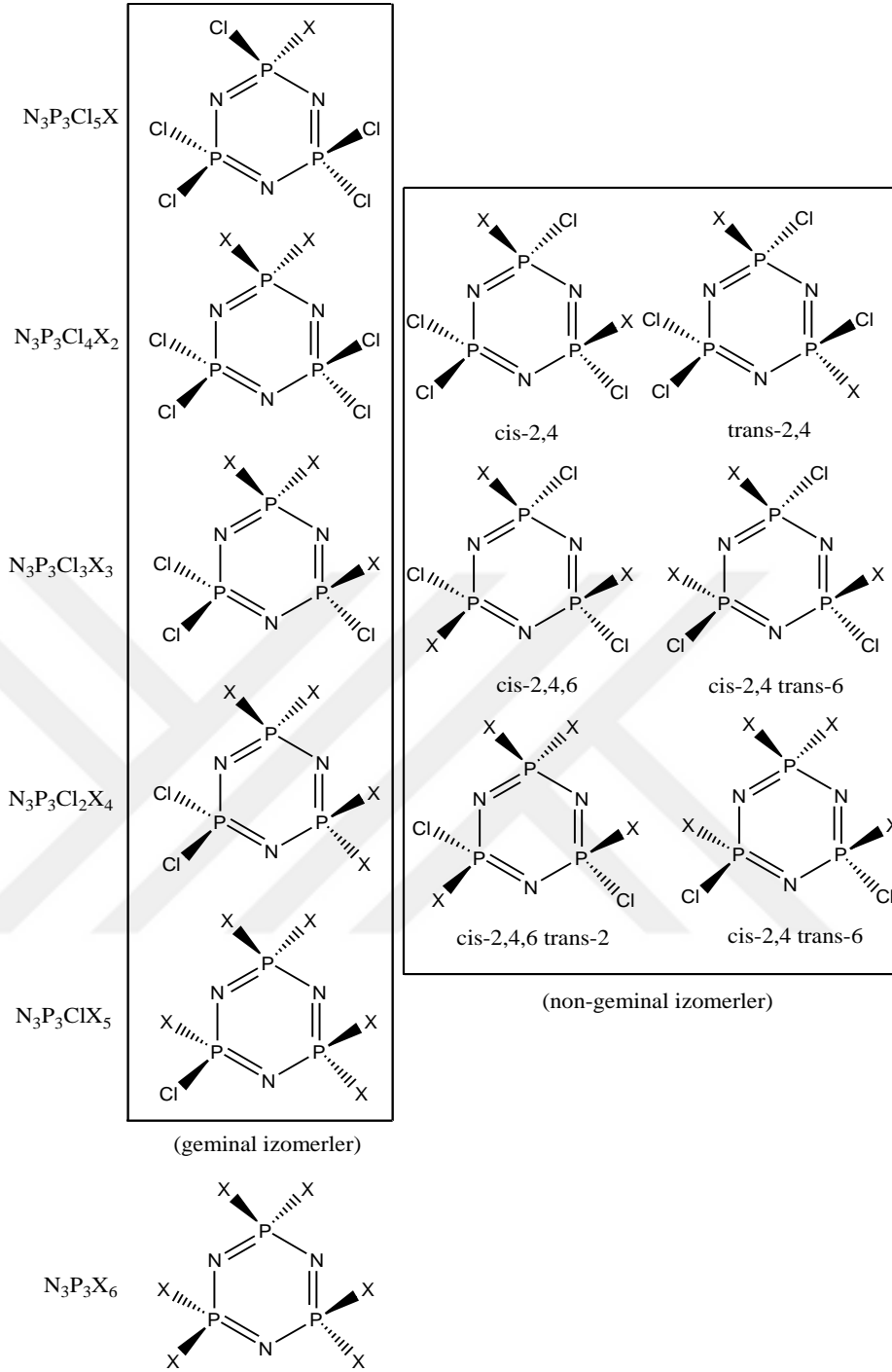
Şekil 1.10. S_N2 tipi reaksiyon mekanizması

Aminoliz reaksiyonlarında süstitüsyon geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Değişimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PCl₅) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir (Şekil 1.11.). Bu durumda nongeminal ürün baskın ya da tamamen oluşur.



Şekil 1.11. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim

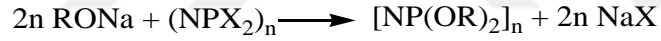
Sterik engelliliği az olan primer aminler uygun şartlar sağlandığında trimerin halojen atomlarının tamamıyla yer değiştirebilirler. Dallanmış alkil aminler, yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (toluen, vs.), kaynama sıcaklığındaki tepkimelerde tamamen süstitüe olabilmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerde ise ancak kısmen süstitüe bileşikler elde edilebilmektedir [20]. Aromatik aminlerin nükleofilik gücü alifatik aminlere göre kısmen daha az olduğu için bu aminlerle halojen atomlarının tamamının süstitüe olması için daha etkin şartlar gerekmektedir.



Şekil 1.12. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$)’de oluşabilecek geminal, non-geminal ve cis-trans izomerler

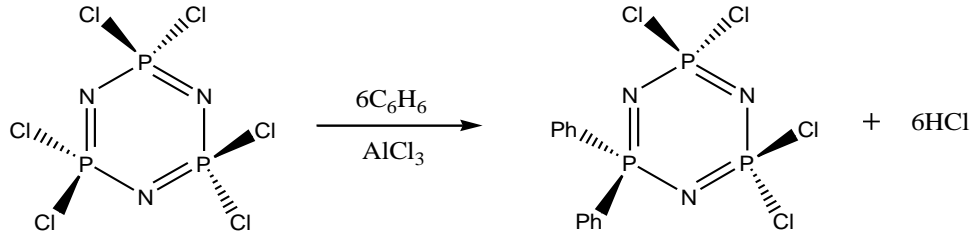
1.2.1.2. Alkoliz Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen, alkol ve fenoller gibi nükleofillerle yer değiştirme reaksiyonları verir. Aromatik alkollerle olan reaksiyonlar genel olarak “Fenoliz Reaksiyonları” olarak adlandırılırlar. Alkoliz reaksiyonlarında serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur. Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda ortamdaki hidrojen halojenürleri tutmak ve reaksiyonun aktifliğini arttırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılır [21]. Aminoliz reaksiyonlarında olduğu gibi alkoliz reaksiyonlarında da kullanılan alkol veya fenol bileşiğinin –OH grubu sayısına bağlı olarak farklı fosfazen türevleri elde edilebilir.



1.2.1.3. Friedel-Craft Reaksiyonları

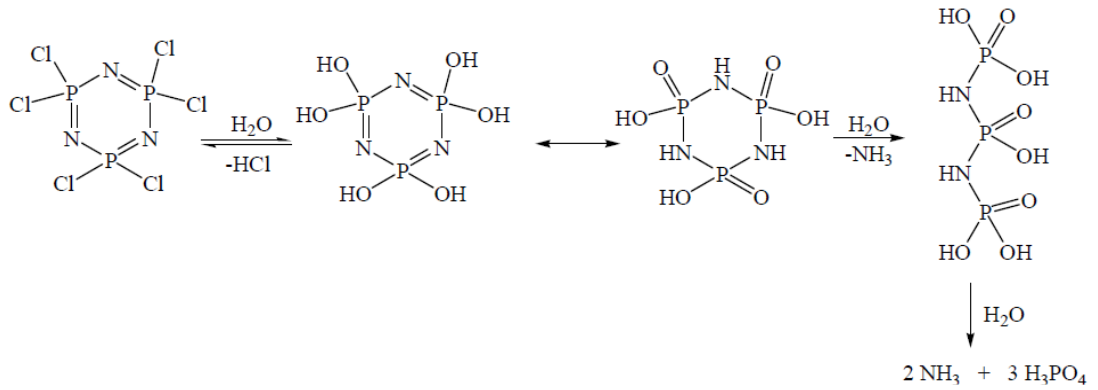
Hekzaklorosiklotrifosfazen, alüminyum klorür gibi bir Lewis asiti varlığında arillenebilmektedirler [22]. Friedel-Craft reaksiyonu Şekil 1.13.’de verilmiştir. Alüminyumklorür katalizörü, fosfor-klor bağı kopartarak fosfor üzerinde elektrofilik merkez oluşturur. Bu elektrofilik merkeze benzen halkasındaki π elektronlarının atak etmesi ile reaksiyon gerçekleşir.



Şekil 1.13. Fosfazenlerde Friedel-Craft reaksiyonları

1.2.1.4. Hidroliz Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen, sulu ortamda hidroliz tepkimesi vererek amonyak ve fosforik asite dönüşür. Yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi sonucu oluşan süstitüe fosfazen türevlerinin hidrolize karşı çok kararlı olduğu literatürde belirtilmiştir [23].



Şekil 1.14. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin hidroliz reaksiyon mekanizması

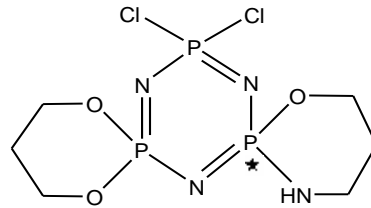
1.2.2. Fosfazenerin Kiral Özellikleri

Hekzaklorosiklofosfazen bileşiğindeki fosfor atomları dört bağ yaptıklarından dolayı kiral özellik gösterebileceği ilk olarak Shaw tarafından 1962 yılında ifade edilmiştir [16]. Bir bileşikte, sp^3 hibritleşmesi yapan bir karbon atomuna dört farklı grup bağlı ise bu karbon asimetric merkez olup bileşiğe kiral özellik kazandırır. Bu tür moleküller ayna görüntüsüyle çakışmaz. Bu karbon atomuna “kiral (stereojenik) karbon atomu” ve böyle merkeze “kiral (stereojenik ya da asimetric) merkez” adı verilir.

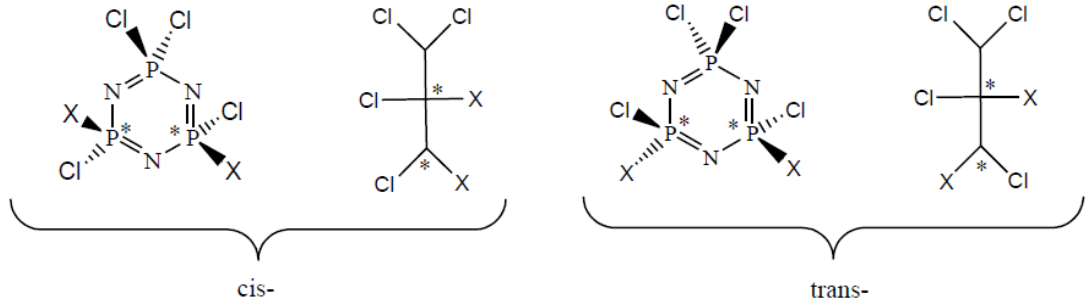


Şekil 1.15. Kiral moleküller

Trimer bileşiklerinde, fosfor atomları üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak birden fazla kiral merkez olabilir (Şekil 1.17. ve Şekil 1.18.).

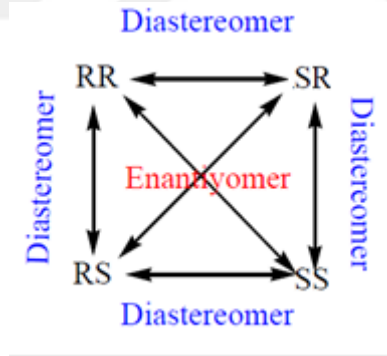


Şekil 1.16. Tek kiral merkezli bileşik



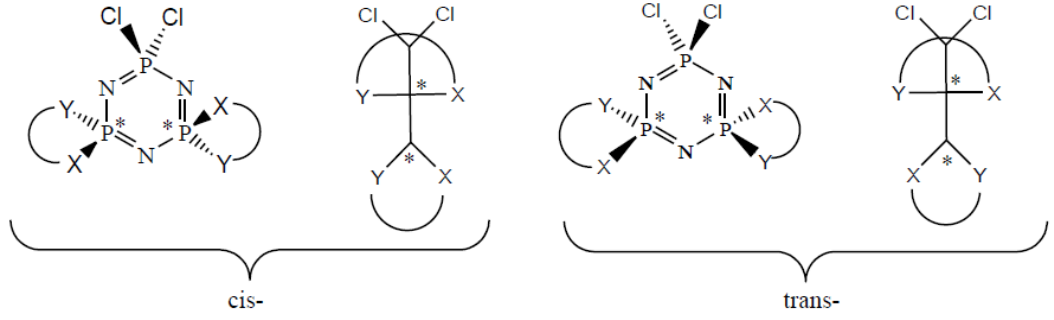
Şekil 1.17. İki kiral merkezli bileşikler

Cis-izomerdeki kiral merkezlerden birisi (R) konfigürasyonunda diğeri ise (S) konfigürasyonunda olup, molekül optikçe aktif değildir ve mezo formundadır. Trans izomerde ise kiral merkezlerin her ikisinde RR veya SS konfigürasyonlarında olup rasem karışımdır. İki kiral merkezli bileşiklerden beklenen izomer sayısı en fazla 4 olup oluşabilecek izomerler Şekil 1.18.'de verilmiştir.



Şekil 1.18. İki kiral merkezde beklenen izomerler

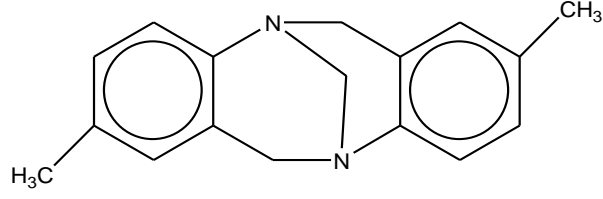
İki kiral merkezli $P_3N_3Cl_4X_2$ genel formülündeki bu tür bileşikler sentezlenerek kiral özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. İki kiral merkez bifonksiyonel ligandların trimer halkası ile dispiro yapısında oluşturdukları bileşiklerde de gözlenir (Şekil 1.19.).



Şekil 1.19. İki kiral merkezli dispiro-fosfazen bileşikleri

Fosfazen bileşiklerinde kiral konfigürasyon X-ışınları kristalografi yöntemi ile ve kiral kaydırma ajanı (CSR) veya kiral çözücü ajanı (CSA) varlığında alınan ^{31}P -NMR ile belirlenebilir. NMR yöntemi, kiral molekül ile kiral ligand arasında oluşan kompleksleşmeye dayanır ve sonuçta enantiyomerlerin farklı NMR spektrumları verdikleri literatürde rapor edilmiştir [24].

Fosfazen bileşiklerinde, kiral merkezlerin fosfor üzerinde değil de süstitüentler üzerinde olduğu kiral bileşikler de oluşabilmektedir. Fosfazen yapısında yapıdaki pramidal geometriye sahip bir azot atomuna üç farklı grup bağlanması şartı ile eşleşmemiş elektron çifti dördüncü grup olarak davranarak kiral merkez oluşturabilir. Örneğin Şekil 1.19.'da X ya da Y atomunun azot olması durumunda bu tür kirallik oluşabilir. Ancak bu tür kirallığın oluşabilmesi için azot atomu üzerindeki eşleşmemiş elektronların dönme engelliliğinin bulunması gerekir. Azot atomunun köprü başında bulunduğu moleküllerde, piramidal çevrilme engellidir, bu da rezolüsyonu mümkün kılmıştır [25]. Tröger bazı (Şekil 1.20.) bu tip optikçe aktifliğe sahip olan bileşiklerden biridir [26].



Şekil 1.20. Tröger bazı

1.2.3. Fosfazenlerin Önemi

Halkalı ve polimerik fosfazenler temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [27]. Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve bunların yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterirler. Sıvı kristal, seçici gaz, geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme gibi uygulama alanlarında kullanılmıştır. Bunların dışında fosfazenler, yüksek mol kütleli polimerlerin sentezinde, siklolineer ve/veya siklomatriks bileşiklerde, kemoterapik tedavide antikanser ajanı, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca polifosfazenler; elektronik malzemelerde, sentetik kemik yapımında [28], yüksek performanslı elastomerlerde, ısıya dayanıklı materyallerde, enerji üretiminde ve depolanmasında kullanılmaktadır [29].

1.3. Mikrodalga Teknolojisi

1.3.1. Mikrodalga Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi

Mikrodalga ilk olarak 1946 yılında, bir ısıtma yöntemi olarak keşfedilmiştir. Bu keşif Dr. Percy Le Baron Spencer'in radarla ilgili bir araştırma projesinde magnetron denen yeni bir vakum tüpü için yaptığı iletken laboratuvar testleri sırasında, kazayla cebindeki şekerlemenin mikrodalga radyasyonuna maruz kalmasıyla ısındığını fark etmesi ile olmuştur [30].

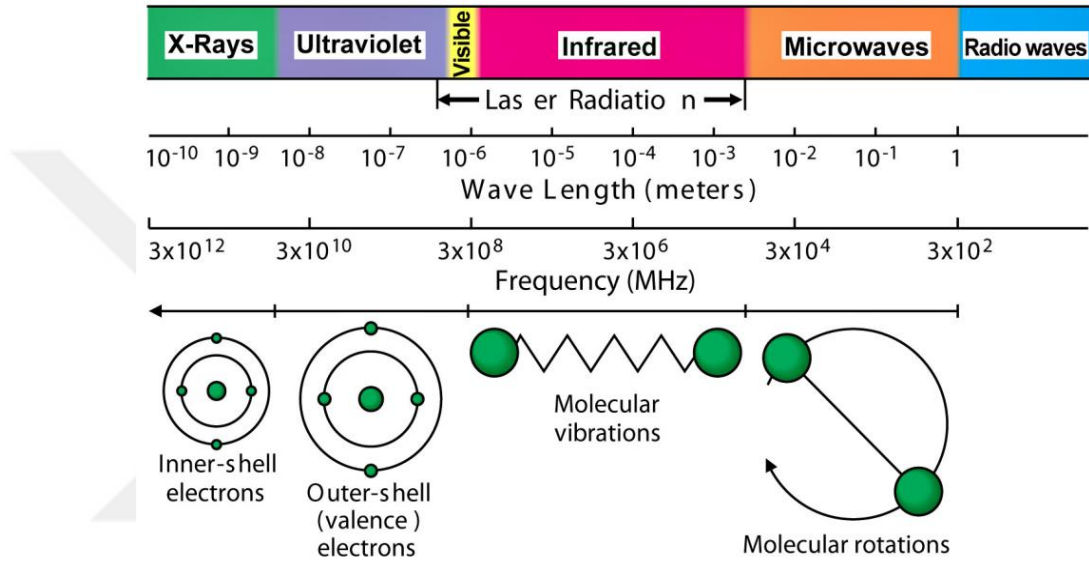
Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonunda başlamıştır. Organik kimyada kullanılması ise 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma sistemini anlama zorluğuna, güvenlik unsurlarının sağlanamamasına ve üretime bağlı kontrol eksikliğine bağlanmıştır [31].

Kimyasal sentezlerde mikrodalğanın ilk denemesi 1986 yılında Robert Gedye, George Majetich ve Raymond Giuere tarafından yapılmıştır. Geleneksel ısıtma yöntemleri yerine mikrodalga ısıtma yöntemini kullanarak reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmıştır [32].

1.3.2. Mikrodalga nedir?

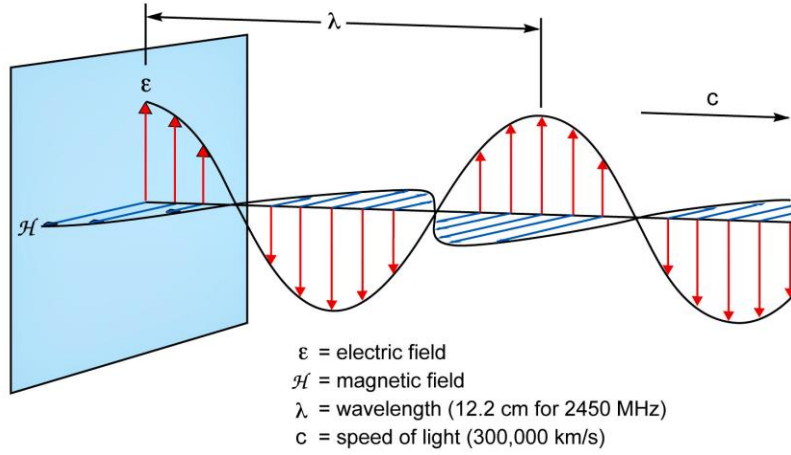
Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun infrared ışınları ile radyo ışınları arasında kalan, dalgaboyu 1 cm ile 1 m arasında ve frekansı 300 MHz ile 30 GHz

arasında olan elektromagnetik dalgalardır (Şekil 1.21.). Mikrodalgaların 1-25 cm aralığı radarlarda kullanılır. Diğer kısımları ise telekomünikasyon için kullanılır. Isıtma amacı ile kullanılan dalgaların telekomünikasyonda kullanılanlar ile karışmaması için 2450 MHz (12.2cm) frekansa sahip dalgalar kullanılır.



Şekil 1.21. Elektromanyetik dalga spektrumu

Mikrodalga ışıması, elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerinden oluşur (Şekil 1.22.). Bir maddeyi ısıtmak için gereken enerji transferini elektrik alan sağlar [33]. Manyetik alan etkileşimleri normalde kimyasal sentezlerde meydana gelmez.

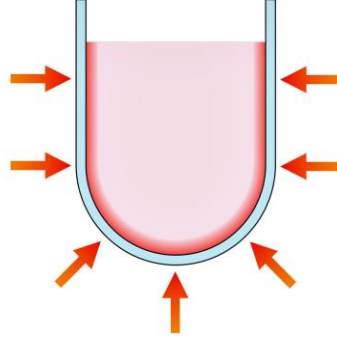


Şekil 1.22. Bir elektromanyetik ışının bileşenleri

Mikrodalga fotonlarındaki enerji (0,037 kcal/mol) molekül bağlarını koparmak için gereken enerjiye (80-120 kcal/mol) kıyasla çok düşüktür. Bu yüzden mikrodalgalar organik bir molekülün yapısını etkilemez.

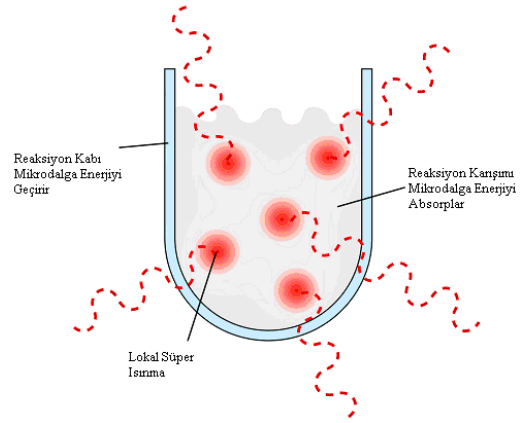
1.3.3. Mikrodalganın Maddeler ile Etkileşimi

Geleneksel bir kimyasal ısıtma yönteminde, ısı, kullanılan kabın duvarlarından geçerek çözücü ve reaktantlara ulaşır. Bu yöntem sisteme enerji transferi bakımından yavaş ve etkisizdir. Çünkü ısı iletimi reaksiyon ortamına istenilen elverişlilikte ulaştırılamamaktadır ve bu ısı transferi uzun zamanda gerçekleşmektedir. Ayrıca iletilen sıcaklıkta kimyasal reaksiyonu kontrol etmek zordur. Bunun için fiziksel ısı kaynağı ortadan kaldırılmalı ve iç sıcaklığı azaltmak için soğutma sağlanmalıdır.



Şekil 1.23. Konvansiyonel ısıtma işlemi

Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtma yöntemine göre çok farklı bir yöntemdir. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi (Şekil 1.24.) mikrodalgalar reaksiyon karışımında bulunan moleküllerle doğrudan etkileşerek hızlı bir sıcaklık artışı meydana getirir.



Şekil 1.24. Mikrodalga ısıtmanın şematik gösterimi

Maddeler mikrodalga ile etkileşimlerine göre üç sınıfa ayrılırlar [34].

1) Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler;

Geçirgen maddeler iyi yalıtkanlardır. Çünkü mikrodalga enerjii geçirirler ve ısınmazlar. Bunlara örnek olarak kükürt, teflon, cam, seramik, plastik, kâğıt verilebilir [35].

2) Mikrodalgayı yansıtan maddeler;

Bu maddeler ısınmazlar ancak mikrodalga enerjisini yansıtırlar . Bu maddelere bakır, pirinç gibi dökme metal ve alaşımlar örnek verilebilir [36].

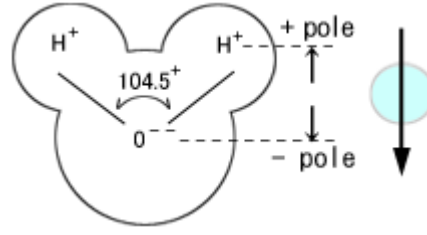
3) Mikrodalgayı absorplayan maddeler;

Bu maddeler polar çözücüler ve polar reaktiflerdir. Su gibi polar maddeler mikrodalga ışınlarını soğurarak hızlıca ısınırlar. Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşümü maddenin polarlığıyla doğrudan ilgilidir. Mikrodalga ışımayla organik sentez reaksiyonları polar moleküllere sahip bileşiklerle gerçekleştirilir [37].

Dielektriksabiti büyük olan maddeler mikrodalgaları daha iyi soğurarak (absorbe ederek) kolayca ısınırlar. Bu maddeler dipolar polarizasyon ve iyonik iletim şeklinde iki ısıtma mekanizmasına göre ısınırlar [38].

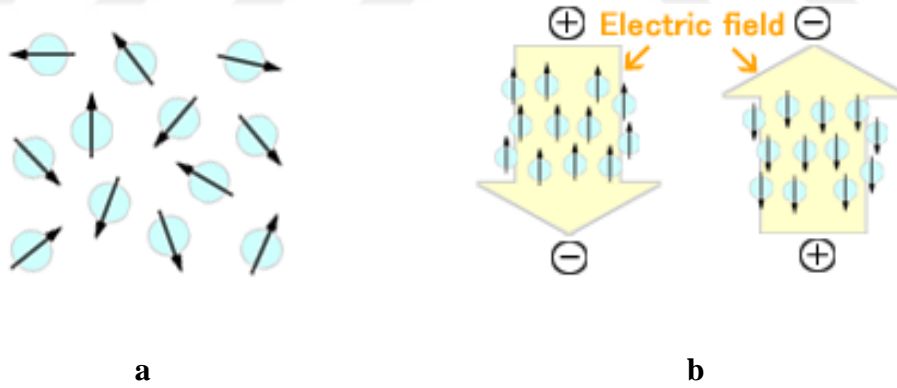
Dipolar polarizasyon:

Elektrik alan bileşenin reaksiyon ortamı ile etkileşmesine dipolar polarizasyon mekanizması adı verilir. Dipolar polarizasyon polar moleküllerde üretilen ısı ile ilgili bir işlemdir. Su molekülünde olduğu gibi dipol momente sahip bir madde mikrodalgalar ile ışımlandığında ısınır [39].



Şekil 1.25. Su molekülünün yapısı

Su molekülü bir bütün olarak elektrik yüküne sahip değildir. Bir oksijen atomu iki hidrojen atomuyla 104, 5° bağ yapar. Bu atomlar dipol şekline göre pozitif ve negatif yüklere sahip olurlar. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi dışardan bir elektrik alan uygulanmadığı zaman bir denge durumu vardır. Ancak dışardan bir elektrik alan uygulanırsa dipol elektrik alana doğru yönelir.



Şekil 1.26. a) Dışardan elektriksel alan uygulanmadığında b) Dışardan elektriksel alan uygulandığında moleküllerin hareketi

Dipol momenti büyük olan maddelerin dielektrik sabitleride büyüktür.

$$\mu = q \cdot d \quad (\mu = \text{dipol moment, } q = \text{iyonik (kısmi) yük, } d = \text{bağ uzunluğu})$$

Dielektrik sabiti (ϵ') bir maddenin elektrik alan tarafından polarizlenebilmesinin ölçüsüdür. Matematiksel olarak madde ile doldurulmuş bir kapasitörün elektrik kapasitesinin boş kapasitörün elektrik kapasitesine oranıdır.

$$\epsilon' = C_{\text{dolu}} / C_{\text{boş}} \text{ ile gösterilir.}$$

Dielektrik kayıp (ϵ'') ise elektromanyetik radyasyonun ısı enerjisine dönüşümünün veriminin bir ölçüsüdür.

Belirli bir frekans ve sıcaklıkta bir maddenin elektromanyetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürme kabiliyeti aşağıdaki formül ile verilir.

$$\tan\delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

Bu eşitlikte görüldüğü gibi aynı mikrodalga ışını altında tutulan bazı maddelerin mikrodalga ışınını absorplaması onların yüksek dielektrik sabiti özelliğinden dolayı diğerlerinden daha yüksektir.

Solvent (bp °C)	Dielectric Constant (ϵ')	Solvent	Tan δ	Solvent	Dielectric Loss (ϵ'')
Water (100)	80.4	Ethylene Glycol	1.350	Ethylene Glycol	49.950
Formic Acid (100)	58.5	Ethanol	.941	Formic Acid	42.237
DMSO (189)	45.0	DMSO	.825	DMSO	37.125
DMF (153)	37.7	2-Propanol	.799	Ethanol	22.866
Acetonitrile (82)	37.5	1-Propanol	.757	Methanol	21.483
Ethylene Glycol (197)	37.0	Formic Acid	.722	Nitrobenzene	20.497
Nitromethane (101)	36.0	Methanol	.659	1-Propanol	15.216
Nitrobenzene (202)	34.8	Nitrobenzene	.589	2-Propanol	14.622
Methanol (65)	32.6	1-Butanol	.571	Water	9.889

Şekil 1.27. Bazı çözeltilerin $\tan\delta$, ϵ'' ve ϵ' değerlerinin gösterimi (2.45 GHz, 20°C)

İyonik İletim:

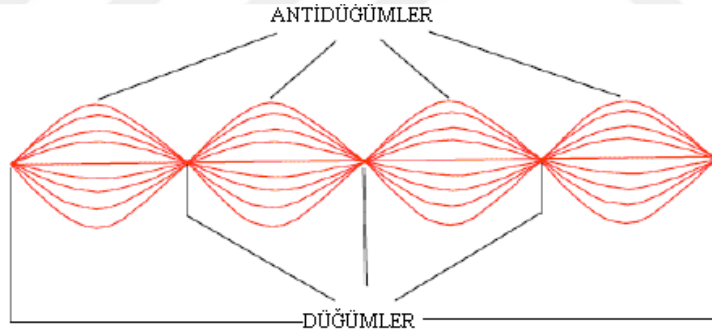
Bir maddenin mikrodalga ışını altında enerji absorplaması için iyon ve iyonik türlerin olması gerekir. İyonlar ya da iyonik türler içeren bir çözelti elektrik alanın etkisi altında iken çözelti boyunca bu iyonlar hareket eder. Bu esnada çarpışmaların sayısındaki artış sebebiyle enerji harcanır. Kinetik enerji ısıya dönüşür. İyonik iletim ısı oluşturma kapasitesi bakımından dipolar polarizasyon mekanizmasından daha güçlü bir etkileşmedir. Çünkü dipolar polarizasyon mekanizmasıyla oluşan ısı iletim mekanizmasına eklenir. Yapılan bir deneyde saf su ve musluk suyu sabit güç ve zaman da mikrodalga ile ısıtılmış ve sonuçta musluk suyunun daha hızlı ısındığı görülmüştür [39].

1.3.4. Kimyasal Sentezde Kullanılan Mikrodalga Cihazları

Kimyasal sentezlerde kullanılan mikrodalga cihazları tek modlu ve çok modlu mikrodalga cihazı olarak ikiye ayrılır.

1.3.4.1. Tek Mod Mikrodalga Cihazı

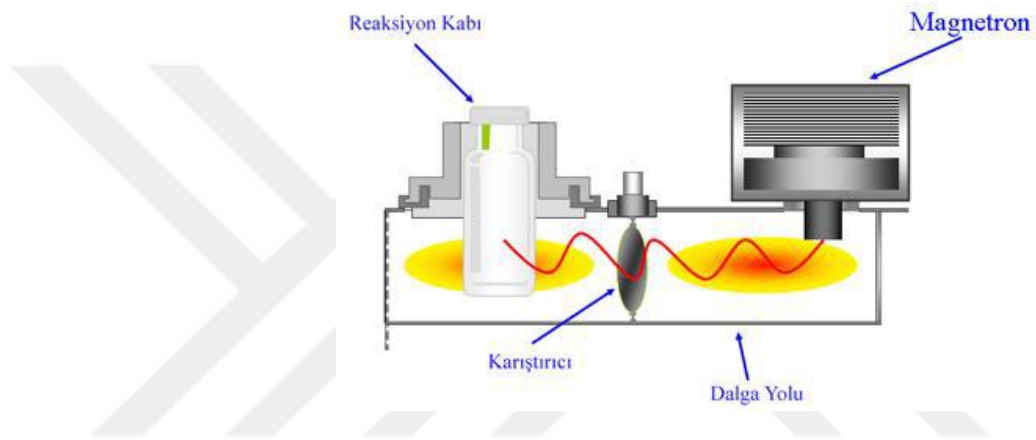
Tek-mod mikrodalga cihazının en önemli özelliği içerisinde sabit duran bir dalga deseninin oluşmasıdır (Şekil 1.28.). Sabit duran dalga deseni aynı genişliğe sahip farklı yönlere titreşen alanın engellenmesiyle gerçekleştirilir. Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu antidüğümlerden oluşur [40,41].



Şekil 1.28. Sabit duran dalga deseni

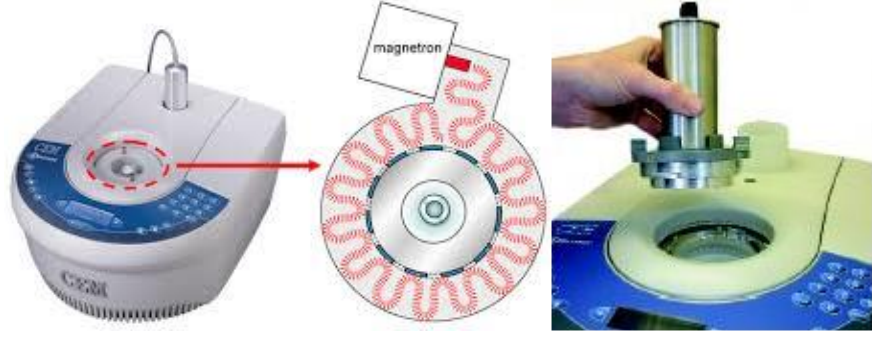
Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu antidüğümlerin bir düzeninden oluşur. Tek modlu (monomod) mikrodalga cihazlarda, homojen tek bir dalga numune üzerine gönderilmektedir. Bundan dolayı, bu sistemde küçük moleküller ile etkileşme

maksimum düzeyde olup, yüksek güç yoğunluğu sağladığından hızlı ısınma olur [43]. Mikrodalga enerji magnetron tarafından tek modlu olarak oluşturulur ve dalga yolunu izleyerek doğrudan numune üzerine gelir (Şekil 1.29.). Böylece mikrodalga absorpsiyonu için optimum şartlar elde edilir. Numune üzerine gelen homojen ışın tekrarlanabilir çalışma şartlarını sağlar.



Şekil 1.29. Tek modlu mikrodalga sistemi

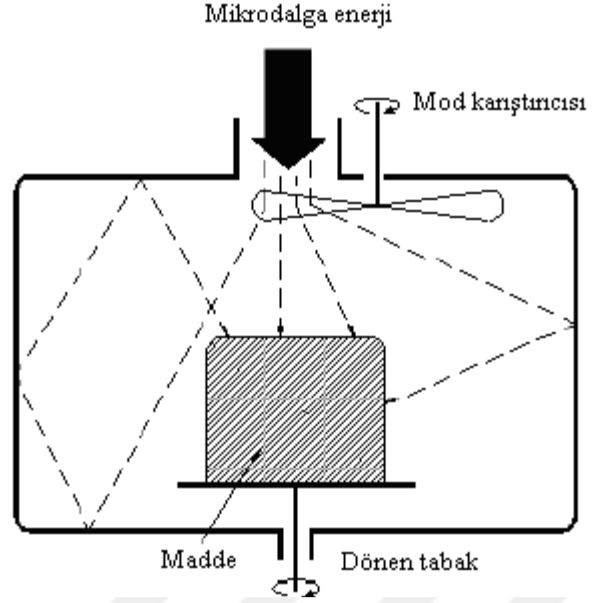
Tek-mod mikrodalga cihazlarının belirli avantajları vardır. Bunlar; bir tek-mod mikrodalga cihazı homojen enerji dağılımı sağlar. Yüksek güç yoğunluğu sağlayarak hızlı ısıtmaya sebep olur. Küçük miktarlarla çalışma olanağı sağlar. Parametrelerin kontrolü ve tekrarlanabilirlik sebebiyle kimyasal sentez uygulamaları için kolaylık sağlar. Avantajlarının yanı sıra tek-mod mikrodalga cihazlarının dezavantajları da bulunmaktadır. Madde miktarı için hassastır. Küçük miktarlarla sınırlıdır. Bir defada sadece bir reaksiyon kabı ışınlara maruz bırakılabilir.



Şekil 1.30. Sentez amaçlı üretilen tek-mod mikrodalga cihazı

1.3.4.2. Çoklu Mod Mikrodalga Cihazı

Çok modlu mikrodalga cihazında bir veya iki magnetron mikrodalga oluşturur, ışın dalga yolunu takip ederek mod karıştırıcıya ulaşır. Buradan dağıtılarak fırın kavitesine ulaşır. Mikrodalgalar fırın boşluğunun duvarına çarparak yansır, böylece karmaşık dalgalar numune ile etkileşir. Fırın kavitesinde enerji şiddetinin farklı seviyeleri meydana geldiğinden sıcak ve soğuk noktalar oluşur. Eşit enerji dağılımını sağlamak için numune döner bir plaka üzerinde kavite boşluğunda sürekli çevrilir. Genellikle çok modlu mikrodalga cihazları, madde miktarını artırmak için elverişlidir [39].



Şekil 1.31. Çoklu mod mikrodalga sistemi

Tek-mod mikrodalga cihazlarının aksine çoklu-mod mikrodalga cihazları ile aynı anda birden fazla reaksiyon kabı mikrodalga ışınlarla etkileştirilebilir. Gerektiğinde çoklu-mod sistemlerinde büyük miktarlarla çalışılabilir. Bu sistemlerde ısınan madde etrafında yayılan ışımanın kontrol edilememesi, düzensiz mikrodalga alan dağılımının sonucunda sıcak ve soğuk noktaların oluşumu dezavantaj oluşturmaktadır.

Kontrol ve tekrarlanabilirlikteki sorunlar sebebiyle çoklu-mod mikrodalga sistemleri daha çok analitik uygulamalar için kullanılmaktadır.



Şekil 1.32. Atmosferik şartlara göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı



Şekil 1.33. Kapalı basınç sistemine göre üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı

1.3.5. Mikrodalga Uygulamalarının Avantajları ve Dezavantajları

Mikrodalga ile ısıtma tekniği klasik ısıtma yöntemlerine göre pek çok avantaja sahiptir. Klasik yöntemlerle çok uzun süren reaksiyonlar mikrodalga yöntemiyle birkaç dakika içinde gerçekleşir [44]. Mikrodalga ısıtma ile ısıtma hızlı bir işlemdir ve önemli bir enerji tasarrufu sağlar. Çünkü mikrodalgalar reaksiyon kabını değil öncelikli olarak maddeyi ısıtır ve bu nedenle enerji tüketimi azdır.

Klasik yöntemle oranla daha saf ve daha yüksek verimde ürünler elde edilebilir [45]. Klasik ısıtma yöntemlerinden farklı olarak karışımın her tarafına homojen ısıtma sağlar. Uygun şekilde tasarlanan mikrodalga fırınlarla birlikte numunenin her yerinde düzenli bir sıcaklık artışı sağlanarak, yan ürünlerin ve bozunma ürünlerinin oluşumu engellenir. Mikrodalgayla bileşikler doğrudan ısıtıldığından dolayı kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücü miktarı azaltılır veya hiç kullanılmaz. Diğer yöntemlere göre daha çevreci bir yaklaşım ortaya koyar [46].

Mikrodalga sentez yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Aniden artan ısı ve basınç nedeniyle patlama tehlikesi olabilmektedir. Radyasyon sızıntısının önlenmesi gerektiğinden tamamen kapalı bir sistem olması zorunludur. Kullanılan kapların, ambalaj malzemelerinin mikrodalga ortamına uygunluğu önemlidir [41].

Bununla birlikte, insan vücudunun sürekli ve aşırı oranda mikrodalga etkisi altında kalması, bazı sakıncalar doğurur. Bu yüzden, mikrodalga üreten ve kullanan cihazlar daima sızdırmaz tipte yapılmalıdır.

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Cihazlar

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) ve $^{31}\text{P-NMR}$ (%85 H_3PO_4 dış standart), spektrumları Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanılarak Çankırı Karatekin Üniversitesi 600 MHz NMR Laboratuvarı'nda kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde belirlendi. İnfrared spektrumları, (ATR ataçmanı ile) Bruker Vertex 70v FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000-400 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuarlarında (KÜBTAL) kaydedildi. Kütle spektrumları Shimadzu GC-MS-QP 2010 Plus cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuarlarında (KÜBTAL) belirlendi. Element analizleri Elementar Vario MICRO Cube Analiz cihazı ile Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuarlarında (KÜBTAL) yapıldı. Bileşiklerin termal analizleri TGA TA Q500 ve DSC TA Q2000 cihazları kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuarlarında (KÜBTAL) yapıldı.

2.2. Kimyasallar

Çizelge 2.1. Kimyasallar

Maddenin Adı	Firma Adı	Saflığı
Salisilaldehit	Fluka	%98.0
K ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	%99.0
1,2-Dibromoetan	Sigma-Aldrich	%98.0
1,4-Dibromobütan	Sigma-Aldrich	%99.0
1,5-Dibromopentan	Sigma-Aldrich	%97.0
1,2-Diaminopropan	Fluka	%97.0
NaBH ₄	Riadel-de Haën	%98.0
Silika jel(alüminyum tabaka)	Merck	(20X20)-60F254-UV aktif
Silika jel	Merck	(0,063-0,200mm) 60
Pirolidin	Fluka	%99.0
Trietilamin	Fluka	%99.0
Trimer	Sigma-Aldrich	%99.0

2.3.Çözücüler

Çizelge 2.2. Çözücüler

Çözücü Adı	Firma Adı	Saflığı
Metanol	Sigma -Aldrich	%99.7
Tetrahidrofur	Merck	%99.0
Kloroform	Sigma -Aldrich	%99.8
n-Hekzan	Merck	%99.0
Toluen	Merck	%99.0
Dimetilformamid	Merck	%99.0

2.4. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

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

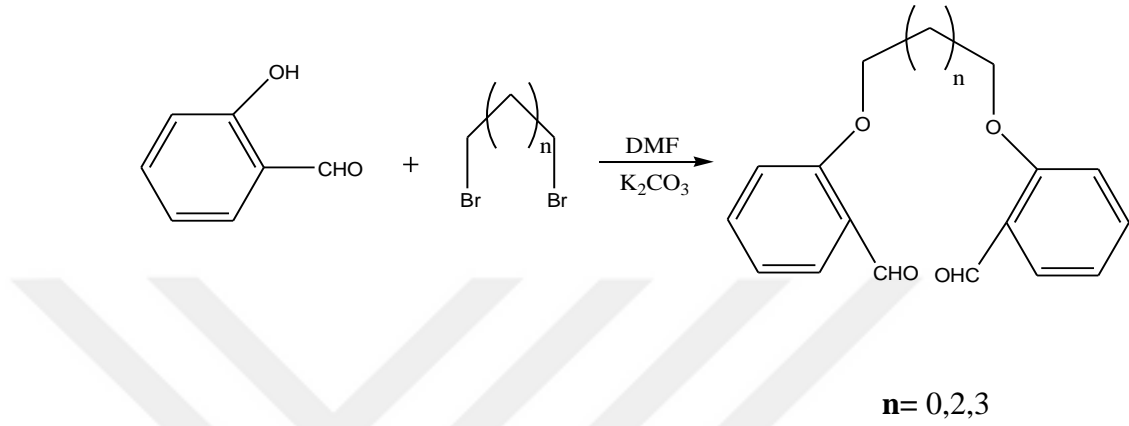
Toluen : CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Trimer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

2.5. Yöntem

2.5.1. Dialdehit Bileşikleri Sentezi



Şekil 2.1. Dialdehit bileşikleri sentez yöntemi

2.5.1.1. 1,2-bis(2-formilfenil)etan (1) Bileşiğinin Sentezi

Salisilaldehit (15 mL, 144 mmol) DMF (100 mL) içinde çözüldü. Karışıma K_2CO_3 (20 g, 144 mmol) ve 1,2-dibromoetan (6,2 mL, 72 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 500 mW mikrodalga radyasyonu altında $150^\circ C$ 'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500 mL'lik) alınıp üzerine distile su (200 mL) ilave edildi. Bir gün bekletildikten sonra oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde $CHCl_3$ ile yürütülerek saflaştırıldı. (sarı katı) Verim: 14.10 g (%75)

2.5.1.2. 1,4-bis(2-formilfenil)bütan (2) Bileşiminin Sentezi

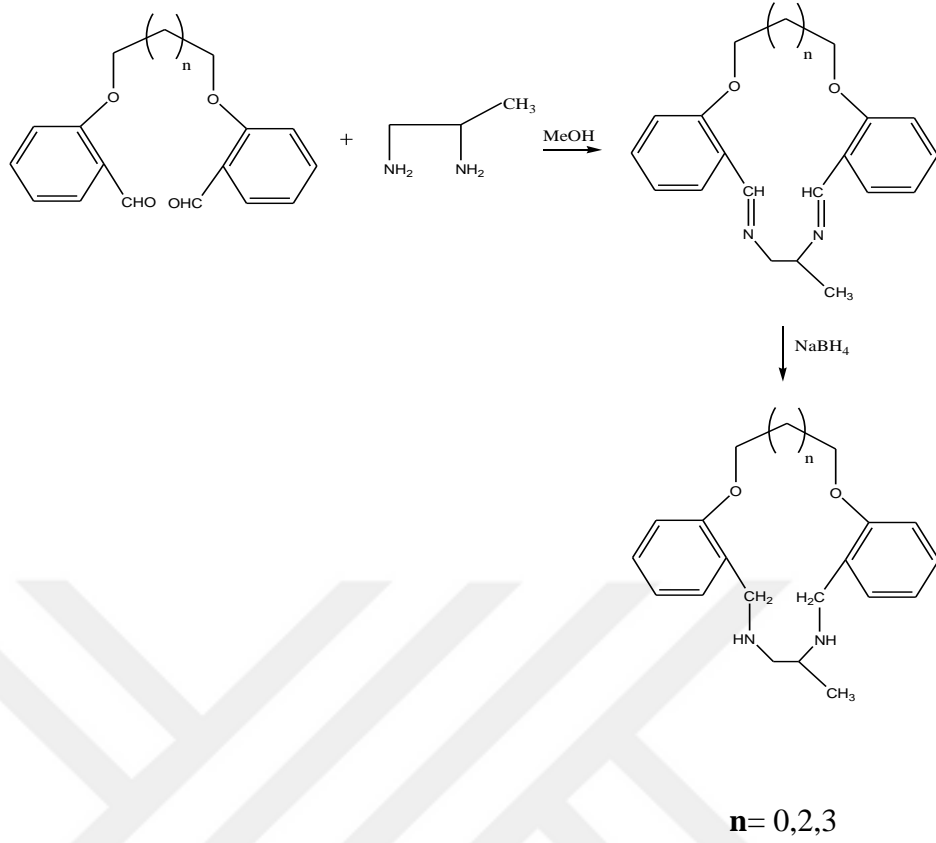
Salisilaldehit (15 mL, 144 mmol) DMF (100 mL) içinde çözüldü. Karışıma K_2CO_3 (20 g, 144 mmol) ve 1,4-dibromobütan (8,5 mL, 72 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 500 mW mikrodalga radyasyonu altında $150^\circ C$ 'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500 mL'lik) alınıp üzerine distile su (200 mL) ilave edildi. Bir gün bekletildikten sonra oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde $CHCl_3$ ile yürütülerek saflaştırıldı. (sarı katı) Verim: 17,42 g (%81)

2.5.1.3. 1,5-bis(2-formilfenil)pentan (3) Bileşiminin Sentezi

Salisilaldehit (15 mL, 144 mmol) DMF (100 mL) içinde çözüldü. Karışıma K_2CO_3 (20 g, 144 mmol) ve 1,5-dibromopentan (9,8 mL, 72 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 500 mW mikrodalga radyasyonu altında $150^\circ C$ 'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500 mL'lik) alınıp üzerine distile su (200 mL) ilave edildi. Bir gün bekletildikten sonra oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde $CHCl_3$ ile yürütülerek saflaştırıldı. (sarı katı) Verim: 20,87 g (%93)

2.5.2. Dibenzo-amino-taç Eter Bileşiklerinin Sentezi

Makrohalkalı amin bileşikleri sentezinde dialdehitlerle diammin bileşiklerinin 1:1 reaksiyonu ile imin bileşikleri elde edildi. İmin bileşiklerinin $NaBH_4$ ile indirgenmesiyle makrohalkalı amin bileşikleri sentezlendi.



Şekil 2.2. Makrohalkalı amin bileşikleri sentez yöntemi

2.5.2.1. 7-Metil-5,6,7,8,9,10,16,17-oktahidrodibenzo[e,m][1,4]diokza[8,11]di-azasiklotetradecin (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir balonda (1000 mL'lik) 1,2-bis(2-formilfenil)etan (2 g, 7,4 mmol) metanolde çözüldü. Çözeltiye 1,2-diaminopropan (0,638 mL, 7,4 mmol) peristaltik pompa yardımı ile damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgeni. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan

sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:CHCl₃ (1:1) ve daha sonra THF kullanılarak saflaştırıldı. (Sarı katı) Verim: 1,75 g (%76)

2.5.2.2. 17-Metil-6,7,8,9,15,16,17,18,19,20-dekahidrodibenzo[b,j][1,12]diokza[5,8]diazasiklohexadesin (5) Bileşiğinin Sentezi

Bir balonda (1000 mL'lik) 1,4-bis(2-formilfenil)bütan (2 g, 6,7 mmol) metanolde çözüldü. Çözeltiye 1,2-diaminopropan (0,578 mL, 6,7 mmol) peristaltik pompa yardımı ile damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH₄ ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:CHCl₃ (1:1) ve daha sonra THF kullanılarak saflaştırıldı. (Sarı katı) Verim: 0,73 g (%32)

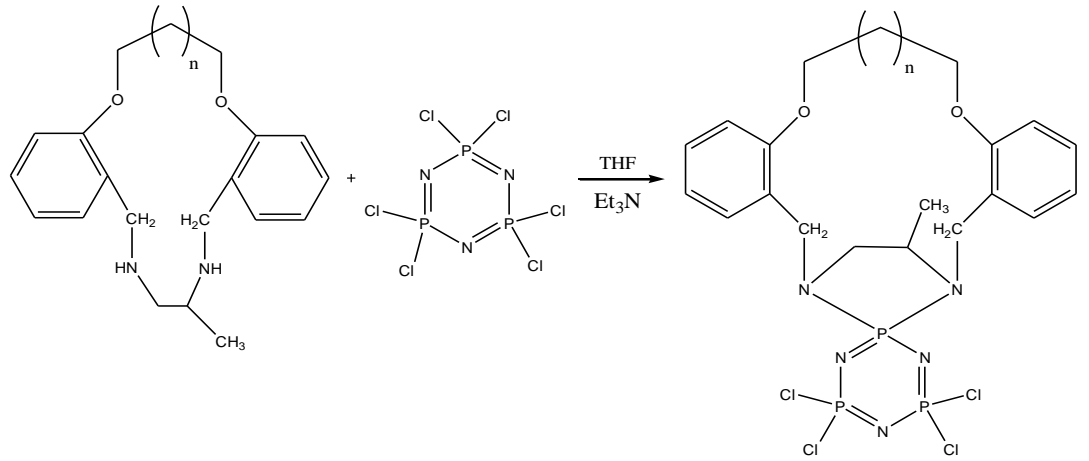
2.5.2.3. 18-Metil-7,8,9,10,16,17,18,19,20,21-dekahidro-6H dibenzo [b,j][1,12] diokza[5,8]diazasikloheptadesin (6) Bileşiğinin Sentezi

Bir balonda (1000 mL'lik) 1,5-bis(2-formilfenil)pentan (2 g, 6,4 mmol) metanolde çözüldü. Çözeltiye 1,2-diaminopropan (0,552 mL, 6,4 mmol) peristaltik pompa yardımı ile damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 1 saat oda

sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH₄ ilave edilerek indirgeni. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağmsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağmsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:CHCl₃ (1:1) ve daha sonra THF kullanılarak saflaştırıldı. (Sarı katı) Verim: 1,26 g (%56)

2.5.3. Monospiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

Monospirofosfazen bileşikleri, trimerin makrohalkalı amin bileşikleri ile 1:1 oranda THF ortamında, trietilamin varlığında reaksiyonundan sentezlendi (Şekil 2.3.).



n = 0,2,3

Şekil 2.3. Monospiro-fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

2.5.3.1. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2) dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (7) Bileşiminin Sentezi

Trimer (2 g, 5,75 mmol) THF (75mL) içinde çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,0 mL) eklendi. Bileşik 4'ün (1,79 g, 5,75 mmol) THF (75 mL)'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı ve çöken beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:hekzan (1:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı)
Verim: 2,08 g (%62)

2.5.3.2. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (8) Bileşiminin Sentezi

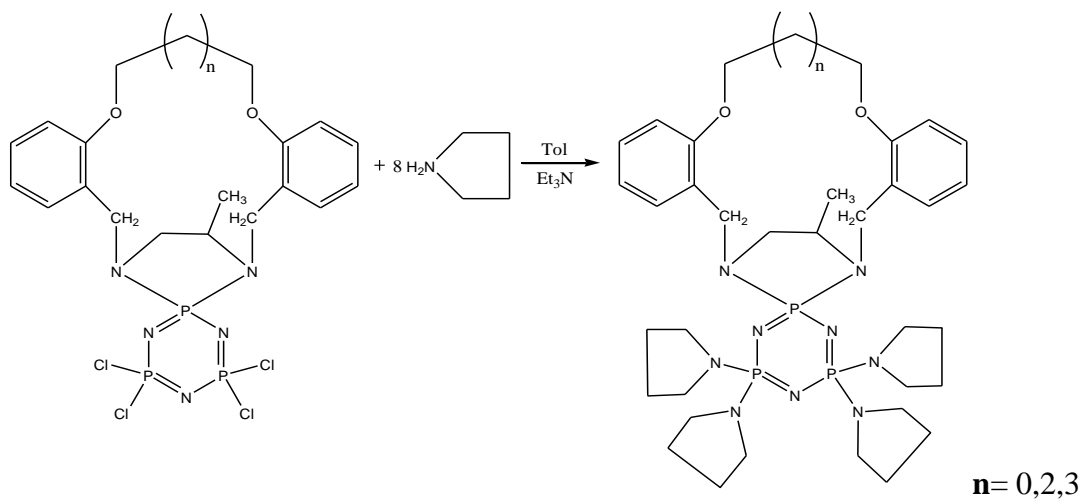
Trimer (2 g, 5,75 mmol) THF (75mL) içinde çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,0 mL) eklendi. Bileşik 5'in (1,96 g, 5,75 mmol) THF (75 mL)'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı ve çöken beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:hekzan (1:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı)
Verim: 2,11 g (%60)

2.5.3.3. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (9) Bileşiminin Sentezi

Trimer (2 g, 5,75 mmol) THF (75mL) içinde çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,0 mL) eklendi. Bileşik 6'nın (2,04 g, 5,75 mmol) THF (75 mL)'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı ve çöken beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:hekzan (1:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı)
Verim: 0,99 g (% 27)

2.5.4. Tamamen Sübstütie Fosfazen Bileşikleri Sentezi

Monospiro-fosfazen bileşiklerinin toluen ortamında, trietilamin varlığında piriolidinin aşırısı ile reaksiyonundan tamamen sübstütie fosfazen bileşikleri elde edildi.



Şekil 2.4. Tamamen sübstütie olmuş fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

2.5.4.1. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (10) Bileşiminin Sentezi

Bir balonda (250 ml'lik) bileşik **7** (1 g, 1,70 mmol) toluende (100 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. Çözeltiye pirolidin (1,127 mL, 13,6 mmol) damla damla eklendi ve 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110°C'de 30 dakika kaynatıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:THF (10:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı) Verim: 1,13g (%92)

2.5.4.2. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (11) Bileşiminin Sentezi

Bir balonda (250 ml'lik) bileşik **8** (1 g, 1,63 mmol) toluende (100 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. Çözeltiye pirolidin (1,075 mL, 13 mmol) damla damla eklendi ve 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110°C'de 30 dakika kaynatıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:THF (10:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı) Verim: 0,71 g (%57)

2.5.4.3. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (12) Bileşiminin Sentezi

Bir balonda (250 ml'lik) bileşik **9** (1 g, 1,59 mmol) toluende (100 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. Çözeltiye pirolidin (1,075 mL, 13 mmol) damla damla eklendi ve 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 110°C de 30 dakika kaynatıldı. Oluşan trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak CHCl₃:THF (10:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı) Verim: 0,54 g (%44)

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

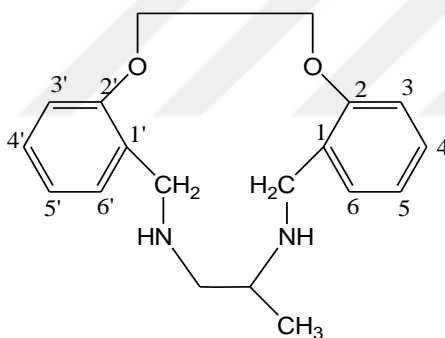
Çalışmada, dialdehit bileşikleri, dibenzo-amino-taç eter bileşikleri, kısmen süstitüe monotopik kripta fosfazen bileşikleri ve tamamen süstitüe monotopik kripta fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen karışımlar, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi ve flash kromatografisi teknikleri kullanılarak bileşenlerine ayrılmıştır. Saf olarak elde edilen bileşiklerin yapıları, kütle spektrometresi (MS), FTIR, RAMAN, Element analizi ve NMR(^1H , ^{13}C , ^{31}P , HSQC, COSY) yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin yapıları kesin olarak belirlendikten sonra Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemleri ile termal özellikleri belirlenmiştir. MS, NMR ve Element analiz sonuçlarının değerlendirilmesinden elde edilen veriler her bir bileşik için tablo halinde verilmiştir.

Dialdehit bileşikleri literatürde var olan bileşiklerdir. Bu çalışmada bileşikler mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin analizleri tekrar yapılmamış, ancak doğrulamak amacı ile MS spektrumları alınmış ve erime noktaları belirlenerek literatürdeki verilerden doğrulanmıştır.

3.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

Bileşğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Bileşğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşik(4) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	Kapalı Formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$		
	m/z: 312 (312 [M] ⁺)		
En: 121°C			
Verim : %76			
Element analizi:			
	%C	%H	%N
Hesaplanan	73,03	7,74	10,24
Bulunan	70,82	7,49	8,37
NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)			
Atom Grubu	^1H-	^{13}C-	
CH_3	1,05 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$)	18,6	
NHCH_2	2,68 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11,8$) 2,46 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11,8$ ve $^3J_{\text{HH}} = 9,4$)	54,5	
NHCH	2,84 (bs, 1H)	51,0	

NH	2,36 (bs, 2H)	-
Ar-CH ₂ (1)	3,59 ve 3,85 (d, 2H, ² J _{HH} = 11,9)	50,7
Ar-CH ₂ (2)	3,71 ve 3,74 (d, 2H, ² J _{HH} = 11,6)	47,3
OCH ₂ (1)	4,26 ve 4,32 (d, 2H, ² J _{HH} = 8,3)	66,8
OCH ₂ (2)	4,26 ve 4,32 (d, 2H, ² J _{HH} = 8,3)	66,4
CH (Ar)(1)	-	129,3
CH (Ar)(1')	-	129,0
CH (Ar)(2)	-	157,0
CH (Ar)(2')	-	157,0
CH (Ar)(3)	6,86 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,8)	112,1
CH (Ar)(3')	6,84 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,8)	111,8
CH (Ar)(4)	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 6,6)	128,5
CH (Ar)(4')	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 6,6)	128,5
CH (Ar)(5)	6,88 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,3)	121,2
CH (Ar)(5')	6,88 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,3)	121,2
CH (Ar)(6)	7,15 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	131,0
CH (Ar)(6')	7,15 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	130,9

Bileşğin element analizi verileri değerlendirildiğinde, karbon ve azot içeriklerinde sapmaların olduğu görülmektedir. Yapıya bir mol su ilave edildiğinde hesaplanan sonuçların deneysel hata sınırları içerisinde deneysel verilerle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bileşğin kütle spektrumunda M⁺ iyon piki 312 m/z değerinde şiddeti zayıf pik olarak belirlenmiştir.

FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı 3318 cm^{-1} , aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3066 ve 3031 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2925 , 2877 ve 2814 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1594 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1232 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1056 cm^{-1} 'de belirlenmiştir.

Bileşiğin RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim piki 3337 cm^{-1} 'de orta şiddette geniş pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların simetrik CH gerilme titreşim bandı 3065 cm^{-1} 'de şiddetli ve asimetrik gerilme titreşim bandı 3020 cm^{-1} 'de düşük şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bandları 2929 cm^{-1} 'de şiddetli, 2877 cm^{-1} 'de orta şiddette ve 2825 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak belirlenmiştir. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1603 cm^{-1} 'de, C-N titreşim bandı 1252 cm^{-1} 'de orta şiddette ve C-O gerilme titreşim bandı 1051 cm^{-1} 'de şiddetli pik halinde çıkmıştır.

Bileşikteki proton ve karbon pikleri 1D (^1H , ^{13}C) ve 2D (HMBC, HSQC) NMR tekniklerinden faydalanılarak analiz edilmiştir. Spektrumda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki CH_3 protonları NCH protonu tarafından yarılmış dublet pik, NCH protonları ise CH_3 ve NHCH_2 protonları tarafından yarılarak multipler olarak rezonans olmuştur. NHCH_2 protonları birbirinden farklı rezonans olmuştur. Bunlardan birisi $2,68\text{ ppm}$ 'de dublet, diğeri ise $2,46\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti pikler olarak görülmüştür. Bu iki protonun farklı rezonans olması diastereotopik olduklarını göstermektedir. Aynı zamanda $2,68\text{ ppm}$ 'de sinyal veren proton sadece aynı karbon üzerindeki proton ile etkileşirken $2,46\text{ ppm}$ 'de sinyal veren proton hem ikiz proton ile hemde NHCH protonu ile etkileşmiştir. Yapıdaki Ar-CH_2 protonlarının dördüde

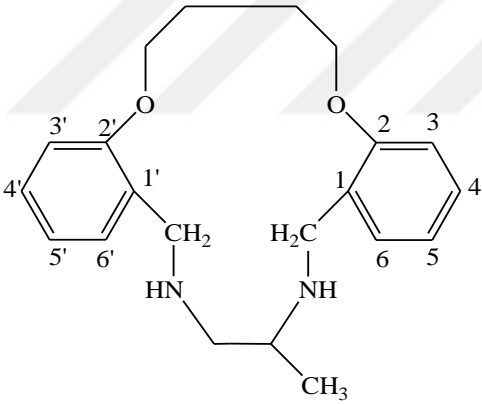
farklı rezonans olmuştur. Aynı şekilde her iki Ar-**CH₂** karbonunda birbirinden farklı rezonans olmuştur. 50,70 ppm karbonu üzerindeki protonlar 3,59 ve 3,85 ppm'de birbirlerinden farklı rezonans olmuş (0,26 ppm) ve birbirlerini ikiye yarımlardır. 47,34 ppm karbonu üzerindeki iki protonlarda 3,71 ve 3,74 ppm'de birbirlerinden farklı rezonans olmuş (0,03 ppm) 11,6 Hz ile ikiye yarılmışlardır. Bu farklanmalar hidrojenlerin dördünde magnetik olarak eşdeğer olmadığını ve diastereotopik olduklarını göstermektedir. Yapıdaki **OCH₂** hidrojenleri ve karbonlarında birbirlerinden farklı rezonans olmuşlardır. ¹³C NMR spektrumundaki pik sayıları ve kimyasal kayma değerleri bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedir. Bütün karbon atomları birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Aynı tür karbon atomlarına bağlı her iki halkadaki aromatik hidrojenler birbirlerinden farklı rezonans olmazken, karbonlar farklı rezonans olmuştur.

Bileşiğin DSC termogramı -50 °C ile +150 °C aralığında alınmıştır. 3.1 °C soğurma ve ısıtmada ısı akışı belirlenmiştir. Tekrar ısıtma ve soğutma yapıldığında piklerin aynı sıcaklıklarda tekrarladığı gözlenmiştir. Bu durumun faz geçişlerinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Bileşiğin TGA termogramında 100 °C civarında %5,6 oranında kütle kaybının olduğu gözlenmiştir. Bu kaybın bileşiğin yapısına hapsolmuş su veya çözücüden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bileşiğin elementel analiz sonucundaki sapmanında yapıda su olduğunu göstermektedir. Bileşik 150 °C ile 300 °C aralığında bozunarak % 86 kütle kaybına uğramıştır. 300 °C ile 370 °C aralığında ise kütle kaybının %6,2'si kaybolmuştur. Bu sıcaklıktan 900 °C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı olmamıştır.

3.2. Bileşik 5'in Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bileşik(5) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$		
	m/z: 340 (340 [M] ⁺)		
En: 129°C			
Verim : % 32			
Element analizi :			
	%C	%H	%N
Hesaplanan	74,06	8,29	8,23
Bulunan	72,88	8,03	7,80
NMR (δ = ppm, J = Hz)			
Atom Grubu	^1H-	^{13}C-	
CH_3	1,09(d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6,1$)	18,7	
NHCH_2	2,69 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12,1$) 2,58 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12,1$ ve $^3J_{\text{HH}} = 8,5$)	55,7	

NHCH	2,79 (bs, 1H)	51,7
NH	1,98 ve 2,16 (bs, 2H)	-
Ar-CH₂(1)	3,67 ve 3,73 (d, 2H, ² J _{HH} = 12,0)	47,5
Ar-CH₂(2)	3,65 ve 3,76 (d, 2H, ² J _{HH} = 12,0)	50,7
OCH₂CH₂ (1)	2,15 (m, 2H)	26,4
OCH₂CH₂ (2)	2,04 (m, 2H)	26,5
OCH₂ (1)	4,08 (m, 2H)	66,9
OCH₂ (2)	4,08 (m, 2H)	67,1
CH (Ar) (1)	-	128,8
CH (Ar) (1')	-	128,9
CH (Ar) (2)	-	157,4
CH (Ar) (2')	-	157,4
CH (Ar) (3)	6,83 (d, 1H, ² J _{HH} = 6,9)	111,4
CH (Ar) (3')	6,83 (d, 1H, ² J _{HH} = 6,9)	111,5
CH (Ar) (4)	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 8,1)	128,4
CH (Ar) (4')	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 8,1)	128,4
CH (Ar) (5)	6,82 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,0)	120,4
CH (Ar) (5')	6,82 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,0)	120,5
CH (Ar) (6)	7,15 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,5)	130,6
CH (Ar) (6')	7,15(d, 1H, ² J _{HH} = 7,5)	130,8

Bileşğin element analizi verilerinde, azot ve hidrojen için deneysel ve teorik değerlerin uyum içerisinde olduğu ancak karbondaki deneysel değerlerin bir miktar deneysel hata sınırlarının dışında kaldığı görülmektedir. Karbon değerindeki sapma

bu bileşiginde yapısında bir mol su içerdiğini göstermektedir. Bileşigin kütle spektrumunda m/z değeri en büyük olan pikin 340 olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan molekül kütlesi 340 olup bileşigin M^+ iyon piki verdiği anlaşılmaktadır.

FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı 3324cm^{-1} , aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3067 ve 3030cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2928 ve 2872cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1595cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1239cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1043cm^{-1} de belirlenmiştir.

Bileşigin RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı 3325cm^{-1} 'de geniş pik, benzen halkalarının simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3064cm^{-1} 'de çok şiddetli tekli pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bandları 2923cm^{-1} 'de çok şiddetli ve 2877cm^{-1} 'de orta şiddette pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1601cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak çıkmıştır. Yapıdaki C-N bağının titreşim bandı 1245cm^{-1} 'de şiddetli ve C-O gerilme titreşim bandı 1048cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir.

^1H NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. NCH_2 , Ar-CH_2 ve OCH_2CH_2 protonları birbirlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görülmektedir. Ancak OCH_2 protonları aynı kimyasal kayma değerinde çıkarak birbirlerinden farklı rezonans olmamıştır. Aynı karbon üzerindeki protonların birbirlerini yarımış olması bu protonların diastereotopik protonlar olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumundaki pik sayıları ve

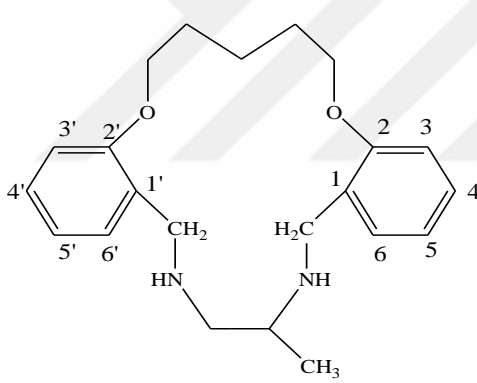
kimyasal kayma değerleri bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedir. Bütün karbon atomları birbirlerinden farklı rezonans olmuştur.

Bileşiğin TGA termogramında 200 C'ye kadar bir miktar kütle kaybolmuş ve 200 C'de bozunmaya başlamıştır. 200 C ile 425 C aralığında bileşik kütlesinin %98,8'ini kaybetmiştir. Bozunma bir basamakta gerçekleşmiştir. DSC termogramında 128 C'de yayvan bir endoterm pik belirlenmiş olup bu pik bileşiğin erime pikidir. -4,1 C'de hem endoterm hemde ekzoterm pik gözlenmiştir. Bu piklerin bileşikteki faz geçişlerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

3.3. Bileşik 6'nın Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bileşik(6) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	Kapalı Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$		
	m/z: 354 (354 [M] ⁺)		
En: 79°C			
Verim : % 56			
Element analizi:			
	%C	%H	%N
Hesaplanan	74,52	8,53	7,90
Bulunan	72,58	8,00	7,70
NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)			
Atom Grubu	^1H-	^{13}C-	
CH_3	1,06(d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6,2$)	18,9	
NHCH_2	2,58 (m, 2H)	55,6	
NHCH	2,78 (m, 1H)	52,9	
NH	1,88 (m, 2H)	-	
$\text{Ar-CH}_2(1)$	3,77 ve 3,81 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12,9$)	47,4	

Ar-CH ₂ (2)	3,76 ve 3,82 (d, 2H, ² J _{HH} = 12,9)	50,5
OCH ₂ CH ₂ CH ₂	1,84 (m, 2H)	24,4
OCH ₂ CH ₂ (1)	1,88 (m, 2H)	29,3
OCH ₂ CH ₂ (2)	1,88 (m, 2H)	29,2
OCH ₂ (1)	4,01 (m, 2H)	67,6
OCH ₂ (2)	4,05 (m, 2H)	67,3
CH (Ar) (1)	-	128,8
CH (Ar) (1')	-	128,8
CH (Ar) (2)	-	157,3
CH (Ar) (2')	-	157,3
CH (Ar) (3)	6,84 (d, 1H, ² J _{HH} = 8,0)	111,0
CH (Ar) (3')	6,84 (d, 1H, ² J _{HH} = 8,0)	111,1
CH (Ar) (4)	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	128,3
CH (Ar) (4')	7,18 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	128,3
CH (Ar) (5)	6,87 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,3)	120,2
CH (Ar) (5')	6,87 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,3)	120,3
CH (Ar) (6)	7,19 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,8)	130,6
CH (Ar) (6')	7,21 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,8)	130,7

Bileşğin element analizi verilerinde, **4** ve **5** numaralı bileşiklerde olduğu gibi azot ve hidrojen için deneysel ve teorik değerlerin uyum içerisinde olduğu, ancak karbondaki deneysel değerlerin bir miktar deneysel hata sınırlarının dışında kaldığı görülmektedir. Bu bileşğin karbon değerindeki sapmada yapısında bir mol su içerdiğini göstermektedir. Bileşğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki 354

olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan moleköl kütleside 354 olup bileşiğin M^+ iyon piki verdiği anlaşılmaktadır.

FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı 3324cm^{-1} , aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3069 ve 3022 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2923 ve 2872 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1595 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1237 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1057 cm^{-1} de belirlenmiştir.

RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandları 3328 ve 3218 cm^{-1} de orta şiddette iki pik olarak gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3066 cm^{-1} (çok şiddetli), 3043 cm^{-1} de orta şiddette ve 3011 cm^{-1} zayıf şiddette pikler olarak belirlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bandları, 2953 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} ve 2910 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. C=C titreşim piki 1602 cm^{-1} de çok şiddetli, C-N titreşim bandı 1245 cm^{-1} de şiddetli ve C-O gerilme titreşim bandı 1051 cm^{-1} de şiddetli pik olarak gözlenmiştir.

^1H NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. NCH_2 protonlarına ait pikler multipler halinde çıkmıştır. Aynı şekilde OCH_2CH_2 ve $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ protolarına ait pikler multipler olarak rezonans olmuştur. Yapıda sadece Ar- CH_2 protonlarının bir birlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görölmektedir. Dolayısı ile Ar- CH_2 protonları diastereotopik protonlardır. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, yapıdaki karbon sayısı kadar pik çıkmıştır. Pik sayısı ve kimyasal kayma değerleri, bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedir. Aromatik karbon atomlarının tamamı farklı rezonans olurken, halkalardaki aynı

numaralı karbonlardaki protonlar aynı kimyasal kayma değerinde çıkarak birbirlerinden farklı rezonans olmamışlardır.

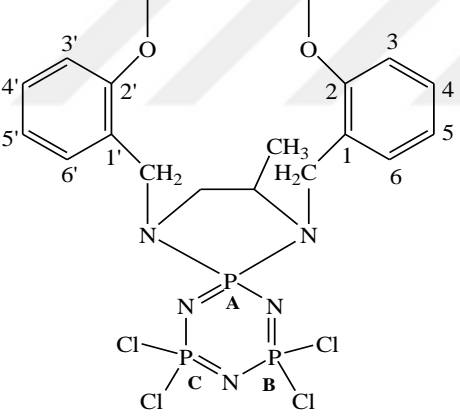
Bileşğin DSC termogramında 79 °C’de keskin bir endoterm pik gözlenmiştir. Bu endoterm pik bileşğin erime pikidir. Sistem -50 °C’ye kadar ısıtılıp tekrar oda sıcaklığına kadar ısıtıldığında -5,9 °C’de endoterm ve ekzoterm pikler gözlenmiştir. Bu piklerde 4 ve 5 numaralı bileşiklerde olduğu gibi faz geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



3.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi

Bileşğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.4.'de verilmiştir. Bileşğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Bileşik(7) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	Kapalı Formülü: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_2\text{Cl}_4$		
	m/z: 585 (585 [M] ⁺)		
En: 214°C			
Verim : % 62			
Element analizi :			
	%C	%H	%N
Hesaplanan	38,85	3,78	11,92
Bulunan	38,78	3,73	11,81

NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)

^{31}P-		
Spin Sistemi		
δP_A	17,76	$^2J_{\text{AB}} = 28,8$
δP_B	19,37	$^2J_{\text{BC}} = 71,9$
δP_C	24,73	$^2J_{\text{AC}}: 56,3$

Atom Grubu	¹ H-	¹³ C-
CH ₃	0,93 (d, 3H, ³ J _{HH} = 6,1)	19,3 (d, ³ J _{PC} = 6,5)
NCH ₂ (1)	2,31 (m, 1H, ² J _{HH} = 11,0) ³ J _{PH} = 8,3 ³ J _{HH} = 6,1	51,2 (d, ² J _{PC} =2,5)
NCH ₂ (2)	3,17 (m, 1H, ² J _{HH} = 11,0) ³ J _{PH} = 7,6 ³ J _{HH} = 6,1	51,2 (d, ² J _{PC} =2,5)
NCH	3,37 (m, 1H)	47,5
Ar-CH ₂ (1)	3,78 (dd, 1H, ² J _{HH} = 12,3) ³ J _{PH} = 11,7) 4,14 (dd, 1H, ² J _{HH} = 12,3) ³ J _{PH} = 14,4)	45,5 (d, ² J _{PC} =4,2)
Ar-CH ₂ (2)	4,89 (dd, 1H, ² J _{HH} = 13,5) ³ J _{PH} = 13,7) 4,24 (dd, 1H, ² J _{HH} = 13,5) ³ J _{PH} = 12,0)	46,9 (d, ² J _{PC} =6,3)
OCH ₂ (1)	3,91 ve 4,27 (m, 2H)	66,1
OCH ₂ (2)	4,43 ve 4,57 (m, 2H)	67,8
CH (Ar) (1)	-	123,5 (d, ³ J _{PC} = 3,0)
CH (Ar) (1')	-	125,5 (d, ³ J _{PC} = 1,8)
CH (Ar) (2)	-	157,6
CH (Ar) (2')	-	158,8
CH (Ar) (3)	6,84 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,9)	110,1
CH (Ar) (3')	6,86 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,9)	114,3

<i>CH</i> (Ar) (4)	7,13 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,0$)	129,0
<i>CH</i> (Ar) (4')	7,14 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,0$)	129,7
<i>CH</i> (Ar) (5)	7,30 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,7$)	120,2
<i>CH</i> (Ar) (5')	7,32 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,7$)	121,0
<i>CH</i> (Ar) (6)	7,20 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,7$)	130,1
<i>CH</i> (Ar) (6')	7,22 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,7$)	132,6

Bileşğin deneysel element analizi verileri, teorik değerler ile deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Kütle spektrumunda $m/z = 585$ piki elde edilmiştir. Spektrumdaki bu pik moleküler iyon aittir. Moleküler iyon piki bölgesindeki pik çokluğu yapıda dört adet klor atomunun olduğunu göstermektedir.

Bileşğin FTIR spektrumunda, dibenzo-amino-taç eter bileşiklerinden olan **4** numaralı bileşğin spektrumunda bulunan N-H gerilme titreşimine ait 3318 cm^{-1} 'deki pik yok olmuştur. Bu pikin kaybolması azot atomu üzerindeki hidrojenin trimerin yapısındaki fosfor atomu ile süstitüe olmasının bir sonucudur. Aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları $3068, 3042$ ve 3012 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları $2967, 2929$ ve 2884 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1596 cm^{-1} , C-N titreşim bandı $1232, 854$ ve 830 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşim bandı 1074 ve 1049 cm^{-1} 'de, P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 569 ve 511 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Bileşğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları 1166 ve 1117 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşğin RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3066 ve 3009 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri $2969 \text{ cm}^{-1}, 2935 \text{ cm}^{-1}, 2888 \text{ cm}^{-1}$ ve 2870 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim piki 1600 cm^{-1} 'de, C-N

titreşim bandı 1231 cm^{-1} ve 853 cm^{-1} 'de zayıf pikler, C-O gerilme titreşim bandı 1050 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları şiddetleri zayıf olarak 1249 cm^{-1} ve 1161 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşim bandları 576 ve 535 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak çıkmıştır.

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik $\delta = 17,76\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik $\delta = 19,37\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik $\delta = 24,73\text{ ppm}$ 'de yine dubletin dubleti olarak görülmüştür. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB} = 28,9$, $^2J_{AC} = 65,3$ ve $^2J_{BC} = 71,9\text{ Hz}$ olarak bulunmuştur. ^1H NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. CH_3 grubu protonları komşu NCH protonu tarafından ikiye yarılmıştır. NCH protonu ise hem CH_3 protonları tarafından hemde komşu NCH_2 protonları tarafından ayrı ayrı yarılmıştır. Ayrıca P_A fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bunun sonucu CH protonuna ait pik, multipler halinde gözlenmiştir. NCH_2 protonlarına ait piklerde aynı etkileşimlerden dolayı multipler halinde çıkmıştır. Yapıdaki OCH_2 protolarına ait pikler de pik çokluğu olarak çıkmıştır. Ar- CH_2 protonlarının birbirlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görülmektedir. Dolayısı ile Ar- CH_2 protonları diastereotopik protonlardır. Her bir Ar- CH_2 grubu üzerindeki hidrojenlerin birbirinden farklı kimyasal kayma değerlerinde çıkması, bu hidrojenlerin farklı magnetik çevrelere sahip olduğunu göstermektedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, yapıdaki karbon sayısı kadar pik çıkmıştır. Pik sayısı ve kimyasal

kayma değerleri, bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedir. Bileşikteki karbon atomlarının tamamı birbirlerinden farklı rezonans olmuştur.



3.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Bileşik(8) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

		Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_2\text{Cl}_4$ m/z: 614 (615 [MH] ⁺) En: 148°C Verim : % 60												
		Element analizi: <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>%C</th> <th>%H</th> <th>%N</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Hesaplanan</td> <td>40,98</td> <td>4,26</td> <td>11,38</td> </tr> <tr> <td>Bulunan</td> <td>41,77</td> <td>4,18</td> <td>11,40</td> </tr> </tbody> </table>				%C	%H	%N	Hesaplanan	40,98	4,26	11,38	Bulunan	41,77
	%C	%H	%N											
Hesaplanan	40,98	4,26	11,38											
Bulunan	41,77	4,18	11,40											
NMR (δ = ppm, J = Hz)														
^{31}P-														
Spin Sistemi	AX ₂													
δ P _A	16,72		$^2J_{AB} = 22,1$											
δ P _B :	21,28		$^2J_{BC} = 74,7$											

δP_C	42,03	$^2J_{AC} = 61,0$
Atom Grubu	1H-	^{13}C-
CH_3	1,00(d, 3H, $^3J_{HH} = 4,1$)	19,1
$NCH_2(1)$	2,41 (m, 1H, $^2J_{HH} = 15,0$) $^3J_{PH} = 7,3$	50,0 ($^2J_{PC}=14,7$)
$NCH_2(2)$	3,01 (m, 1H, $^2J_{HH} = 15,0$) $^3J_{PH} = 9,0$	50,0 ($^2J_{PC}=14,7$)
NCH	3,50 (m, 1H, $^3J_{PH}= 6,0$)	51,9 ($^2J_{PC}= 12,8$)
$Ar-CH_2(1)$	3,69 ve 4,61 (d, 2H, $^3J_{HH} = 12,6$) $^3J_{PH} = 7,4$)	43,9
$Ar-CH_2(2)$	3,92 ve 4,00 (d, 2H, $^3J_{HH} = 12,4$) $^3J_{PH} = 7,3$)	45,7 ($^2J_{PC}=3,8$)
$OCH_2CH_2(1)$	1,84 ve 2,04 (m, 2H)	25,5
$OCH_2CH_2(2)$	1,84 ve 2,32 (m, 2H)	26,5
$OCH_2(1)$	4,06 ve 4,13 (m, 2H)	67,3
$OCH_2(2)$	4,08 ve 4,31 (m, 2H)	70,2
$CH(Ar)(1)$	-	123,8 (d, $^3J_{PC}= 5,8$)
$CH(Ar)(1')$	-	125,7 (d, $^3J_{PC}=4,5$)
$CH(Ar)(2)$	-	158,0
$CH(Ar)(2')$	-	159,6
$CH(Ar)(3)$	6,89 (d, 1H, $^2J_{HH} = 9,5$)	111,8
$CH(Ar)(3')$	6,91 (d, 1H, $^2J_{HH} = 9,5$)	115,2

<i>CH</i> (Ar) (4)	7,23 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,4$)	129,5
<i>CH</i> (Ar) (4')	7,28 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,4$)	128,6
<i>CH</i> (Ar) (5)	6,86 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,2$)	120,0
<i>CH</i> (Ar) (5')	6,86 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,2$)	120,9
<i>CH</i> (Ar) (6)	7,21 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,8$)	131,2
<i>CH</i> (Ar) (6')	7,15 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,8$)	131,9

Bileşğin deneysel element analizi verileri, teorik değerler ile deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Karbon atomunun sapması 0,5'den bir miktar fazladır. Bunun nedeninin madde içerisinde az miktarda safsızlığın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşğin ^{31}P NMR spektrumunda az miktardaki bu safsızlık tespit edilmiştir.

Kütle spektrumunda $m/z = 615$ piki elde edilmiştir. Hesaplanan m/z değeri 614 olup bileşik MH^+ iyon piki vermiştir. Moleküler iyon piki bölgesindeki pik çokluğu yapıda dört adet klor atomunun olduğunu göstermektedir. Bileşğin FTIR spektrumunda, çıkış maddesi olan **5** numaralı dibenzo-amino-taç eter bileşğin spektrumunda bulunan N-H gerilme titreşimine ait 3324 cm^{-1} 'deki pik yok olmuştur. Bu pikin kaybolması azot atomu üzerindeki hidrojenin trimerin yapısındaki fosfor atomu ile süstitüe olmasının bir sonucudur.

Bileşğin FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3069 ve 3021 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2963 , 2879 ve 2848 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1595 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1230 , 867 ve 838 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşim bandı 1043 cm^{-1} 'de, P-Cl

asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 563 ve 503 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Yapıdaki P-N gerilme titreşimlerine ait pikler 1149 cm^{-1} ve 1191 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir.

Bileşiğin RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleir 3072 ve 3056 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2935 cm^{-1} , 2905 cm^{-1} , 2885 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim piki 1600 cm^{-1} 'de, C-N titreşim bandı 1211 cm^{-1} ve 859 cm^{-1} 'de zayıf pikler, C-O gerilme titreşim bandı 1048 cm^{-1} de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları şiddetleri zayıf olarak 1240 cm^{-1} ve 1159 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 590 ve 551 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak çıkmıştır.

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik $\delta = 16,72$ ppm'de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik $\delta = 21,28$ ppm de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik $\delta = 24,03$ ppm'de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB} = 22,1$, $^2J_{AC} = 61,0$ ve $^2J_{AC} = 74,7$ Hz olarak bulunmuştur. Yapıya **7** bileşiğine göre bir simetrik CH_2 grubunun girmesi ile birlikte P_{AB} etkileşim sabiti küçülmüş, P_{AC} ve P_{BC} etkileşim sabitleri büyümüştür. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, CH_3 grubu protonları komşu **NCH** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. **NCH** protonu ise CH_3 protonları tarafından dörde, komşu **NCH₂** protonlarının her biri tarafından ikiye ve P_A fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multipler olarak gözlenmiştir. **NCH₂** protonlarına ait pikler birbirlerinden oldukça farklı kimyasal kayma değerlerinde (2,41 ve 3,01ppm) çıkmıştır. Bu farklılığın nedeni kriptand yapısında hidrojenlerin sabitlenerek farklı magnetik çevrelere sahip olmalarıdır. Aynı

durum Ar- CH_2 , OCH_2 ve OCH_2CH_2 protonlarında da gözlenmiştir. NCH_2 protonlarına ait pikler birbirleri ile geminal etkileşim, NCH protonu ile üç bağ uzaklıktan ve yine P_A fosforu ile üç bağ uzaklıktan etkileşim nedeni ile multipler olarak çıkmıştır. Ar- CH_2 gruplarına ait pikleri 3,69 (d) ve 4,61(dd) ppm'de çıkmıştır. 3,69 ppm'deki piklerin sadece geminal etkileşimlerden dolayı ikili pik olarak çıktığı, 4,61 ppm'deki piklerin ise geminal etkileşimin yanında P_A fosforu ile üç bağ uzaklıktan etkileştiği anlaşılmaktadır. Yapıdaki OCH_2 protoları ve OCH_2CH_2 'de kendi içlerinde birbirlerinden farklı rezonans olarak multipler halinde çıkmışlardır. Bileşiğin yapısındaki 8 adet aromatik proton birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, yapıdaki karbon sayısı kadar pik gözlenmiştir. Pikler tek tek analiz edilerek yapı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Karbon atomlarına ait pikler fosfor atomu tarafından iki ve üç bağ uzaklıktan ikiye ayrılmıştır.

Bileşiğin DSC termogramı -50 °C ile 160 °C aralığında alınmıştır. Termogramda 148,6 °C'de keskin bir endoterm pik gözlenmiştir. Bu pikin bileşiğin erimesinden kaynaklanan ısı aktarım piki olduğu düşünülmüştür. DSC termogramında başka bir endoterm ya da ekzoterm pike rastlanılmamıştır. TGA termogramında ise kütle kaybının 200 °C'nin üzerinde başladığı görülmektedir. 500 °C'ye kadar bir basamakta kütle kaybının 546,7'si kaybolmuş, 750 °C ile 900 °C aralığında ise %18,2'si kaybolmuştur. Kütle kaybının %40 kadarı kayba uğramamıştır.

3.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.6.'da verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Bileşik(9) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	Kapalı Formülü: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{P}_3\text{O}_2\text{Cl}_4$ m/z: 629 ($629 [\text{M}]^+$) En: 186°C Verim : % 27 Element analizi: <table><thead><tr><th></th><th>%C</th><th>%H</th><th>%N</th></tr></thead><tbody><tr><td>Hesaplanan</td><td>41,97</td><td>4,49</td><td>11,13</td></tr><tr><td>Bulunan</td><td>41,79</td><td>4,53</td><td>10,96</td></tr></tbody></table>		%C	%H	%N	Hesaplanan	41,97	4,49	11,13	Bulunan	41,79	4,53	10,96
	%C	%H	%N										
Hesaplanan	41,97	4,49	11,13										
Bulunan	41,79	4,53	10,96										
NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)													
^{31}P-													
Spin Sistemi	AX ₂												
$\delta \text{ P}_\text{A}$	16,72	$^2J_{\text{AB}} = 22,1$											
$\delta \text{ P}_\text{B}$:	21,28	$^2J_{\text{BC}} = 74,7$											

δ_{PC}	42,03	$^2J_{AC} = 61,0$
Atom Grubu	1H-	^{13}C-
CH ₃	0,79 (d, 3H, $^3J_{HH} = 5,2$)	20,4(d, $^3J_{PC}=6,4$)
NCH ₂ (1)	2,40 (m, 1H)	49,9 ($^2J_{PC}=15,8$)
NCH ₂ (2)	3,07 (m, 1H, $^2J_{HH} = 12,7$) $^3J_{PH} = 7,9$	49,9 ($^2J_{PC}=15,8$)
NCH	3,41 (m, 1H)	52,5 (d, $^2J_{PC}= 13,0$)
Ar-CH ₂ (1)	3,58 (d, 1H, $^3J_{HH} = 12,4$) 3,80 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 12,4$) $^3J_{PH} = 12,4$)	43,9 (d, $^2J_{PC}=7,4$)
Ar-CH ₂ (2)	4,18 (dd, 1H $^3J_{HH} = 12,4$ $^3J_{PH} = 7,5$) 4,52 (dd, 1H, $^3J_{HH} = 11,1$) $^3J_{PH} = 11,1$	46,2 (d, $^2J_{PC}=5,5$)
OCH ₂ CH ₂ CH ₂	1,04 ve 2,74 (m, 2H)	27,1
OCH ₂ CH ₂ (1)	1,60 ve 2,13 (m, 2H)	29,3
OCH ₂ CH ₂ (2)	1,60 ve 2,13 (m, 2H)	29,7
OCH ₂ (1)	3,86 ve 4,31 (m, 2H)	67,4
OCH ₂ (2)	3,86 ve 4,09 (m, 2H)	68,3
CH (Ar)(1)	-	123,1 (d, $^3J_{PC}= 9,3$)
CH (Ar)(1')	-	124,9 (d, $^3J_{PC}=7,9$)
CH (Ar)(2)	-	158,0
CH (Ar)(2')	-	158,6

<i>CH</i> (Ar) (3)	6,82 (d, 1H, $^2J_{HH} = 8,4$)	110,0
<i>CH</i> (Ar) (3')	6,79 (d, 1H, $^2J_{HH} = 8,4$)	110,4
<i>CH</i> (Ar) (4)	7,27 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,5$)	129,5
<i>CH</i> (Ar) (4')	7,23 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,5$)	129,6
<i>CH</i> (Ar) (5)	6,83 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,3$)	119,3
<i>CH</i> (Ar) (5')	6,83 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,3$)	119,5
<i>CH</i> (Ar) (6)	7,23 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,9$)	131,2
<i>CH</i> (Ar) (6')	7,14 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,9$)	131,5

Bileşğin deneysel element analizi verileri, teorik değerler ile tamamen uyum içerisindedir. Kütle spektrumunda $m/z = 629$ piki elde edilmiştir. Hesaplanan m/z değeri 629 olup bileşik M^+ iyon piki vermiştir. Moleküler iyon piki bölgesindeki pik çokluğu yapıda dört adet klor atomunun olduğunu göstermektedir. Bileşğin FTIR spektrumunda, çıkış maddesi olan **6** numaralı dibenzo-bis-imino-taç eter bileşğinin spektrumunda bulunan N-H gerilme titreşimine ait 3324 cm^{-1} 'deki pik yok olmuştur. Bu pikin kaybolması, **7** ve **8** numaralı maddelerde olduğu gibi azot atomundan fosfora bağlandığı ve yapıda NH kalmadığının bir göstergesidir.

Bileşğin FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetric CH gerilme titreşim bandları 3069 ve 3025 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2965 , 2909 ve 2864 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1600 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1227 , 867 ve 839 cm^{-1} 'de ve C-O gerilme titreşim bandı 1051 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Fosfazen bileşiklerinin karakteristik gerilme titreşimleri olan P=N bandları 1171 ve 1116 cm^{-1} 'de, P-Cl asimetric ve simetric gerilme titreşim bandları 571 , 550 ve 509 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşğin RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gruplarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşim bandları sırası ile 3069 ve 3047 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim bandları 2970 cm^{-1} (zayıf), 2920 cm^{-1} (şiddetli), 2870 cm^{-1} (şiddetli) ve 2845 cm^{-1} (orta şiddette) pikler halinde belirlenmiştir. Aromatik halkaların C=C bağlarının titreşim frekanslarına ait pik 1604 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Spiro halkayı oluşturan C-N titreşim bandı 1253 cm^{-1} ve 871 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşimine ait pik 1050 cm^{-1} 'de şiddetli olarak gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının titreşimlerine ait pikler 481 cm^{-1} ve 560 cm^{-1} 'de zayıf pikler olarak çıkmıştır. Bileşğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları şiddetleri zayıf olarak 1240 cm^{-1} ve 1165 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşğin ^{31}P NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik $\delta = 17,68$ ppm'de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik $\delta = 22,04$ ppm'de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik $\delta = 24,00$ ppm'de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB} = 19,3$, $^2J_{AC} = 62,4$ ve $^2J_{BC} = 76,0$ Hz olarak bulunmuştur. Yapıda, **8** bileşiğine göre bir CH_2 grubunun daha girmesi ile birlikte P_{AB} etkileşim sabiti küçülmüş, P_{AC} ve P_{BC} etkileşim sabitleri büyümüştür. Bu eğilim **7** ve **8** numaralı bileşikler arasında da gözlenmiştir. Bileşğin ^1H NMR spektrumunda, CH_3 grubu protonları komşu **NCH** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. **NCH** protonu ise CH_3 protonları tarafından dörde, komşu **NCH₂** protonlarının her biri tarafından ikiye ve P_A fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multipler olarak gözlenmiştir. **NCH₂** protonlarına ait pikler 2,40 ve 3,07 ppm'de farklı kimyasal kayma değerlerinde çıkmıştır. Aynı durum Ar-CH_2 , OCH_2 , OCH_2CH_2 ve $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ protonlarında da gözlenmiştir. **NCH₂** protonlarına ait pikler birbirleri

ile geminal etkileşim, *NCH* protonu ile üç bağ uzaklıktan ve yine PA fosforu ile üç bağ uzaklıktan etkileşim nedeni ile çoklu pik olarak çıkmıştır. Ar-*CH*₂ gruplarındaki dört hidrojen atomu da birbirinden farklı δ değerinde pik vermiştir. Bileşiğin yapısındaki aromatik protonlarda farklı rezonans olmuştur. Bileşiğin ¹³C NMR spektrumunda, yapıdaki karbon sayısı kadar pik gözlenmiştir. Pikler tek tek analiz edilerek yapı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Karbon atomlarına ait pikler fosfor atomu tarafından iki ve üç bağ uzaklıktan ikiye ayrılmıştır.

Bileşiğin TGA termogramında, kütle kaybının 200 °C ile 500 °C aralığında iki basamakta ve 800 °C ile 900 °C aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Kütle kaybı %64 oranında 500 °C'ye kadar gerçekleşmiştir. 800 °C ile 900 °C aralığında ise kütle kaybının % 7,5'i kaybolmuştur. Geriye yaklaşık %30 kısım kalmıştır. Bileşiğin DSC termogramı, TGA göz önüne alınarak -50 °C ile +160 °C aralığında alınmıştır. DSC termogramında bu sıcaklık aralığında herhangi bir endoterm yada ekzoterm pik gözlenmemiştir.

3.7. Bileşik 10'un Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Bileşik(10) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

		<p>Kapalı Formülü: $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_9\text{P}_3\text{O}_2$</p> <p>m/z: 725 (725 $[\text{M}]^+$)</p> <p>En: 136°C</p> <p>Verim : % 92</p> <p>Element analizi:</p>		
		%C	%H	%N
	Hesaplanan	57,90	7,50	17,38
	Bulunan	57,47	7,22	17,63
NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)				
^{31}P-				
Spin Sistemi	ABC			
δP_A	13,39	$^2J_{AB} = 15,2$		

δP_B :	13,78	${}^2J_{BC} = 41,0$
δP_C	19,45	${}^2J_{AC} = 47,7$
Atom Grubu	1H-	${}^{13}C$-
CH ₃	0,31 (d, 3H, ${}^3J_{HH} = 6,1$)	20,2 (d, ${}^3J_{PC} = 5,4$)
NCH ₂ CH ₂ (pyr)	1,62 (m, 4H) 1,70 (m, 4H) 1,85 (m, 8H)	26,3 (d, ${}^3J_{PC} = 9,2$) 26,4 (d, ${}^3J_{PC} = 9,2$) 26,5 ve 26,5 (d, ${}^3J_{PC} = 8,7$)
NCH ₂ (1)	2,11 (m, 1H)	47,4 (d, ${}^2J_{PC} = 15,1$)
NCH ₂ (2)	3,49 (m, 1H)	47,4 (d, ${}^2J_{PC} = 15,1$)
NCH	4,08 (m, 1H)	51,8 (d, ${}^2J_{PC} = 17,8$)
Ar-CH ₂ (1)	3,95 ve 3,62 (dd, 2H, ${}^2J_{HH} = 12,9$) ${}^3J_{PH} = 11,9$)	45,8 (d, ${}^2J_{PC} = 6,1$)
Ar-CH ₂ (2)	4,51 ve 4,86 (dd, 2H, ${}^3J_{HH} = 12,9$) ${}^3J_{PH} = 11,9$)	46,5 (d, ${}^2J_{PC} = 6,3$)
NCH ₂ (pyr)	2,87 ve 2,93 (m, 4H) 3,07 ve 3,16 (m, 4H) 3,28 (m, 6H) 3,33 (m, 2H)	46,0 (d, ${}^2J_{PC} = 4,3$) 46,3 (d, ${}^2J_{PC} = 4,5$) 46,5 (d, ${}^2J_{PC} = 4,7$) 46,6 (d, ${}^2J_{PC} = 4,5$)
OCH ₂ (1)	4,21 ve 4,26 (dd, 1H, ${}^2J_{HH} = 10,9$ ${}^3J_{HH} = 8,2$)	65,2
OCH ₂ (2)	4,55 ve 4,44 (dd, 1H, ${}^2J_{HH} = 11,2$ ${}^3J_{HH} = 7,4$)	65,4

CH (Ar) (1)	-	124,5
CH (Ar) (1')	-	129,0 (d, $^3J_{PC}=5,9$)
CH (Ar) (2)	-	157,1
CH (Ar) (2')	-	157,3
CH (Ar) (3)	6,77 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,8$)	110,3
CH (Ar) (3')	6,77 (d, 1H, $^2J_{HH} = 6,8$)	112,7
CH (Ar) (4)	7,24 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 6,0$)	128,3
CH (Ar) (4')	7,24 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 6,0$)	129,4
CH (Ar) (5)	6,87 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,4$)	120,0
CH (Ar) (5')	6,87 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,4$)	120,5
CH (Ar) (6)	7,10 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,1$)	130,4
CH (Ar) (6')	7,10(d, 1H, $^2J_{HH} = 7,1$)	132,5

Bileşğin teorik %C, %H ve %N değerleri ile deneysel sonuçlar deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Kütle spektrumunda 725 m/z değerinde moleküler iyon piki elde edilmiştir. Moleküler iyon piki bölgesinde pik çokluğunun olmaması yapıda süstitüe olmamış klor atomunun kalmadığını göstermektedir. Bileşğin FTIR spektrumunda, 3063 ve 3040 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandlarına aittir. Alifatik CH gerilme titreşim bandları 2962 ve 2865 cm^{-1} 'de çok şiddetli iki pik grubu olarak gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetli olması yapıya dört adet pirolidin grubu bağlanmasından dolayı alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1598 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Spiro halkadaki C-N bağlarının titreşim bandları 1241 ve 846 cm^{-1} 'de

ve C-O bağlarının gerilme titreşim bandı 1013 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki karakteristik P=N bandları 1199, 1119 ve 1084 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Bileşikteki klor atomlarının tamamen süstitüe olmasından dolayı P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları spektrumda gözlenmemiştir.

Bileşiğin RAMAN spektrumunda, aromatik halkanın C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşim piki 3064 cm^{-1} 'de orta şiddetli tek pik olarak çıkmıştır. Yapıda alifatik C-H gerilme titreşim pikleri çok şiddetli olarak 2966 cm^{-1} , 2932 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} 'de çıkmıştır. C=C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak gözlenmiştir. P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1162 cm^{-1} ve 1125 cm^{-1} 'de zayıf şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Spiro halkadaki C-N bağlarının titreşim bandları 1247 ve 867 cm^{-1} 'de ve C-O bağının gerilme titreşim bandı 1047 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıda P-Cl grubu olmadığından bu grubun titreşim frekanslarına ait pik spektrumda gözlenmemiştir.

Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu ABC türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik $\delta = 13,39\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik $\delta = 13,78\text{ ppm}$ 'de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik $\delta = 19,45\text{ ppm}$ 'de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB} = 12,7$, $^2J_{AC} = 41,0$ ve $^2J_{BC} = 47,7\text{ Hz}$ olarak bulunmuştur. Bileşik **4**'ün yapısında bulunan klor gruplarının pirolidin ile süstitüe olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, **CH₃** grubu protonları komşu **NCH** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. **NCH** protonu ise **CH₃** protonları tarafından dörde, komşu **NCH₂** protonlarının her biri tarafından ikiye ve P_A fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle pik

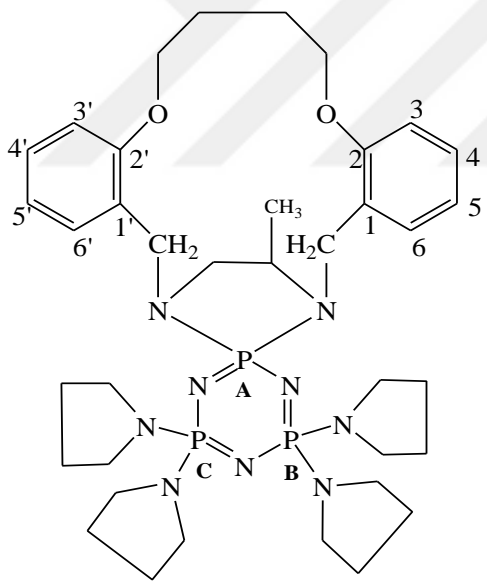
multiplet olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının NCH_2CH_2 protonlarına ait pikler, multiplet olarak 1,62, 1,70 ve 1,85 ppm'de üç grup halinde çıkmıştır. Pirolidin halkasının NCH_2 protonları ise dört farklı gruba ayrılmıştır. Bu hidrojen atomlarına ait pikler pirolidin halkalarındaki NCH_2CH_2 protonları tarafından ve fosfor atomları tarafından yarıldığından dolayı pik çoklukları halinde gözlenmiştir. NCH_2 protonlarına ait pikler pirolidin halkalarının NCH_2 sinyallerinden farklı rezonans olarak iki ayrı kimyasal kayma değerinde multiplet halinde görülmüştür. Bileşiğin yapısındaki $Ar-CH_2$ ve OCH_2 protonlarının tamamı birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, yapıdaki karbon sayısı kadar pik gözlenmiştir. Pikler yapı ile uyumlu olduğu ve piklerin fosfor atomları tarafından iki ve üç bağ uzaklıktan ikiye yarıldığı gözlenmiştir. Pirolidin halkalarının üç bağ uzaklıktan karbon-fosfor etkileşimleri iki bağ uzaklıktan etkileşimlere göre daha büyüktür.

Bileşiğin TGA termogramında iki ayrı sıcaklık bölgesinde bozunmaya uğradığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralıkları 250 °C ile 550 °C arası ve 800 °C ile 900 °C arasındadır. İlk aralıkta kütlenin %46,5'i, ikinci aralıkta ise %18,7'si kaybolmuştur. 200 °C'nin altında kalan kütledeki yaklaşık %10'luk kayıp bozunmadan değil yapının içerisine hapsolmuş çözücünden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bileşiğin DSC termogramı, TGA verilerinden faydalanılarak -50 °C ile +160 °C aralığında çalışılmıştır. Termogramda pik maksimumu 75 °C civarındaki endoterm pik, yapıda çözücünün bulunduğunu ve bu geniş sıcaklık aralığında uzaklaştığını göstermektedir. Termogramdaki ikinci endoterm pik ise 136 °C'de olup bileşiğin erime endotermine karşılık gelmektedir.

3.8. Bileşik 11'in Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.8.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Bileşik(11) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

	<p>Kapalı Formülü: $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_9\text{P}_3\text{O}_2$</p> <p>m/z: 753 ($753 [\text{M}]^+$)</p> <p>En: 180°C</p> <p>Verim : % 57</p> <p>Element analizi:</p> <table><thead><tr><th></th><th>%C</th><th>%H</th><th>%N</th></tr></thead><tbody><tr><td>Hesaplanan</td><td>58,93</td><td>7,76</td><td>16,73</td></tr><tr><td>Bulunan</td><td>57,90</td><td>7,15</td><td>16,16</td></tr></tbody></table>		%C	%H	%N	Hesaplanan	58,93	7,76	16,73	Bulunan	57,90	7,15	16,16
	%C	%H	%N										
Hesaplanan	58,93	7,76	16,73										
Bulunan	57,90	7,15	16,16										
NMR ($\delta = \text{ppm}$, $J = \text{Hz}$)													
^{31}P-													
Spin Sistemi	ABC												
δP_A	12,73	$^2J_{AB} = 12,7$											
δP_B :	13,67	$^2J_{BC} = 40,5$											

δ_{PC}	17,13	$^2J_{AC} = 51,9$
Atom Grubu	$^1H-$	$^{13}C-$
CH ₃	0,34 (d, 3H, $^3J_{HH} = 4,7$)	21,0 (d, $^3J_{PC}=7,6$)
NCH ₂ CH ₂ (pyr)	1,71 (m, 2H) 1,75 (m, 2H) 1,75 (m, 2H) 1,86 (m, 6H) 1,93 (m, 2H)	26,3 (d, $^3J_{PC}= 9,2$) 26,3 (d, $^3J_{PC}= 9,2$) 26,4 (d, $^3J_{PC}= 9,2$) 26,5 (d, $^3J_{PC}= 9,3$) 26,3 (d, $^3J_{PC}= 9,2$)
NCH ₂ (1)	2,04 (m, 1H)	49,3 (d, $^2J_{PC}=16,2$)
NCH ₂ (2)	3,43 (m, 1H)	49,3 (d, $^2J_{PC}= 16,2$)
NCH	4,07 (m, 1H)	51,1 (d, $^2J_{PC}= 13,4$)
Ar-CH ₂ (1)	3,61 (d, 1H, $^2J_{HH} = 12,4$ ve $^3J_{PH} = -$) 4,69 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 12,4$ ve $^3J_{PH} = 9,8$)	44,2 (d, $^2J_{PC}= 7,4$)
Ar-CH ₂ (2)	3,72 (d, 1H, $^2J_{HH} = 13,6$ ve $^3J_{PH} = -$) 4,52 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 13,6$ ve $^3J_{PH} = 9,7$)	46,2 (d, $^2J_{PC}= 6,1$)
NCH ₂ (pyr)	3,12 (m, 4H) 3,17 ve 3,21 (m, 4H) 3,28 (m, 6H) 3,39 (m, 2H)	46,3 (d, $^2J_{PC}=5,1$) 46,3 (d, $^2J_{PC}=6,2$) 46,7 (d, $^2J_{PC}=5,9$) 46,7 (d, $^2J_{PC}=5,9$)
OCH ₂ CH ₂	2,02 ve 2,16 (m, 4H)	26,0
OCH ₂ (1)	3,94 (m, 1H) 4,13 (m, 1H)	67,8
OCH ₂ (2)	4,09 (m, 2H)	67,7

CH (Ar) (1)	-	124,6 (d, $^3J_{PC}=6,7$)
CH (Ar) (1')	-	127,6 (d, $^3J_{PC}=11,5$)
CH (Ar) (2)	-	157,7
CH (Ar) (2')	-	158,3
CH (Ar) (3)	6,87 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,6$)	112,6
CH (Ar) (3')	6,87 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,6$)	112,7
CH (Ar) (4)	7,16 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 8,1$)	129,0
CH (Ar) (4')	7,16 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 8,1$)	129,3
CH (Ar) (5)	6,80 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,6$)	120,1
CH (Ar) (5')	6,80 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 7,6$)	120,3
CH (Ar) (6)	7,11 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,1$)	131,5
CH (Ar) (6')	7,11 (d, 1H, $^2J_{HH} = 7,1$)	132,2

Bileşğin teorik %C, %H ve %N değerleri ile deneysel sonuçlar deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Kütle spektrumunda 725 m/z değerinde moleküler iyon piki elde edilmiştir. Moleküler iyon piki bölgesinde pik çokluğunun olmaması yapıda süstitüe olmamış klor atomunun kalmadığını göstermektedir.

Bileşğin FTIR spektrumunda, 3062 ve 3039 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandlarına aittir. Alifatik CH gerilme titreşim bandları 2962 ve 2867 cm^{-1} 'de çok şiddetli iki pik grubu olarak gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetli olması yapıya dört adet pirolidin grubu bağlanmasından dolayı alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Spiro halkadaki C-N bağlarının titreşim bandları 1243 ve 852

cm⁻¹'de ve C-O bağlarının gerilme titreşim bandı 1014cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yapıdaki karakteristik P=N bandları 1200, 1118 ve 1084 cm⁻¹'de çıkmıştır. Bileşikteki klor atomlarının tamamen süstitüe olmasından dolayı P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları spektrumda gözlenmemiştir.

Bileşiğin RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim piki 3065 cm⁻¹'de orta şiddetli pik şeklinde gözlenmiştir. Alifatik C-H gerilme titreşim pikleri ise çok şiddetli 2967 cm⁻¹, 2929 cm⁻¹ ve 2874 cm⁻¹'de çıkmıştır. C=C gerilme titreşim bandı 1600 cm⁻¹'de orta şiddetli pik olarak gözlenmiştir. P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1161 cm⁻¹'de zayıf şiddetli pik olarak belirlenmiştir. C-N bağlarının titreşim pikleri 1244 ve 863 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Yapıdaki C-O bağının gerilme titreşim piki 1047 cm⁻¹'de orta şiddette gözlenmiştir.

Bileşiğin ³¹P NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik δ =12,73 ppm'de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik δ = 13,67 ppm de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik δ = 17,13 ppm'de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; ²J_{AB} = 12,7, ²J_{AC}= 40,5 ve ²J_{AC}= 51,9 Hz olarak bulunmuştur. Klor gruplarının pirolidin ile süstitüe olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda, **CH₃** grubu protonları komşu **NCH** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. **NCH** protonu ise **CH₃** protonları tarafından dörde, komşu **NCH₂** protonlarının her biri tarafından ikiye ve PA fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multiplet olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının **NCH₂CH₂** protonlarına ait pikler, beş farklı grup halinde, pik çoklukları halinde çıkmıştır. Pirolidin halkasının **NCH₂** protonları da yine beş farklı gruba

ayrılarak, pirolidin halkarındaki NCH_2CH_2 protonları tarafından ve fosfor atomları tarafından yarıldığından dolayı pik çoklukları halinde gözlenmiştir. Spiro halkadaki iki NCH_2 protonu bir birinden farklı rezonans olarak $\delta = 2,04$ ve $3,43$ ppm de multipler olarak çıkmıştır. Yapıdaki NCH protonu üç bağ uzaklıktan NCH_2 protonları tarafından ayrı ayrı ve fosfor tarafından yarılarak multipler olarak $\delta = 4,07$ ppm'de çıkmıştır. Bileşiğin yapısındaki $Ar-CH_2$ protonlarının her birisi farklı kimyasal kaymaya sahip olup $3,61$ ve $3,72$ ppm'de çıkan pikler sadece geminal etkileşimle hidrojenler tarafından yarılrken, $4,52$ ve $4,96$ ppm'de çıkan pikler hem geminal hemde fosfor atomu etkileşiminden dolayı dörü (dd) pik olarak çıkmıştır. Ancak, geminal etkileşim sabiti ile fosfor etkileşim sabiti birbirine yakın olduğundan pik tripler olarak görünmektedir. Yapıdaki OCH_2 ve OCH_2CH_2 protonları da birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, pirolidin gruplarının NCH_2CH_2 karbonlarına ait pikler beş farklı kimyasal kayma değerinde çıkarken, NCH_2 karbon atomlarına ait pikler dört farklı kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. OCH_2 karbon atomları ve aromatik halkalardaki karbon atomlarının tamamı farklı rezonans olmuştur.

Bileşiğin TGA termogramında, 50 °C'den başlayarak 900 °C'ye kadar kütle kayıpları görülmektedir. Toplam kütle kaybı % 78 civarındadır. 150 °C'ye kadar olan kütle kayıpları yapıda hapsedilmiş çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200 °C'de başlayıp 550 °C'ye kadar olan kayıplar çok basamaklı olup yapıdan organik grupların basamaklı olarak parçalandığının bir göstergesidir. 600 °C ile 900 °C arasındaki kayıp ise tek basamakta bir bozunma olduğunu göstermektedir. Bileşiğin DSC termogramında 50 °C ile 100 °C aralığında geniş endoterm pik, bileşiğin yapısında hapsedilmiş çözücünün ayrıldığı bir

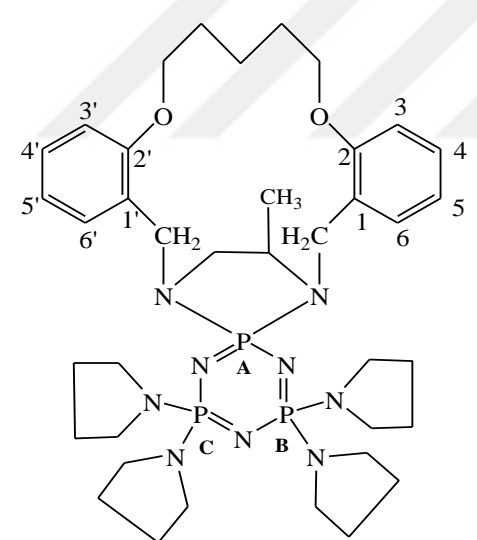
göstergesidir. Bileşik erime noktasına ait herhangi bir endoterm pik DSC termogramında gözlenmemiştir.



3.9. Bileşik 12'nin Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.9.'da verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.9. Bileşik(12) için ^1H - , ^{13}C -NMR, MS ve Element analiz verileri

		Kapalı Formülü: $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{P}_3\text{O}_2$		
		m/z: 767 (767 [M] ⁺)		
		En: 231°C		
		Verim : % 44		
		Element analizi:		
		%C	%H	%N
Hesaplanan		59,42	7,88	16,42
Bulunan		58,22	7,94	13,87
NMR (δ = ppm, J = Hz)				
^{31}P-				
Spin Sistemi	ABC			
δP_A	13,16		$^2J_{AB} = 16,8$	

δP_B :	13,68	${}^2J_{BC} = 41,1$
δP_C	15,25	${}^2J_{AC} = 49,6$
Atom Grubu	1H-	${}^{13}C$-
CH ₃	1,23 (d, 3H, ${}^3J_{HH} = 5,8$)	19,6 (d, ${}^3J_{PC} = 2,8$)
NCH ₂ CH ₂ (pyr)	1,72 (m, 4H) 1,86(m, 4H) 1,88(m, 8H)	26,3 (d, ${}^3J_{PC} = 9,3$) 26,5 (d, ${}^3J_{PC} = 8,9$) 26,6(d, ${}^3J_{PC} = 8,9$)
NCH ₂ (1)	2,15(m, 1H)	48,2
NCH ₂ (2)	3,41 (m, 1H)	48,3
NCH	4,00 (m, 1H)	49,7 (d, ${}^2J_{PC} = 13,4$)
Ar-CH ₂ (1)	3,79 (d, 1H, ${}^2J_{HH} = 12,3$ ve ${}^3J_{PH} = -$) 4,57(t, 1H, ${}^2J_{HH} = 12,3$ ve ${}^3J_{PH} = 9,6$)	45,6 (d, ${}^2J_{PC} = 5,9$)
Ar-CH ₂ (2)	3,85 (d, 1H, ${}^2J_{HH} = 13,4$ ve ${}^3J_{PH} = -$) 4,59 (t, 1H, ${}^2J_{HH} = 13,4$ ve ${}^3J_{PH} = 9,6$)	43,0 (d, ${}^2J_{PC} = 8,7$)
NCH ₂ (pyr)	3,09 (m, 4H) 3,13ve 3,17 (m, 4H) 3,27 (m, 6H) 3,41 (m, 2H)	46,4 (d, ${}^2J_{PC} = 5,1$) 46,4 (d, ${}^2J_{PC} = 4,9$) 46,7 (d, ${}^2J_{PC} = 4,8$) 46,8(d, ${}^2J_{PC} = 4,8$)
OCH ₂ CH ₂ CH ₂	1,04ve 2,70 (m, 2H)	25,7
OCH ₂ CH ₂	1,61 ve 2,15 (m, 4H)	29,7
OCH ₂ CH ₂	1,61 ve 2,15 (m, 4H)	30,1
OCH ₂ (1)	3,79 (m, 1H)	67,9

	4,15 (m,1H)	
OCH₂ (2)	3,84 ve 3,99 (m, 2H)	68,5
CH (Ar) (1)	-	122,5 (d, ³ J _{PC} =7,0)
CH (Ar) (1')	-	124,0 (d, ³ J _{PC} =13,0)
CH (Ar) (2)	-	158,4
CH (Ar) (2')	-	158,7
CH (Ar) (3)	6,76 (d, 1H, ² J _{HH} = 8,2)	110,1
CH (Ar) (3')	6,81 (d, 1H, ² J _{HH} = 8,2)	110,2
CH (Ar) (4)	7,21 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,6)	129,4
CH (Ar) (4')	7,25 (dd, 1H, ² J _{HH} = 7,6)	129,4
CH (Ar) (5)	6,81 (dd, 1H, ² J _{HH} = 8,2)	119,6
CH (Ar) (5')	6,85 (dd, 1H, ² J _{HH} = 8,2)	119,7
CH (Ar) (6)	7,22 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	131,6
CH (Ar) (6')	7,37 (d, 1H, ² J _{HH} = 7,2)	132,7

Bileşğin teorik %C, %H ve %N değerleri ile deneysel sonuçlar deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Bileşğin kütle spektrumunda 767 m/z değerinde moleküler iyon piki elde edilmiştir. Yapıda klor atomu kalmadığından moleküler iyon piki bölgesinde pik oluşmamıştır.

Bileşğin FTIR spektrumunda, 3054 ve 3041 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandlarına aittir. Alifatik CH gerilme titreşim bandları 2960 ve 2865 cm^{-1} 'de çok şiddetli iki pik grubu olarak gözlenmiştir. Bu piklerin şiddetli olması yapıya dört adet pirolidin grubu bağlanmasından dolayı alifatik CH simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Spiro halkadaki C-N bağlarının titreşim bandları 1247 ve 860 cm^{-1} 'de ve C-O bağlarının gerilme titreşim bandı 1015 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki karakteristik P=N bandları 1117 ve 1084 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Bileşikteki klor atomlarının tamamen süstitüe olmasından dolayı P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları spektrumda gözlenmemiştir.

RAMAN spektrumunda, aromatik simetrik ve asimetrik C-H gerilme titreşimlerine ait 3061 cm^{-1} 'de orta şiddetli tek bir pik gözlenmiştir. Simetrik ve asimetrik alifatik C-H gerilme titreşim pikleri çok şiddetli 2968 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} ve 2872 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de orta şiddetli, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1158 ve 1130 cm^{-1} 'de çok zayıf şiddetli pikler olarak belirlenmiştir. C-N titreşim pikleri 1248 (orta şiddette) ve 868 cm^{-1} 'de (zayıf) gözlenmiştir. C-O bağının gerilme titreşim piki 1048 cm^{-1} 'de orta şiddette gözlenmiştir.

Bileşğin ^{31}P NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. P_A fosfor atomuna ait pik $\delta = 13,16$ ppm de dubletin dubleti (dd), P_B fosfor atomuna ait pik $\delta = 13,68$ ppm de dubletin dubleti ve P_C fosfor atomuna ait pik $\delta = 15,25$ ppm de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB} = 16,8$, $^2J_{AC} = 41,1$ ve $^2J_{AC} = 49,6$ Hz olarak bulunmuştur. Klor gruplarının pirolidin ile süstitüe

olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda, CH_3 grubu protonları komşu NCH protonu tarafından ikiye yarılmıştır. NCH protonu ise CH_3 protonları tarafından dörde, komşu NCH_2 protonlarının her biri tarafından ikiye ve P_A fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multipler olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının NCH_2CH_2 protonlarına ait pikler, beş farklı grup halinde, multipler olarak çıkmıştır. Pirolidin halkasının NCH_2 protonlarıda yine beş farklı gruba ayrılarak, pirolidin halkalarındaki NCH_2CH_2 protonları tarafından ve fosfor atomları tarafından yarıldığından dolayı pik çoklukları halinde gözlenmiştir. Spiro halkadaki iki NCH_2 protonu bir birinden farklı rezonans olarak $\delta = 2,15$ ve $3,41$ ppm de multipler olarak çıkmıştır. Yapıdaki NCH protonu üç bağ uzaklıktan NCH_2 protonları tarafından ayrı ayrı ve fosfor tarafından yarılarak multipler olarak $\delta = 4,00$ ppm'de çıkmıştır. Bileşiğin yapısındaki Ar-CH_2 protonlarının her birisi farklı kimyasal kayma değerine sahip olup $3,79$ ve $3,85$ ppm'de çıkan pikler sadece geminal etkileşimle hidrojenler tarafından yarılrken, $4,57$ ve $4,59$ ppm'de çıkan pikler hem geminal hemde fosfor atomu etkileşiminden dolayı dörtlü (dd) pik olarak çıkmıştır. Ancak, geminal etkileşim sabiti ile fosfor etkileşim sabiti birbirine yakın olduğundan pik triplet olarak görünmektedir. Yapıdaki iki adet $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ protonuda birbirinden farklı rezonans olarak $1,04$ ve $2,70$ ppm'de pik çoklukları halinde çıkmışlardır. Ayrıca OCH_2CH_2 ve OCH_2 protonları da birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda, pirolidin gruplarının NCH_2CH_2 karbonlarına ait pikler üç farklı kimyasal kayma değerinde çıkarken, NCH_2 karbon atomlarına ait pikler dört farklı kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. Yapıdaki karbon atomlarının tamamı birbirinden farklı rezonans olmuştur.

Bileşğin TGA termogramında, 50 °C'den başlayarak 900 °C'ye kadar kütle kayıpları görünmektedir. 50 °C ile 150 °C aralığındaki %4 kütle kaybı yapıdaki absorbe olmuş çözücü moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bileşik 200 °C ile 550 °C arasında kütle kaybının %55'ini bozularak kaybetmiştir. 650 °C ile 900 °C arasında bir basamaklı %20 kütle kaybına karşılık gelen bir bozunma söz konusudur. Bileşğin DSC termogramında, yapıdaki absorbe olmuş çözücü moleküllerinin uzaklaşmasına ait 50 °C ile 150 °C aralığında geniş endoterm pik gözlenmiştir. Bileşğin erime noktasına ait herhangi bir endoterm pik DSC termogramında gözlenmemiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, dört farklı grup olmak üzere toplam 12 adet bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve IUPAC isimleri çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu bileşikler;

- a) 2-Hidroksibenzaldehit ile dibromür bileşiklerinin mikrodalga yardımı ile tepkimesinden dialdehitlerin sentezi,
- b) Dialdehitlerin diaminlerle etkileştirilmesinden diimin bileşikleri ve bu bileşiklerin metanol ortamında NaBH_4 ile indirgenmesinden diamin bileşikleri,
- c) Diamin bileşiklerinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile 1:1 mol oranında THF ortamında etkileştirilmesinden klor atomları içeren kısmen sübtütüe kriptafofazen bileşikleri,
- d) Kısmen sübtütüe kriptafofazen bileşiklerinin yapılarındaki klor atomlarının mikrodalga yöntemi ile pirolidin grupları ile yer değiştirmesinden tamamen sübtütüe fofofazen bileşikleri sentezlenmiştir.

Dialdehitler ilk olarak L. F. Lindoy ve L. G. Armstrong tarafından sentezlenmiştir [47]. Bu yöntemde salisilaldehit alkol ortamında sodyum hidroksit ile etkileştirilerek sodyum salisilatlar elde edilmiş sonra dibromür bileşikleri ilave edilerek 100 saat kaynatılmıştır. Yöntemde verim %40 ile %65 arasındadır. Dialdehit bileşiklerinin ilk sentezinden beri farklı yöntemler geliştirilmiştir. Son yıllarda bu bileşiklerin sentezinde kullanılan en yaygın yöntem salisilaldehit DMF’de

çözöldükten sonra ortama K_2CO_3 ilave edilip potasyum salisilatlar oluşturulduktan sonra dibromürler eklenip 4-5 saat geri soğutucu altında kaynatmaktır [48].

Bu çalışmada ise salisilaldehitin DMF çözeltisi içerisine K_2CO_3 ilave edilerek potasyum salisilatlar oluşturulduktan sonra mikrodalga ortamında bir saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve dialdehitler (**1-3**) daha kısa sürede, daha yüksek verimle elde edilmiştir.

Dibenzo-amino-taç eter bileşikleri (**4-6**) orijinal bileşikler olup literatürde verilen literatürde yönteme göre sentezlenmiştir [47]. Literatürde, dialdehitler ve diaminlerin mutlak metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda dibenzo-bis-imino-taç eterler sentezlenmiştir [49,50].

Dialdehitlerin diaminler ile etkileştirilmesi ile kondenzasyonu sonucunda Schiff bazları oluşmaktadır. Schiff bazı oluşum sırasında dialdehitler ve diaminler bifonksiyonel bileşikler olduklarından amin ve aldehit uç uca bağlanarak polimerleşme söz konusudur. İstenmeyen bu yan ürünlerin oluşumunu azaltmak için literatürde “çok seyreltik ortamda sentez” yöntemi önerilmiştir [51]. Bu çalışmada dibenzo-bis-imino-taç eterler seyreltik ortam sentez yöntemi modifiye edilerek sentezlenmiştir. Kullanılan yöntemde, aldehit ve amin ayrı ayrı çözeltiler olarak hazırlanmış ve peristaltik pompa yardımı ile damla damla ilave edilerek ayrı bir balonda oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuştur. Böylece daha yüksek verimde dibenzo-bis-imino-taç eter ve bunların $NaBH_4$ ile indirgenmesinden dibenzo-amino-taç eter bileşikleri sentezlenmiştir.

Dibenzo-diaza-taç eter bileşikleri (**4-6**), monospiro (**7-9**) fosfazen bileşikleri ve tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri (**10-12**) yapılarındaki $*CHCH_3$ karbon

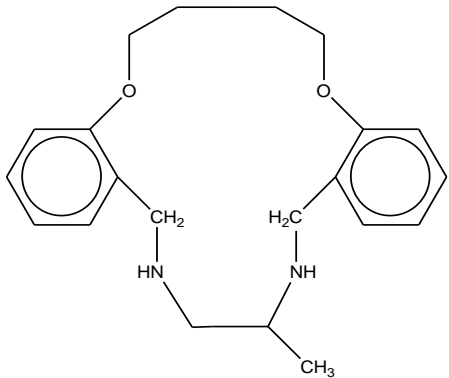
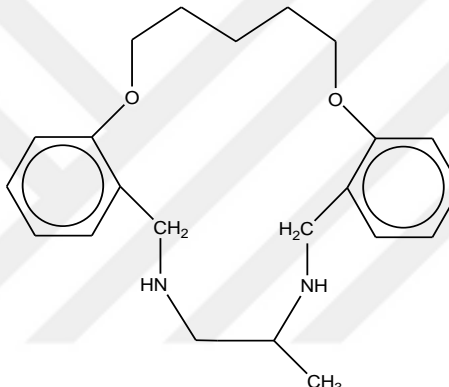
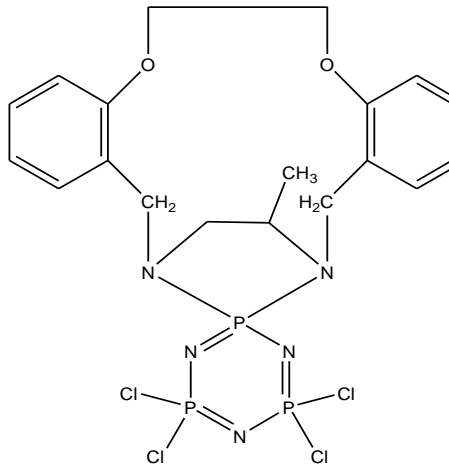
atomundan dolayı kiral bileşiklerdir. Ayrıca fosfazen bileşiklerinin yapılarındaki köprübaşı azot atomlarında dönme engelli olması durumunda bu azot atomlarında kiral merkez olabileceği anlaşılmaktadır. Ancak kiral bileşiklerin rezolusyonu tez kapsamı dışında tutulmuştur. Bu yönü ile yapılan çalışma, başka çalışmalara yol açma kapasitesine sahiptir.

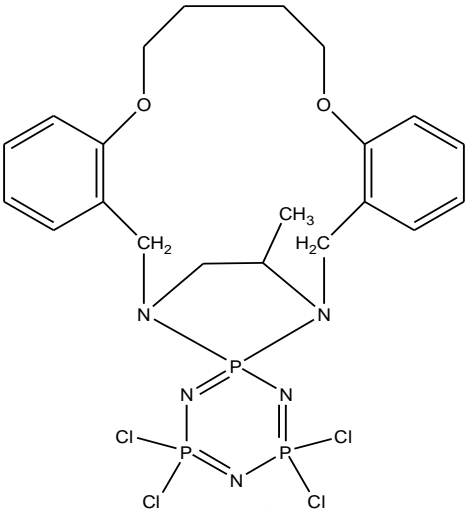
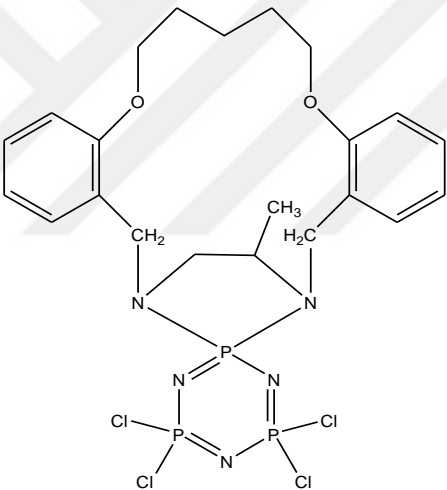
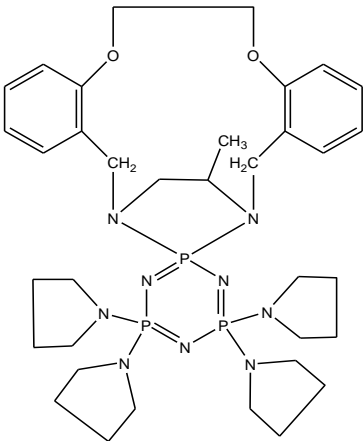
Dibenzo-diaza crown eter bileşiklerinin (4-6) DSC çalışmalarında, bu bileşiklerin sıvı kristal özelliklere sahip olabileceği belirlenmiştir. Çalışma bu yönü ile de başka çalışmalara rehberlik edebilir.

Dialdehit (1-3) ve tamamen süstitüe fosfazen bileşiklerinin (10-12) sentezlerinde kullanılan mikro dalga yöntemi, tepkimelerin çok kısa sürede ve yüksek verimde sentezlenmesini sağlamıştır. Özellikle dialdehitler ilk defa bu çalışmada mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Açık Yapıları ve Adları

Bileşik no	Açık Yapısı	Adı
1		1,2-bis(2-formilfenil)etan
2		1,4-bis(2-formilfenil)bütan
3		1,5-bis(2-formilfenil)pentan
4		7-metil-5,6,7,8,9,10,16,17- oktahidrodibenzo[e,m][1,4]diokza [8,11]diazasiklotetradecin.

5		<p>17-metil- 6,7,8,9,15,16,17,18,19,20- dekaidrodibenzo[b,j][1,12]diokz a [5,8]diazasiklohexadesin.</p>
6		<p>18-metil- 7,8,9,10,16,17,18,19,20,21- dekaidrodibenzo [b,j] [1,12]diokza[5,8]diazasiklohepta desin.</p>
7		<p>(1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro- 4-metil-2κ^5,4κ^5,6κ^5-spiro[6,9- diokza-3(1,3)-diazafosfolidino- 1,5(1,2) dibenzensiklonona-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>

8		<p>(1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2κ^5,4κ^5,6κ^5-spiro[6,11-dioкса-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>
9		<p>(1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2κ^5,4κ^5,6κ^5-spiro[6,12-dioкса-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>
10		<p>(1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2κ^5,4κ^5,6κ^5-spiro[6,9-dioкса-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>

<p>11</p>		<p>(1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'- tetra(piperidin-1-yl)-2λ^5,4λ^5,6λ^5- spiro[6,11-diokza-3(1,3)- diazafosfolidina-1,5(1,2)- dibenzenasikloundeca-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>
<p>12</p>		<p>(1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'- tetra(piperidin-1-yl)-2λ^5,4λ^5,6λ^5- spiro[6,12-diokza-3(1,3)- diazafosfolidina-1,5(1,2)- dibenzenasiklododeca-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>

KAYNAKLAR

- [1] Lindoy, L.F., Moody, W.E., Nuclear magnetic resonances studies of metal complexes using lanthanide shift reagents. Lanthanide induced shifts in the spectra of oxygen-donor ligands coordinated to nickel(II). *J. Am. Chem.*, 97 (8), 2275–2276, 1975.
- [2] Adam, K. R., Leong, A. J., Lindoy, L. F., Lip, H. C., Skelton, B. W., White, A. H., Ligand design and metal-Ion recognition. interaction of Ni(II) with 17- to 19- membered macrocycles containing 0 and 0 donor sets and the X-ray structure of the parent 17-membered macrocyclic ligand. *J. Am. Chem.Soc.*, 105; 4645- 4651., 1983.
- [3] Lindoy, L. F., New Macrocyclic ligands. pendant 2-pyridylmethyl and diethylaminoethyl arm derivatives of dibenzo-substituted 0 rings. the x ray structure of a pendant 2-pyridylmethyl derivative. *Aust. J. Chem.*, 46; 363-375, 1993.
- [4] Gleria, M., Jaeger, R.D., *Phosphazenes: A Worldwide Insight*. Nova Science Publishers, USA, 2004.
- [5] Pedersen, C.J., *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*, *Journal of the American Chemical Society*, 89:26, 7017-7036, 1967.

- [6] Gokel, G.W., Korzeniowski, S. H., *Macrocyclic Polyether Syntheses*, Springer, Berlin, 1982.
- [7] Weber, E. Vögtle, F., Classification and nomenclature of coronands, cryptands, podands, and of their complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 45, L65-L67, 1980.
- [8] Gokel, G. W., *Crown Ethers and Cryptands. Monographs in Supramolecular Chem.*, Coral Gables, Florida, USA., 1-63, 1991.
- [9] Bilge, S., Fosfor İçeren Ve İçermeyen Makrohalkalı Aza-Taç Eterlerin Ve Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Spektroskopik (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, HETCOR Ve COSY) Ve Kristallografik Yöntemler İle Aydınlatılması. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- [10] İlter, E.E., Azot Ve Oksijen İçeren Koronandların Sentezi Ve Komplekslerin Yapılarının Spektroskopik (^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, MS, IR) Ve Kristallografik Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [11] Gokel, G.W. *Crown Ethers and cryptands*, Coral Gables, Florida, USA, 1992.
- [12] Dietrich, B., Lehn J. M. ve Sauvage, J. P., Les Cryptates, *Tetrahedron Lett.*, 10:34, 2889-2892, 1969.

- [13] Hüseyin G., Yeni 4-siyanobenziloksibenzaldehit Türevleri İle 4-aminoantipirin ve 4'-aminobenzo-15-taç-5'in Kondensasyon Reaksiyonları ve Sentezlenen Taç Eterlerin Alkali Metal Mompleksleri. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2011.
- [14] Breza, M., The electronic structure of planar phosphazene rings Polyhedron, 19:4, 389, 2000.
- [15] Steiner, T. The whole palette of hydrogen bonds, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 48-76, 2002.
- [16] Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W., Smith, B.C., The Phosphazenes (Phosponitrilic Compounds). Chem. Rews., 62, 242-281, 1962.
- [17] Allcock, H.R. "Phosphorus-nitrogencompounds. Cyclic, linear and high polymeric systems", AcademicPress, Inc., New York. 1972a.
- [18] Grampel, DE J.C., "Selectedchemistry of Cycylophosphazenes and Cyclothiaphosphazenes", Coordination Chem. Rev.,112, 247, 1992.
- [19] Chandrasekhar V.,Thomas K.R. "Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes", J. Appl. Organomet.Chem.,7, 1-31, 1993.
- [20] Shaw, R.A., Z. Naturforsch., B31, 641, 1976.

- [21] Sournies, F., El Balki, A., Labarre, J. F., Perly, B., An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes: Part XII. The First Mega-Spiro and Mega-Ansa Species from Trioxodiamines. *J. Mol. Struct.*, 196: 201-206, 1989.
- [22] Allcock, H. R., Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, London, 498, 1972.
- [23] Allen, C.W., Linear, Cyclic And Polymeric Phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130; 137-173, 1994.
- [24] Bešli, S., Coles, S.J. Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Uslu, A. and Yesilot, S., Chirality in cyclotriphosphazenes with onestereogenic centre. *Inorg. Chem. Commun.*, 7; 842-846, 2004.
- [25] Bilge, S., Kılıç, Z., Caylak, N. and Hokelek, T., Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel spiro-Crypta-phosphazenes. Structure of {Pentane-3-oxa-N,N • f-bis(1,5-oxybenzyl)-spiro(propane-1 • f,3 • f-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo- 2λ5,4 λ 5,6 λ 5-triphosphazatriene}. Part IX. *J. Molecular Structure.*, 707; 139-146, 2004.
- [26] March, J., Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, Chapter 4, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 94-164. Flack, H.D. 1983.

- [27] Jaeger, R., Gleria, M., Prog. Poly. Sci., 23, 179- 276, 1998.
- [28] Nair, L. S., Bhattacharyya, S., Bender, J. D., Greish, Y. E., Brown, P. W., Allcock, H. R., & Laurencin, C. T.,. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications. Biomacromolecules, 5(6), 2212-2220, 2004.
- [29] Rao, M.R., Gayatri, G., Kumar, A., Sastry, G.N. and Ravikanth, M., Cyclophosphazene ring as a platform for multiporphyrin assemblies. Chem. Eur. J., 15; 3488-3496, 2009.
- [30] Efil, K., Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2010.
- [31] Kappe, C.O., Microwave-enhanced chemistry enabling technology revolutionising organic synthesis and drug discovery. Business briefing: Future Drug Discovery, 2003.
- [32] Larhed, M., Hallberg, A., Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery. 8: 406–416, 2001.
- [33] Kingston, H. M., Jassie, L. B.,. Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. American Chemical Society, 1988.

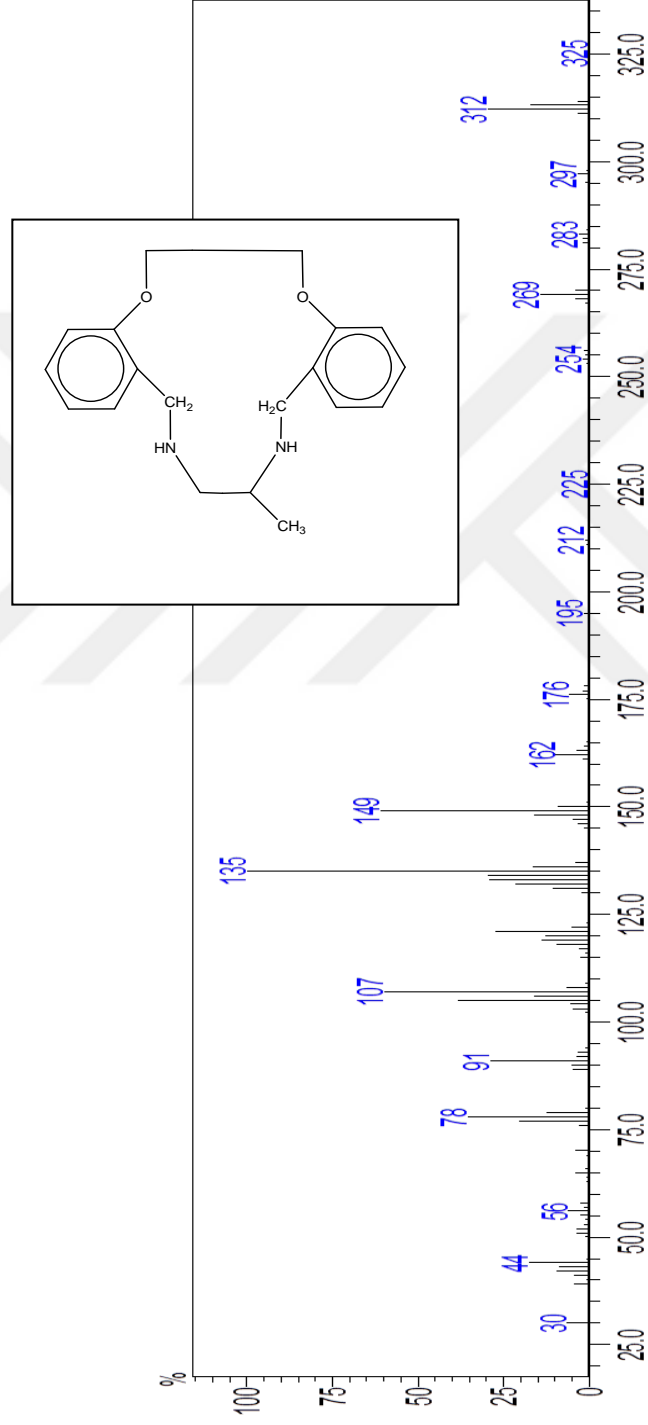
- [34] Hayes, L., Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing. USA, 1-194, 2002.
- [35] Park, S.E., Chang, J.S., Hwang, Kim, D.S., Jhung, S.H., Hwang, J.S. Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials. *Catalysis Surveys from Asia*. 8: 91, 2004.
- [36] Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M. Ramakrishnan, P.A., Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry Materials*. 11: 882–895, 1999.
- [37] Kahriman, N., Mikrodalga yöntemi ile diaza-flavon/ flavanon bileşiklerinin sentezi. Doktora Tezi. KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2011.
- [38] Strauss, C. R., Trainor, R. W., Developments in Microwave-assisted Organic Chemistry. *Review Aust. J. Chem*, 48, 1665–1692, 1995.
- [39] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., Microwave assisted organic synthesis. *Review. Tetrahedron*, 57, 9225–9283, 2001.
- [40] Pandey A., Microwave assisted synthesis of biodegradable polymers, blends and composites; potentials for drug delivery and orthopedic applications. Doctor Of Philosophy. The University of Texas, Arlington, 2005.

- [41] Başarır, M., N-Süstitüe pirol türevlerinin mikrodalga etkisi altında sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [42] Saral, H., Bazı imin türevlerinin mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek Lisans Tezi. Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007.
- [43] Kappe, C. O., Dallinger, D., Murphree, S., Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists. Wiley VCH, Weinheim, 2009.
- [44] Kharissova, O.V., Kharisov, B.I., Mendez, U.O., Microwave-assisted synthesis of coordination and organometallic compounds. Universidad Autonoma Nuevo Leon. Monterrey, Mexico, 17: 345-390. 2011.
- [45] Crisostomo, V. M. B., New synthetic routes to catalytically active manganite, K-OMS-2 and K-OMS-2/silicon dioxide and a preliminary study on the use of a continuous flow microwave technique in the synthesis of nanosized manganese and cerium oxides and cobalt and iron oxyhydroxides. ProQuest, 2008.
- [46] Voutchkova, A., Novel synthetic method for N-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications. Yale University. 2009.

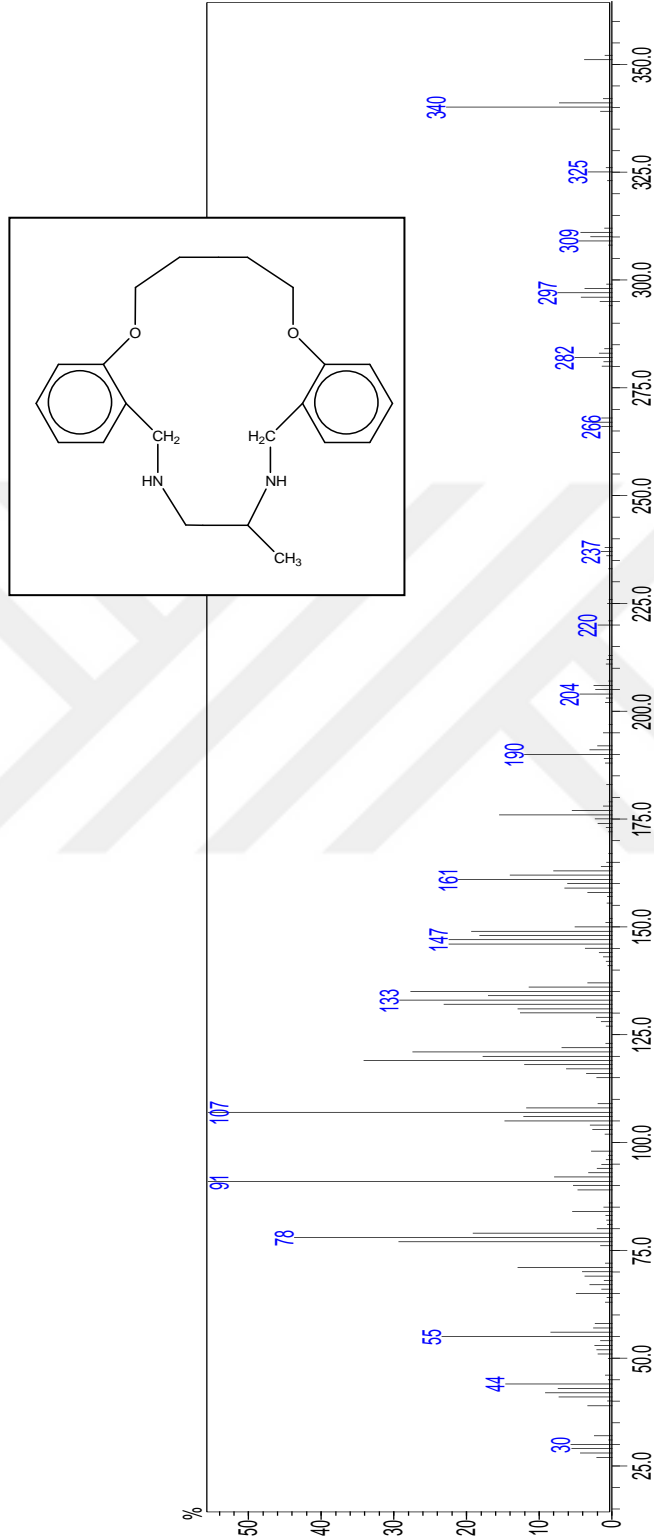
- [47] Armstrong, L.G., Lindoy, L.F., Nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. I. Nickel(II) complexes of a new series of cyclic ligands derived from salicylaldehydes. *Inorganic Chem.*, 14 (6), 1322–1326, 1975.
- [48] İlhan, S., Temel, H., Synthesis of complexes of Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), La(III) and Cu(II) with a schiff base macrocyclic ligand containing pyridine. *Journal of Chemical Research*. 304–306, 2010.
- [49] Goodwin, H.J., Henrick, K., Lindoy, L.F., McPartlin, M., Tasker, P.A., Studies of macrocyclic ligand hole sizes. 1. X-ray structures of the nickel bromide complexes of the diimine and reduced forms of a 16-membered macrocyclic ring incorporating O₂N₂ donors. *Inorg. Chem.*, 21 (9), 3261–3264, 1982.
- [50] Lindoy, L. F., Lip, H.C., Power, L.F., Rea, J. H., Studies involving nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. 2. Copper(II), zinc(II), and cadmium(II) complexes of cyclic tetradentate ligands derived from salicylaldehyde. *Inorg. Chem.*, 15 (7), 1724–1727, 1976.
- [51] Atwood, J.L., Jonathan, W.S., *Supramolecular Chemistry*. Wiley limited, UK, 2009.

EKLER

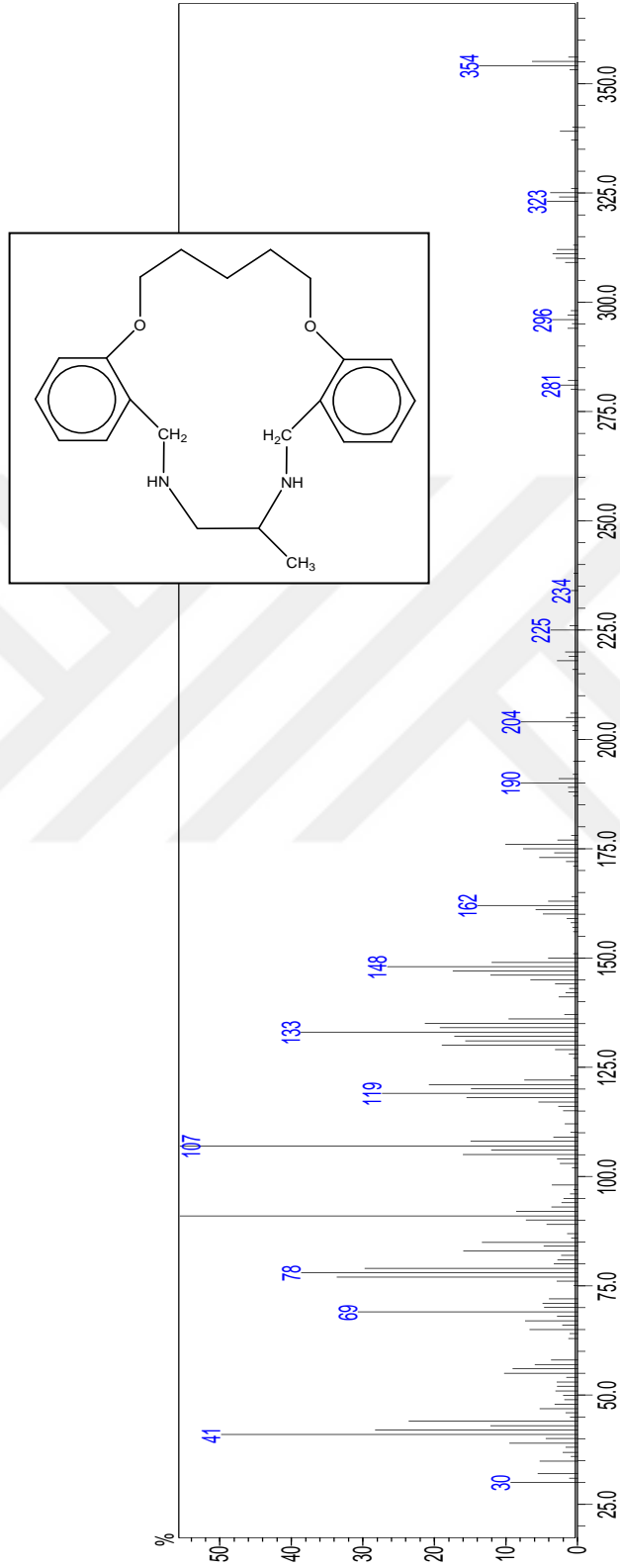
EK.1



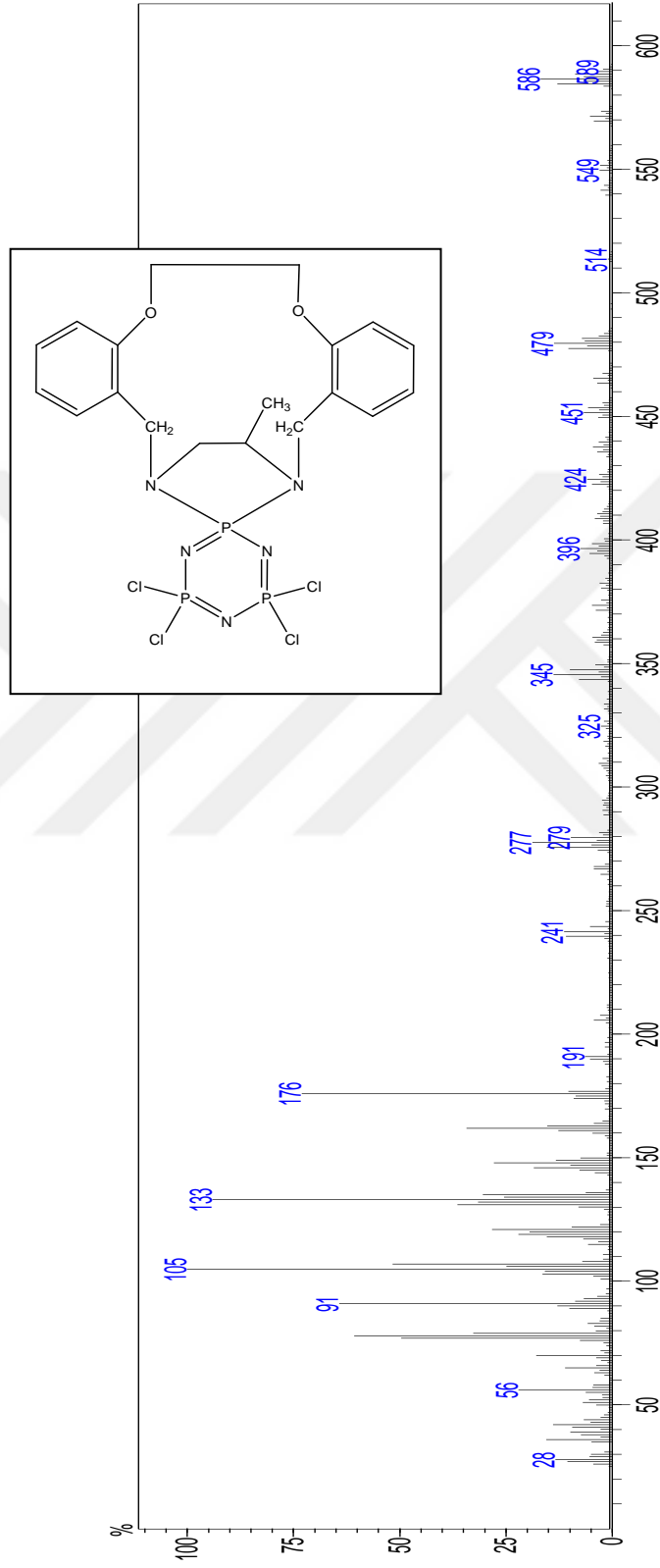
Bileşik 4'ün Kütle Spektrumu



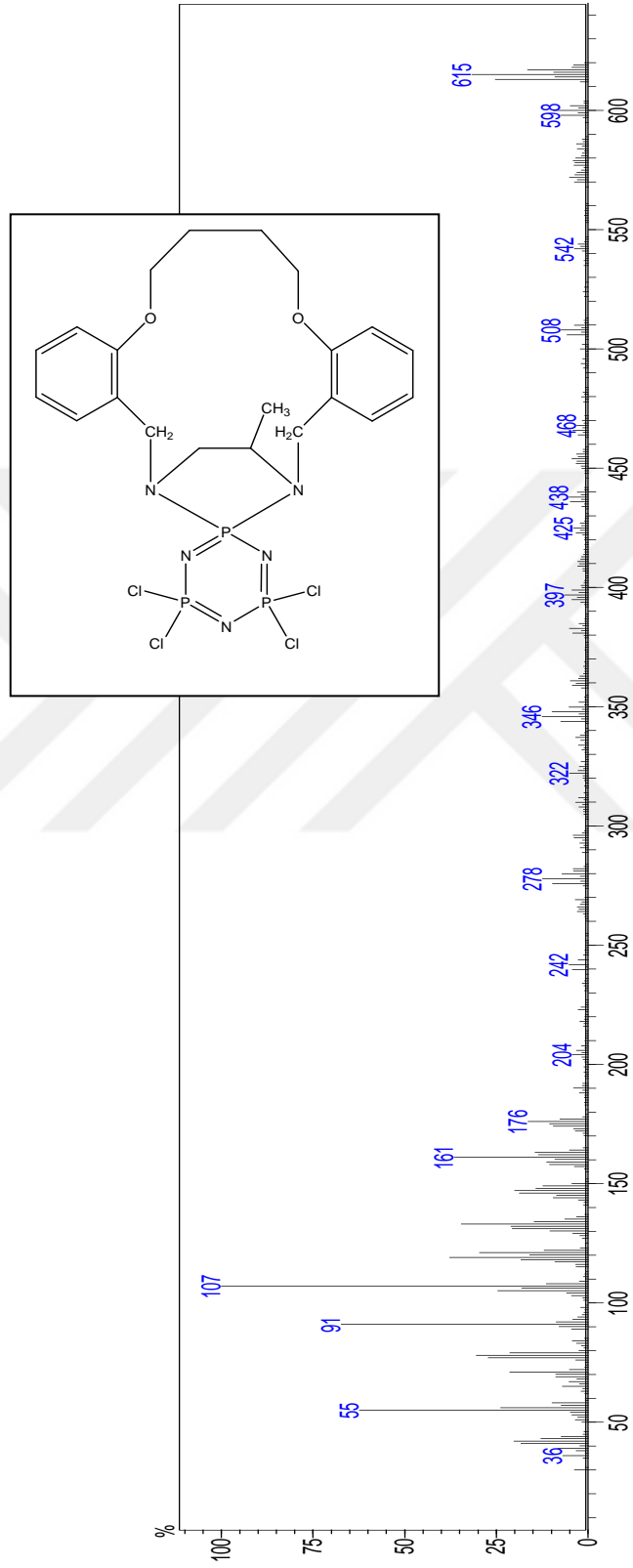
Bileşik 5'in Kütle Spektrumu



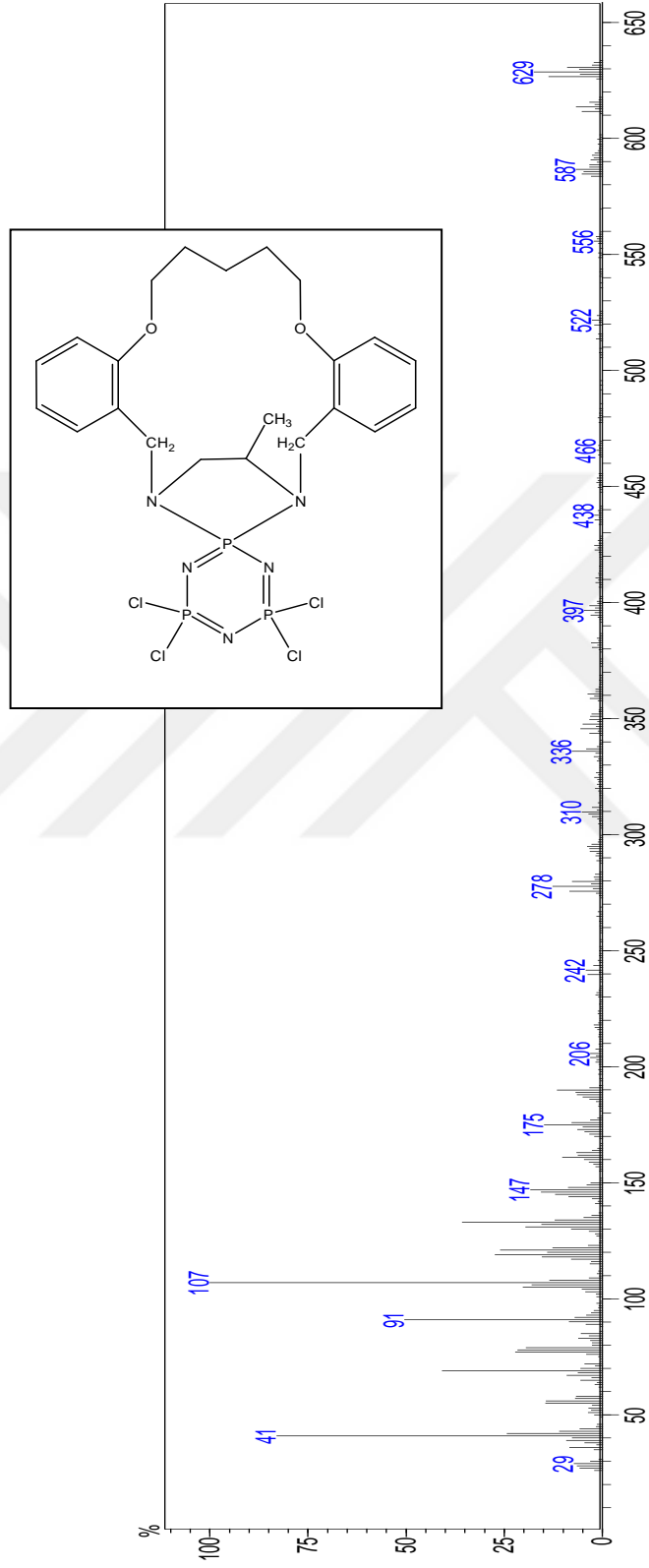
Bileşik 6'nın Kütle Spektrumu



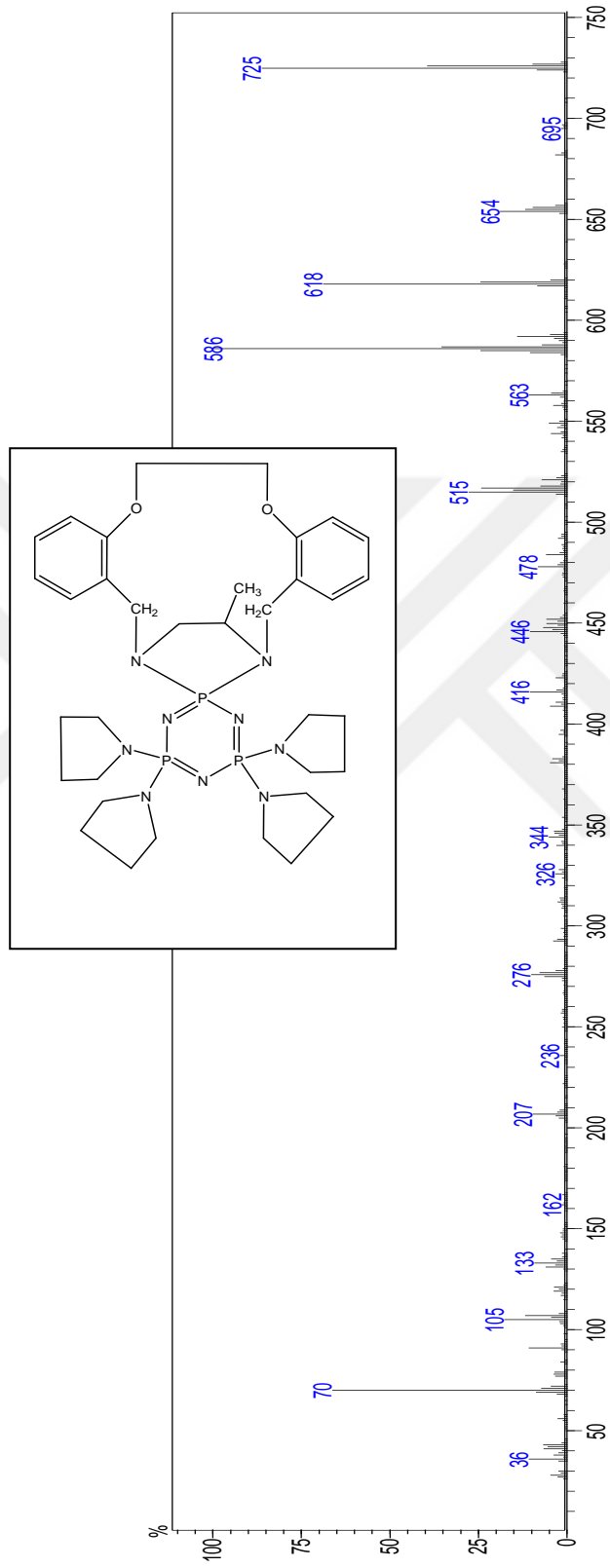
Bileşik 7'nin Kütle Spektrumu



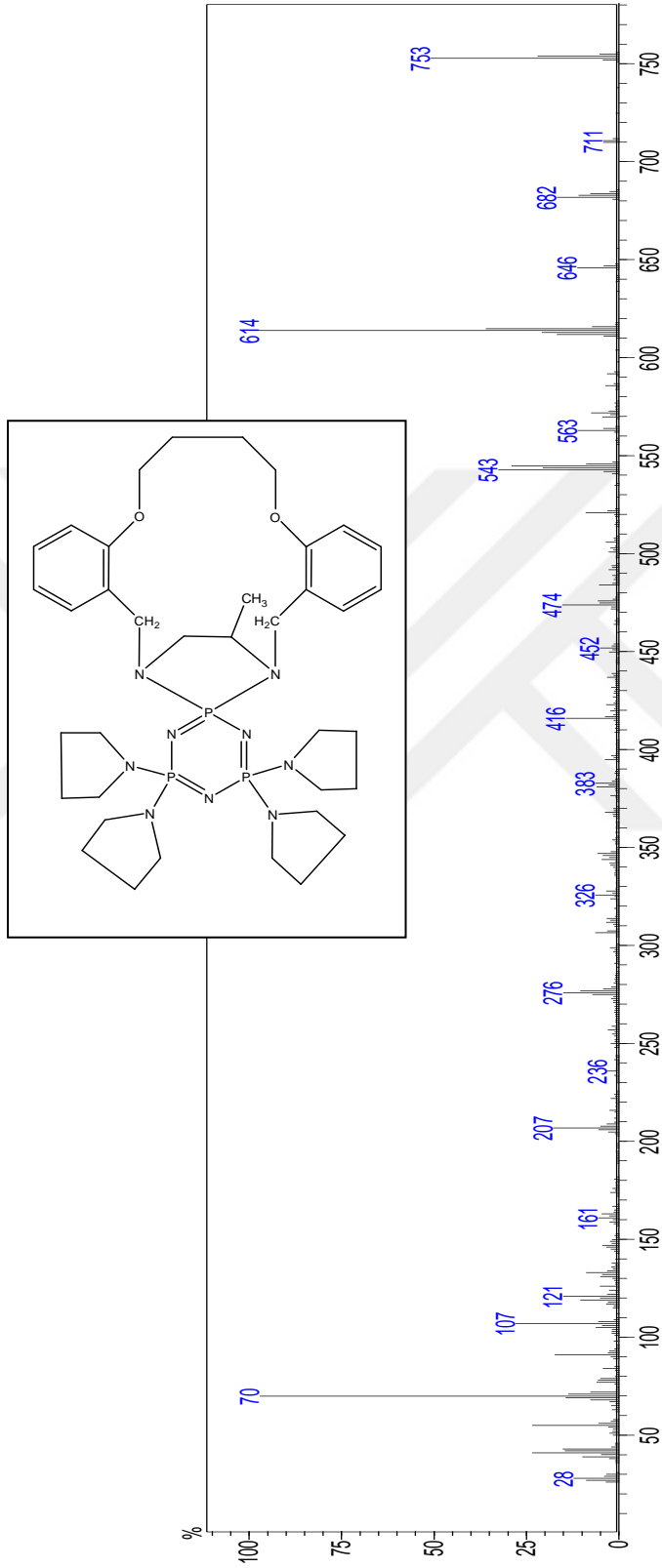
Bileşik 8'in Kütle Spektrumu



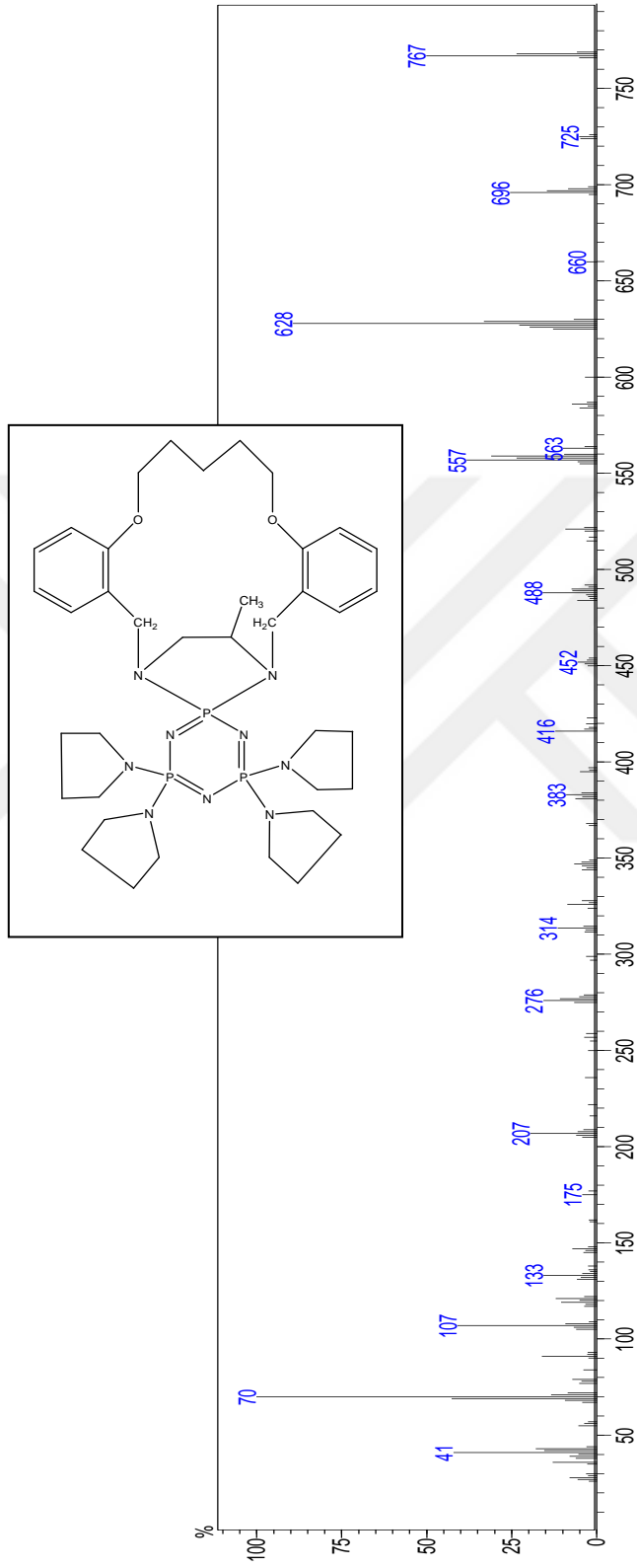
Bileşik 9'un Kütle Spektrumu



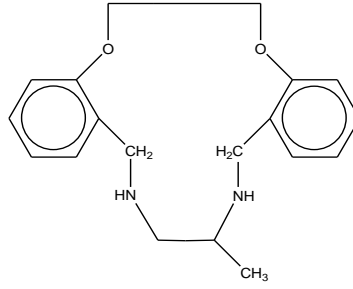
Bileşik 10'un Kütle Spektrumu



Bileşik 11'in Kütle Spektrumu



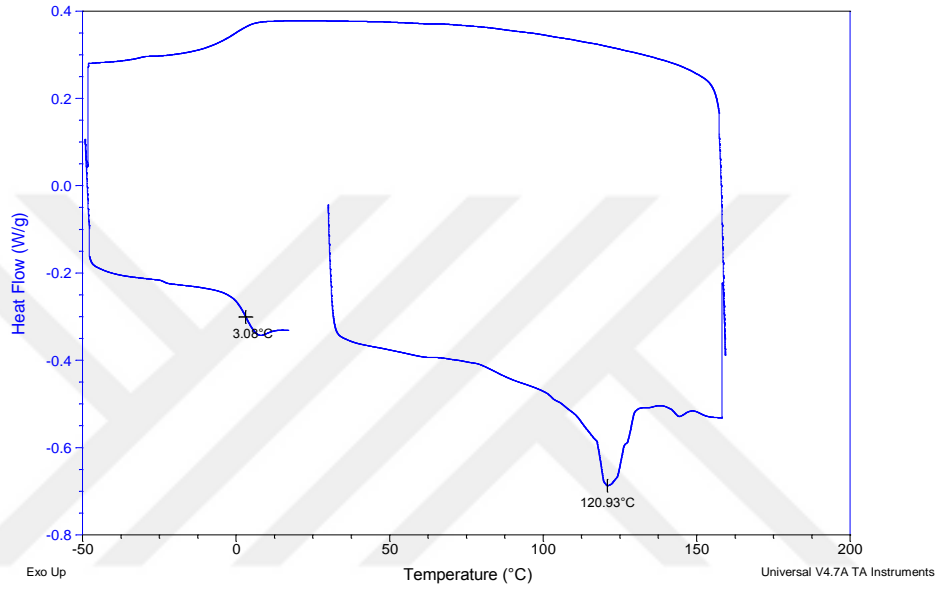
Bileşik 12'nin Kütle Spektrumu



Sample: n58
Size: 2.8950 mg

DSC

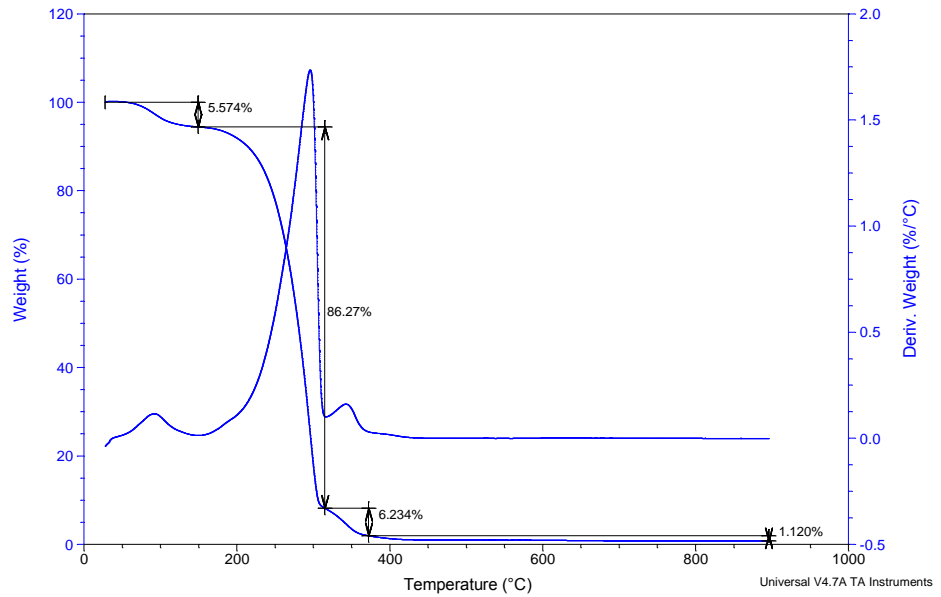
File: C:\...\nezihe\amnliler\n58.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 19-Jan-2016 20:44
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



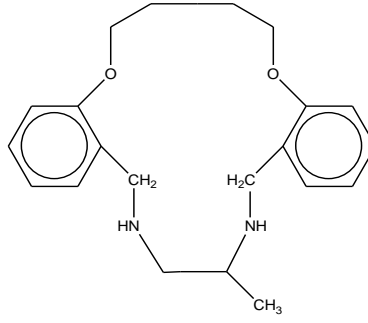
Sample: n58-2
Size: 6.3240 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Analiz\MI\nezihe\n58-2.001
Operator: OGUN
Run Date: 15-Jan-2016 14:16
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



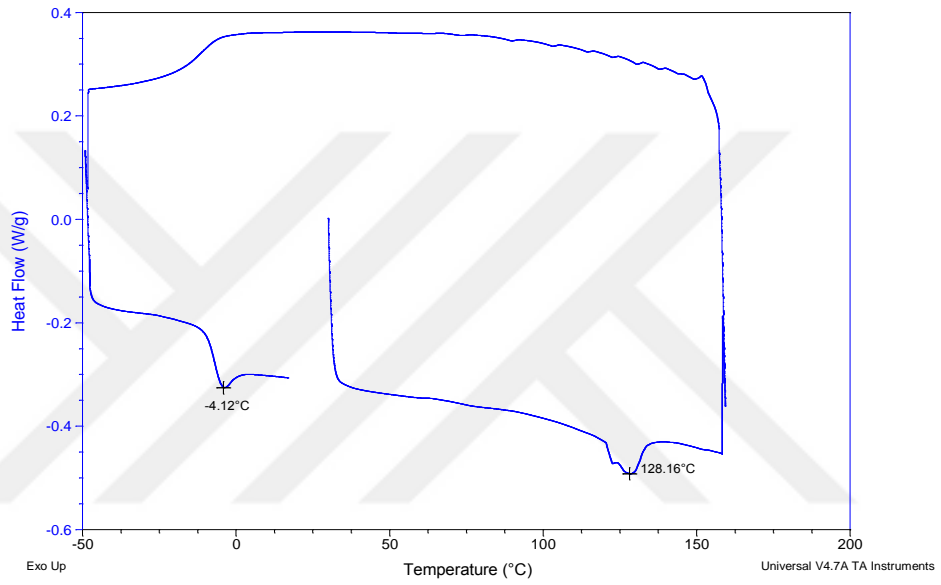
Bileşik 4'ün DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n54-2
Size: 2.8100 mg

DSC

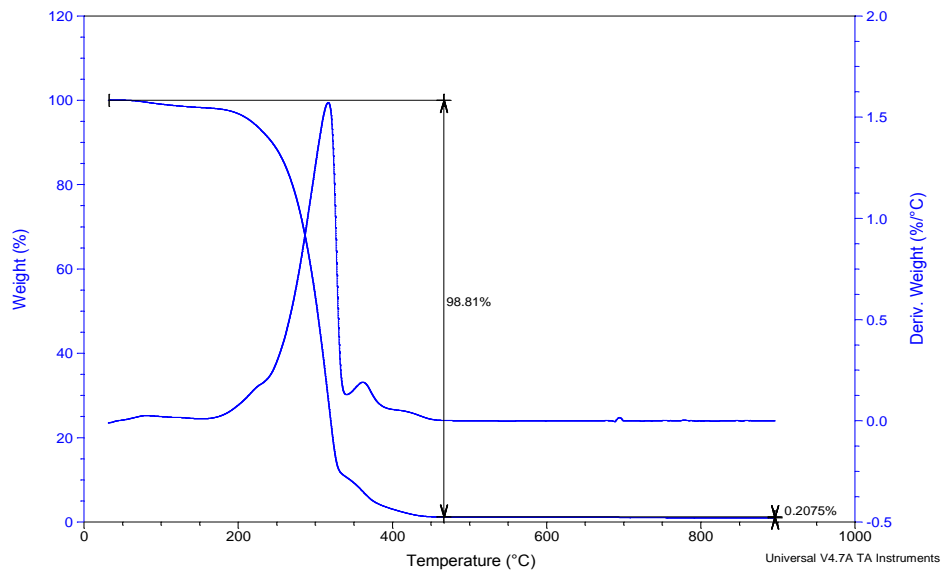
File: C:\...\nezihe\amnliler\n54-2.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 19-Jan-2016 09:58
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



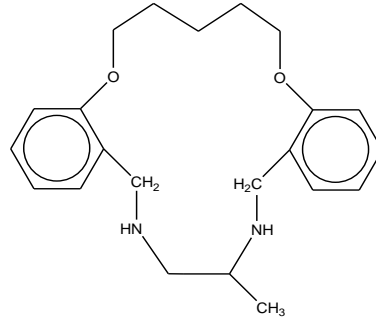
Sample: n54-2
Size: 10.2910 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Analiz\MI\nezihe\n54-2.001
Operator: OGUN
Run Date: 14-Jan-2016 13:28
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



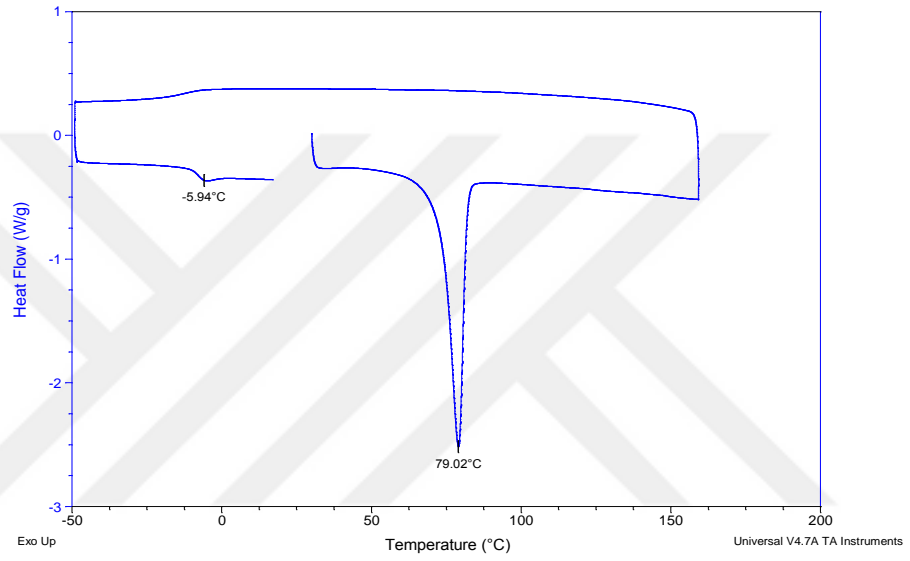
Bileşik 5'in DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n53-2
Size: 2.3380 mg

DSC

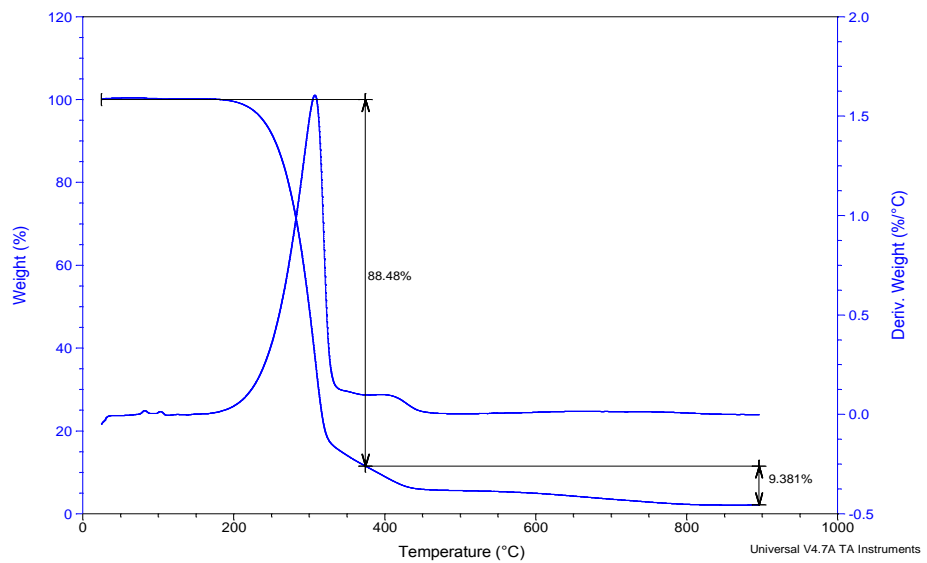
File: C:\...nezihe\aminiler\n53-2.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 14-Jan-2016 14:51
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



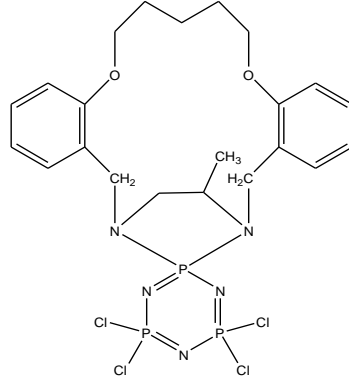
Sample: n53-2
Size: 4.8620 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\AnalizIM\nezihe\n53-2.001
Operator: OGUN
Run Date: 14-Jan-2016 11:19
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



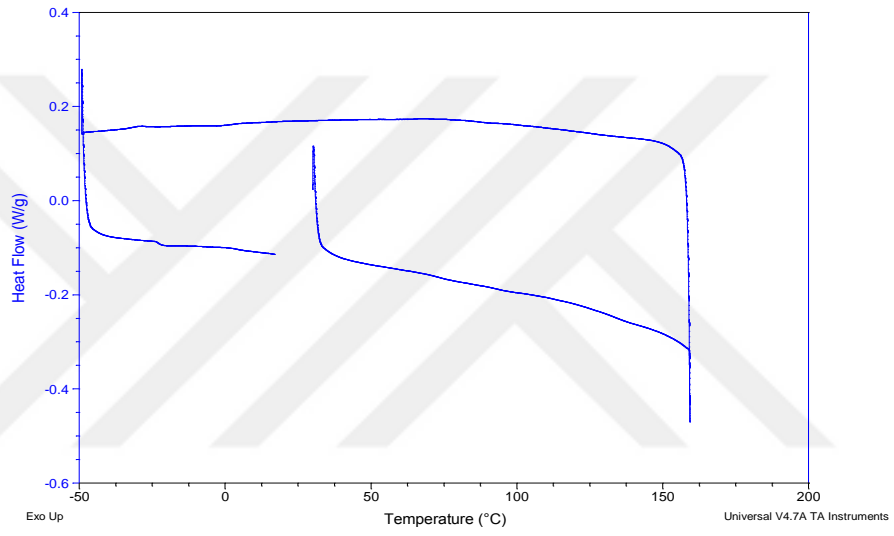
Bileşik 6'nın DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n57
Size: 2.0490 mg

DSC

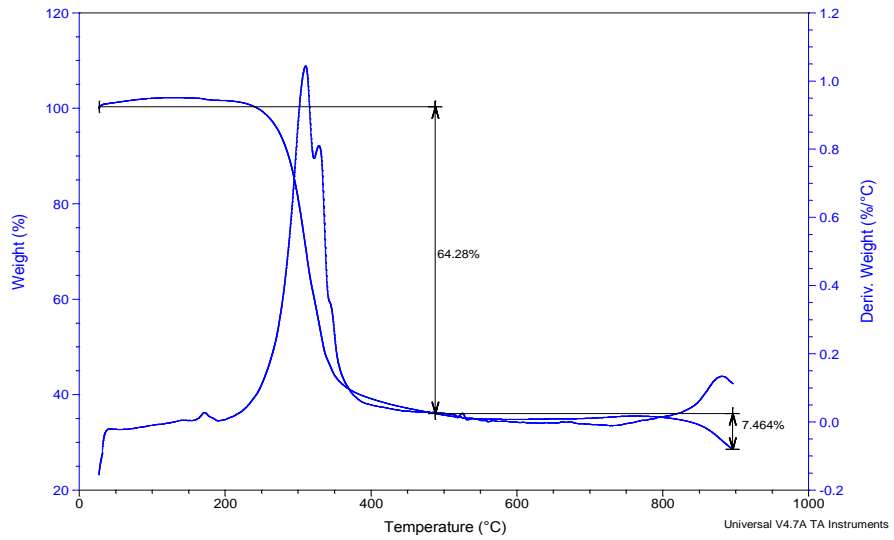
File: C:\TA\Data\TGA\Analiz\MI\neziheln57.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 01-Feb-2016 09:34
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



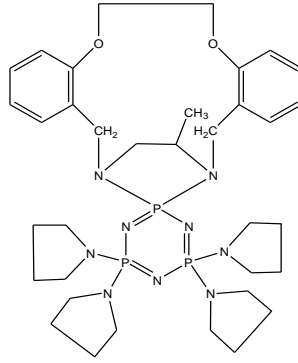
Sample: n57
Size: 1.5990 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Analiz\MI\neziheln57.001
Operator: OGUN
Run Date: 19-Jan-2016 20:57
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



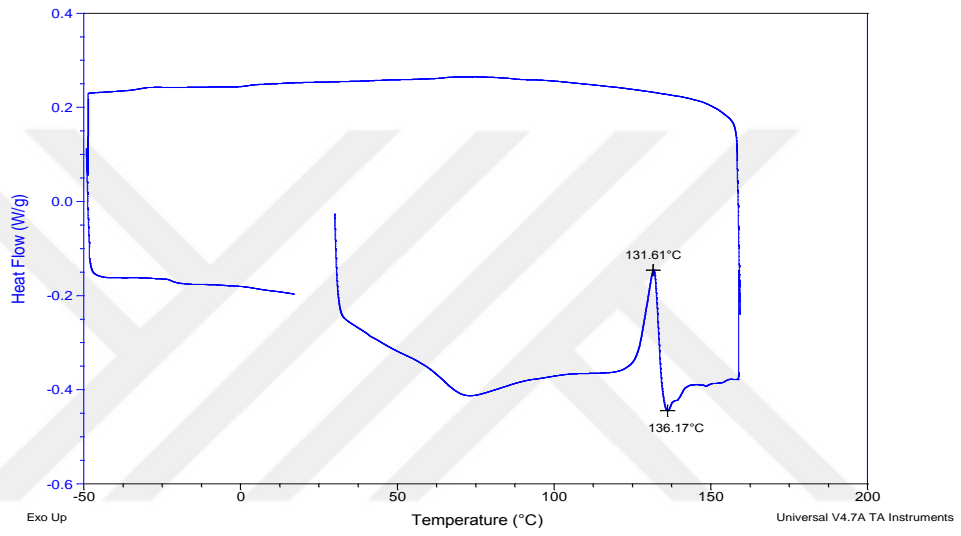
Bileşik 9'un DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n65
Size: 1.9040 mg

DSC

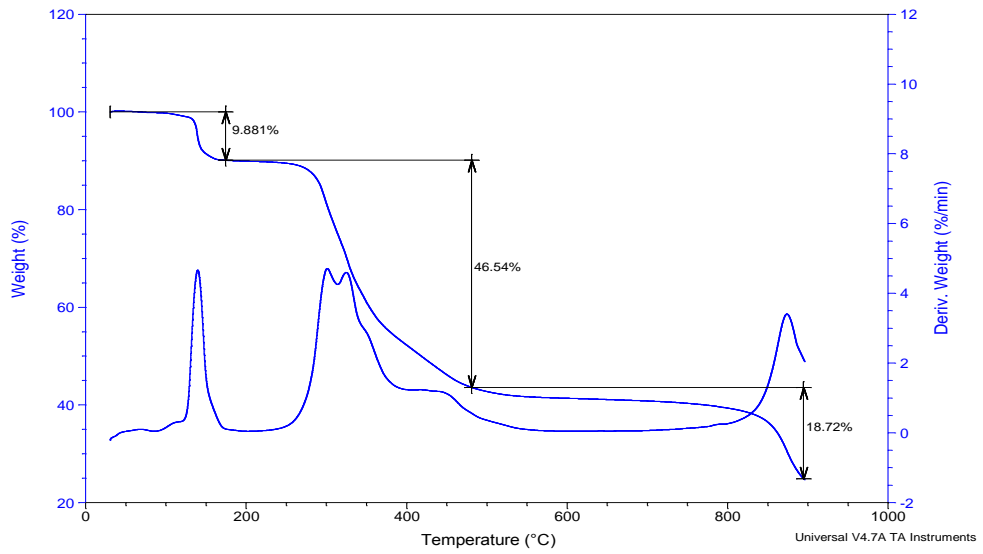
File: C:\...nezihe\fosfozeniler\n65.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 02-Feb-2016 09:24
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



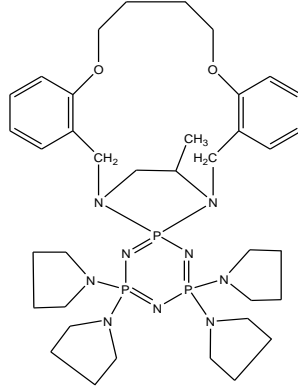
Sample: n65
Size: 5.1790 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Analiz\MI\nezihe\n65.001
Operator: OGUN
Run Date: 02-Feb-2016 09:27
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



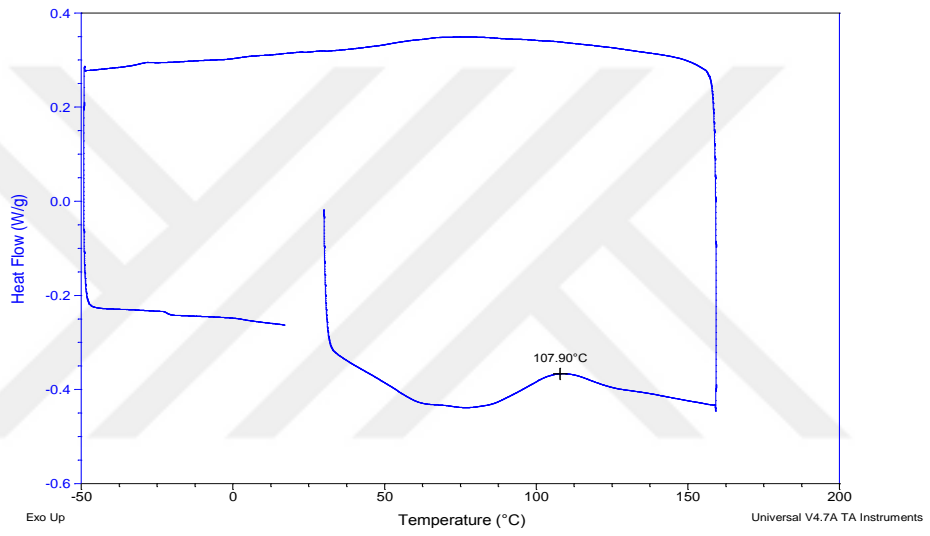
Bileşik 10'un DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n63
Size: 2.6810 mg

DSC

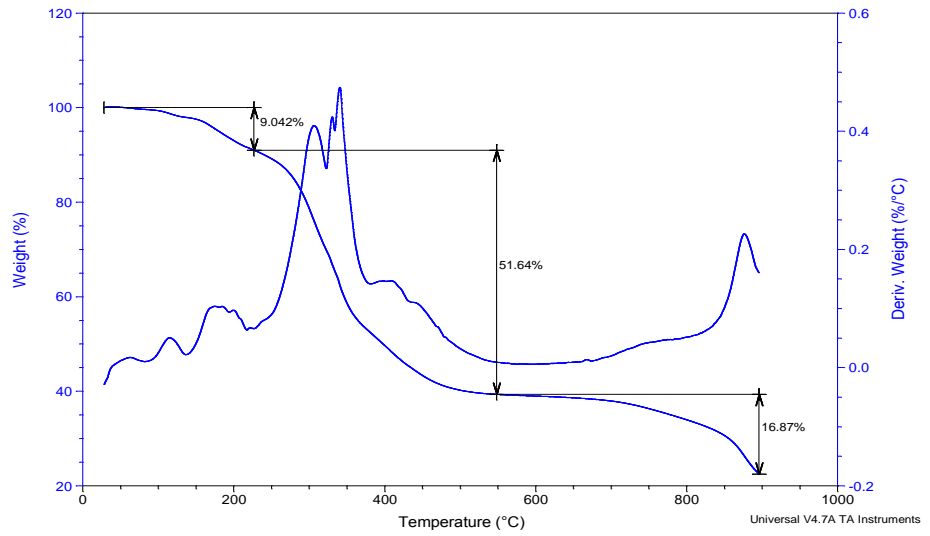
File: C:\... \nezihe\fosfozeniler\n63.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 01-Feb-2016 11:10
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



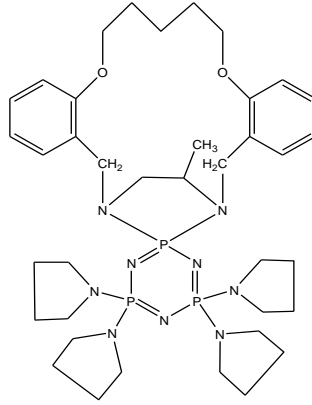
Sample: n63
Size: 5.2290 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\Analiz\MI\nezihe\n63.001
Operator: OGUN
Run Date: 01-Feb-2016 10:50
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



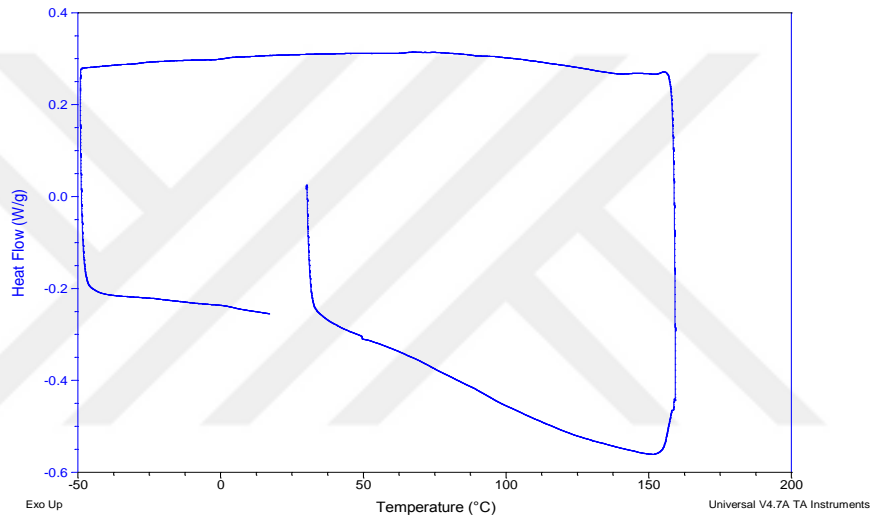
Bileşik 11'in DSC ve TGA Spektrumları



Sample: n64
Size: 1.8510 mg

DSC

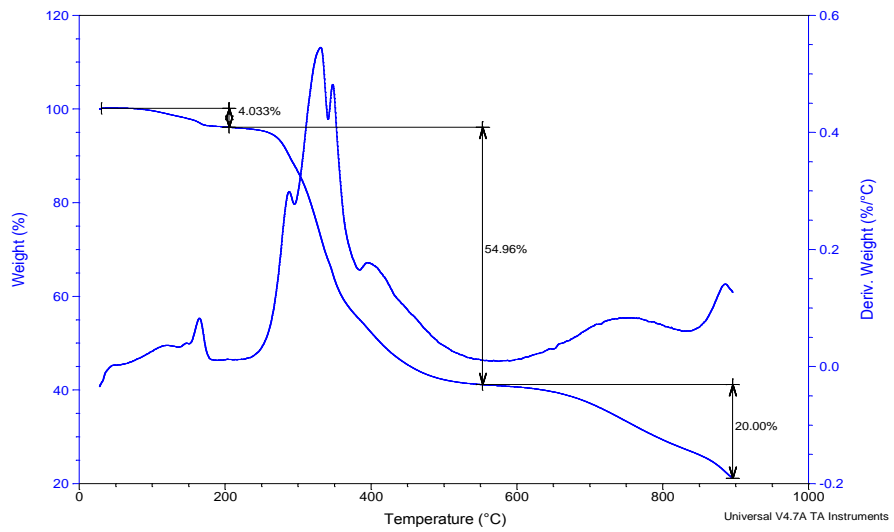
File: C:\...nezhel\fosfozeniller\n64.001
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 03-Feb-2016 09:59
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



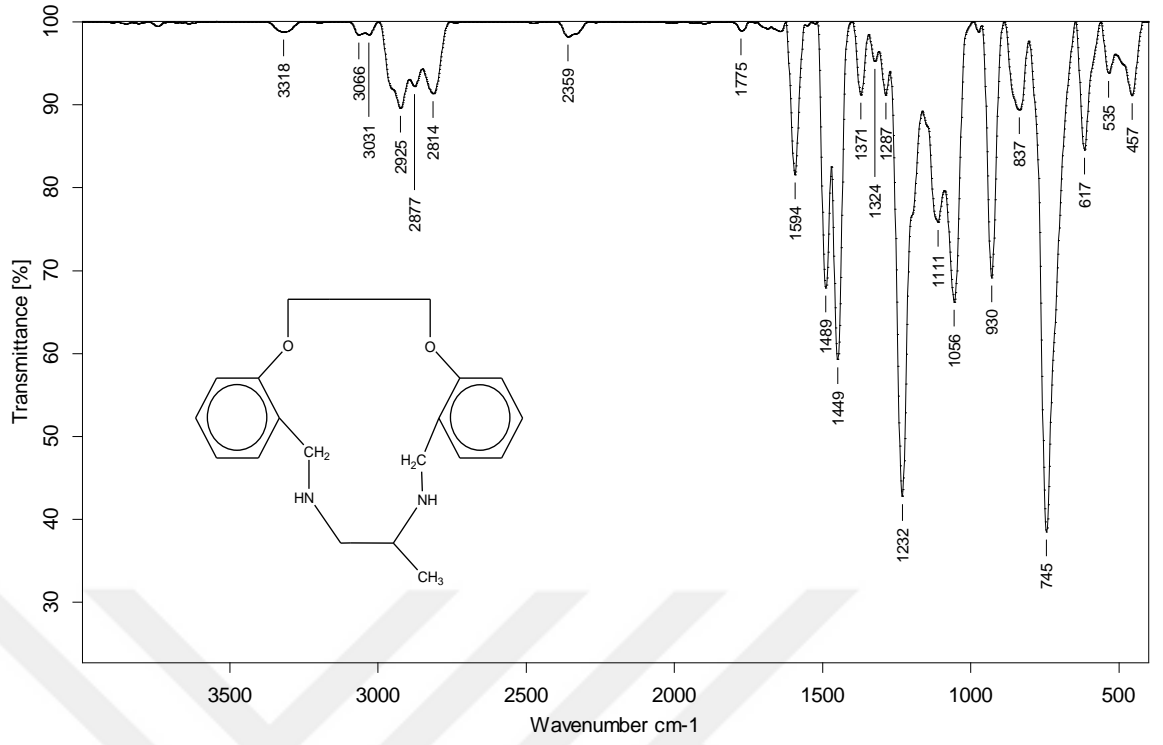
Sample: n64
Size: 3.5340 mg
Method: Ramp

TGA

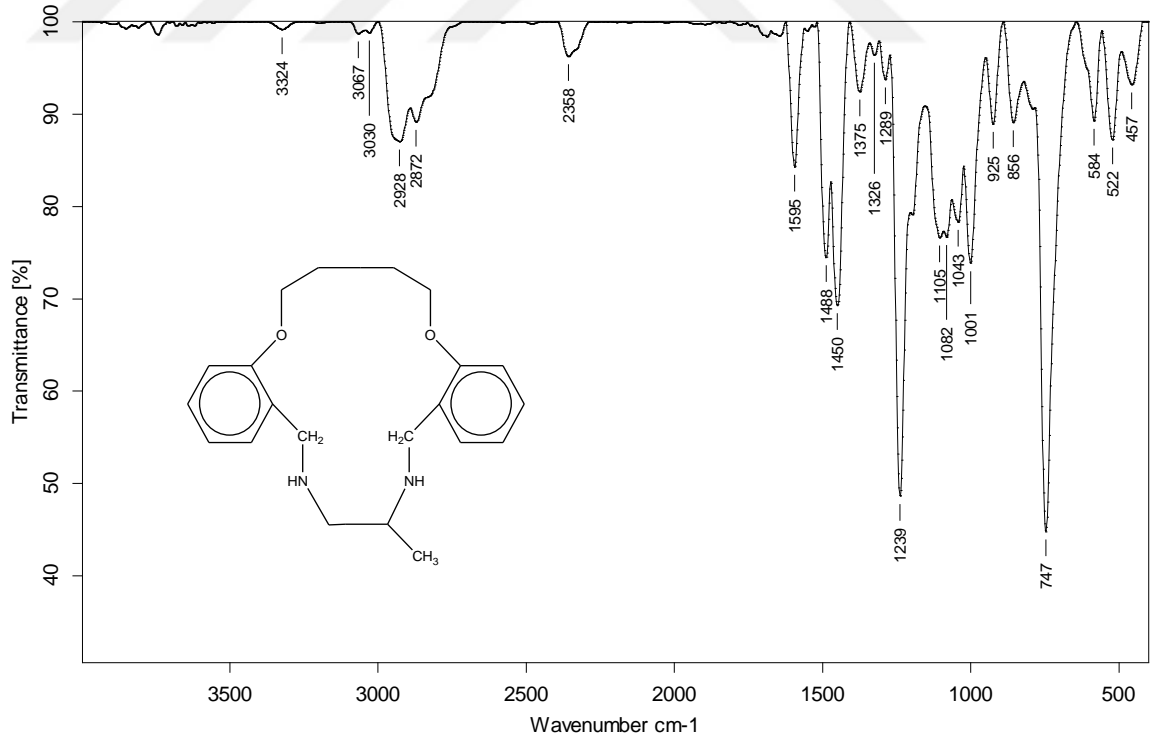
File: C:\TA\Data\TGA\Analiz\IM\nezheln64.001
Operator: OGUN
Run Date: 03-Feb-2016 09:59
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36



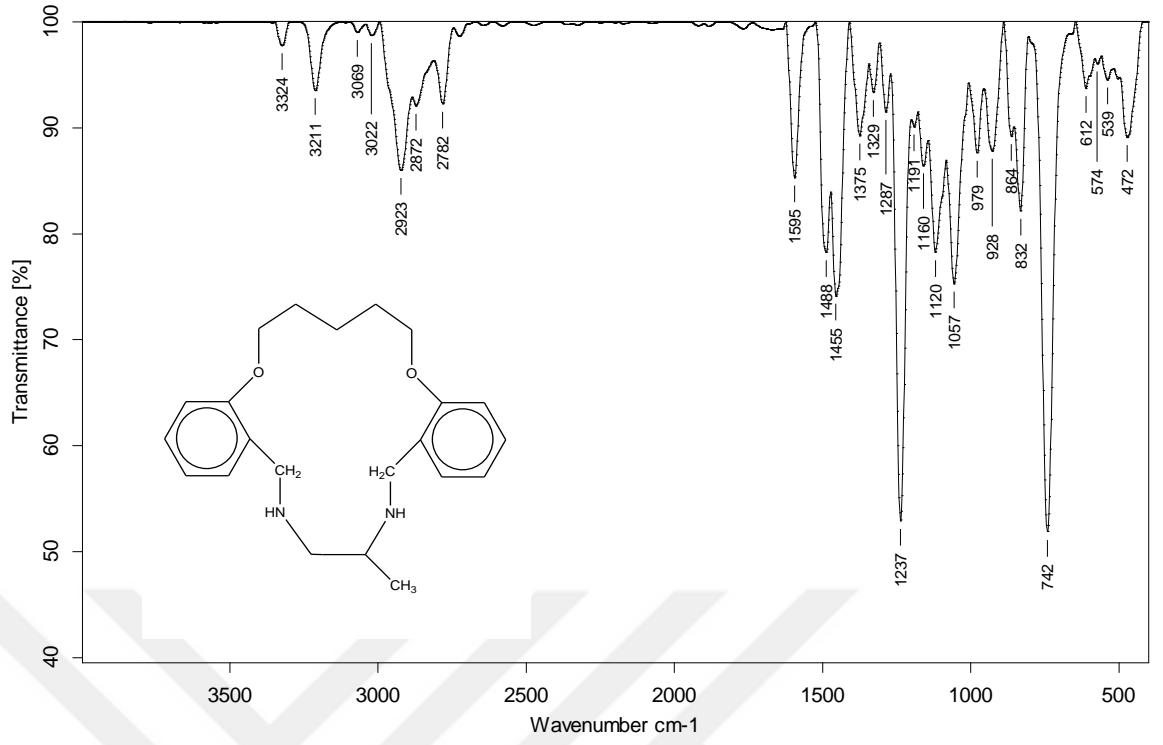
Bileşik 12'nin DSC ve TGA Spektrumları



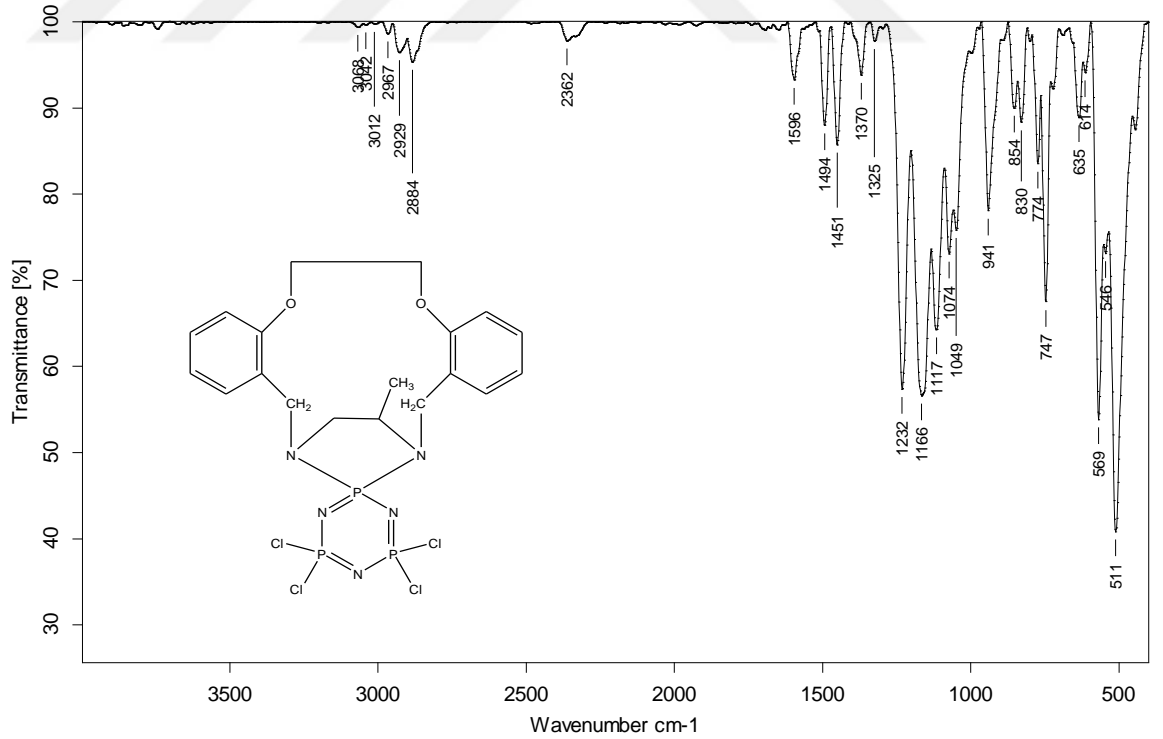
Bileşik 4'ün FTIR Spektrumu



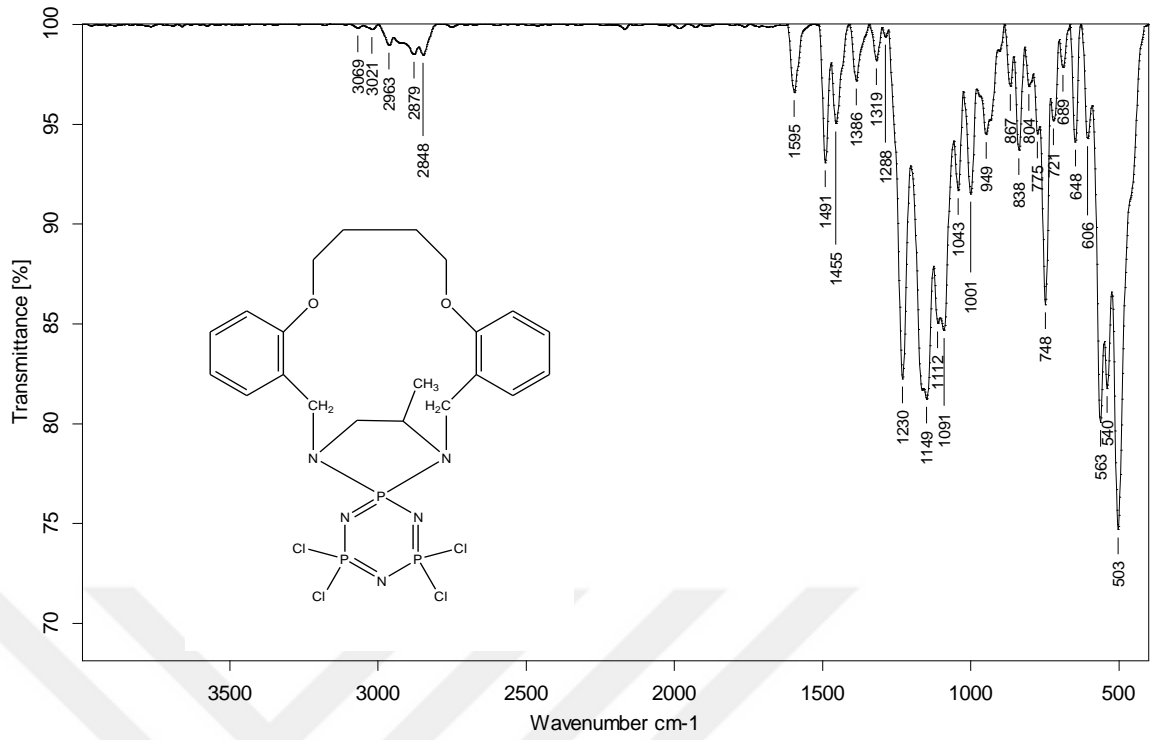
Bileşik 5'in FTIR Spektrumu



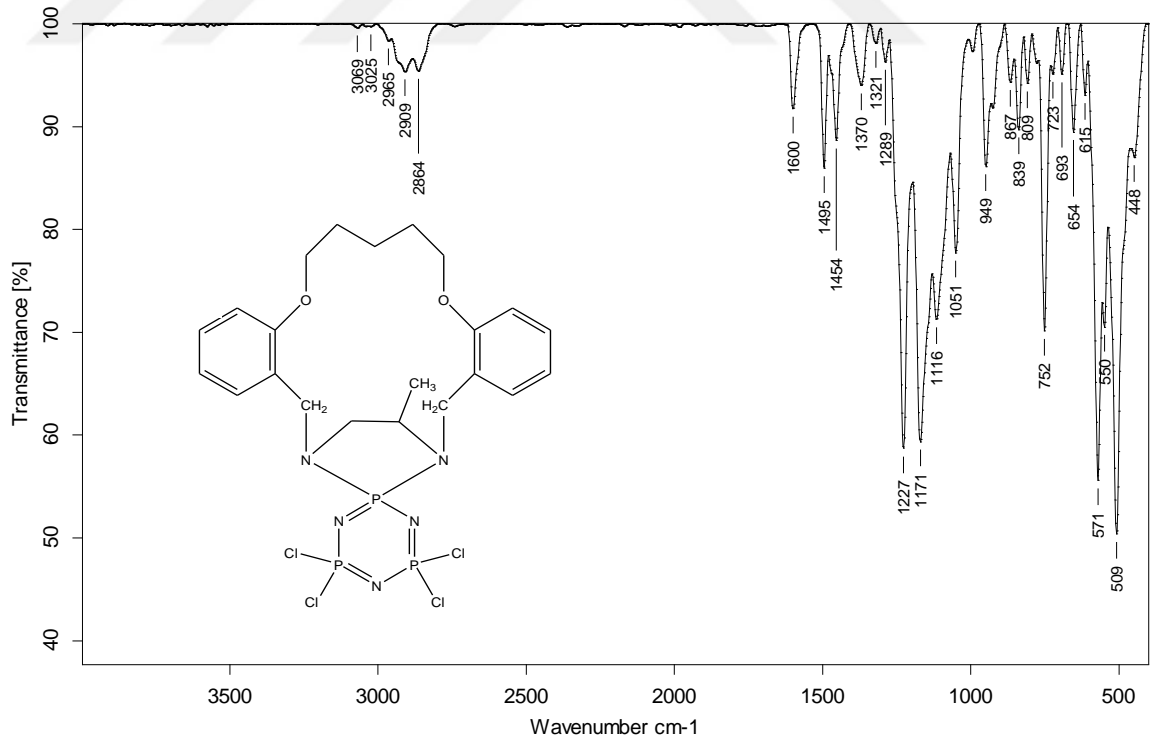
Bileşik 6'nın FTIR Spektrumu



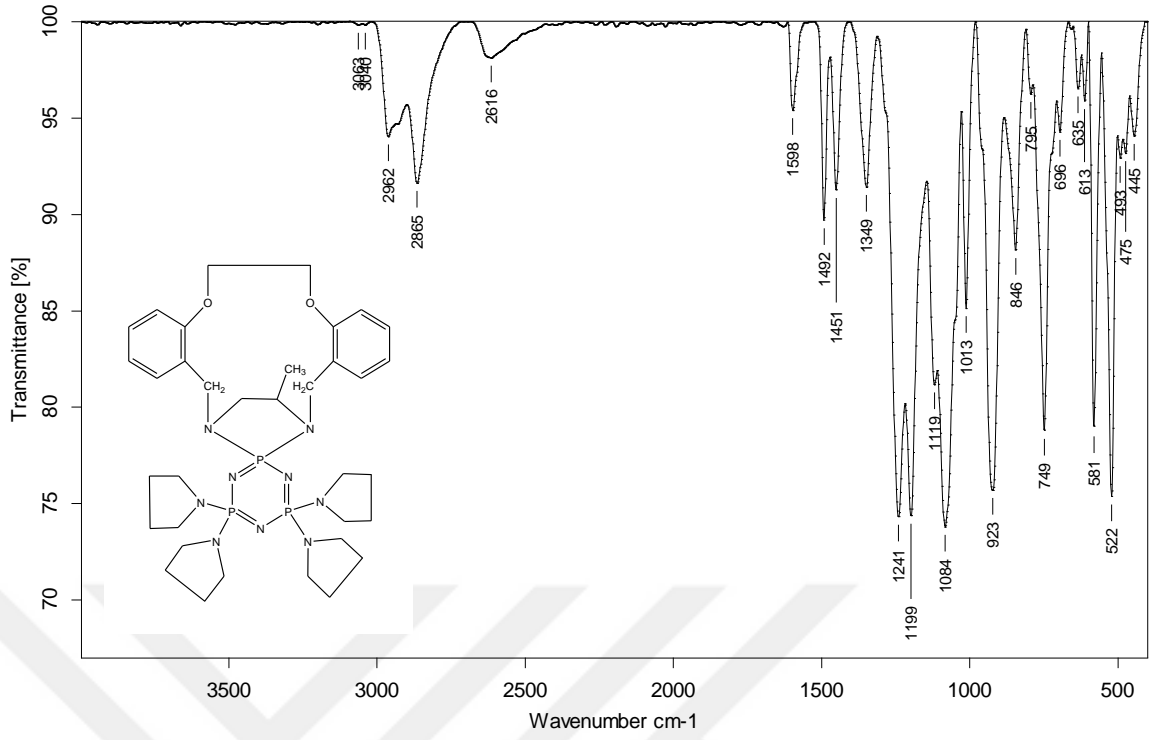
Bileşik 7'nin FTIR Spektrumu



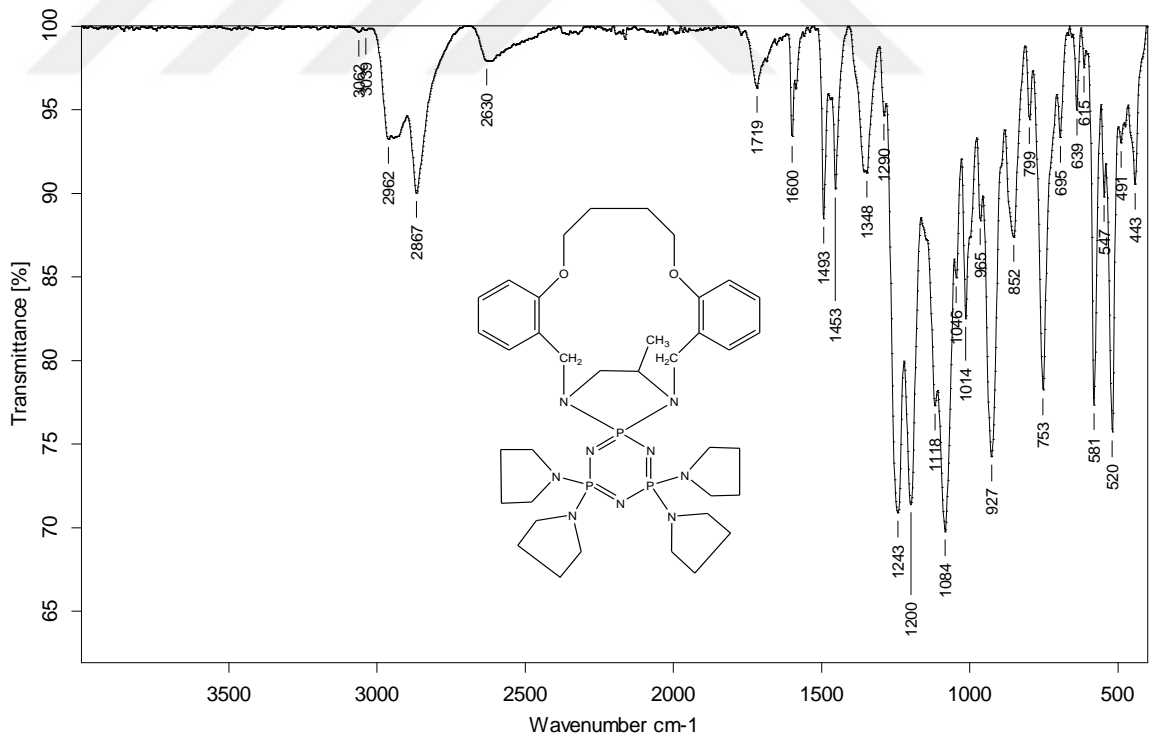
Bileşik 8'in FTIR Spektrumu



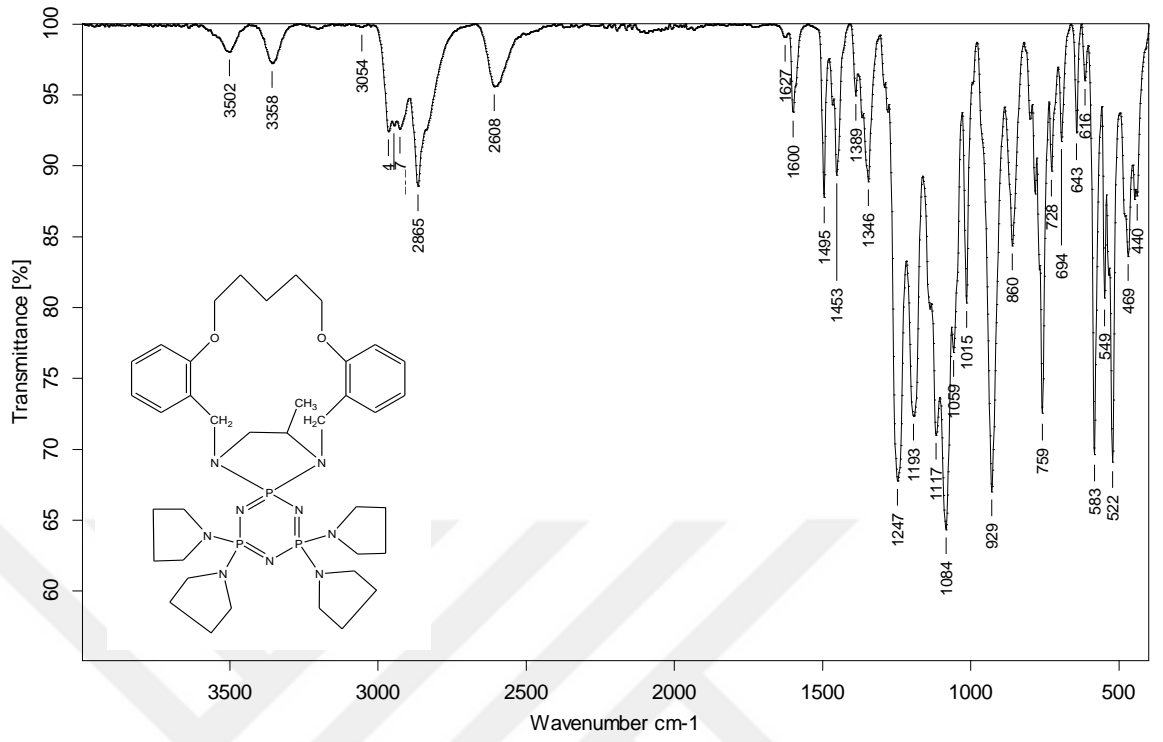
Bileşik 9'un FTIR Spektrumu



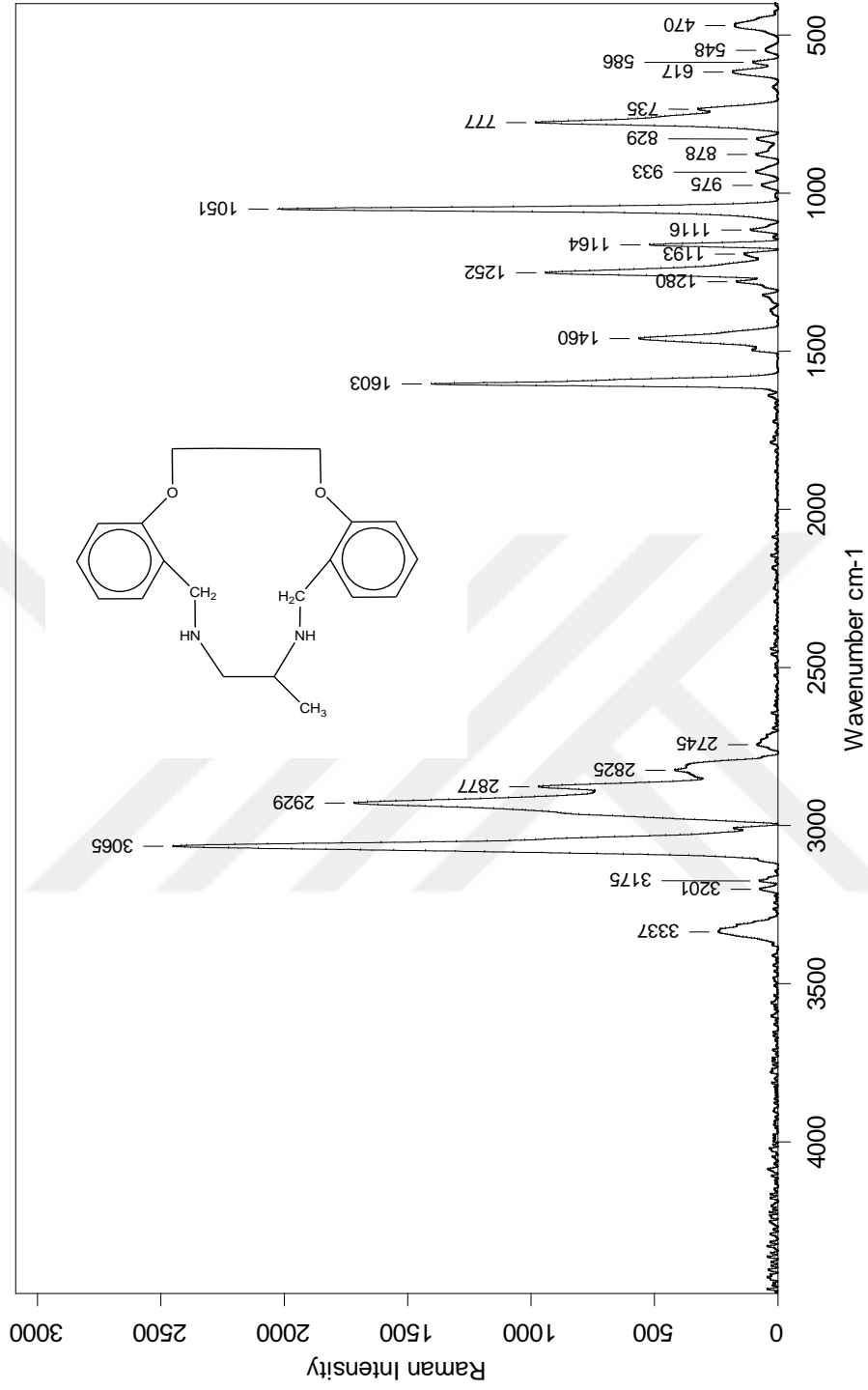
Bileşik 10'un FTIR Spektrumu



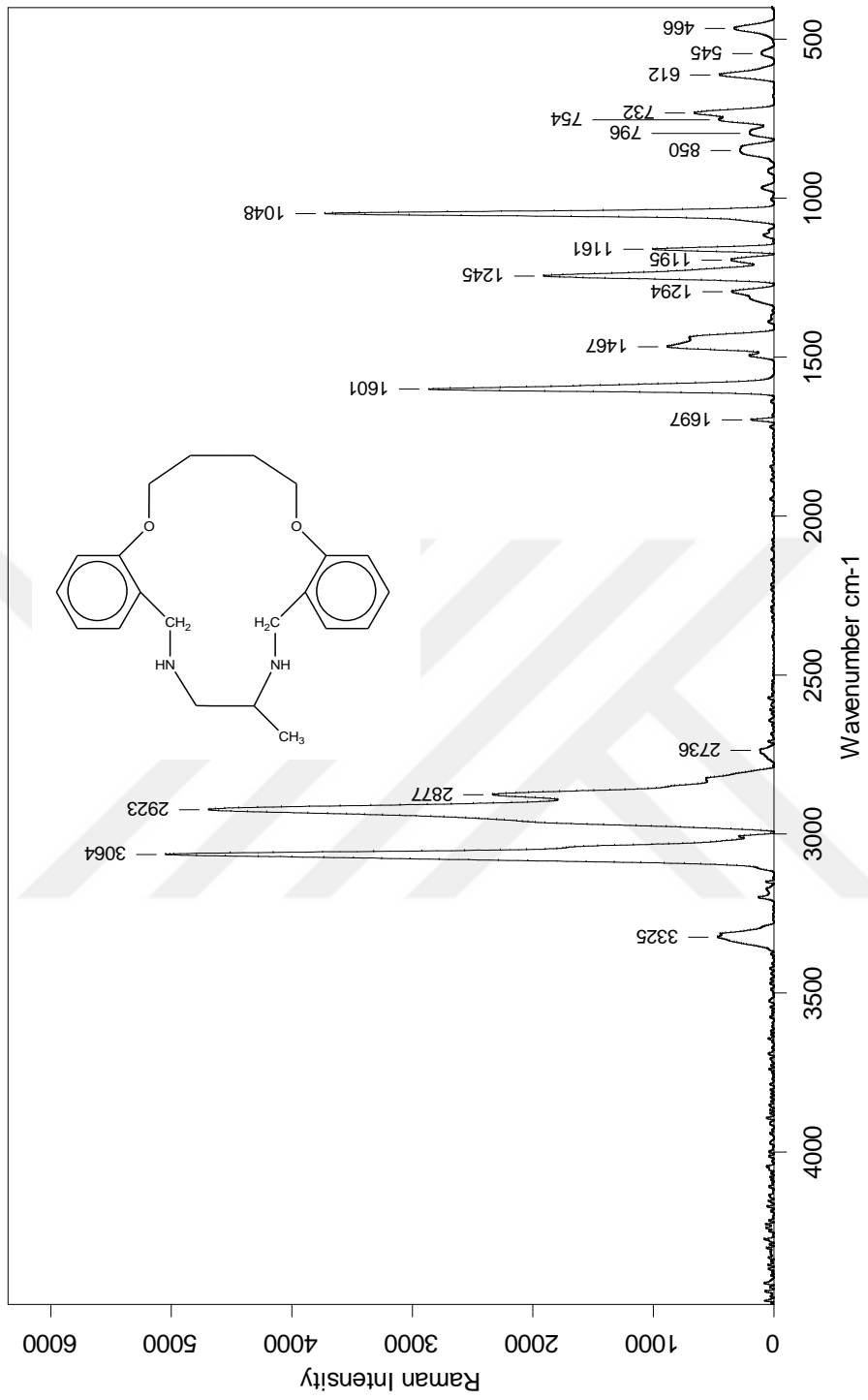
Bileşik 11'in FTIR Spektrumu



Bileşik 12'nin FTIR Spektrumu



Bileşik 4'ün Raman Spektrumu



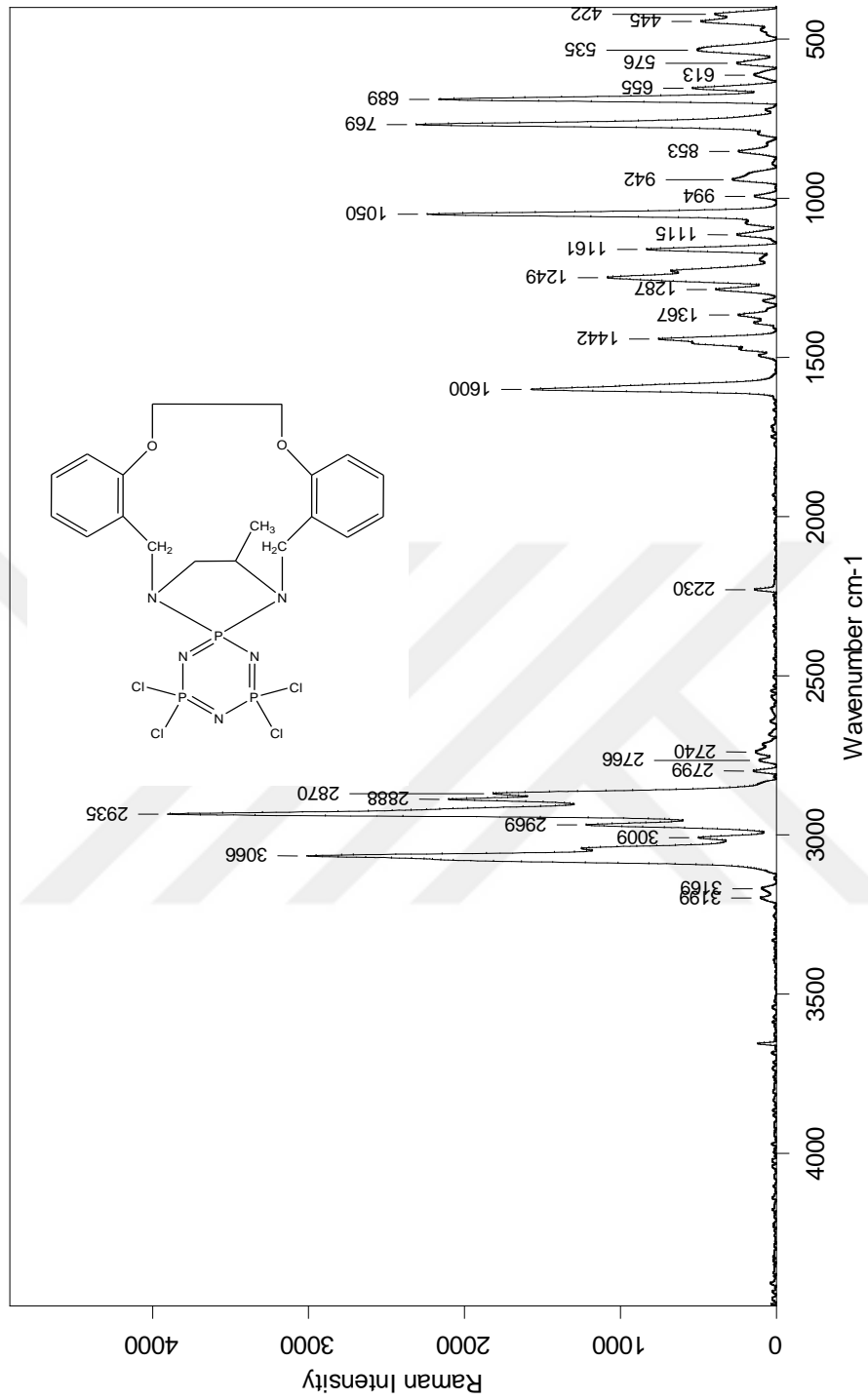
Bileşik 5'in Raman Spektrumu

5/3/2016

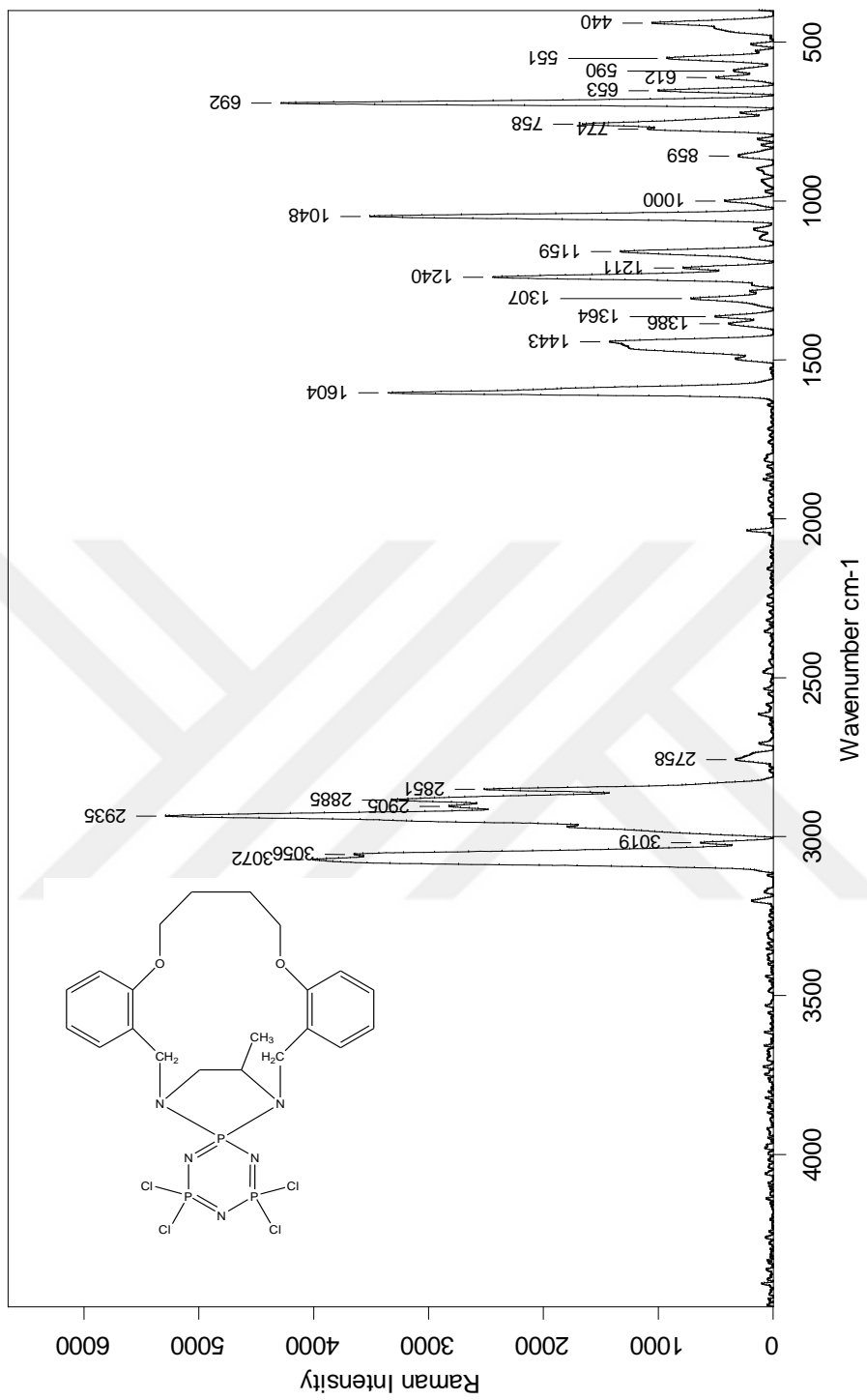
Senterra

undefined

D:\ANALIZLER\MUHAMMET HOCA\2016\N-54.0



Bileşik 7'nin Raman Spektrumu



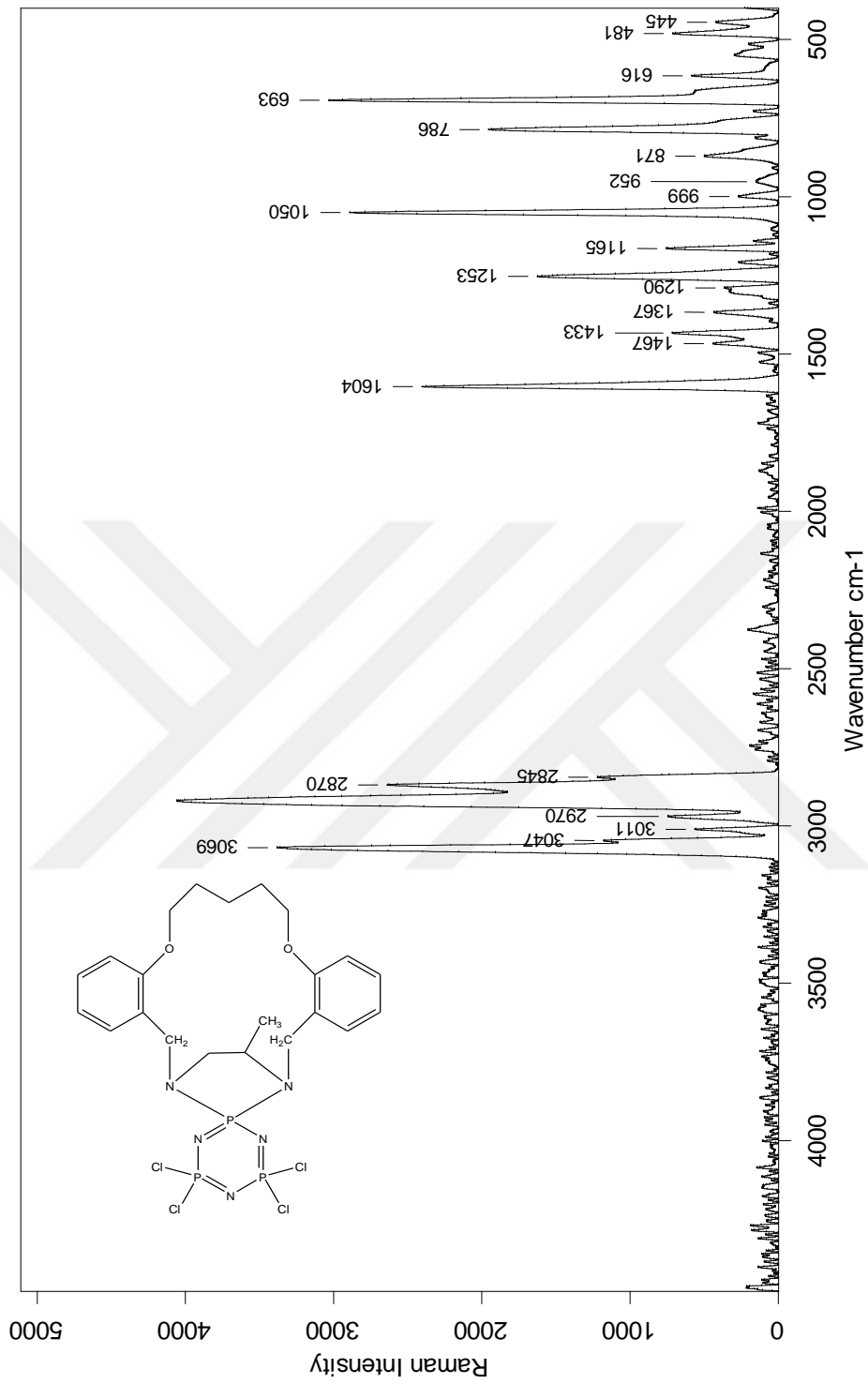
Bileşik 8'in Raman Spektrumu

5/3/2016

Senterra

undefined

D:\ANALIZLER\MUHAMMET HOCA\2016\N-60.1



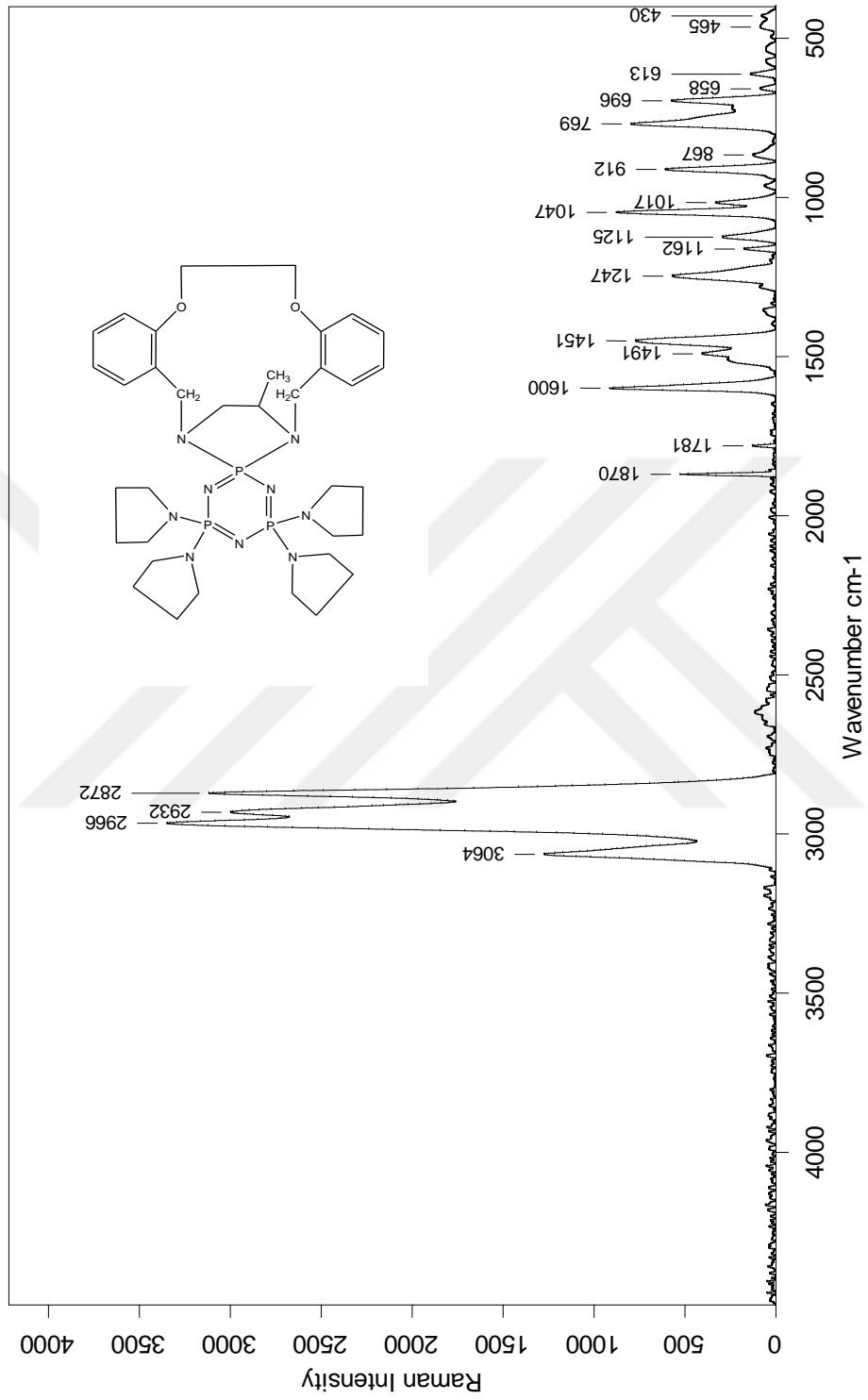
Bileşik 9'un Raman Spektrumu

5/3/2016

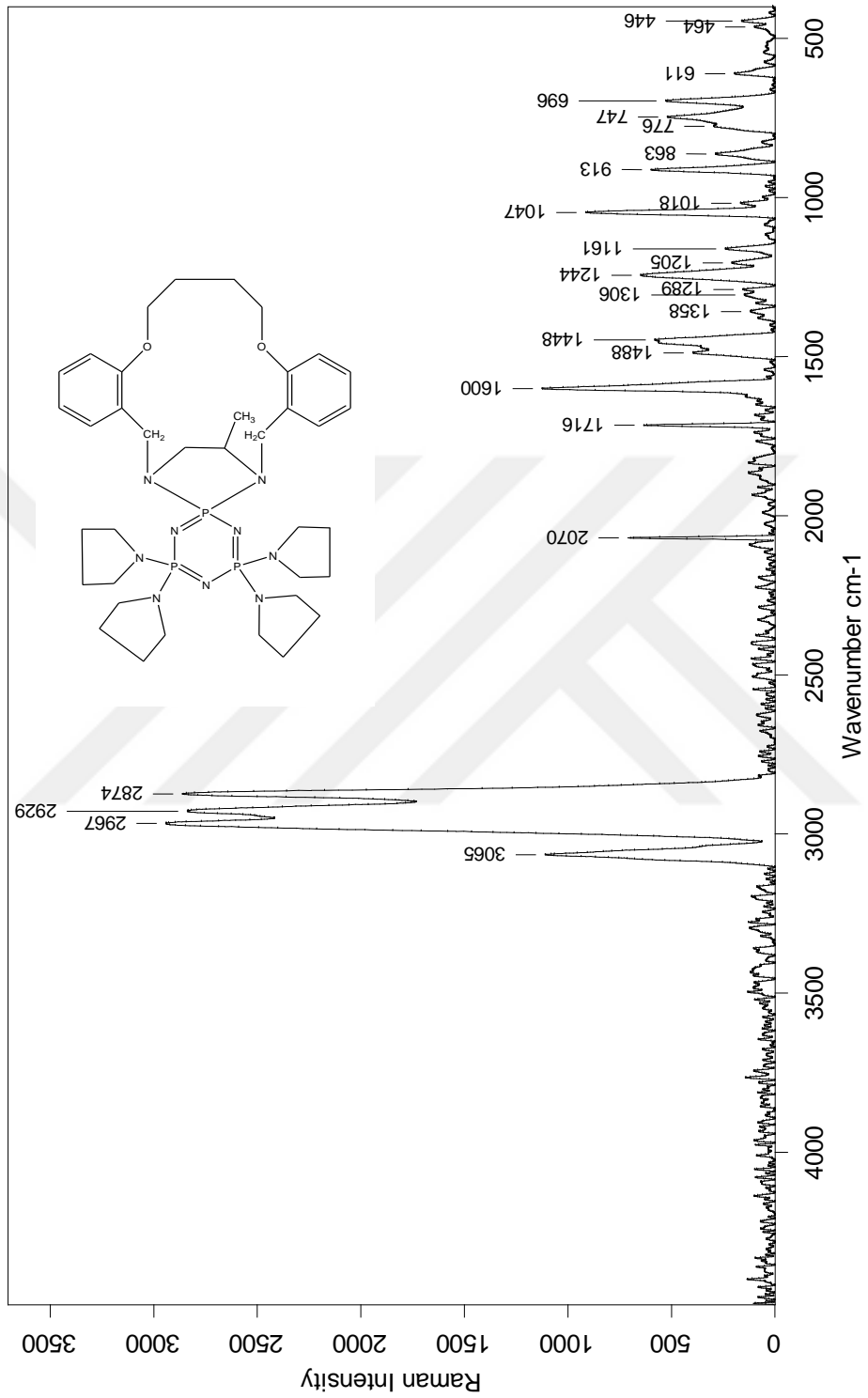
Senterra

undefined

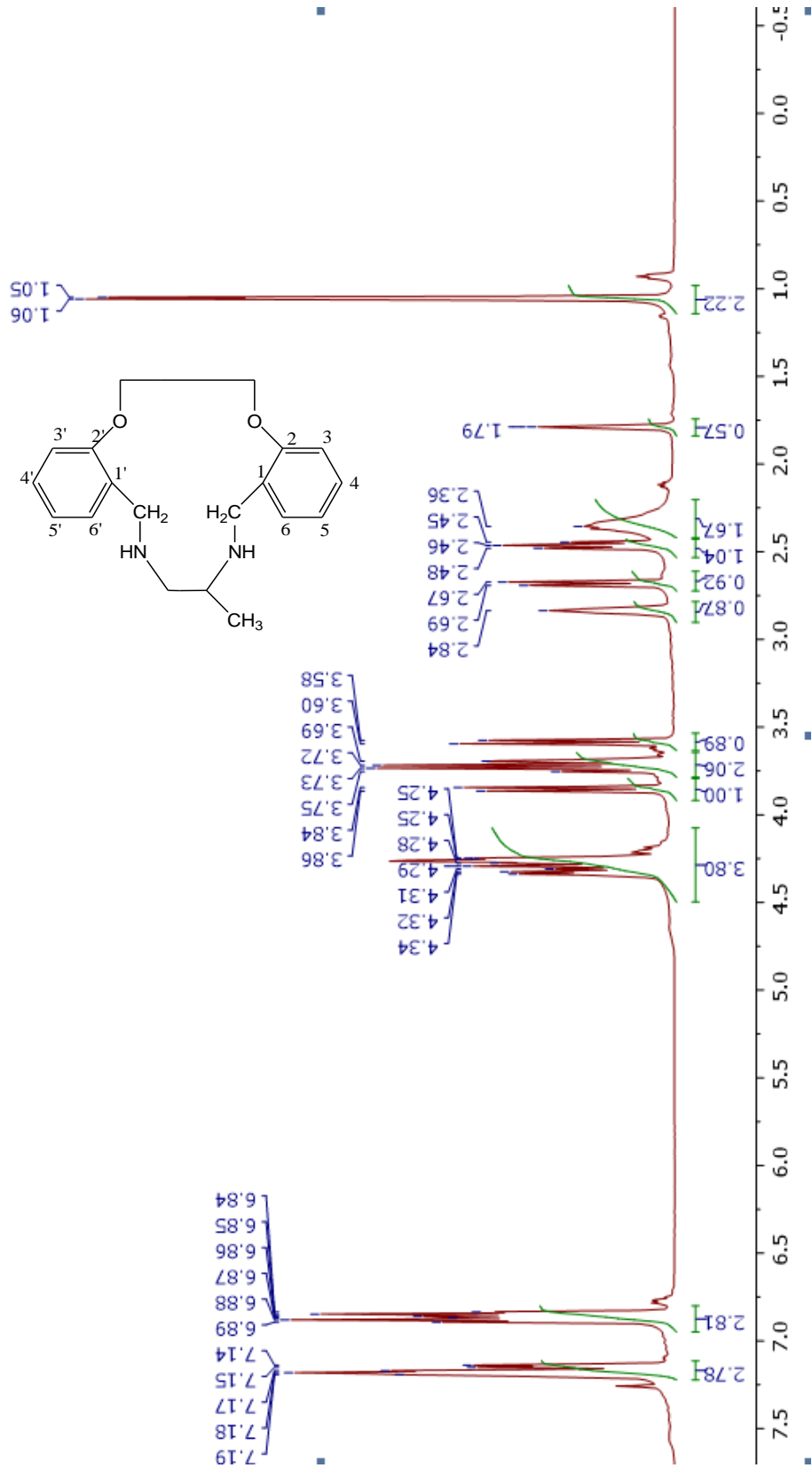
D:\ANALIZLER\MUHAMMET HOCA\2016\N-57.0



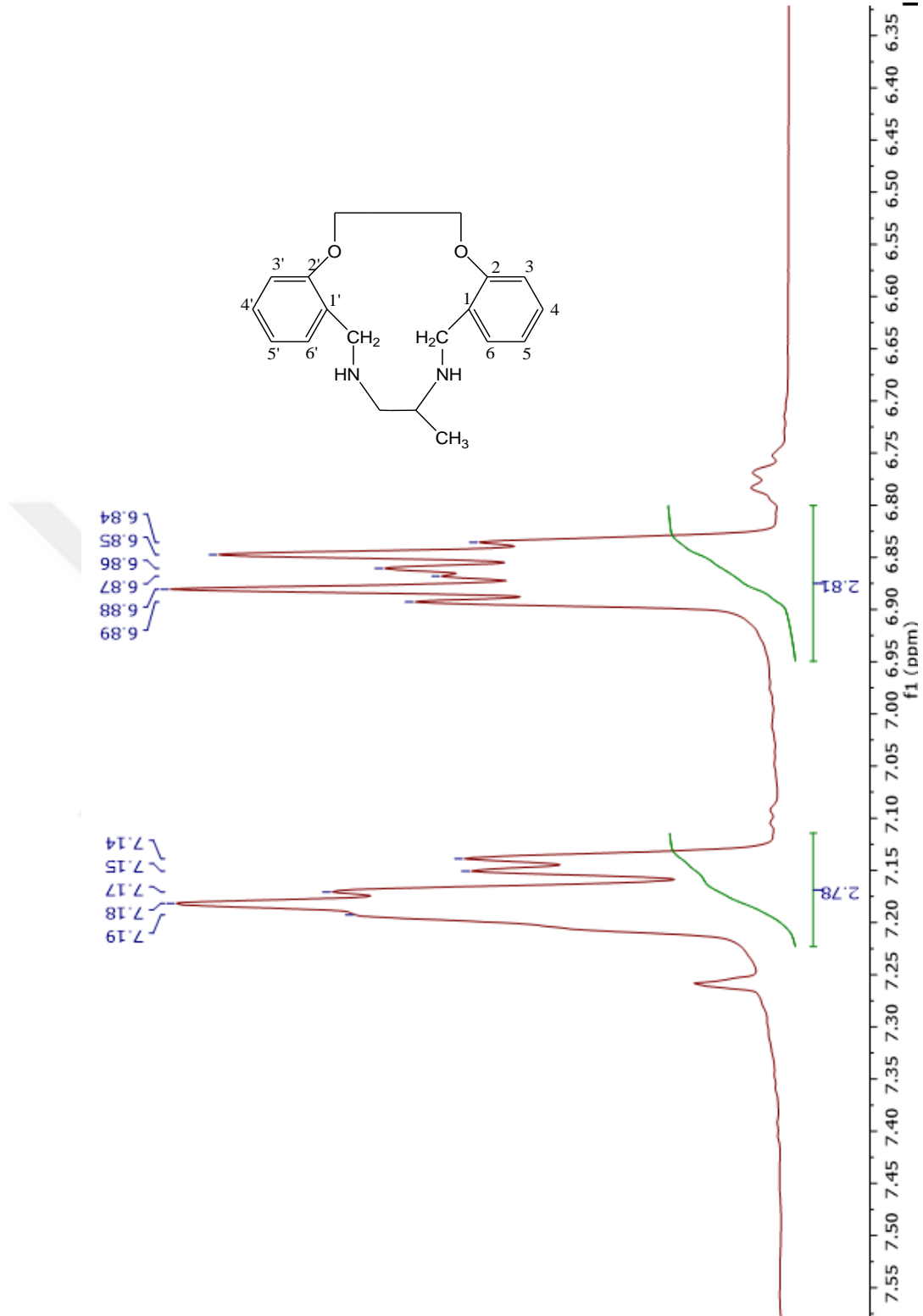
Bileşik 10'un Raman Spektrumu



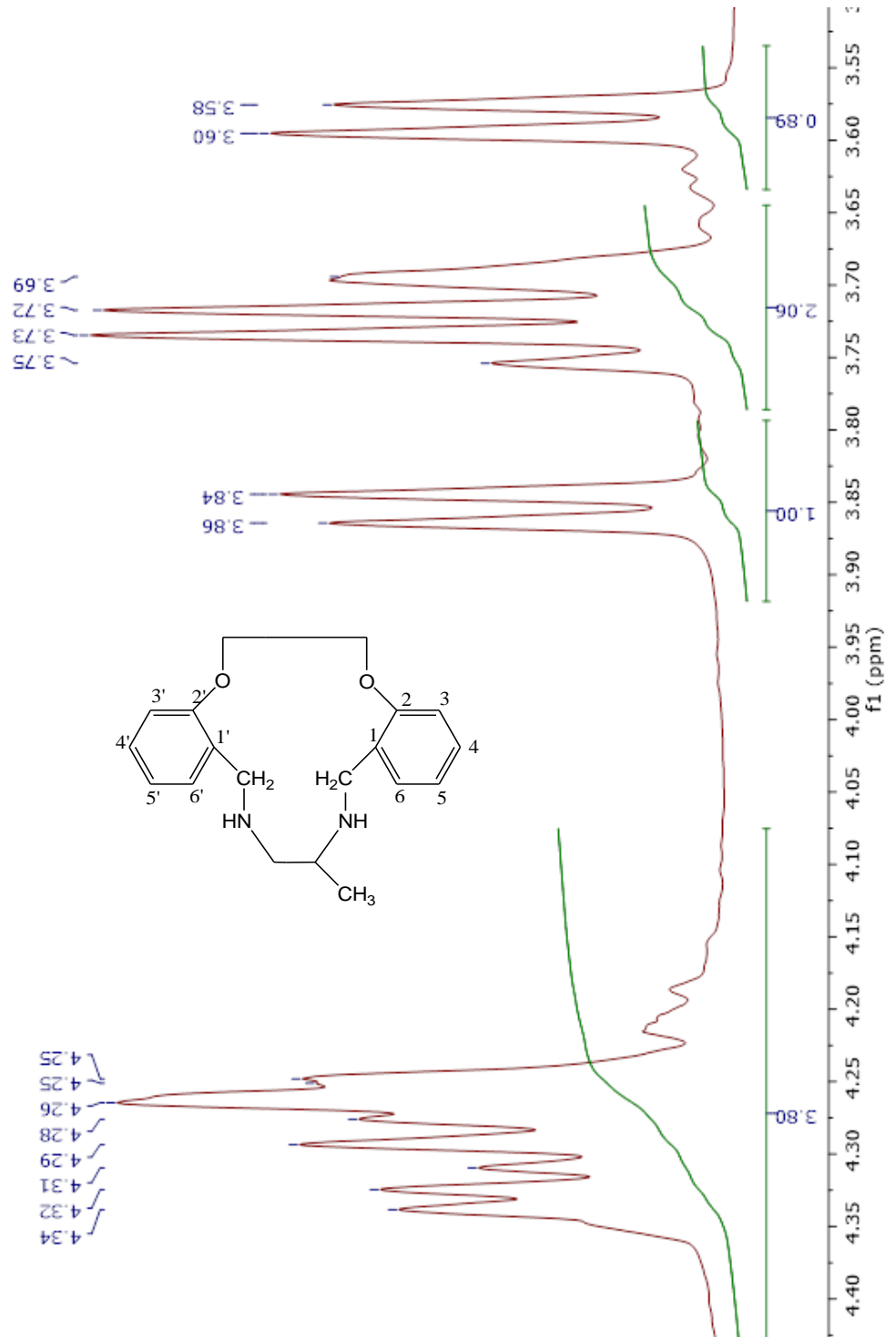
Bileşik 11'in Raman Spektrumu



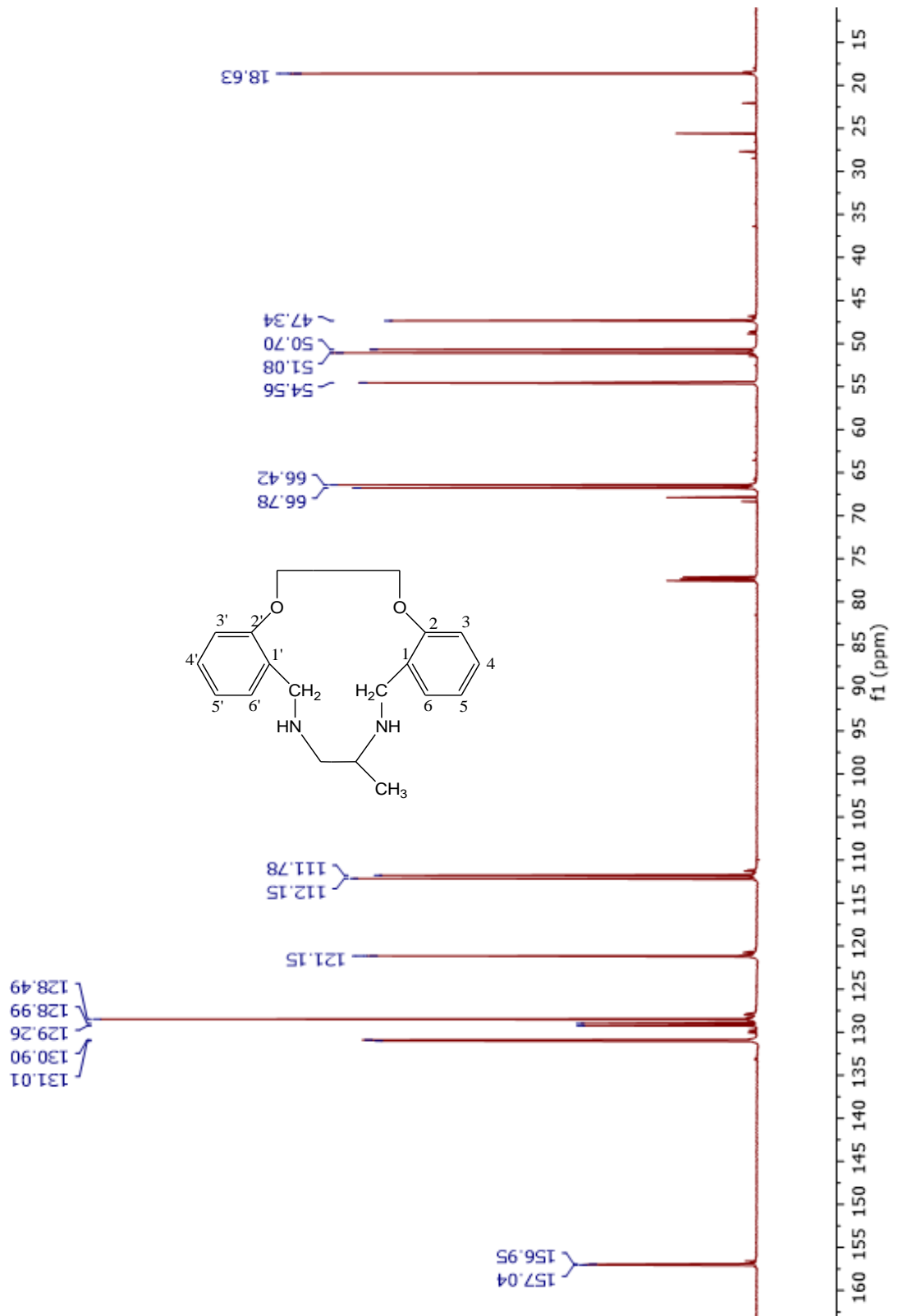
Bileşik **4**'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



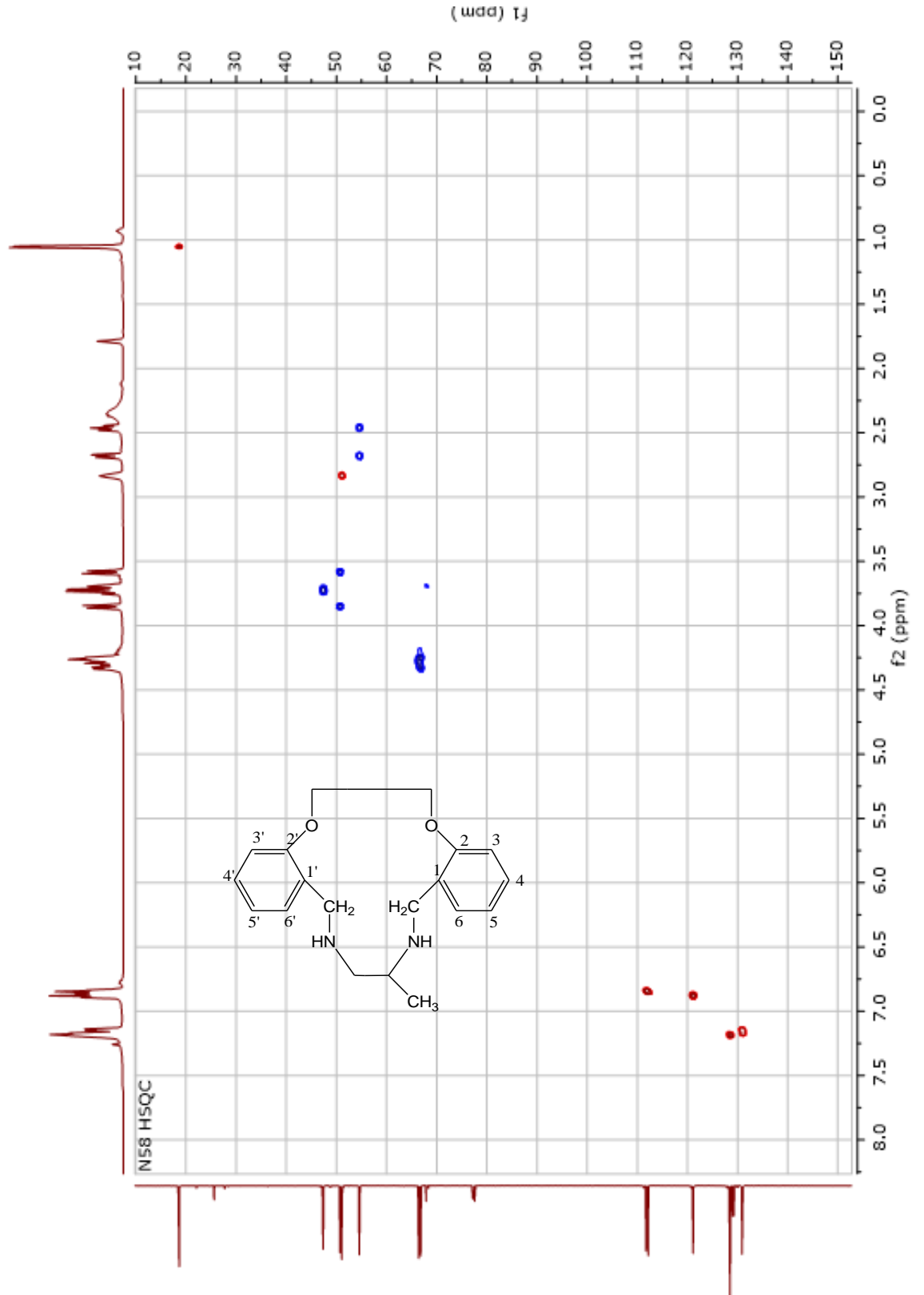
Bileşik **4**'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



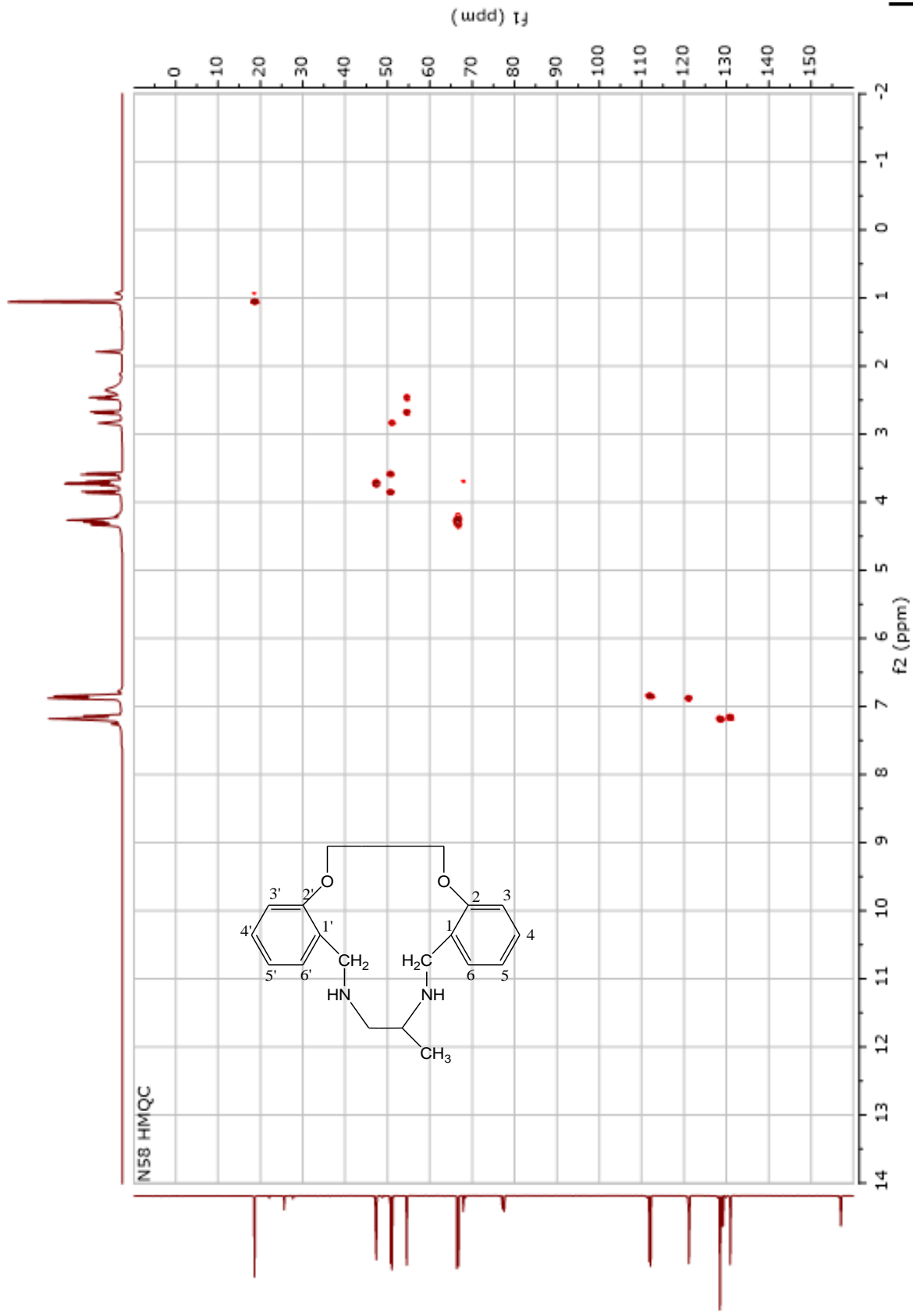
Bileşik 4'ün ¹H-NMR Spektrumu



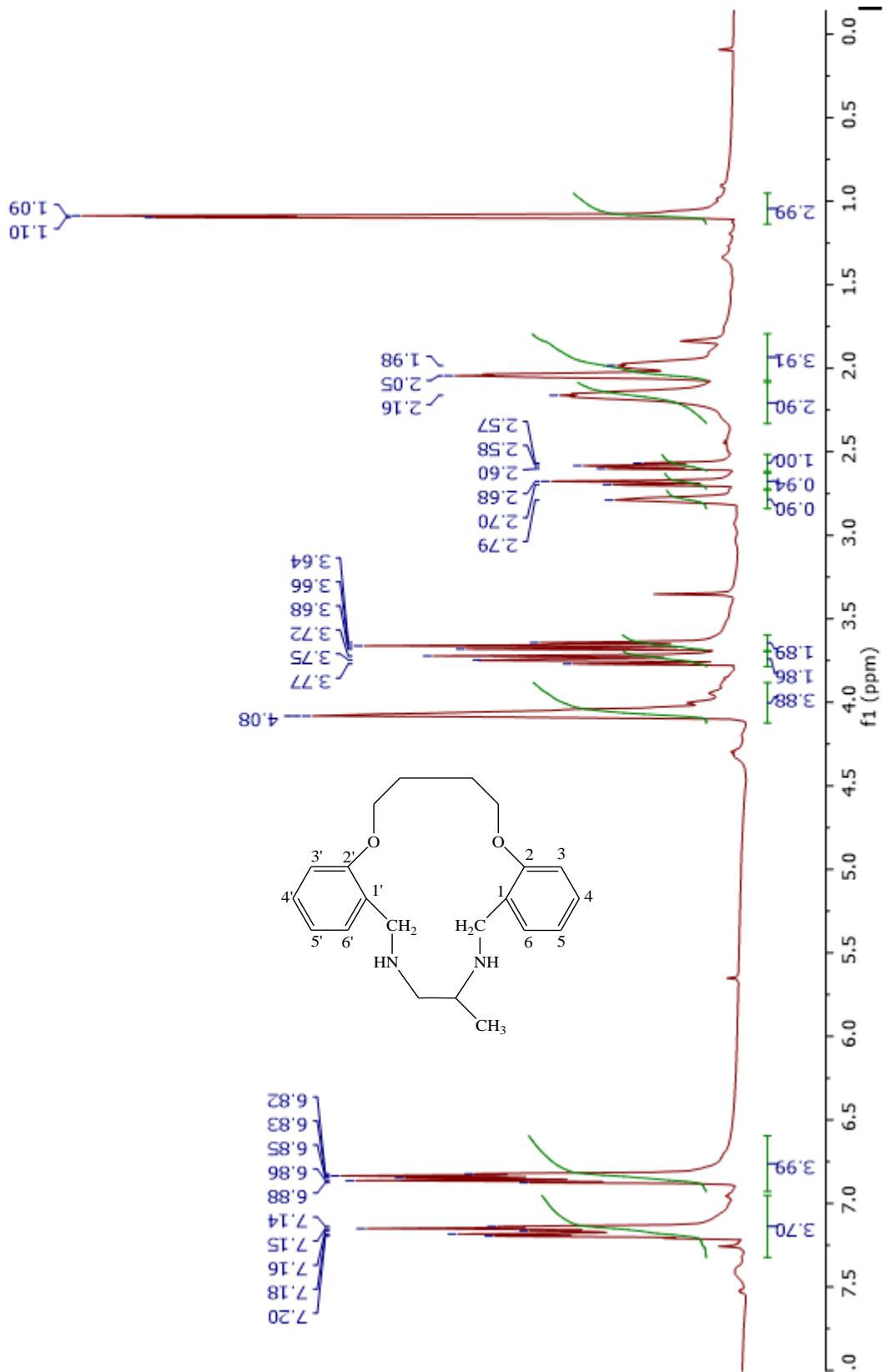
Bileşik 4'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



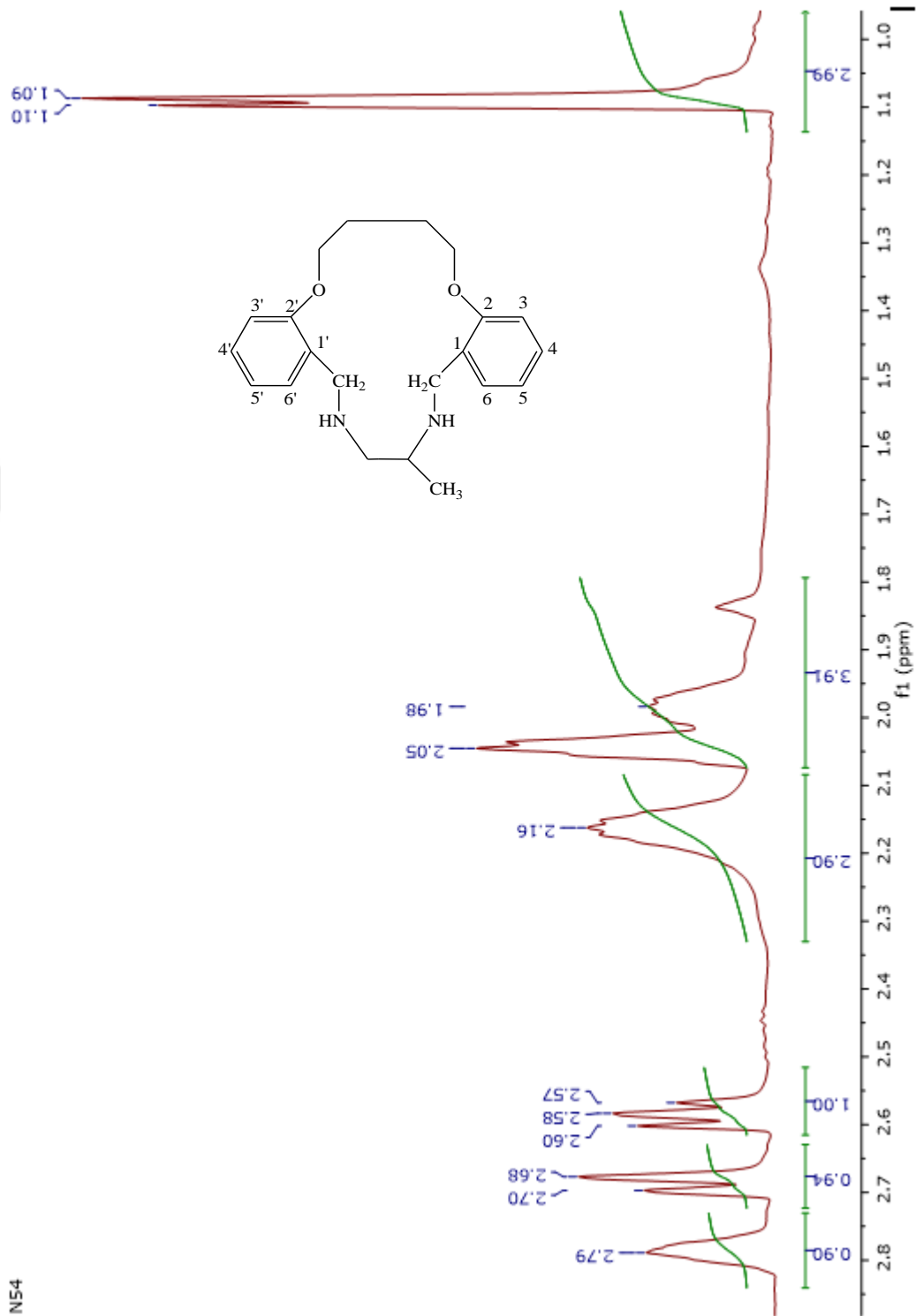
Bileşik 4'ün HSQC Spektrumu



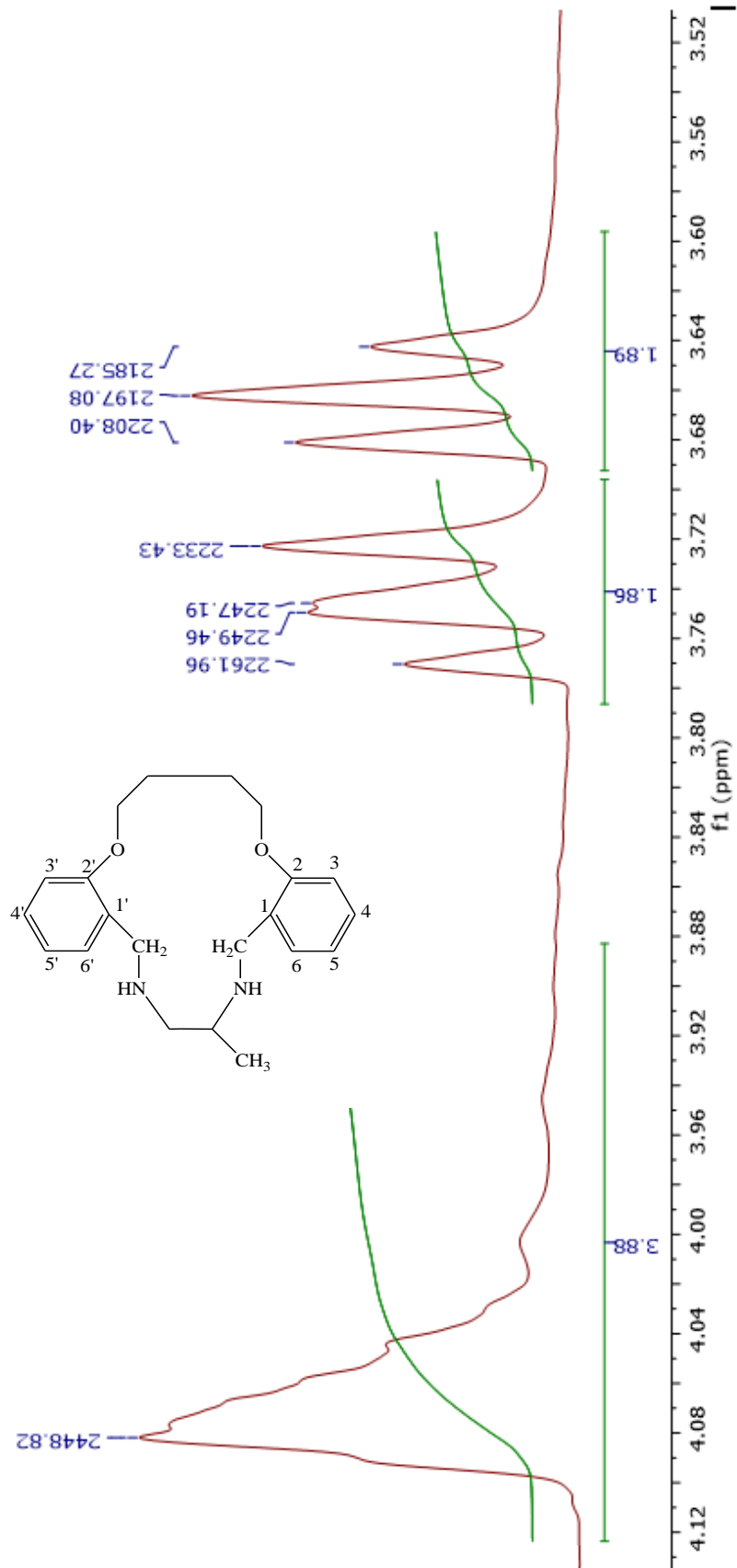
Bileşik 4'ün HMQC Spektrumu



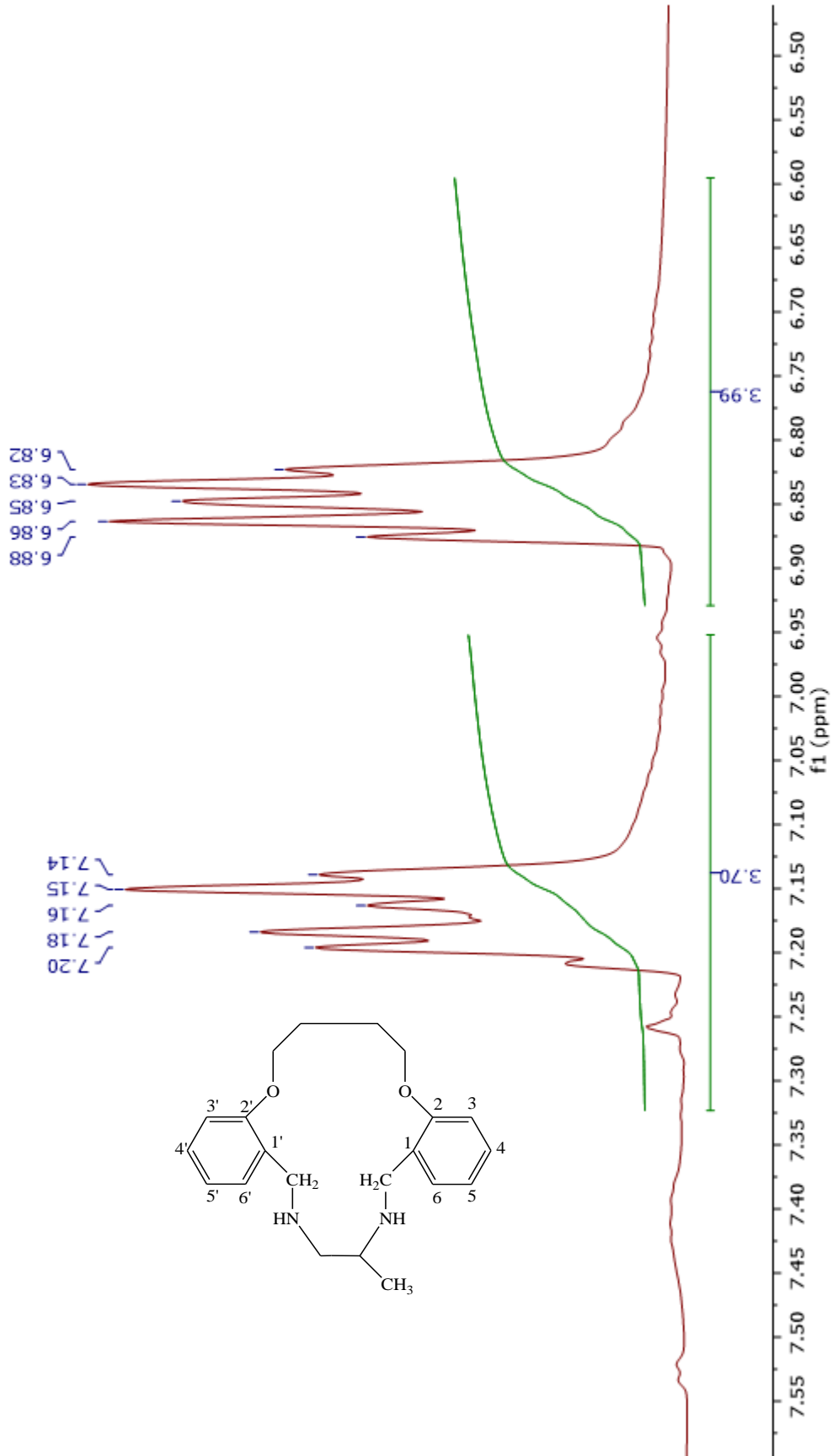
Bileşik 5'in ¹H-NMR Spektrumu



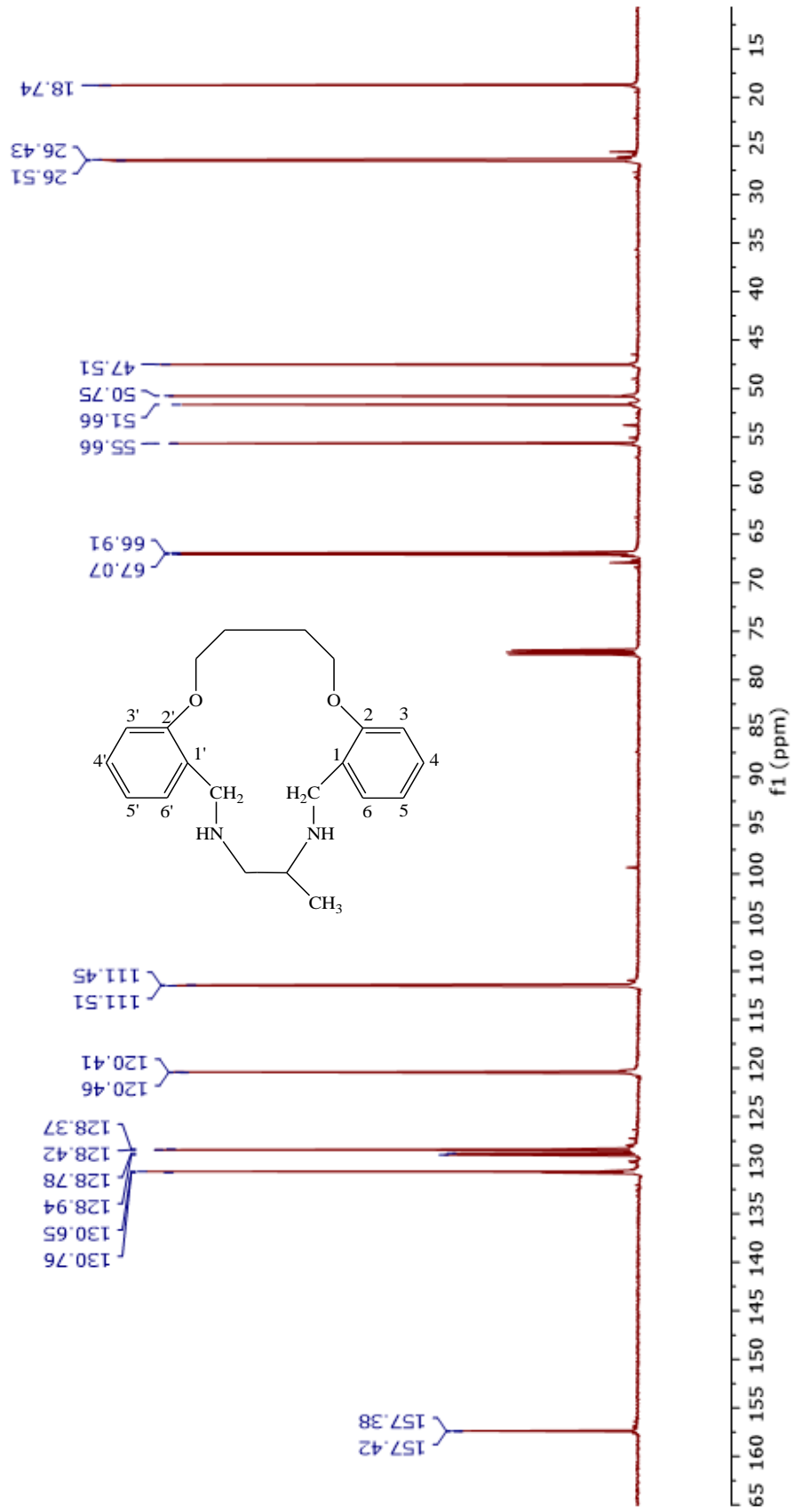
Bileşik 5'in ¹H-NMR Spektrumu



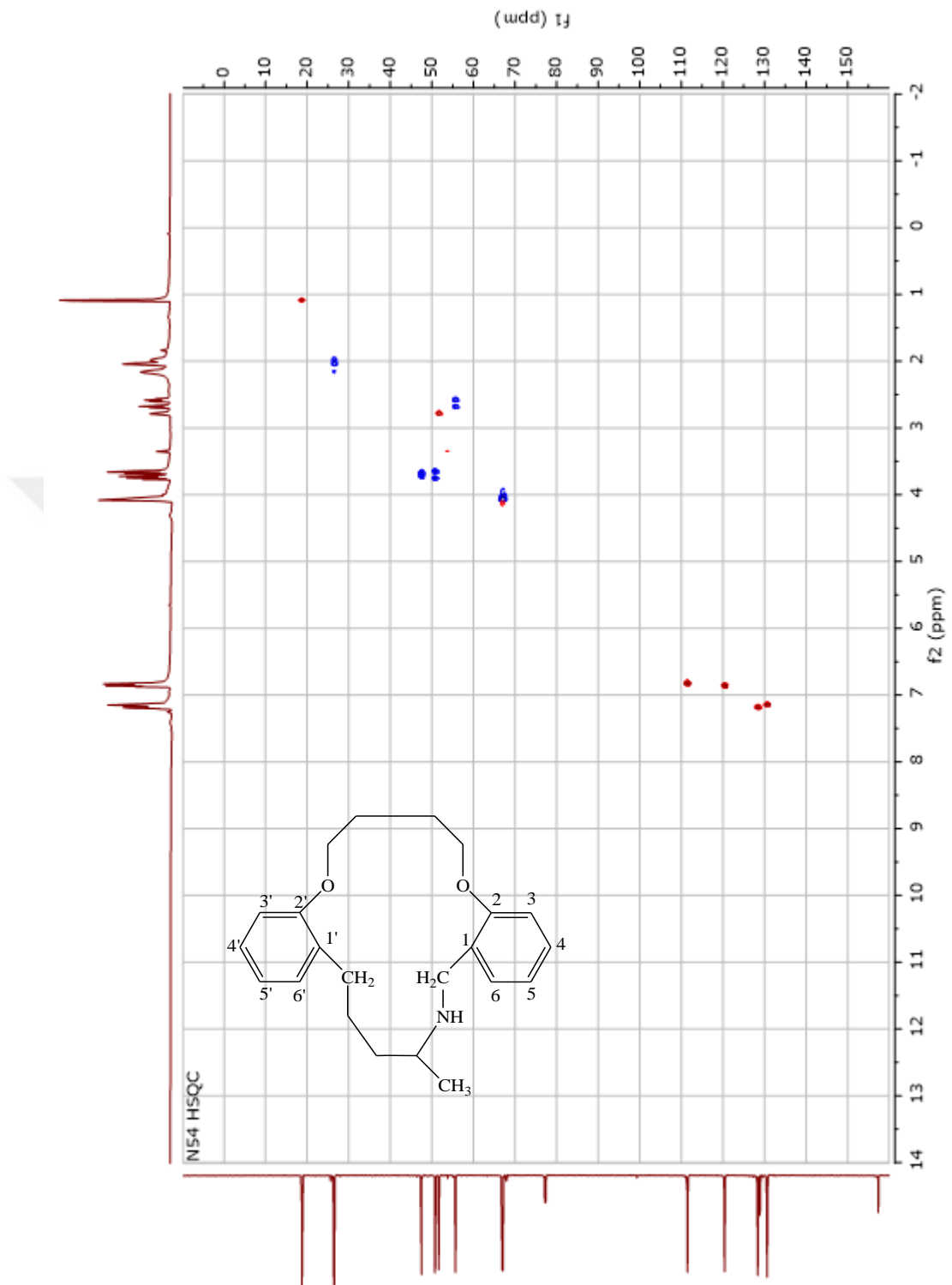
Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



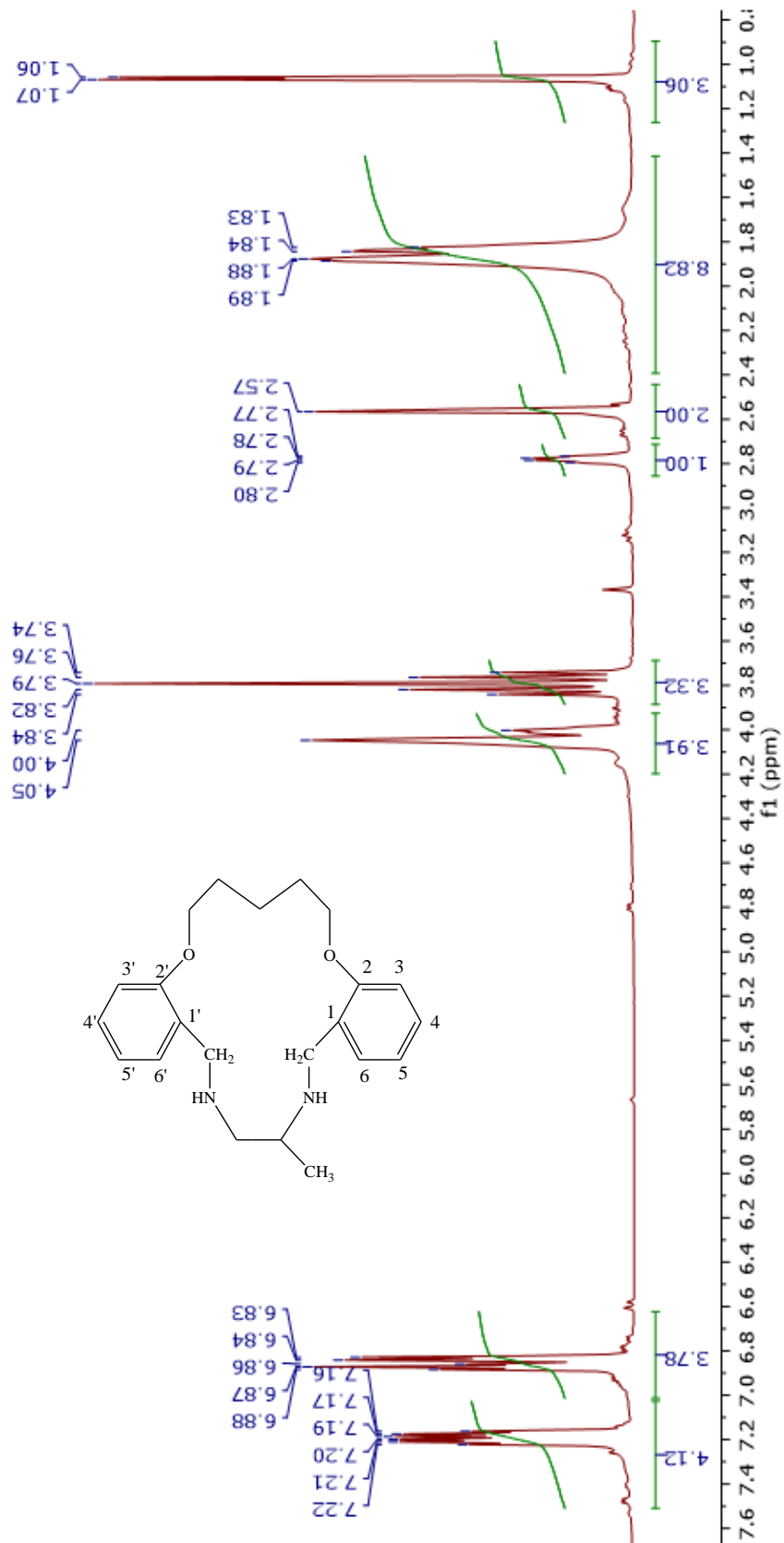
Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



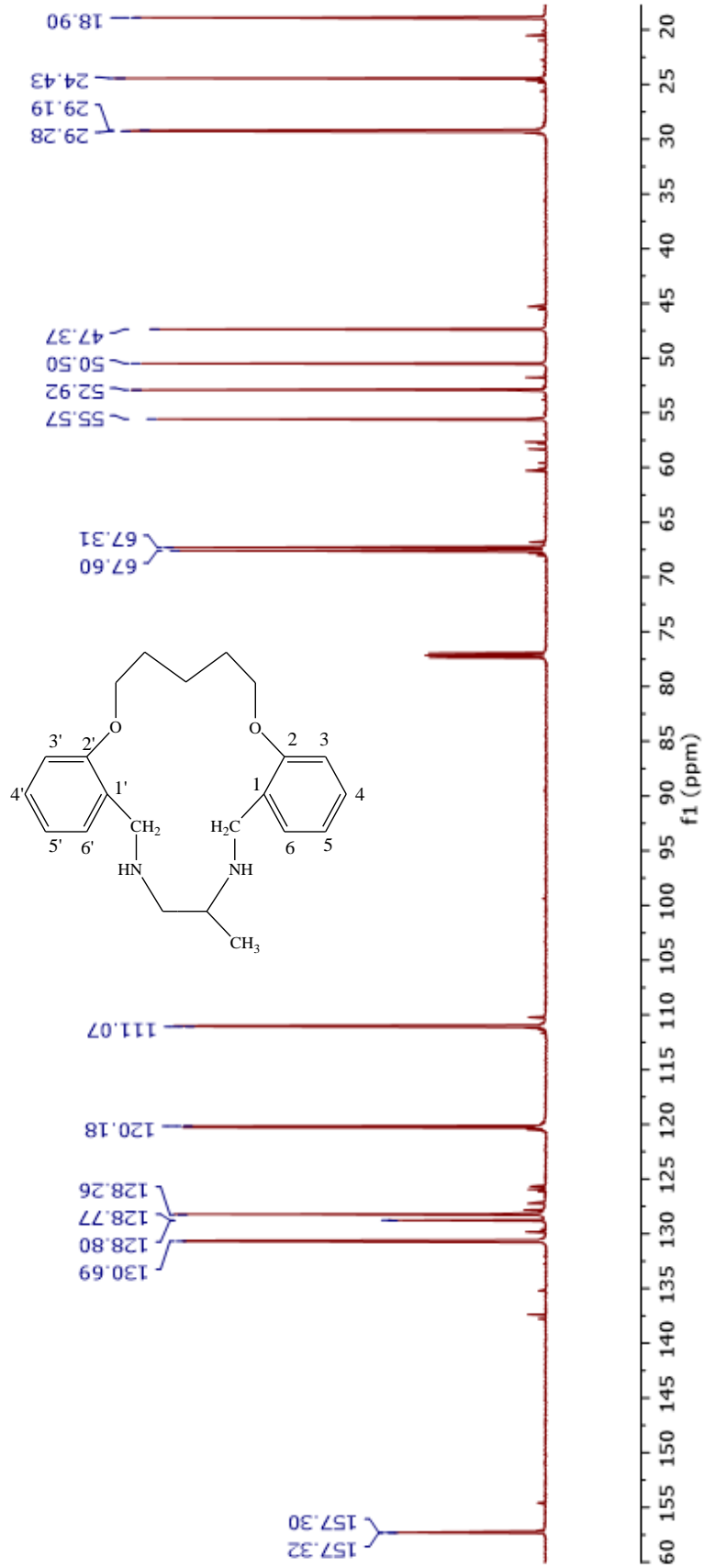
Bileşik 5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



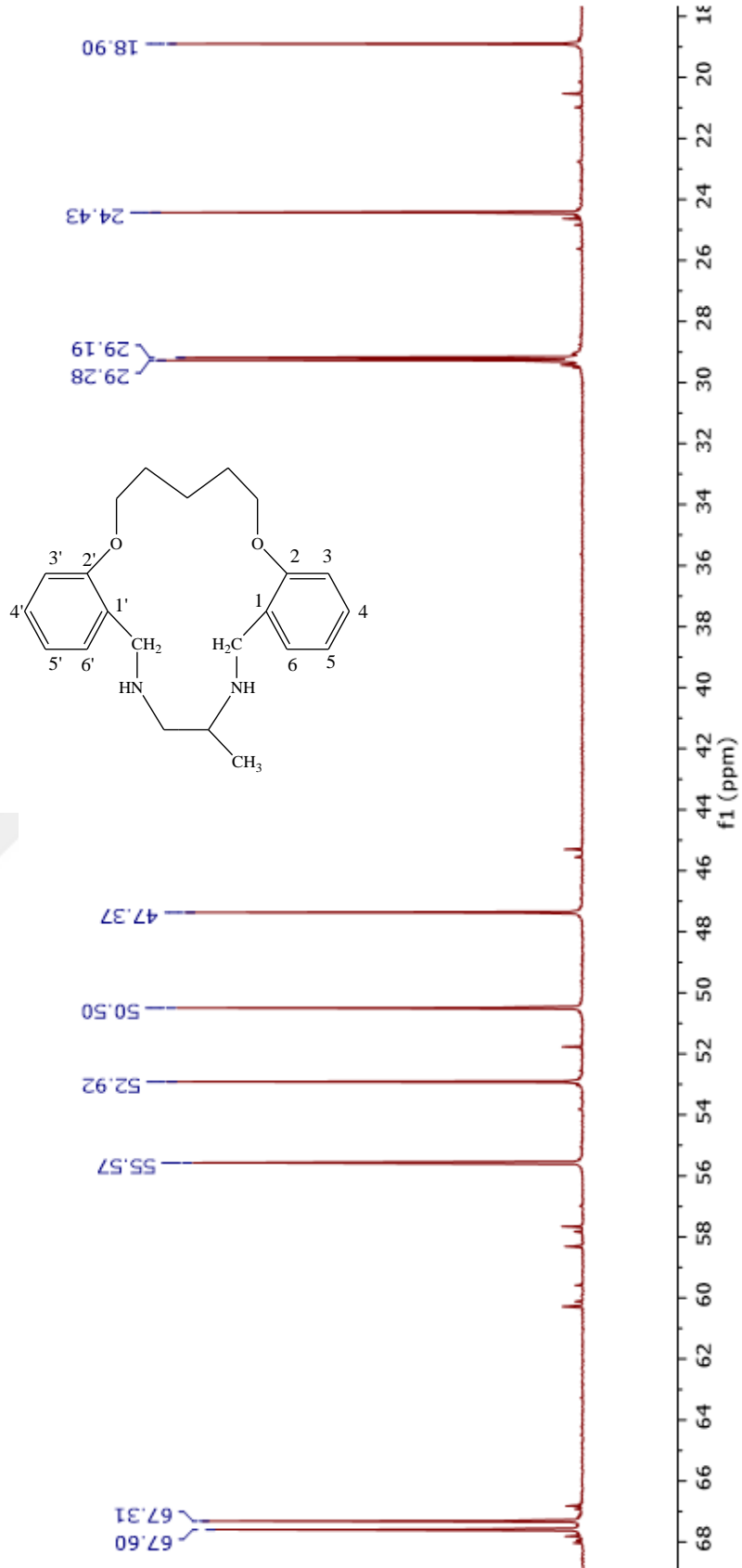
Bileşik 5'in HSQC Spektrumu



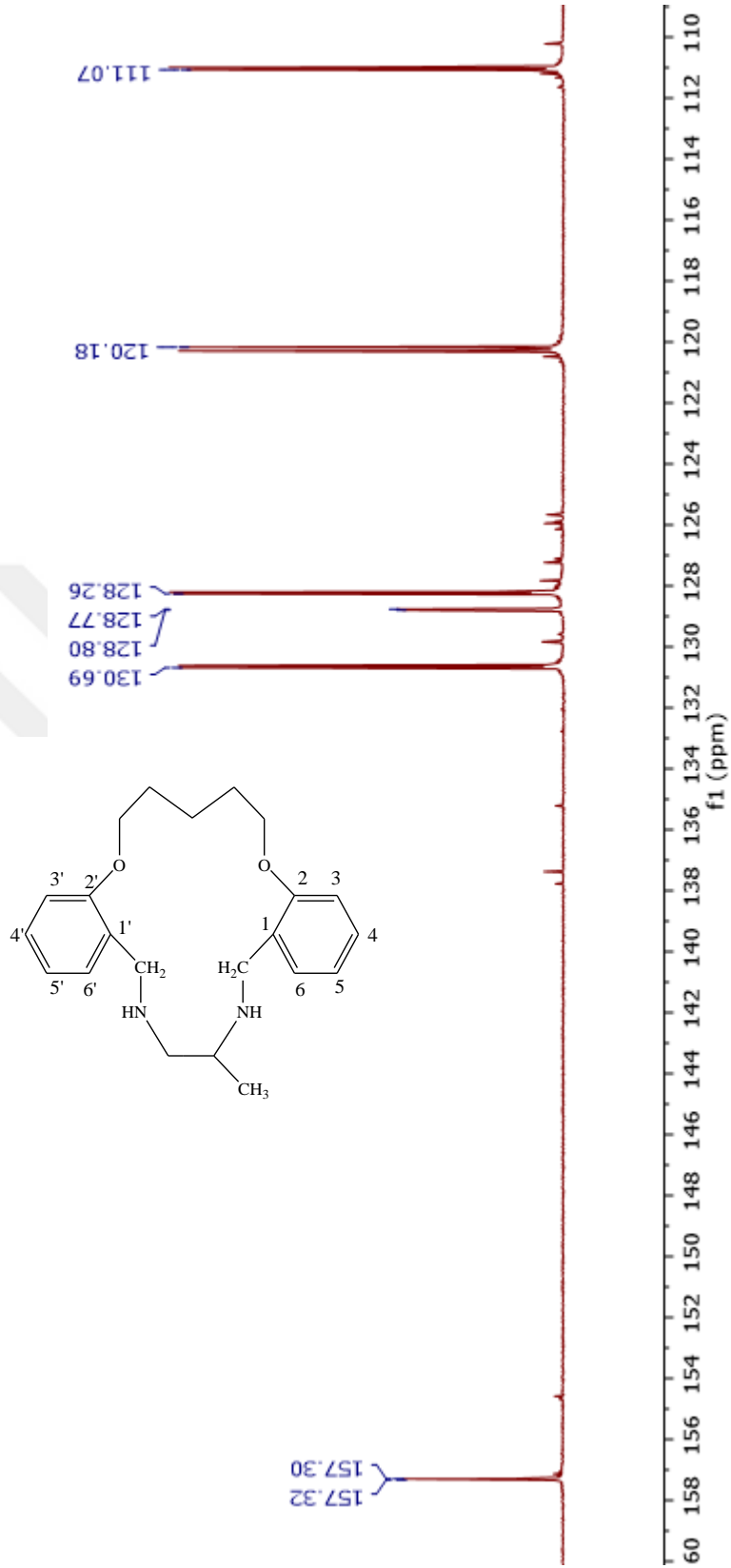
Bileşik 6'nın ¹H-NMR Spektrumu



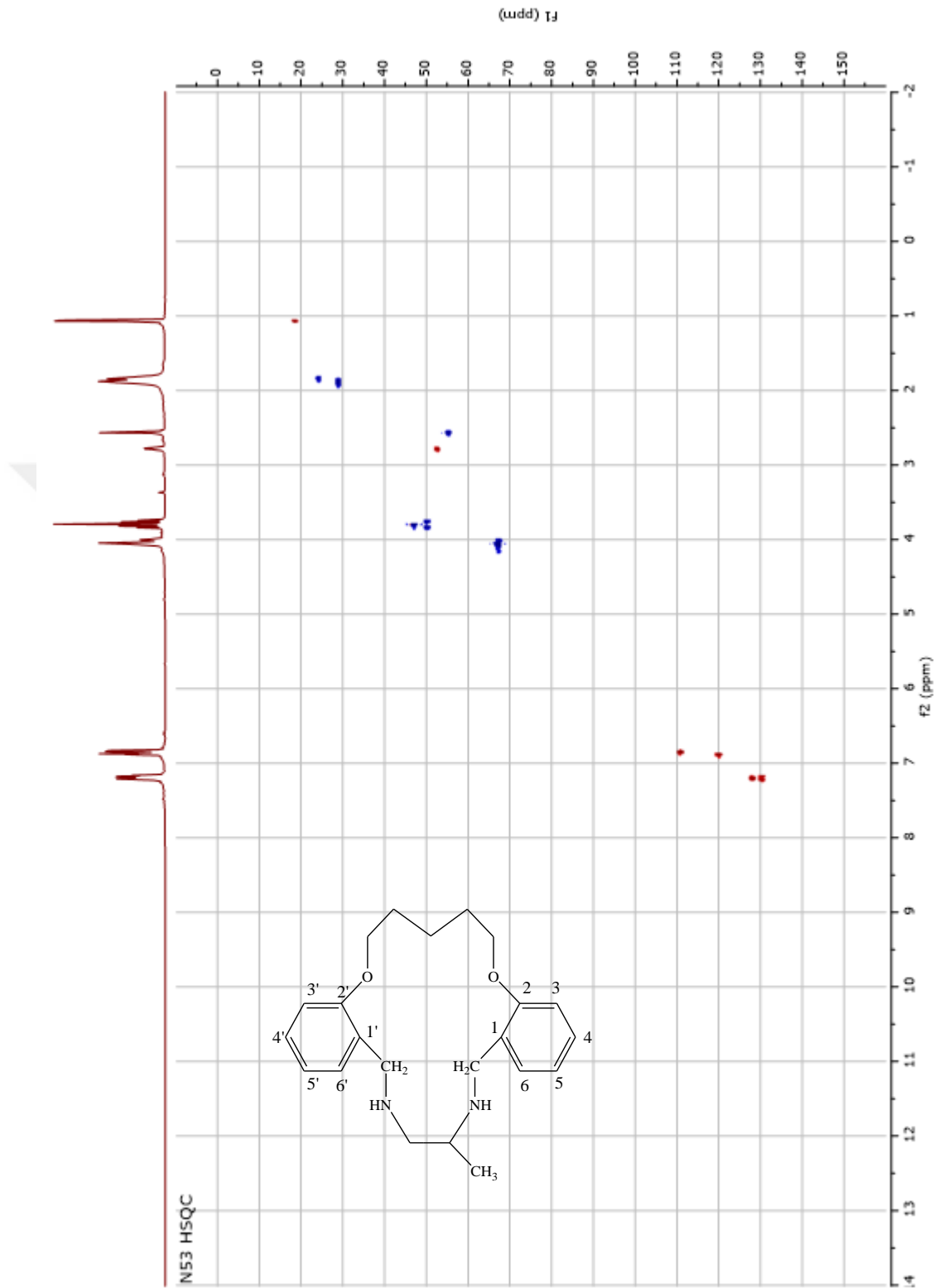
Bileşik **6**'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



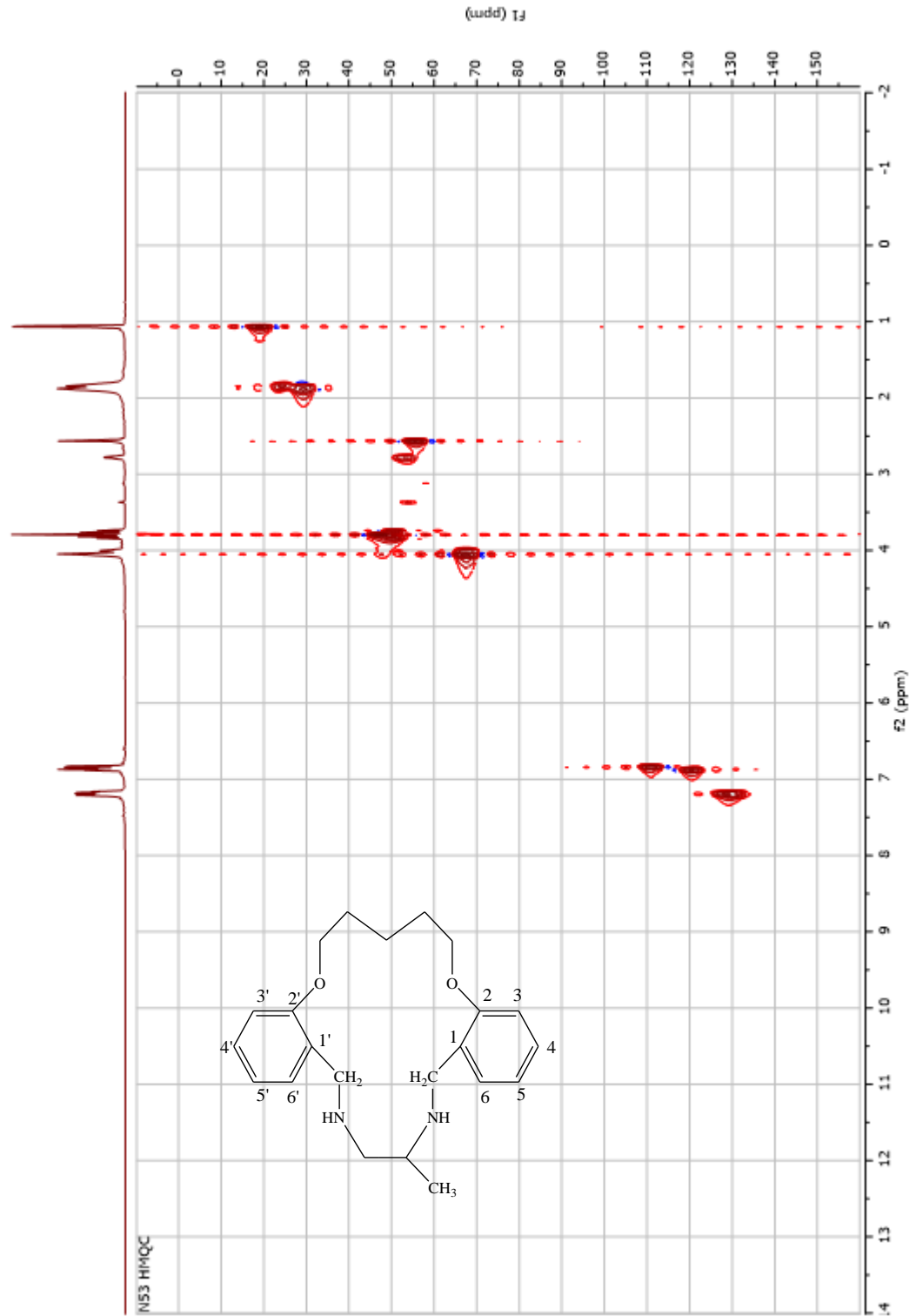
Bileşik **6**'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



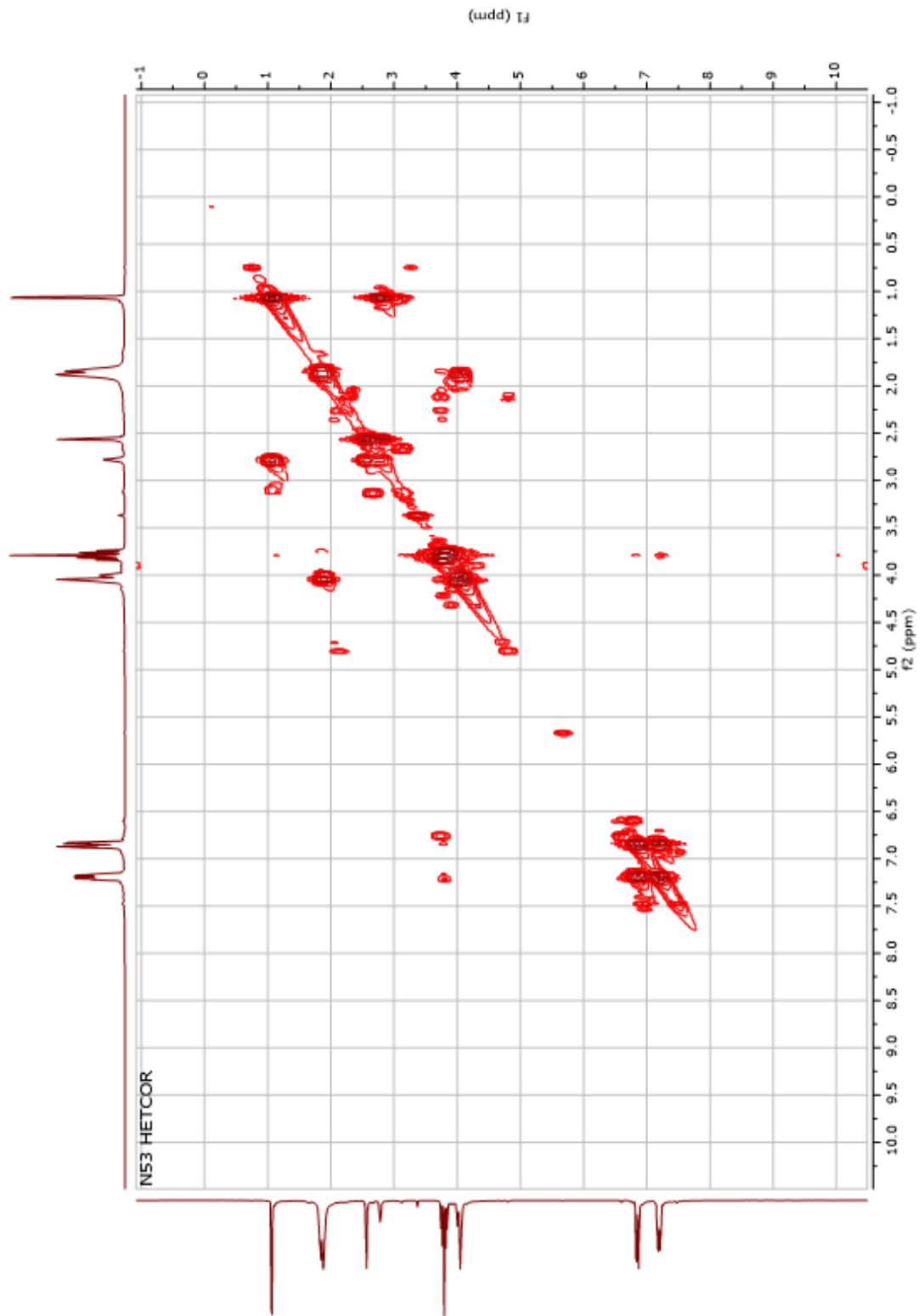
Bileşik **6**'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



Bileşik 6'nın HSQC Spektrumu

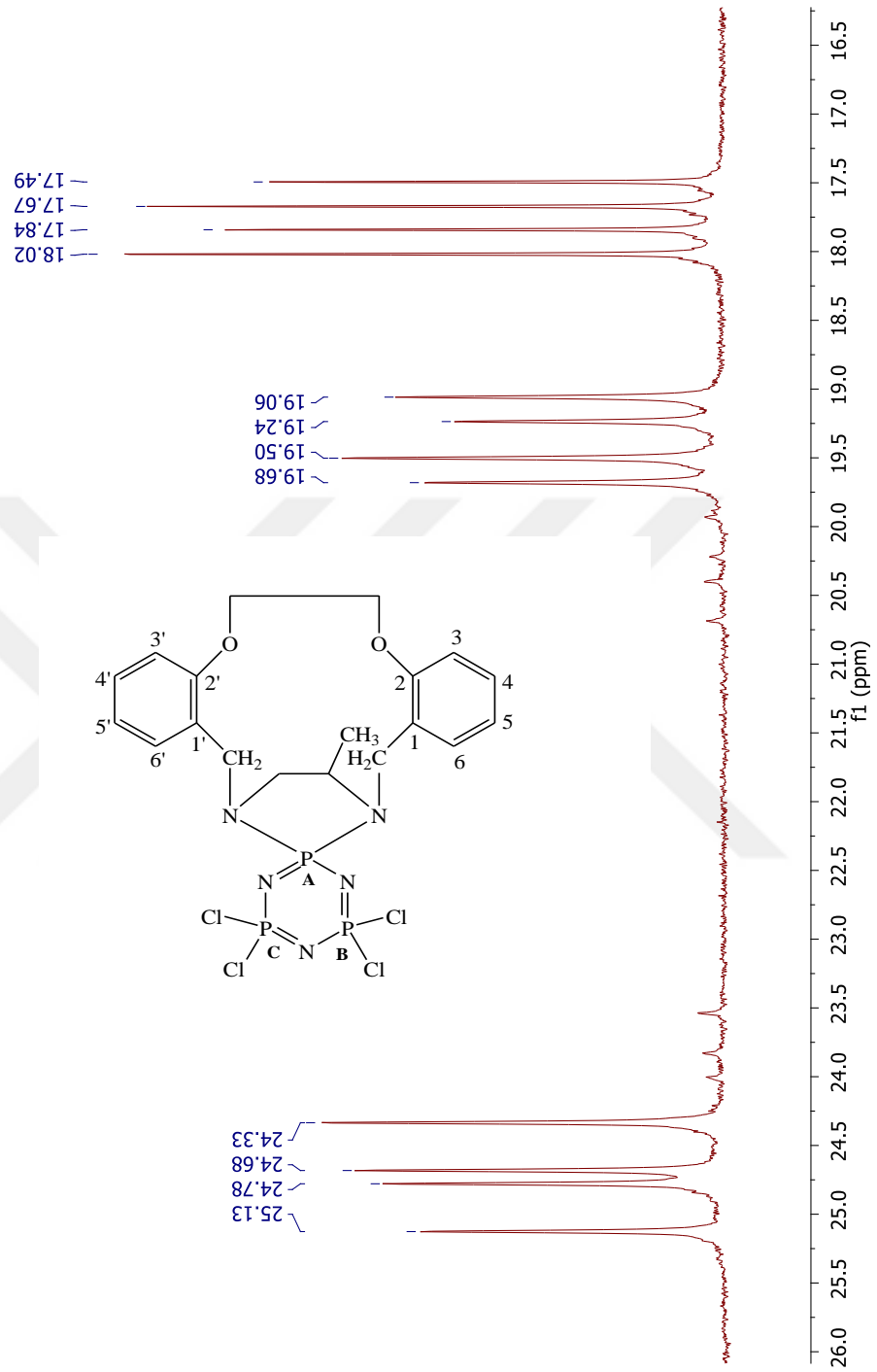


Bileşik 6'nın HMQC Spektrumu



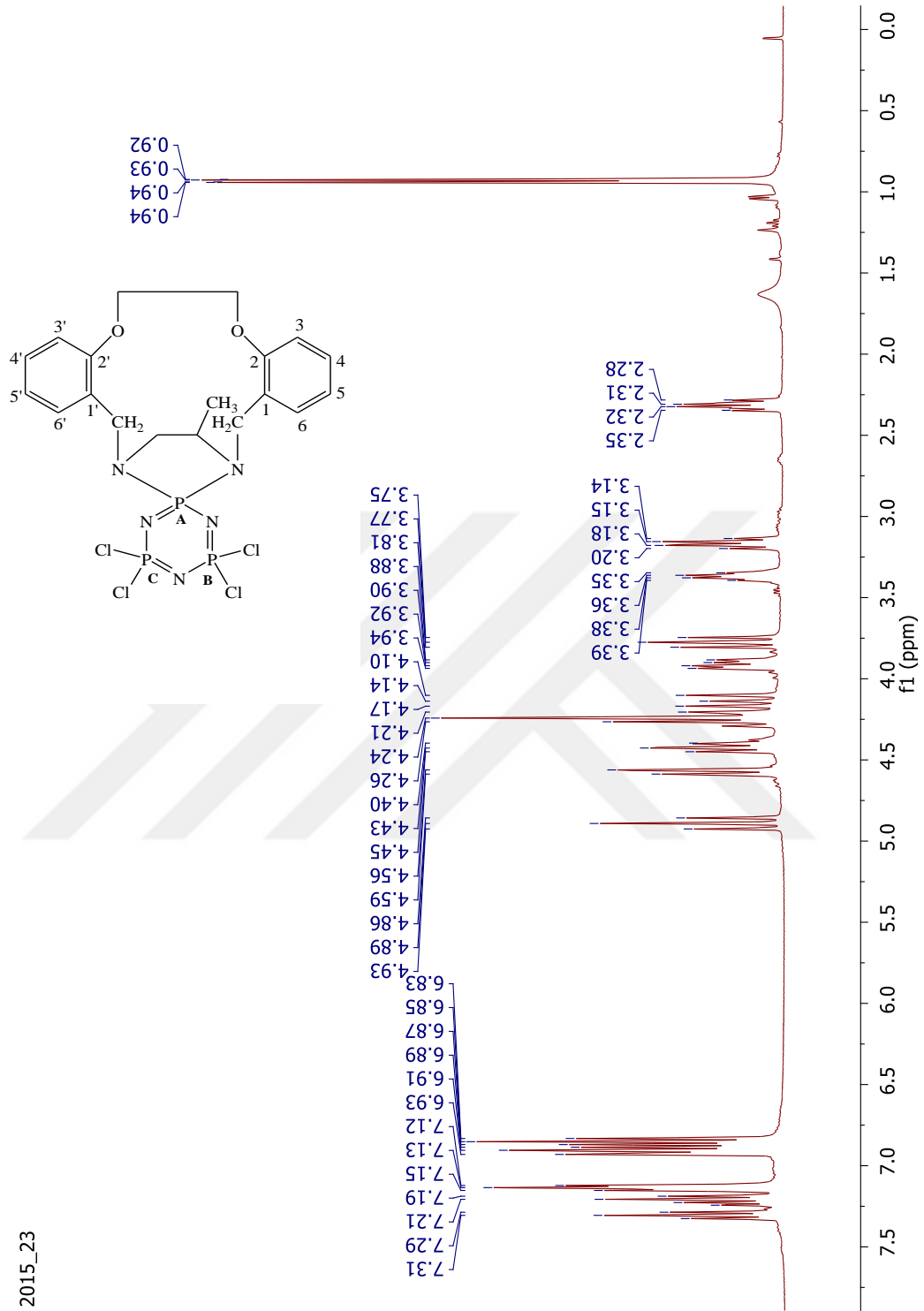
Bileşik 6'nın HETCOR Spektrumu

2015_23



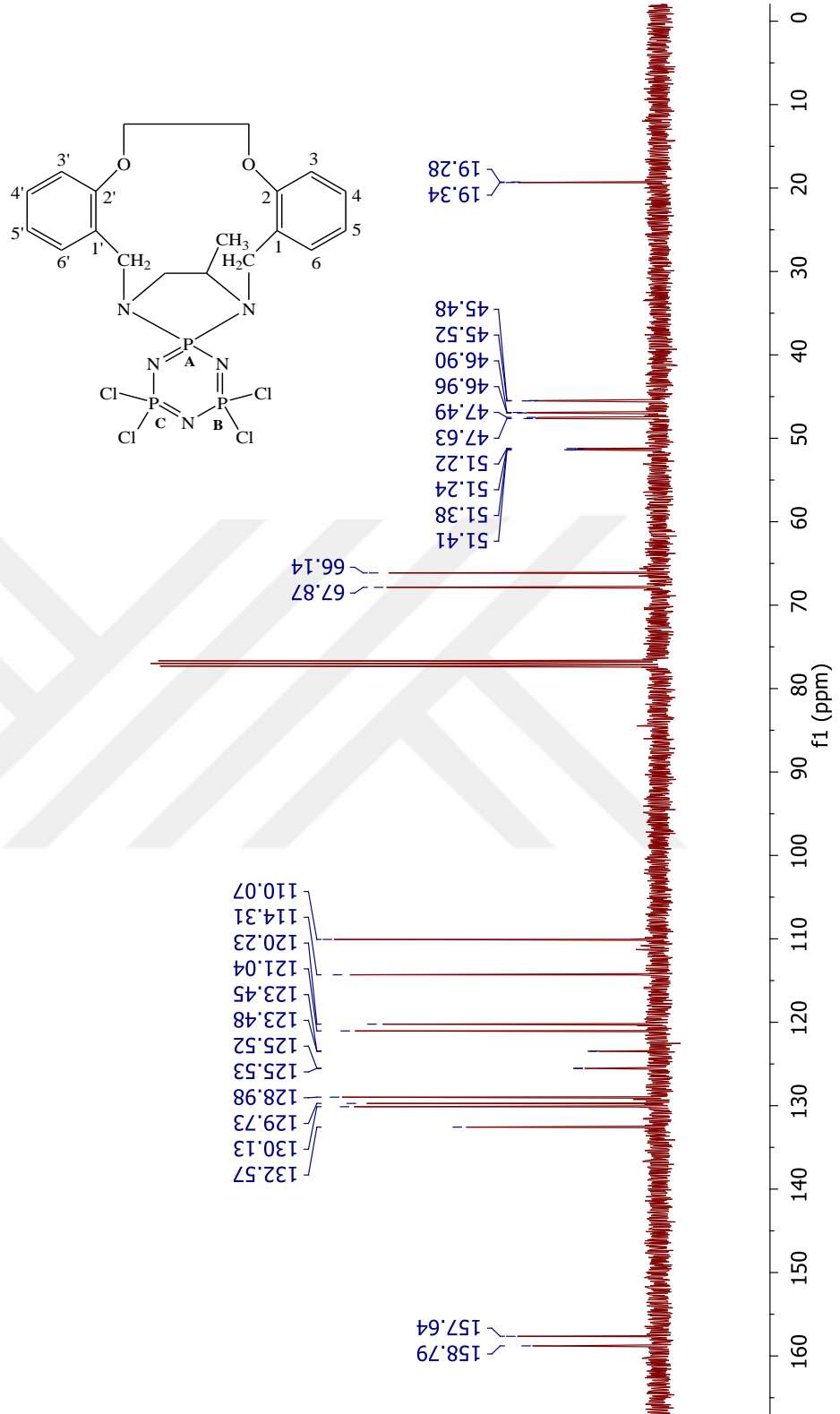
Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu

2015_23



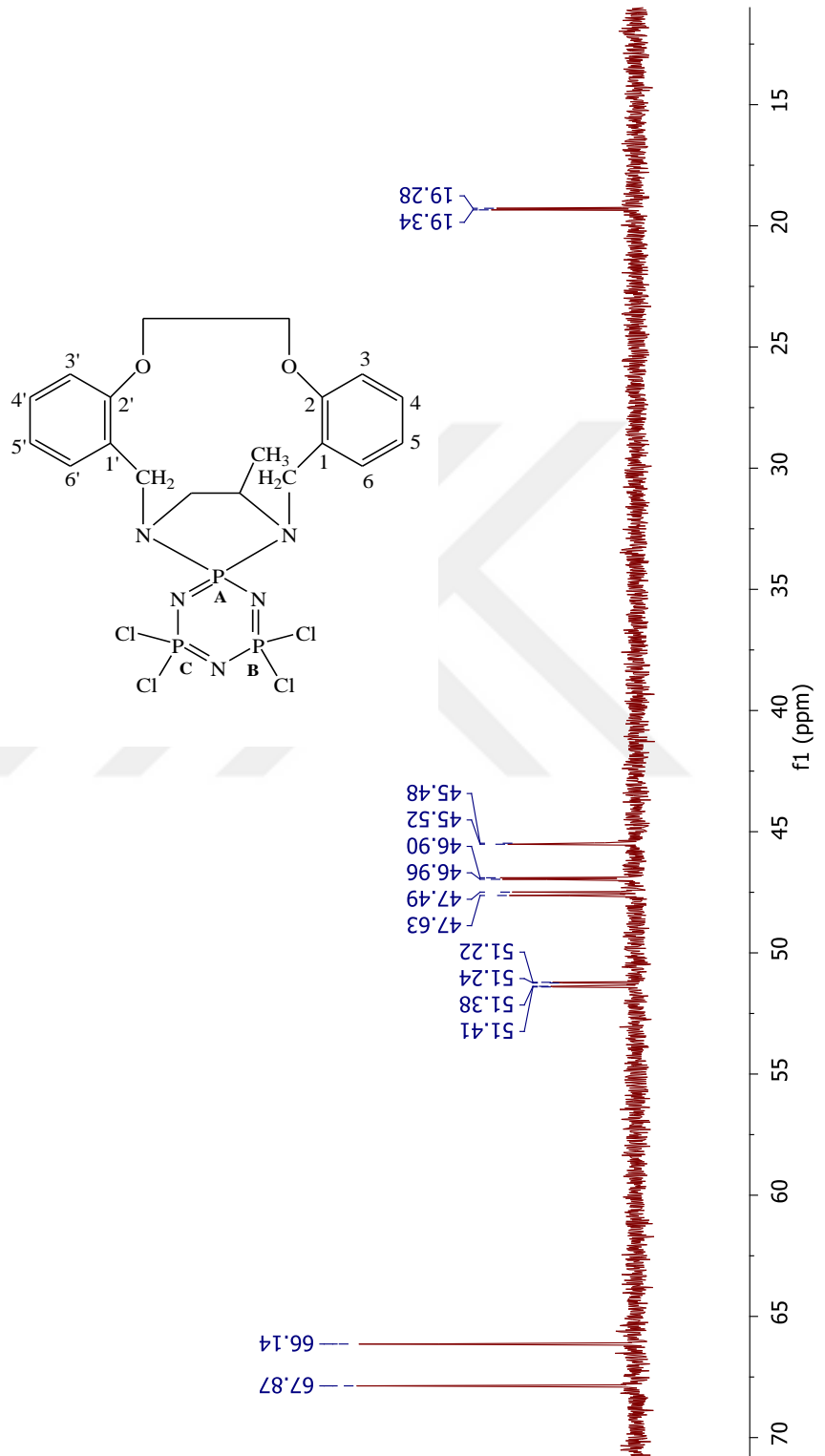
Bileşik 7'nin ¹H-NMR Spektrumu

2015_23



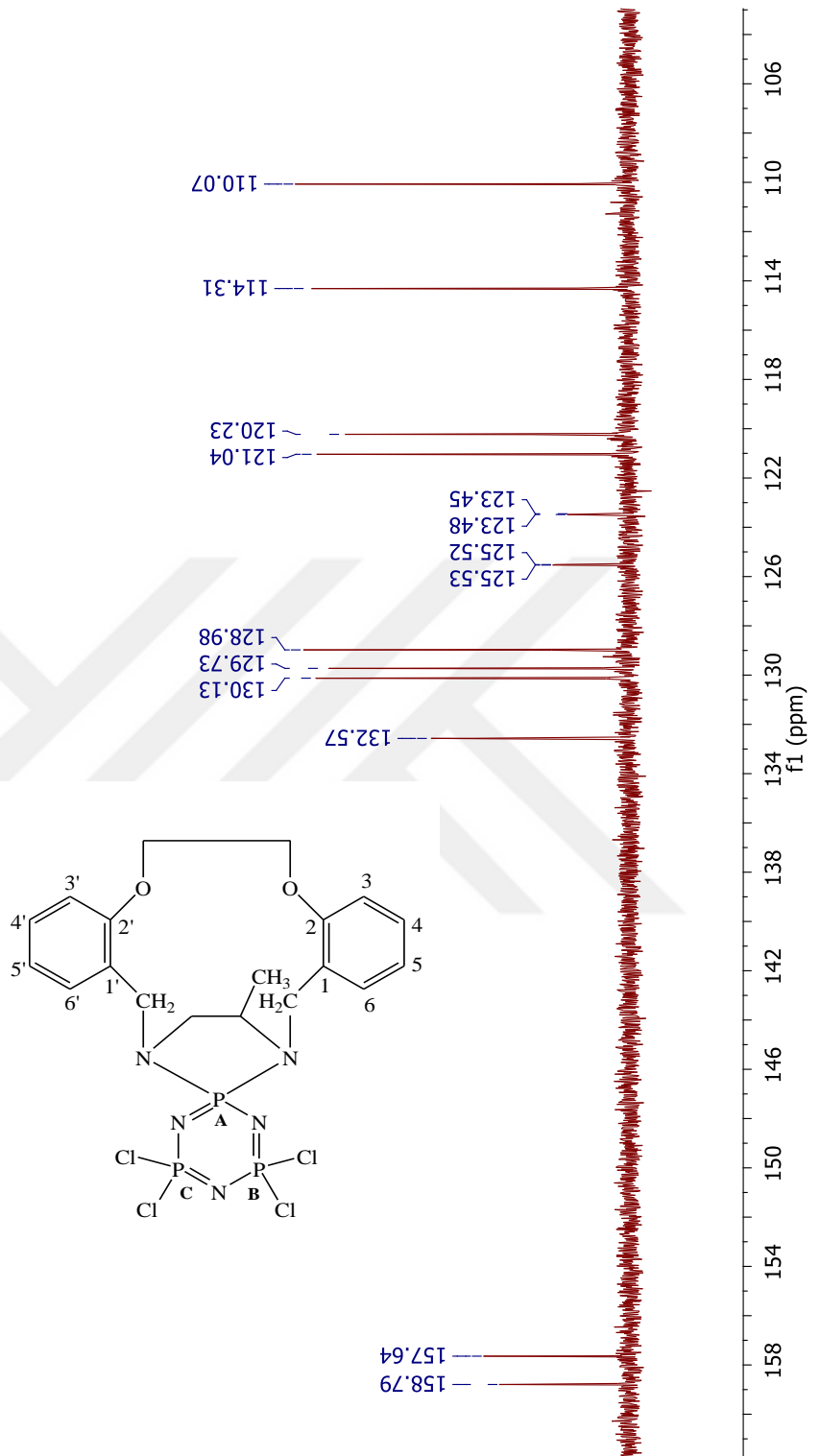
Bileşik **7**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

2015_23

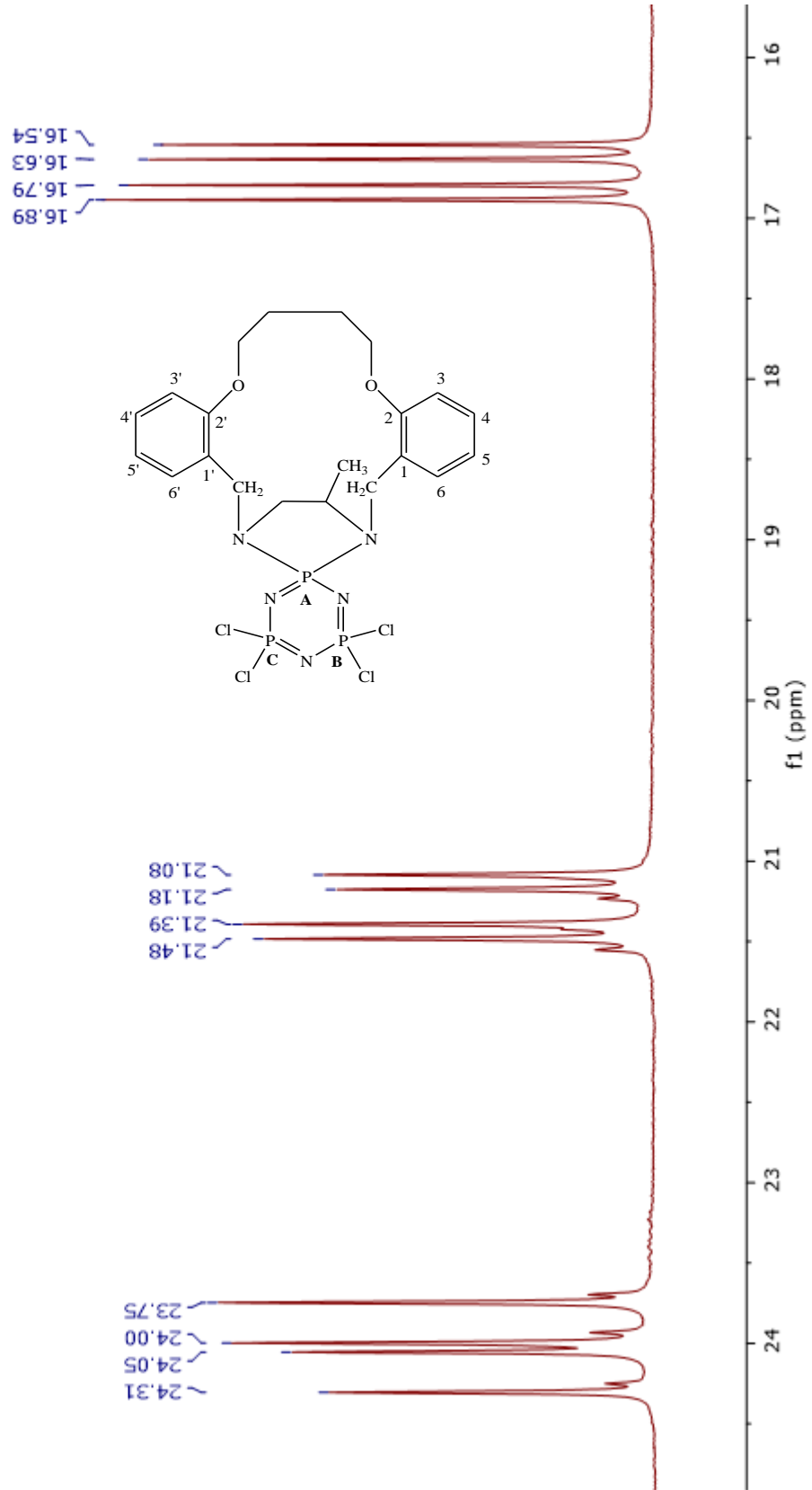


Bileşik 7'nin ¹³C-NMR Spektrumu

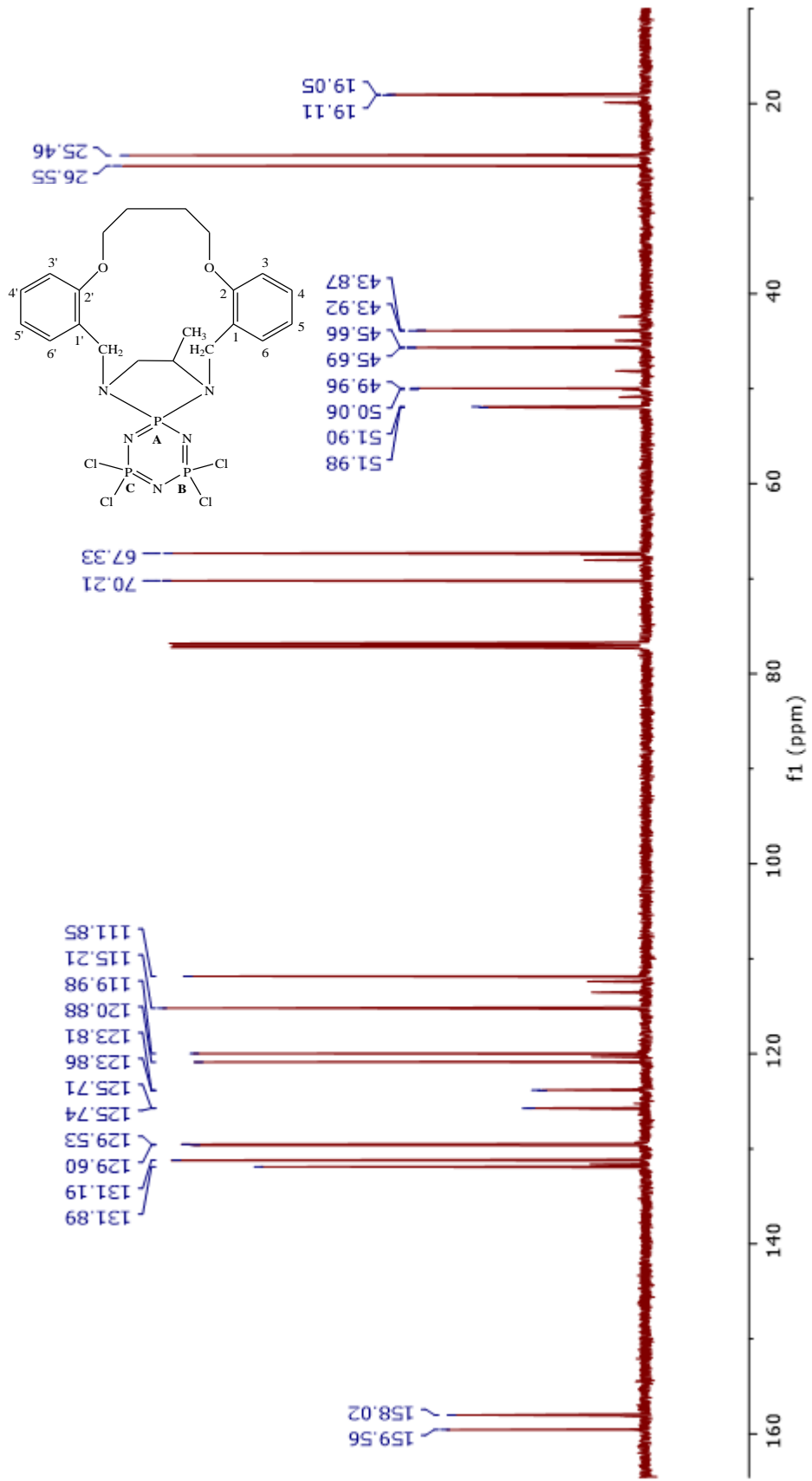
2015_23



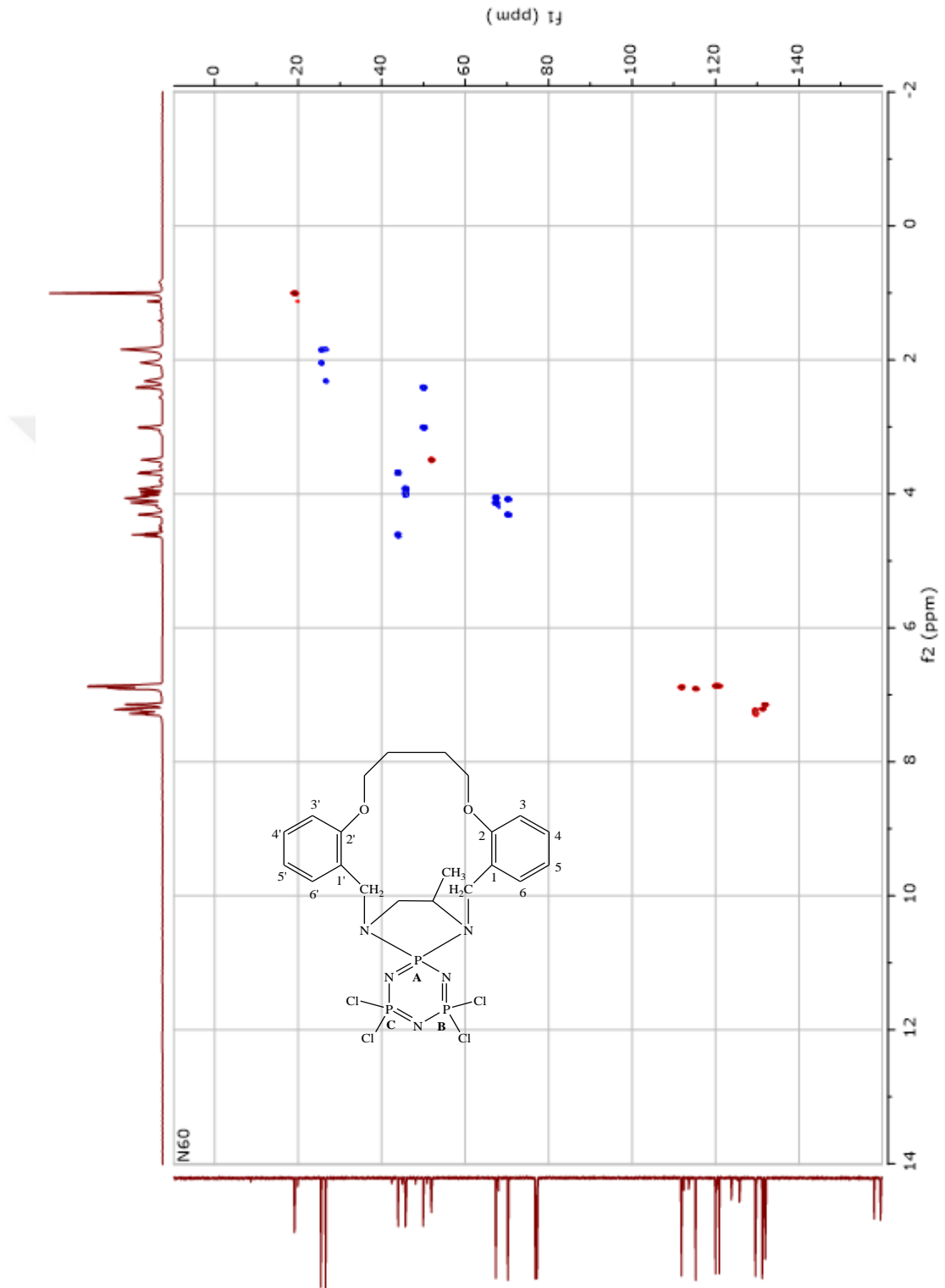
Bileşik **7**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



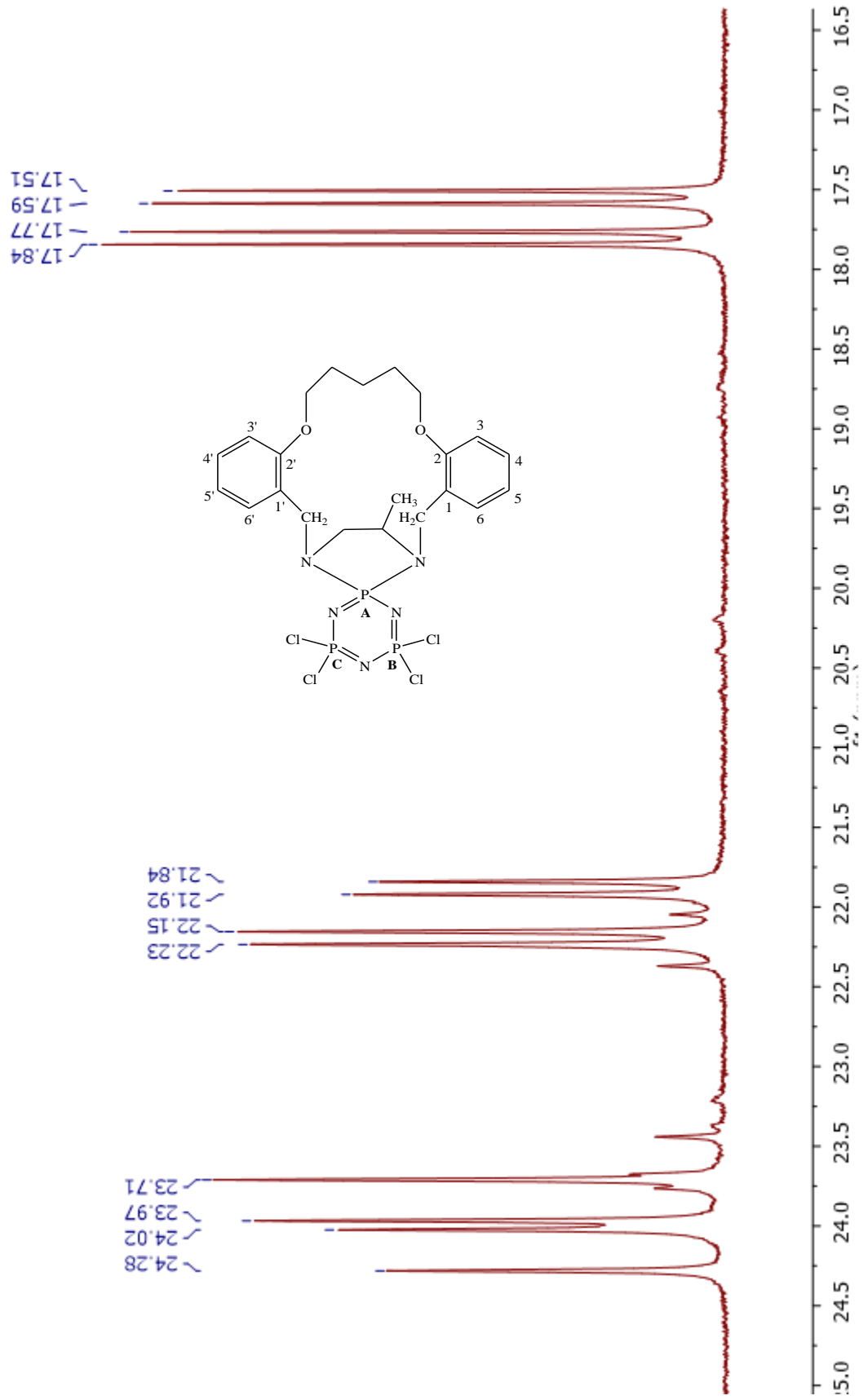
Bileşik **8**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



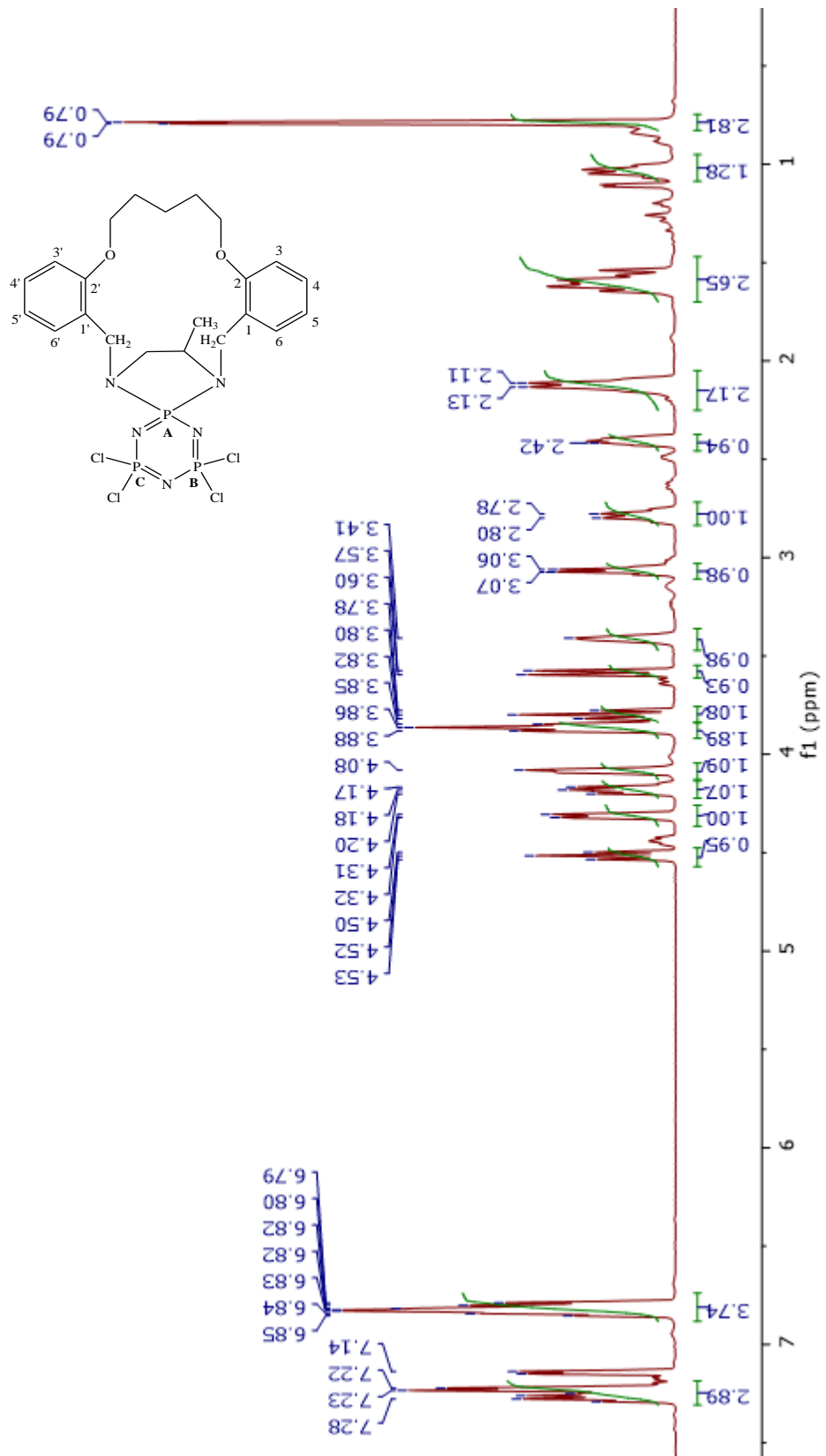
Bileşik 8'in ¹³C-NMR Spektrumu



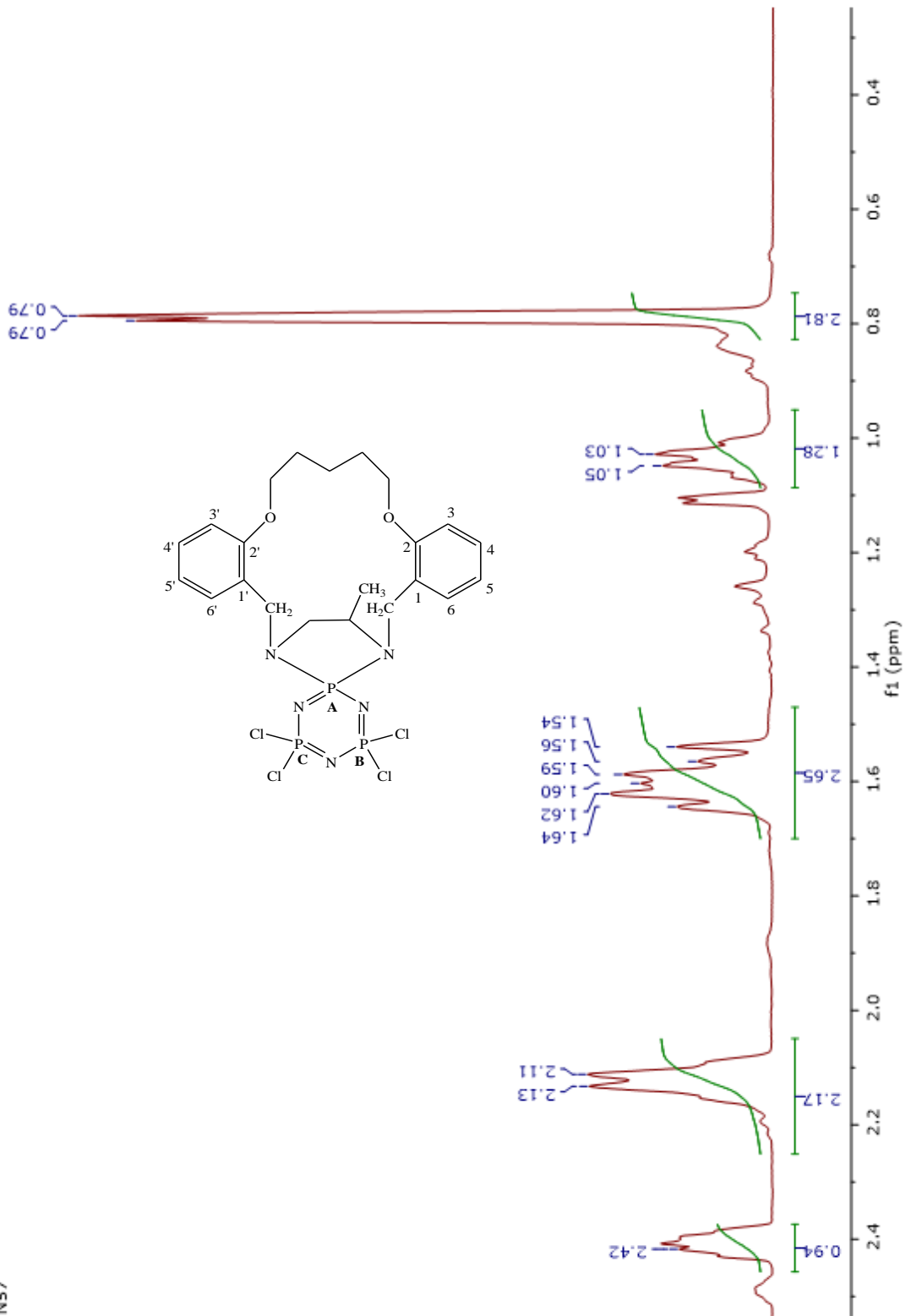
Bileşik 8'in HSQC Spektrumu

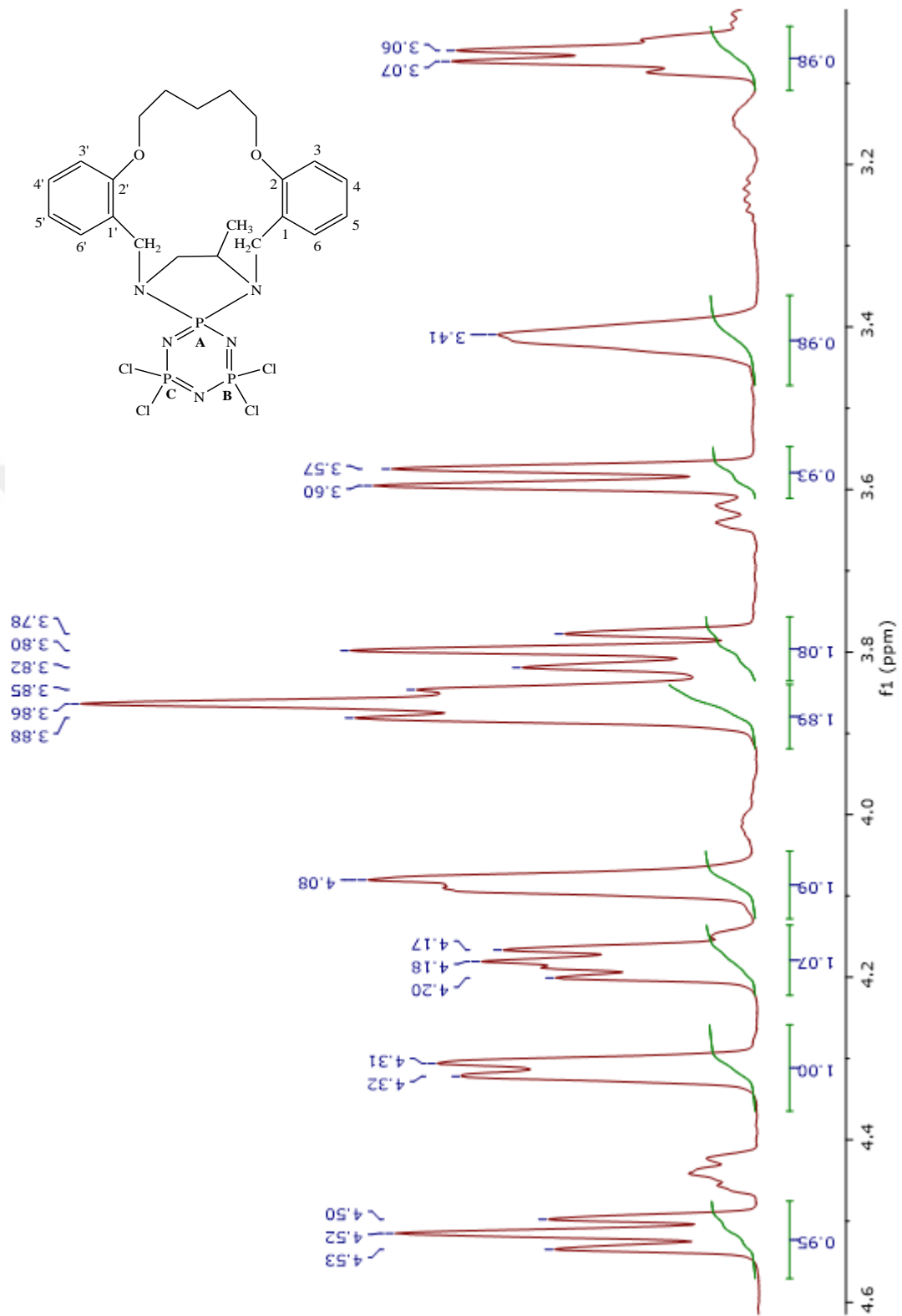


Bileşik 9'un ³¹P-NMR Spektrumu

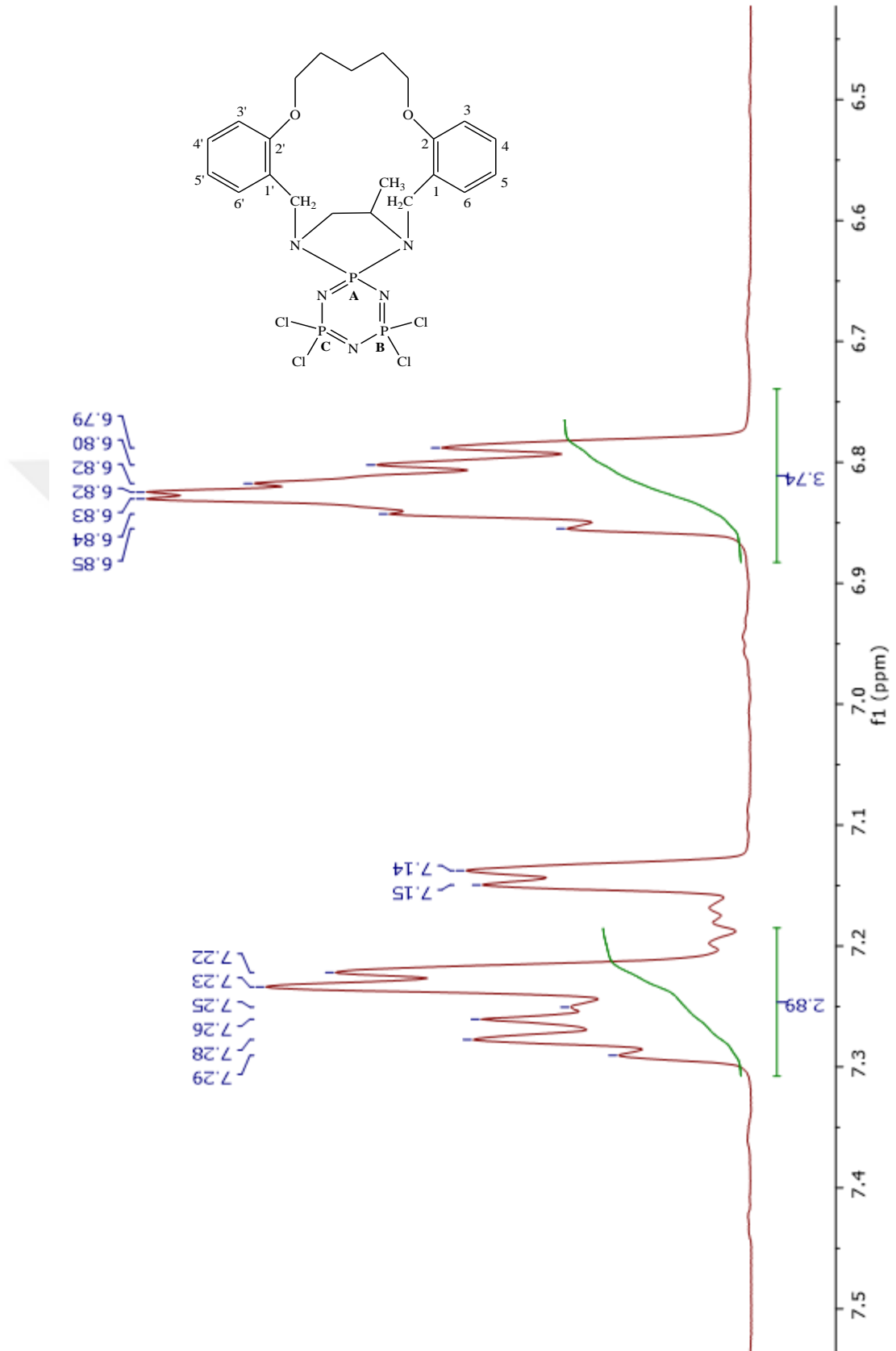


Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu

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

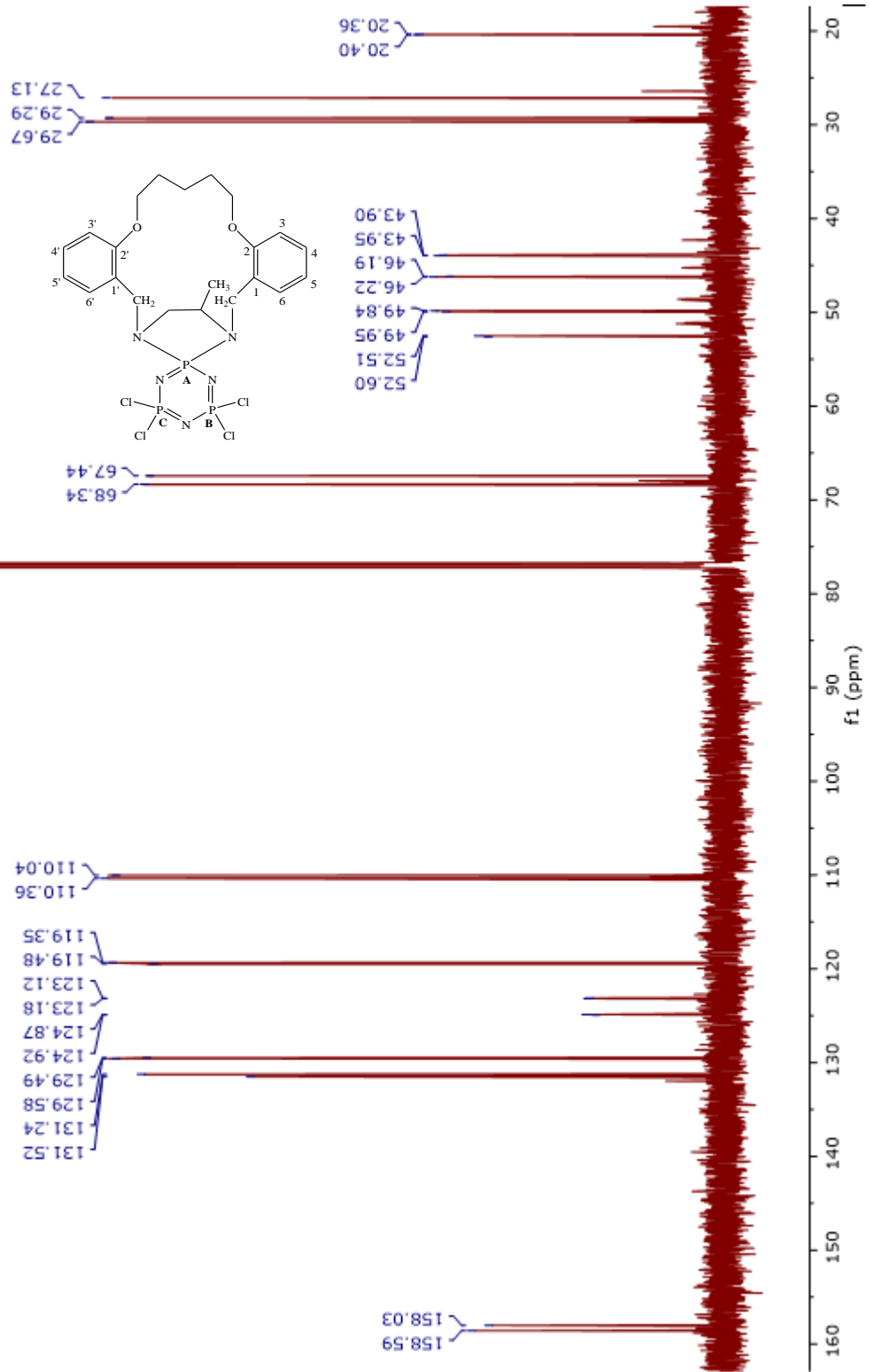


Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu

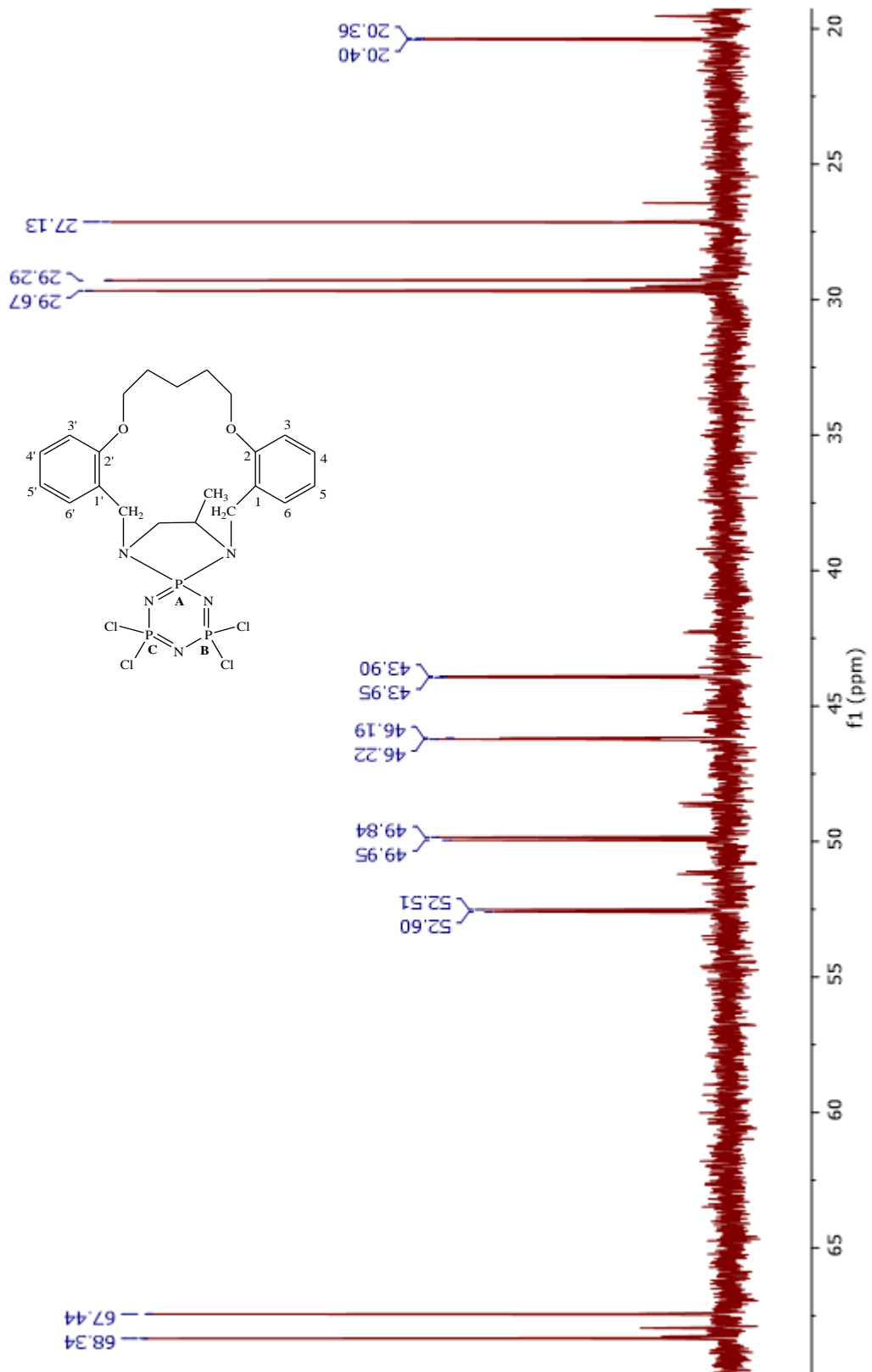


Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu

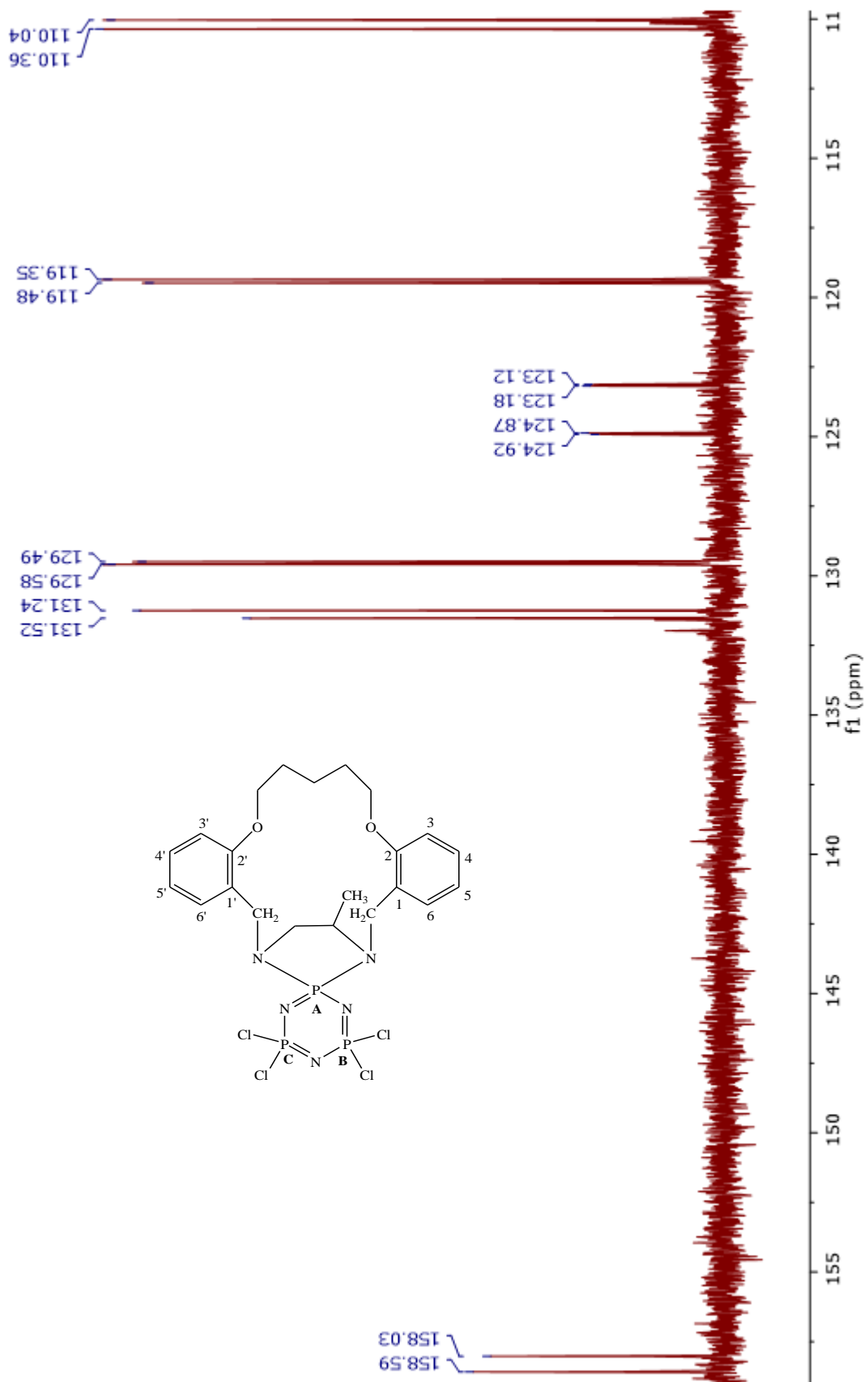
N57



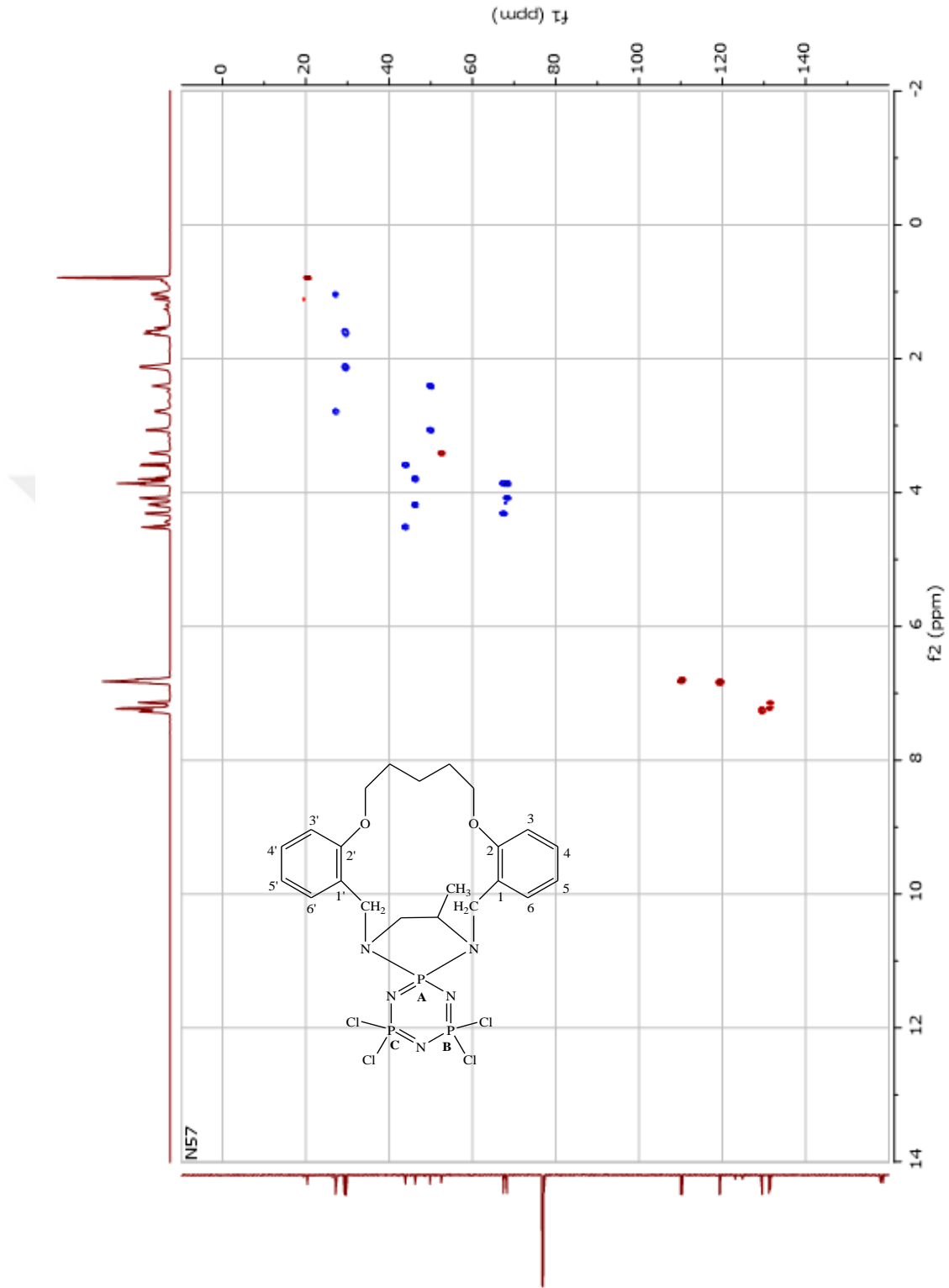
Bileşik 9'un ¹³C-NMR Spektrumu



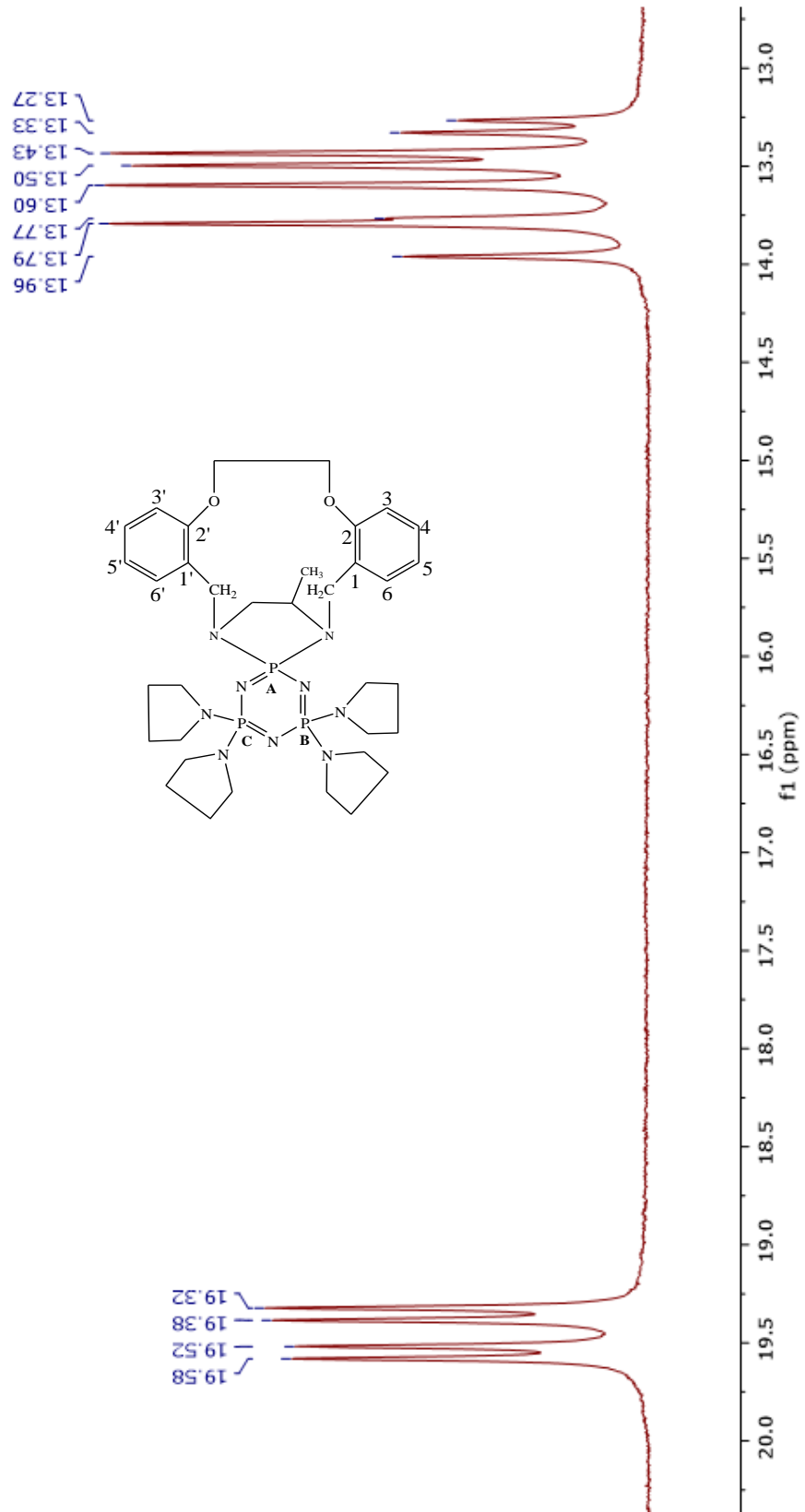
Bileşik **9**'un ^{13}C -NMR Spektrumu



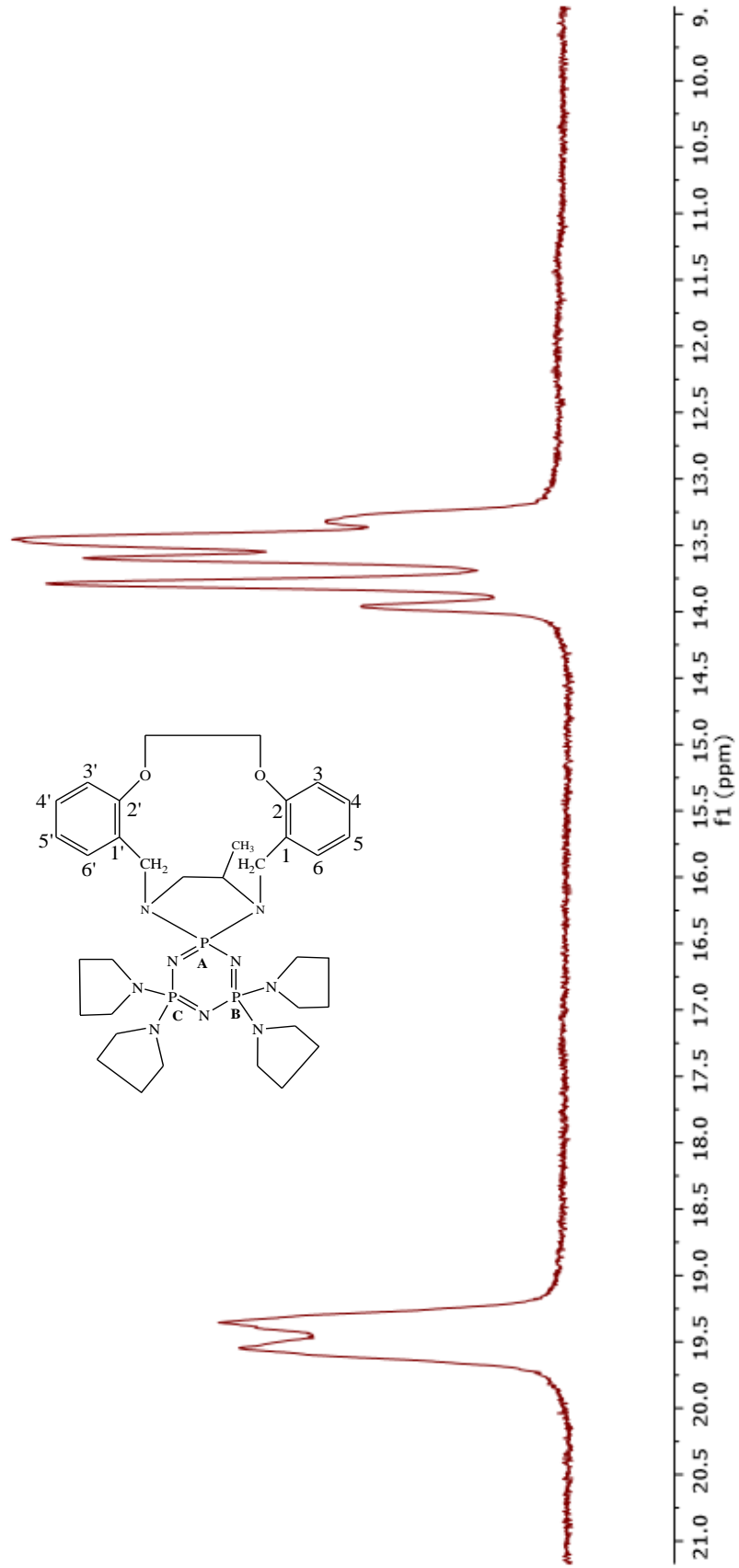
Bileşik 9'un ^{13}C -NMR Spektrumu



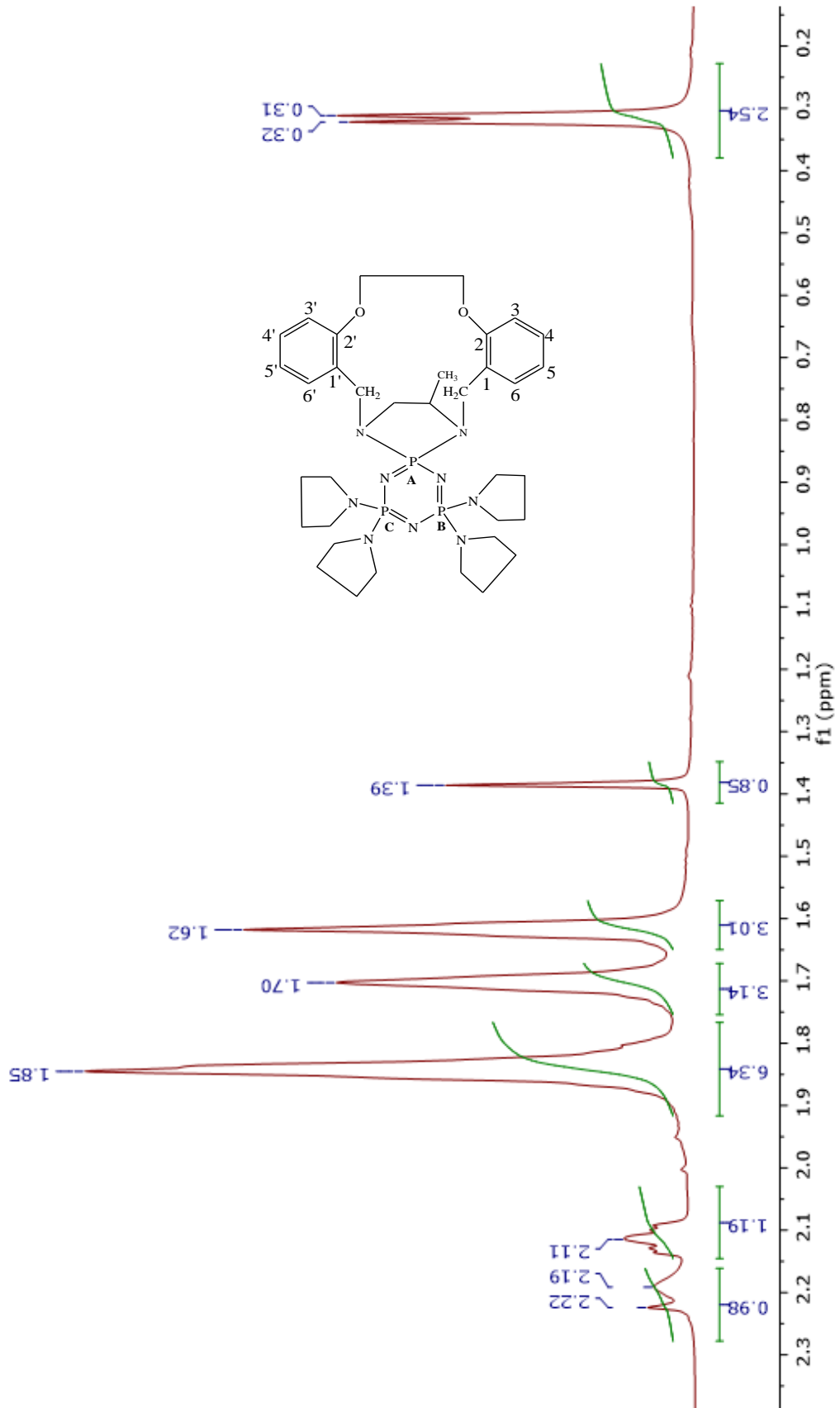
Bileşik 9'un HSQC Spektrumu



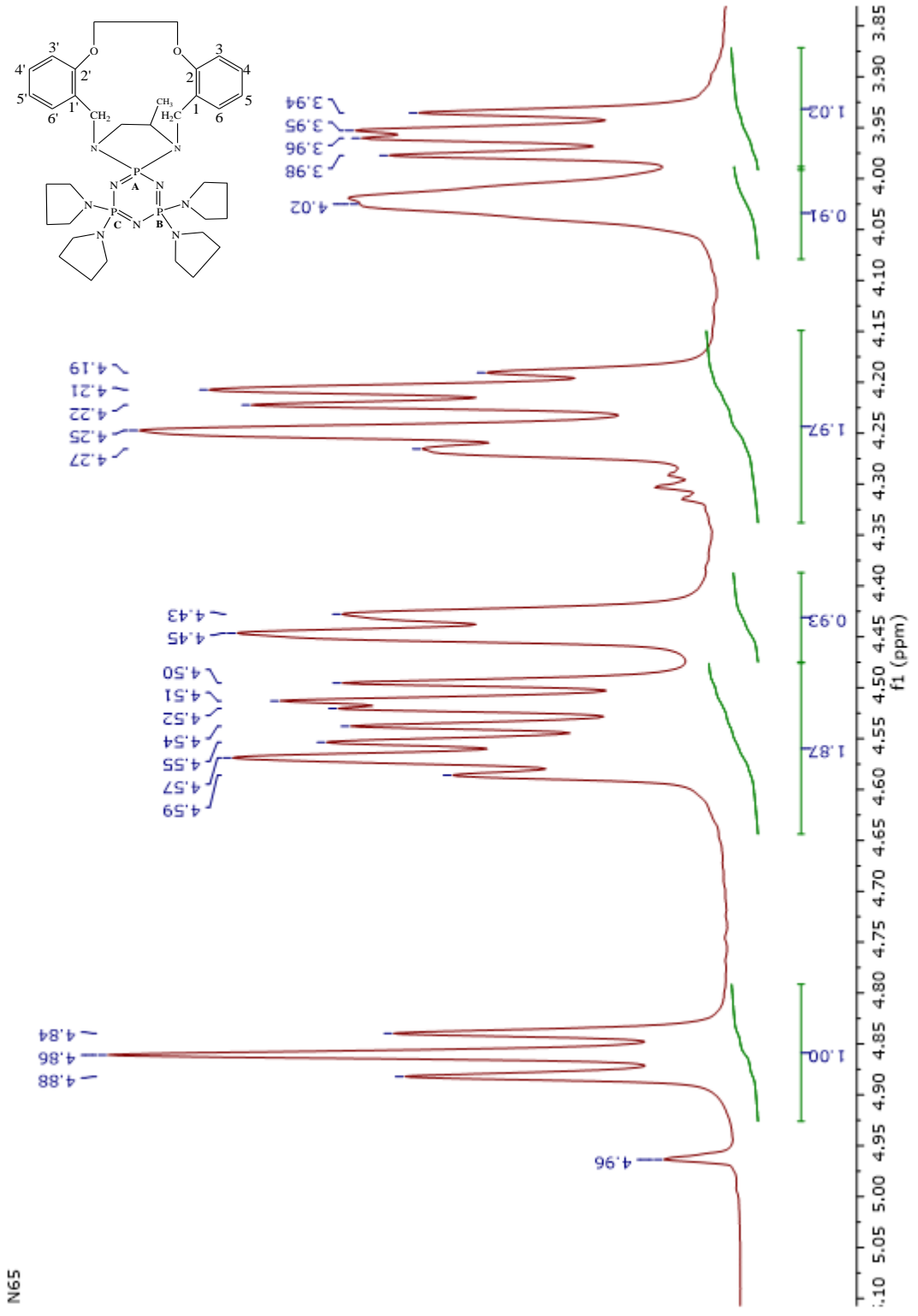
Bileşik 10'un ^{31}P -NMR Spektrumu



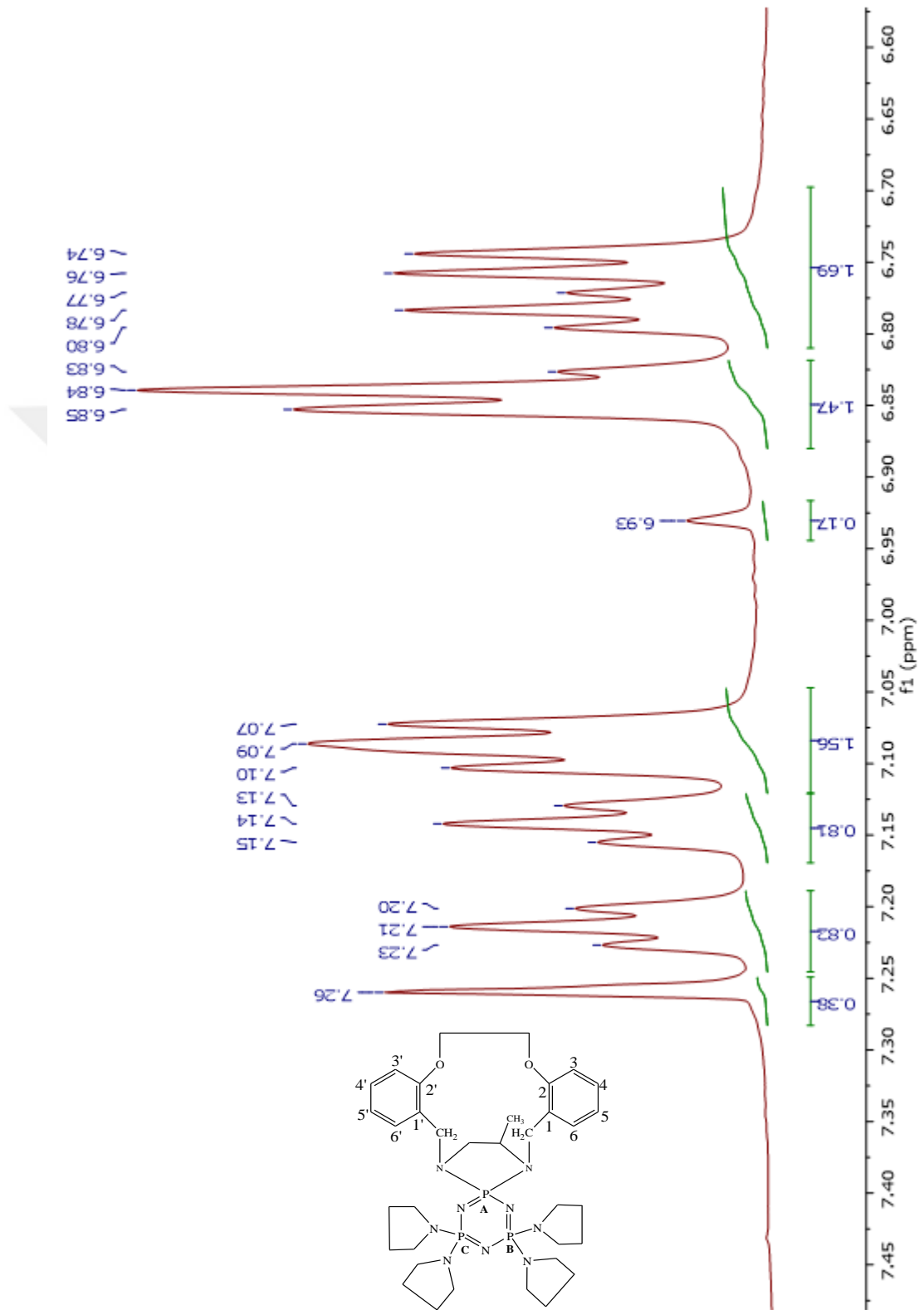
Bileşik **10**'un ^{31}P -NMR Spektrumu



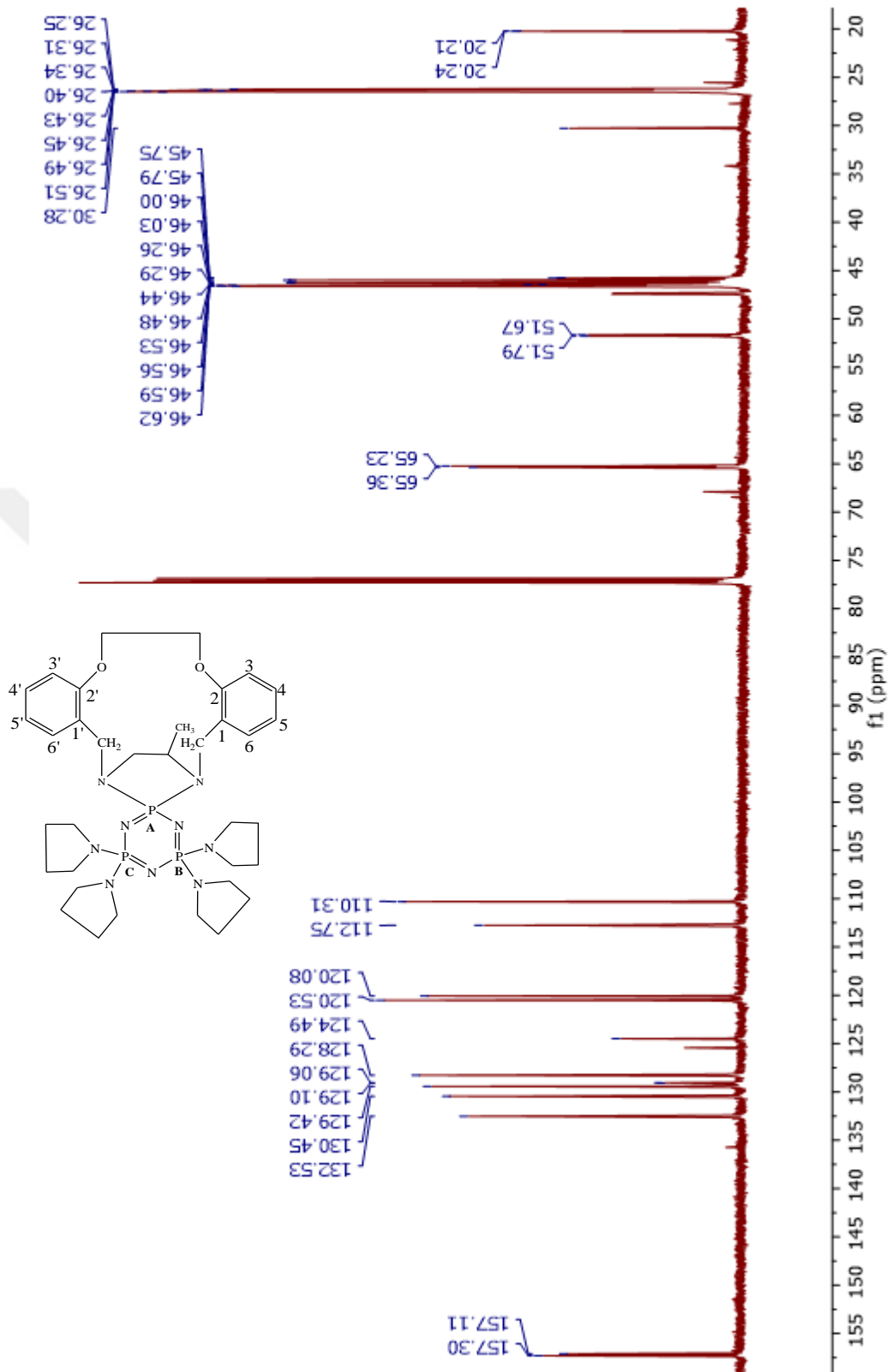
Bileşik **10**'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



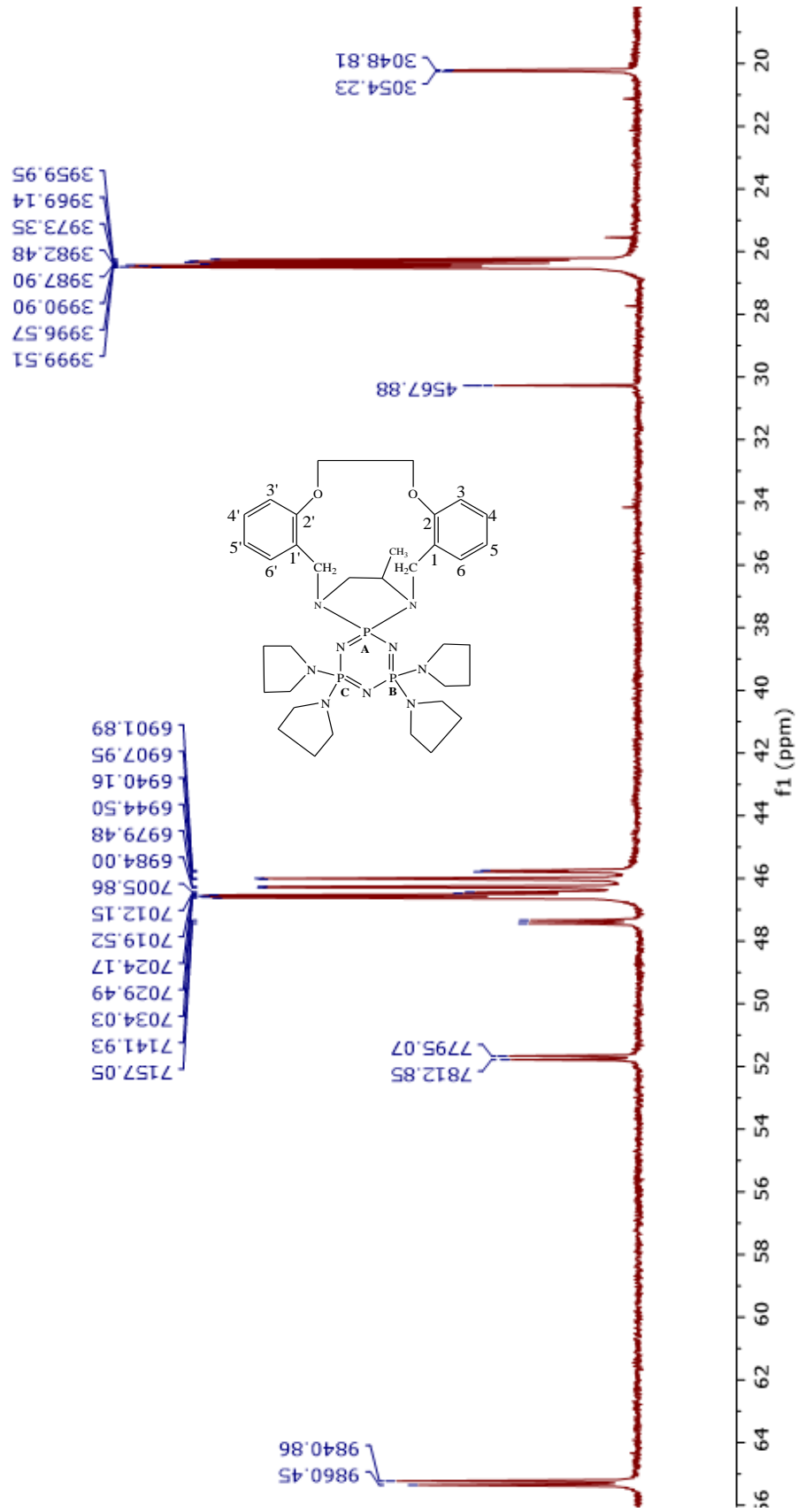
Bileşik 10'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



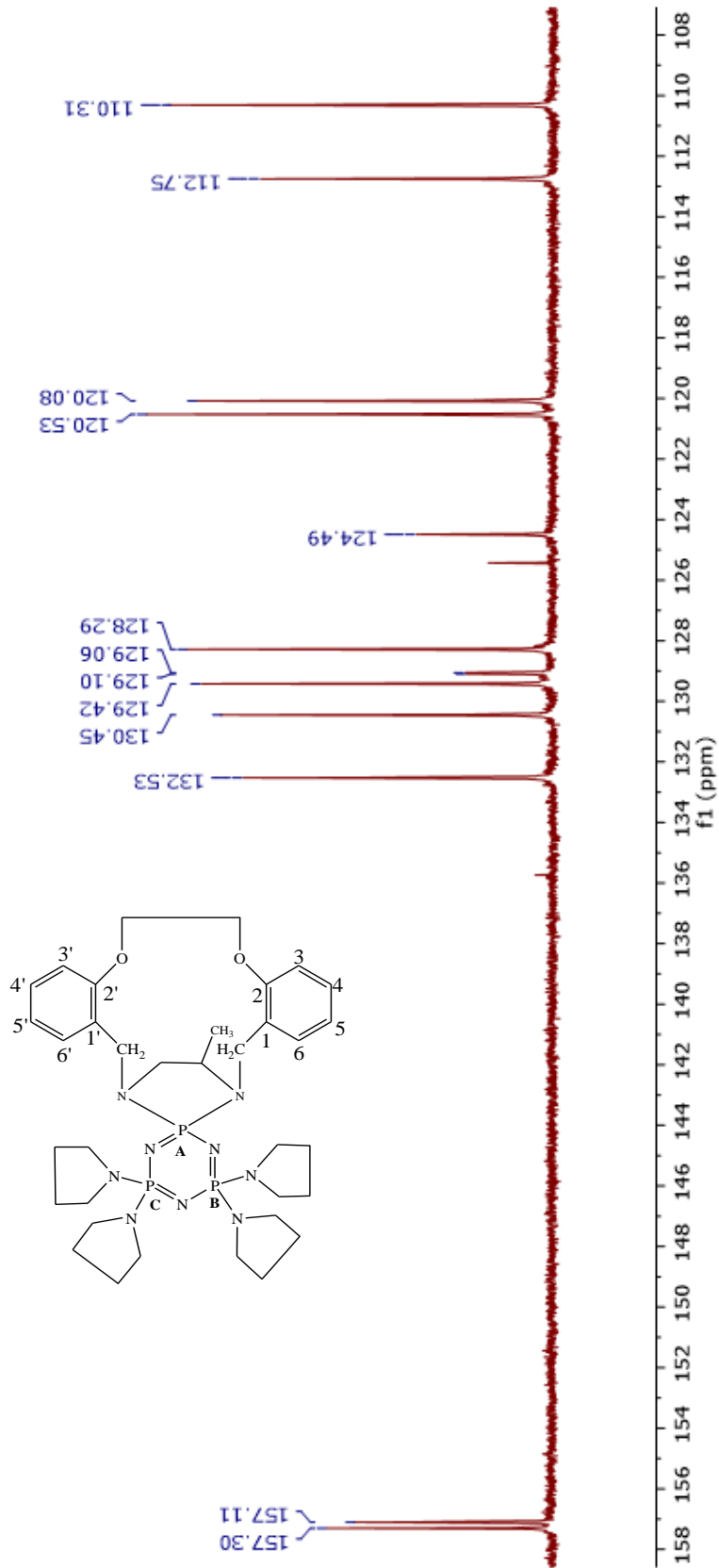
Bileşik **10**'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



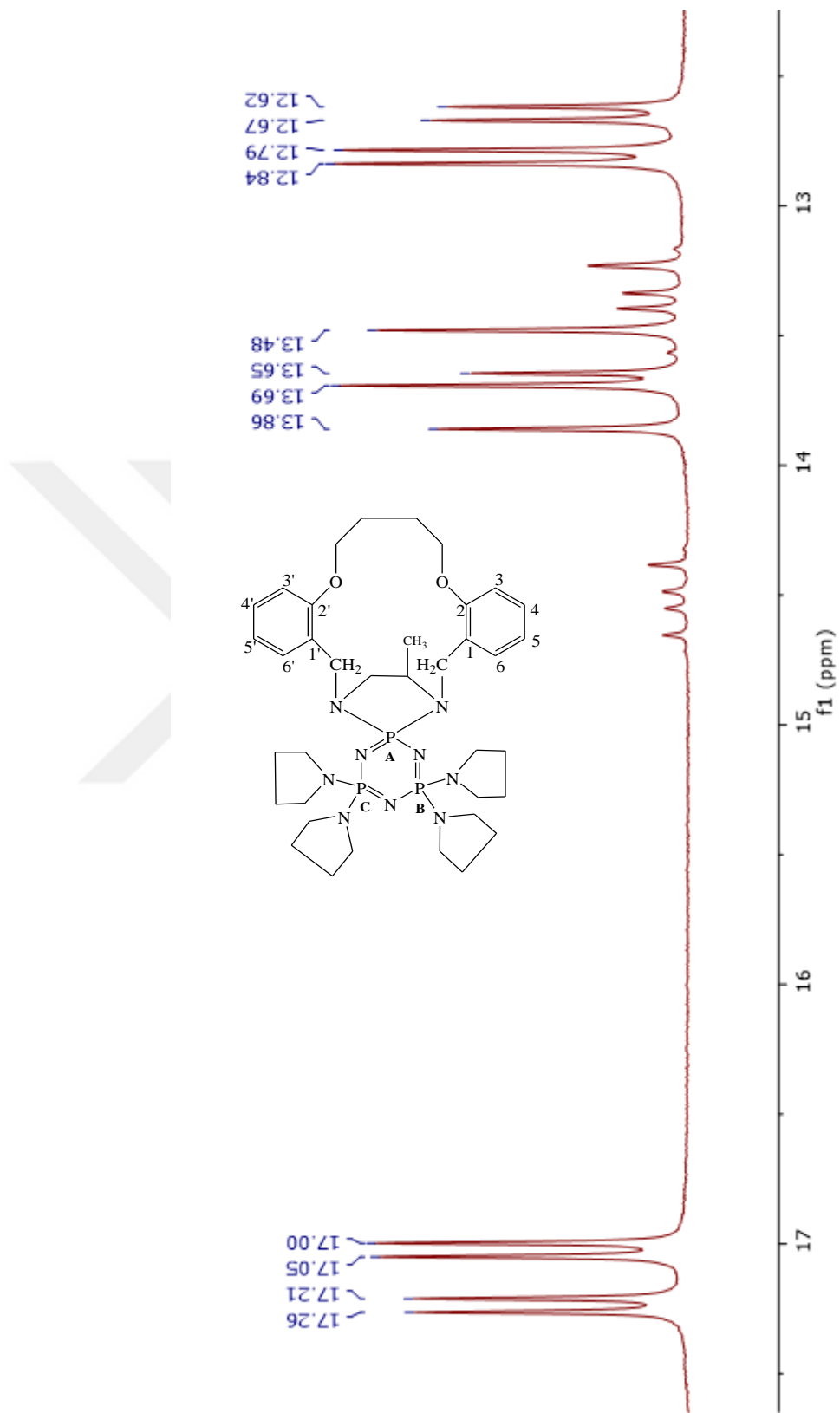
Bileşik 10'un ¹³C-NMR Spektrumu



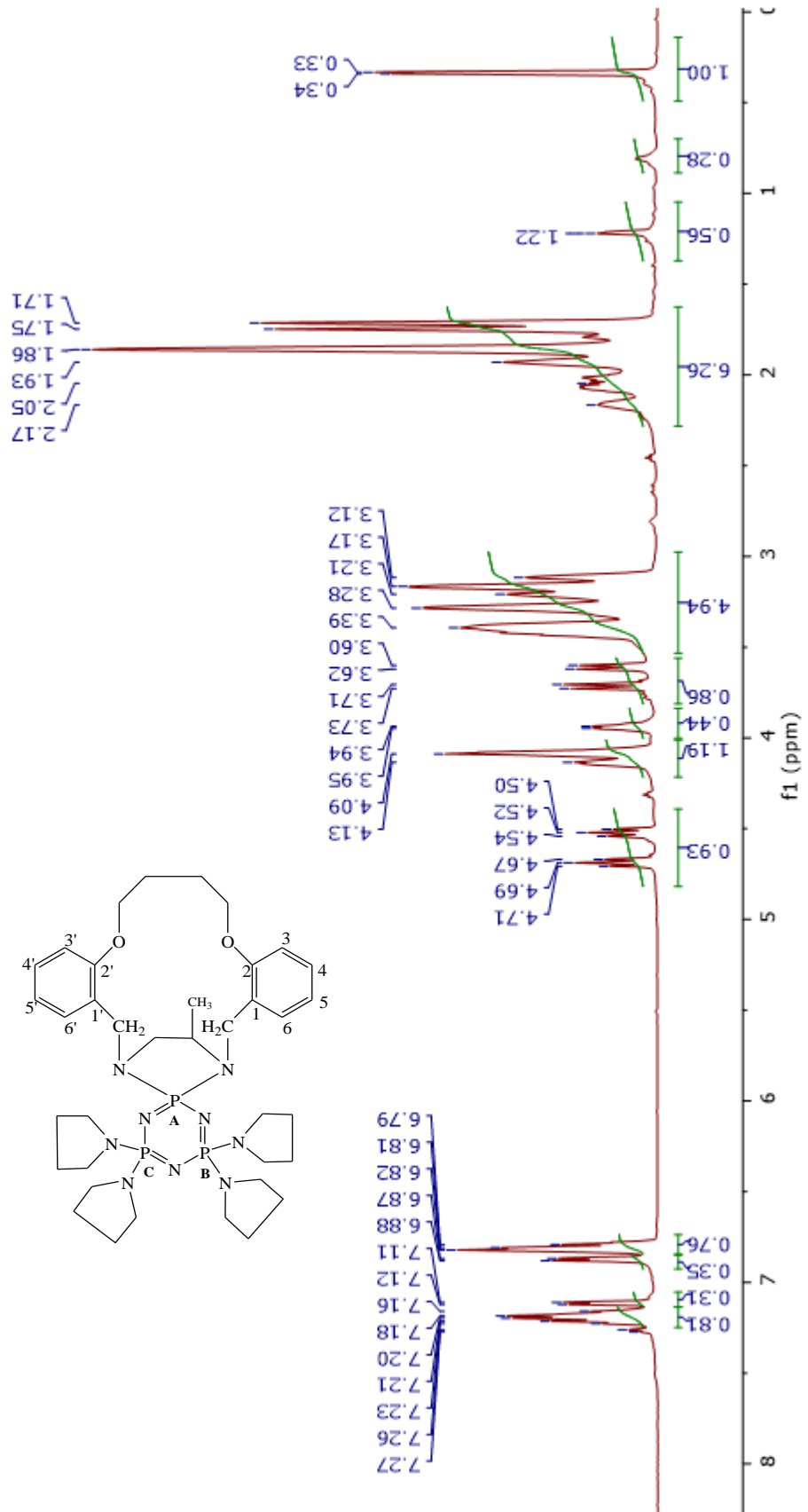
Bileşik 10'un $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu



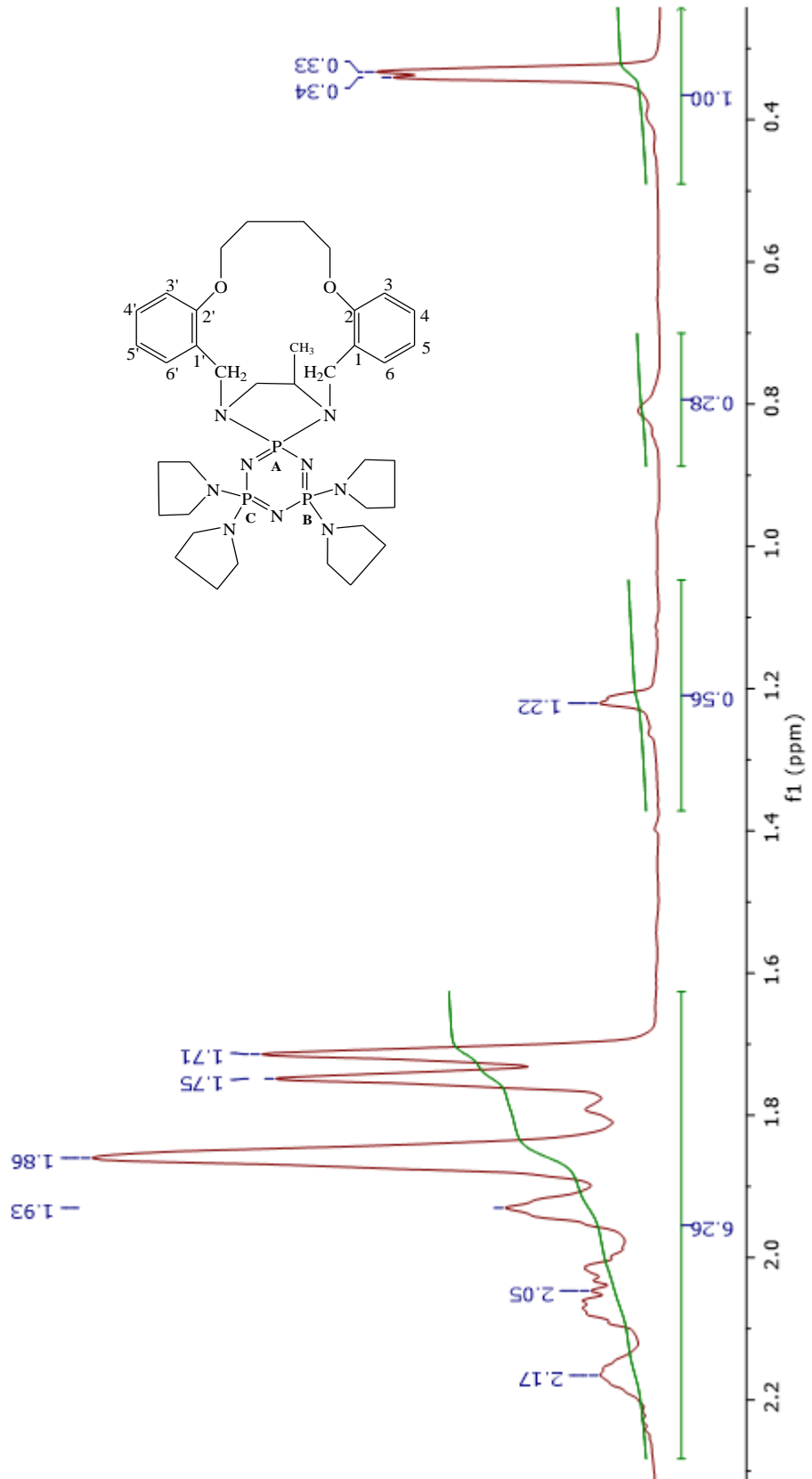
Bileşik 10'un ¹³C-NMR Spektrumu



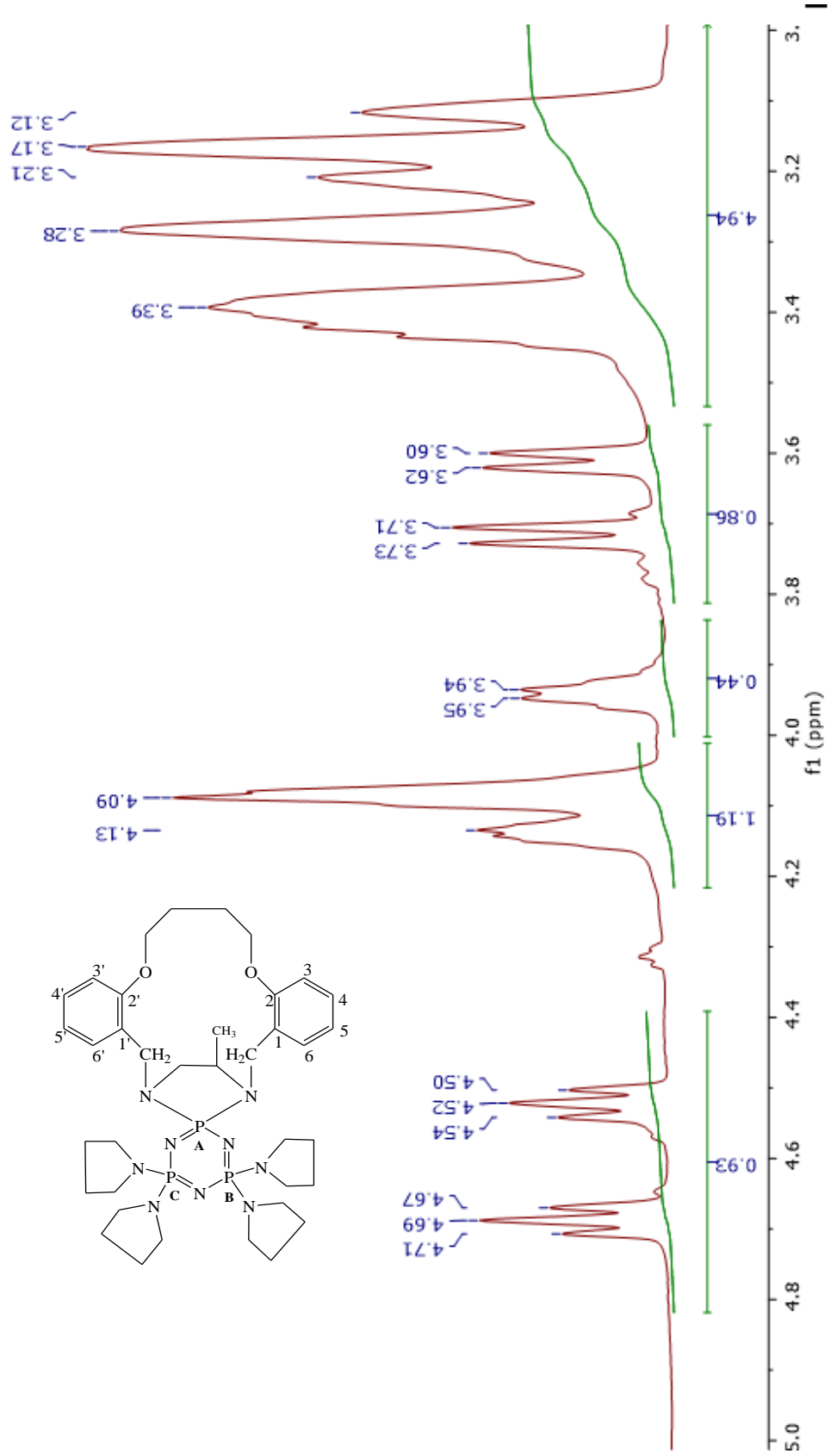
Bileşik **11**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



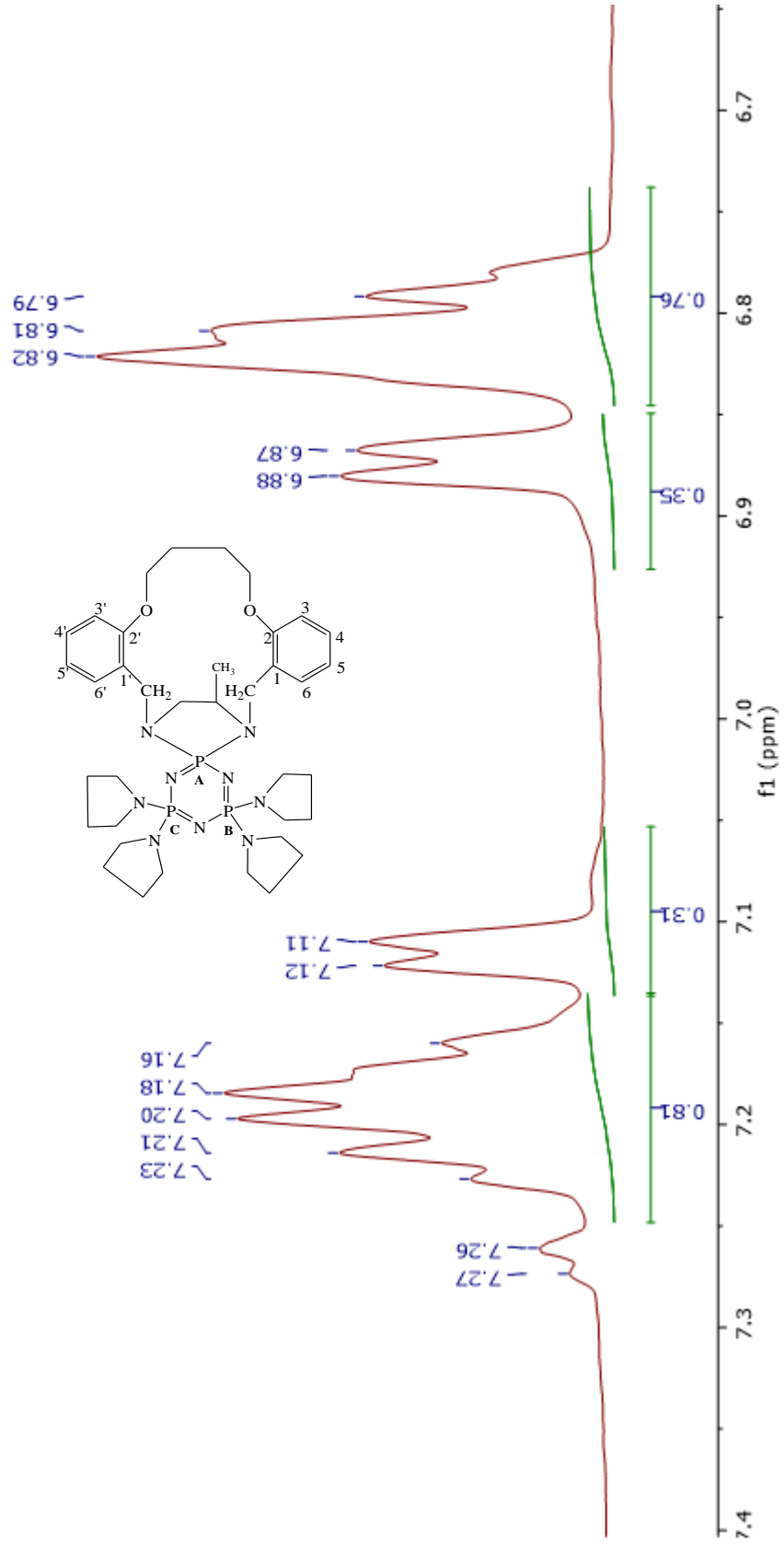
Bileşik 11'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



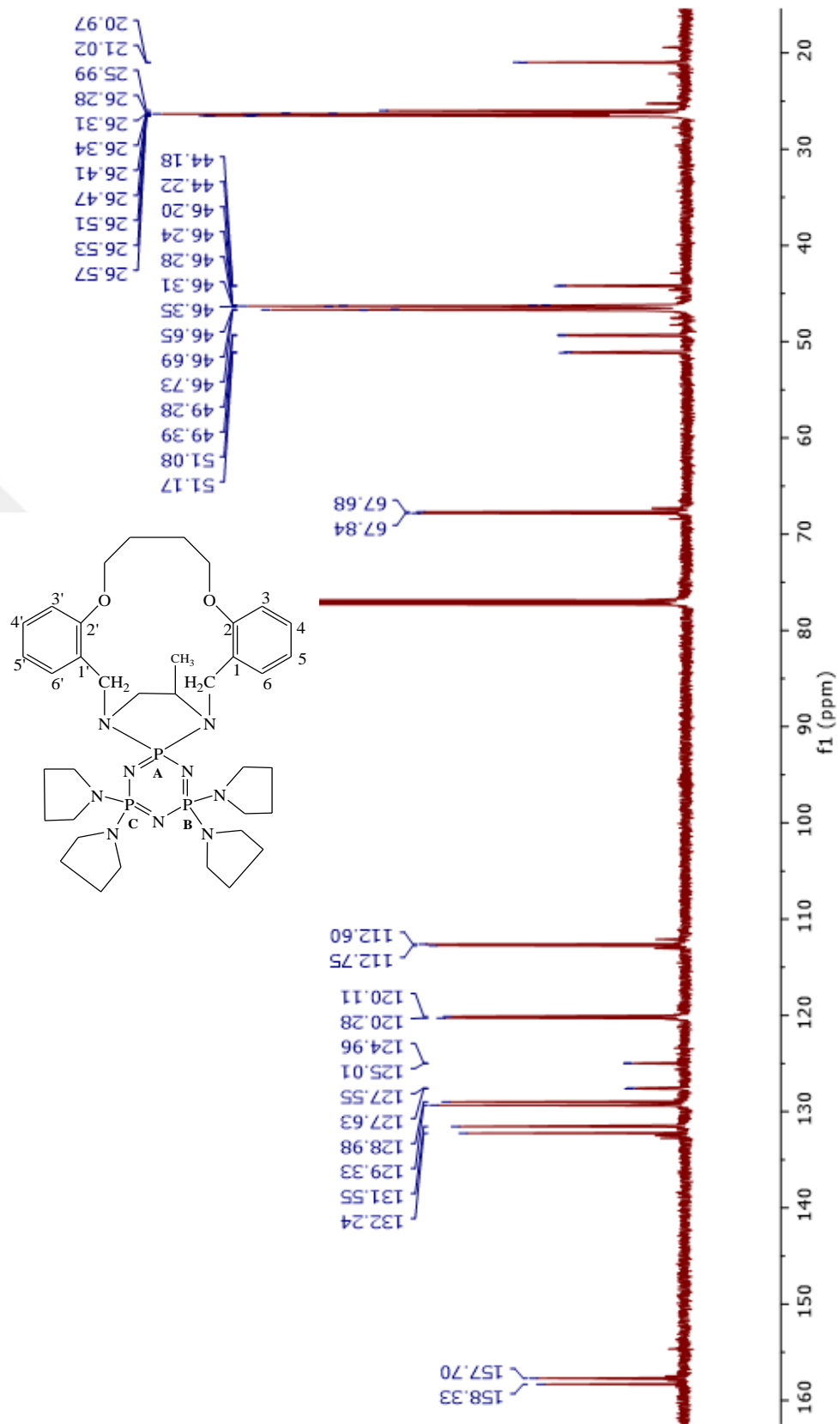
Bileşik **11**'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



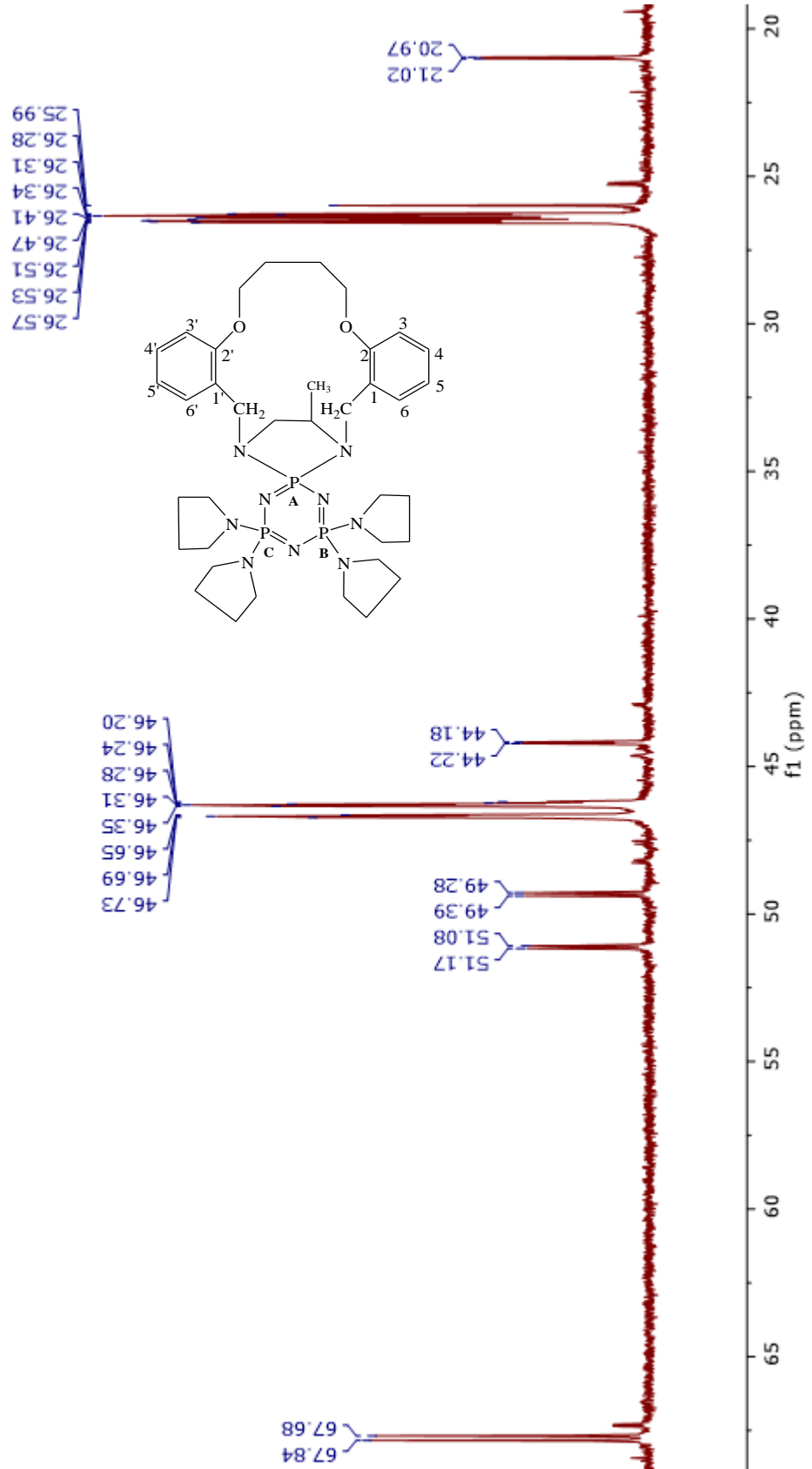
Bileşik **11**'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



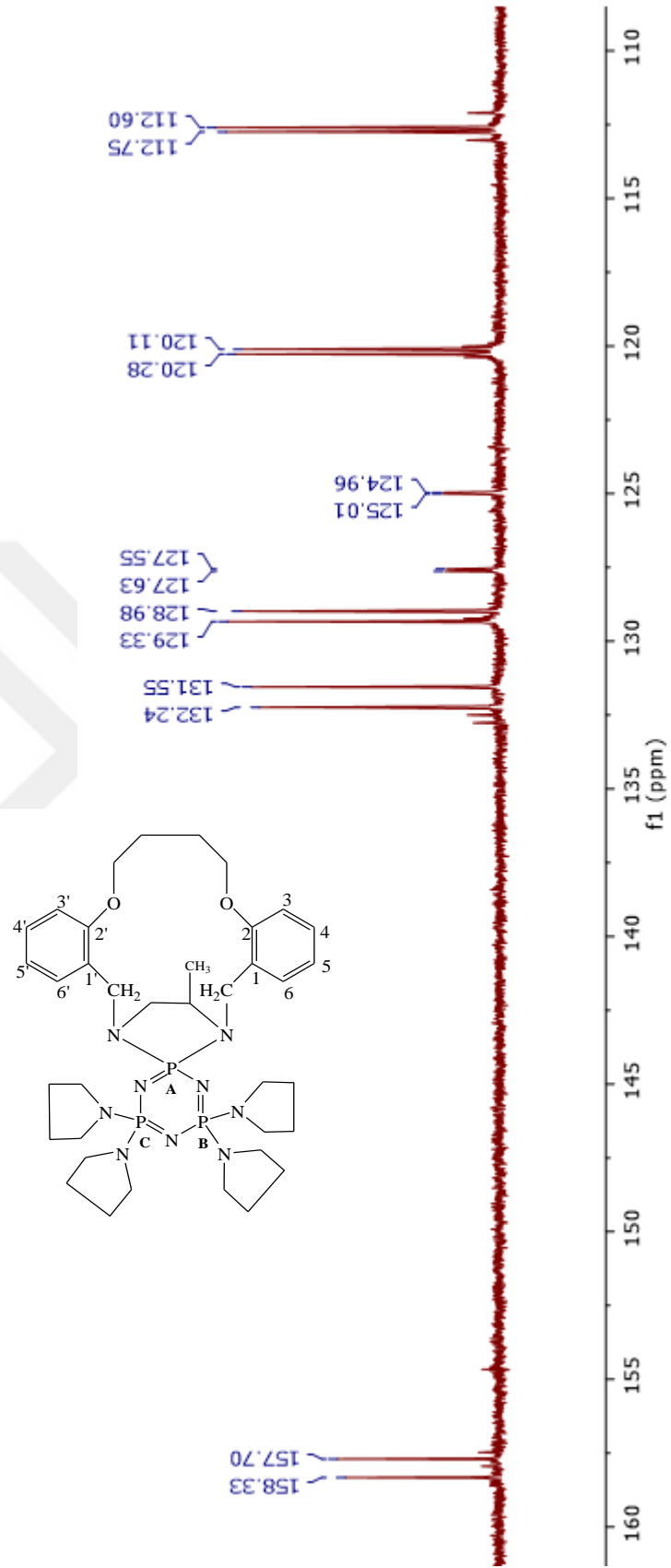
Bileşik 11'in ¹H-NMR Spektrumu



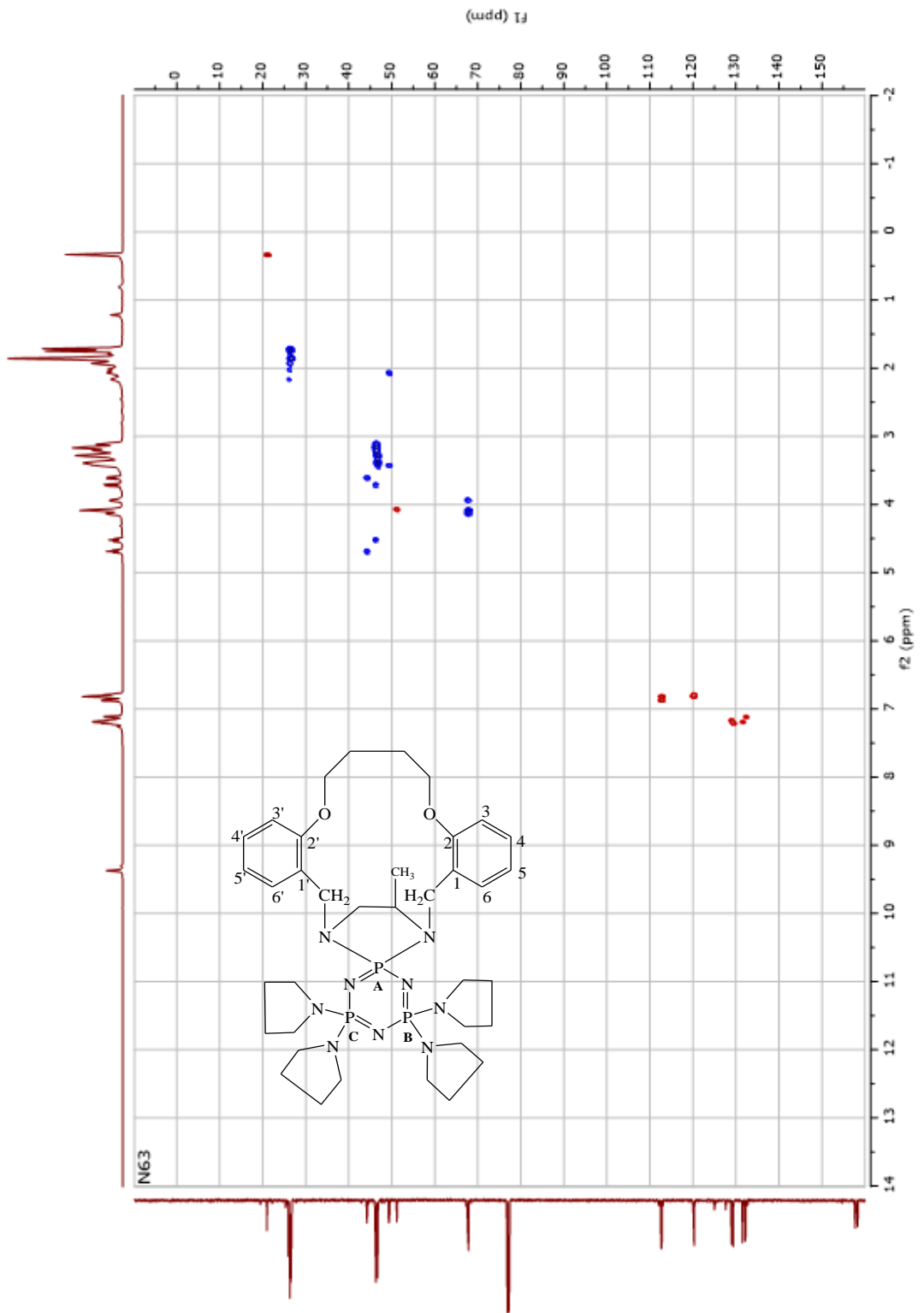
Bileşik 11'in ^{13}C -NMR Spektrumu



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

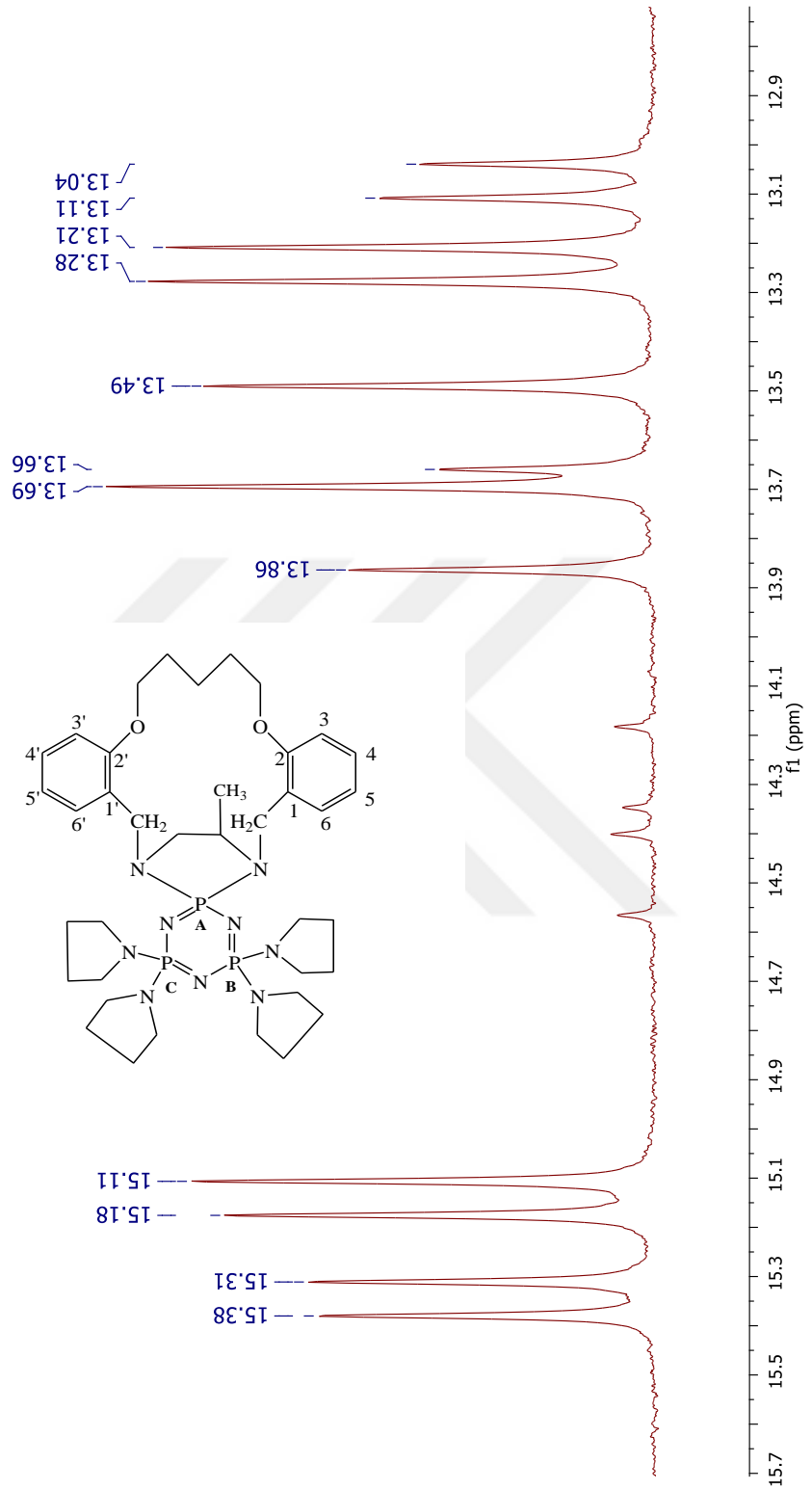


Bileşik **11**'in ^{13}C -NMR Spektrumu



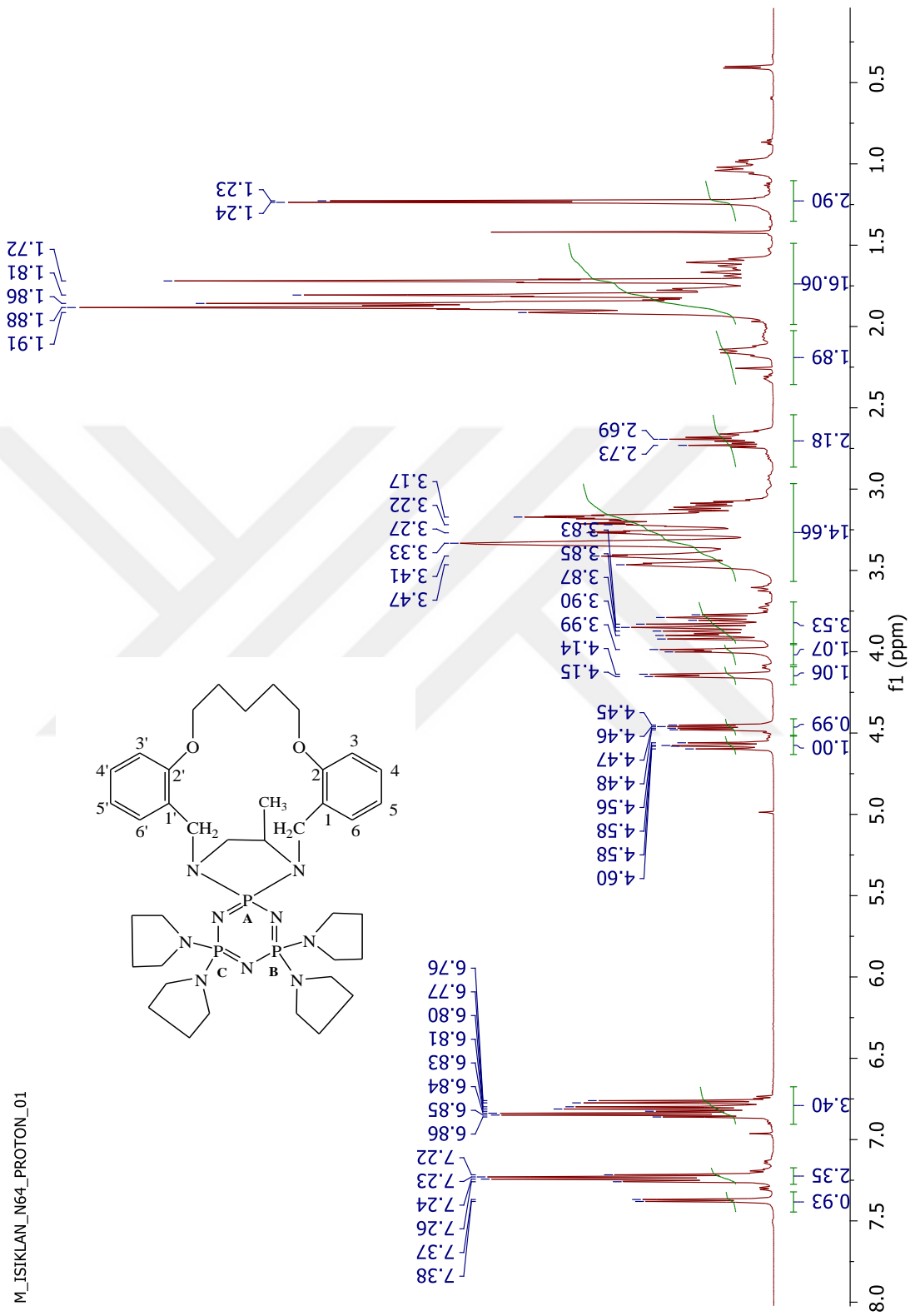
Bileşik 11'in HSQC Spektrumu

N64 (1,5-Full)



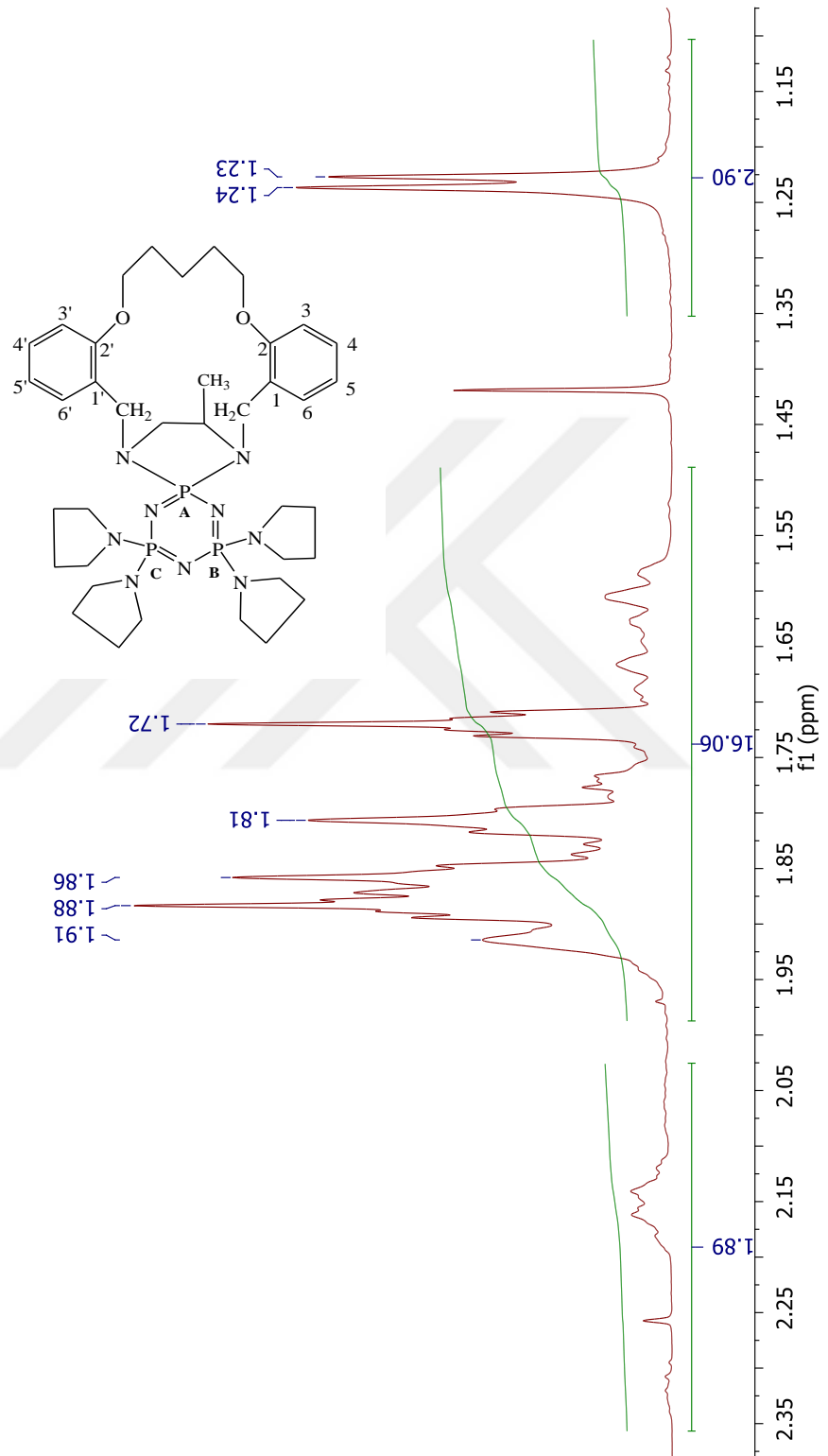
Bileşik 12'nin ^{31}P -NMR Spektrumu

M_ISIKLAN_N64_PROTON_01



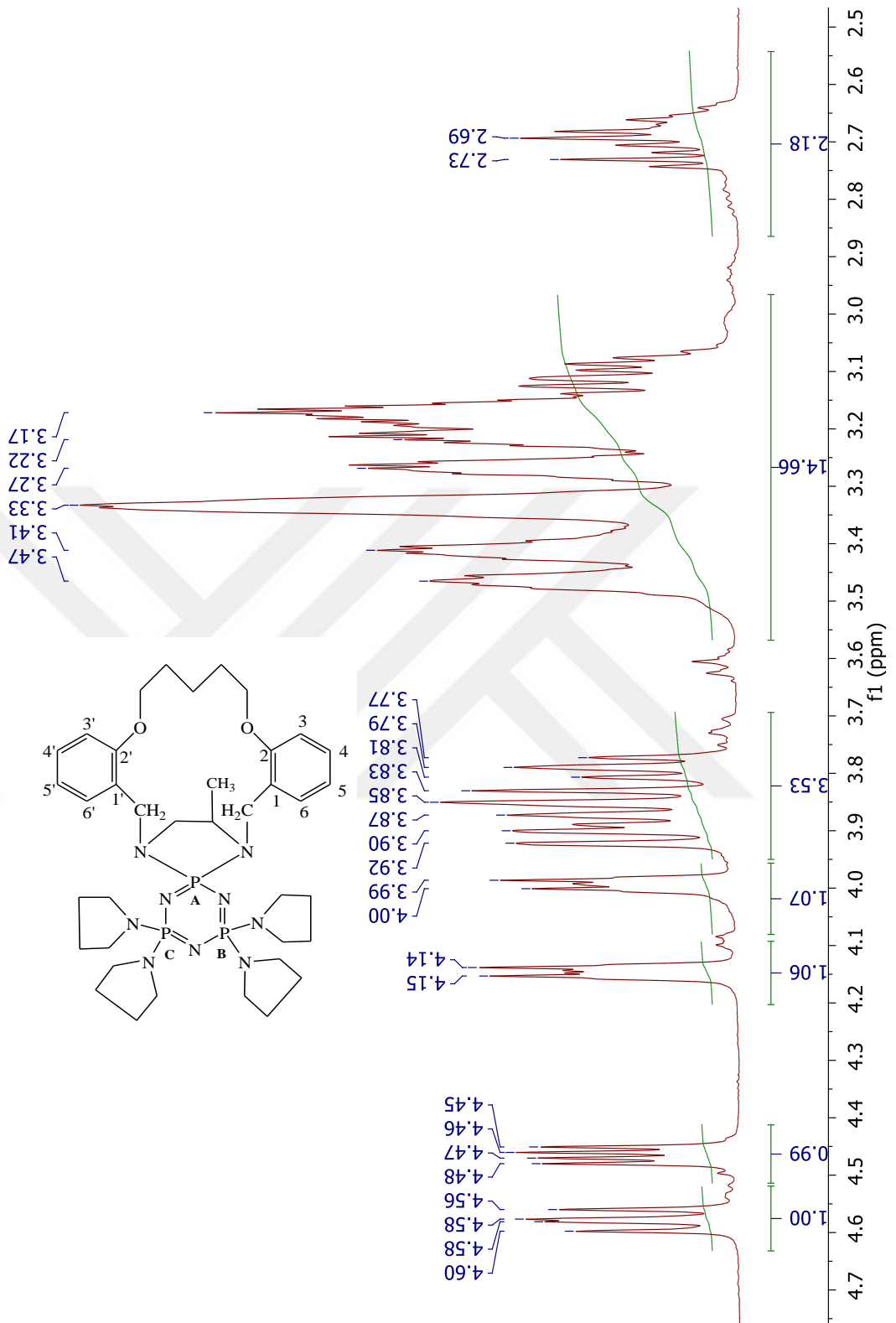
Bileşik **12**'nin ¹H-NMR Spektrumu

M_ISIKLAN_N64_PROTON_01



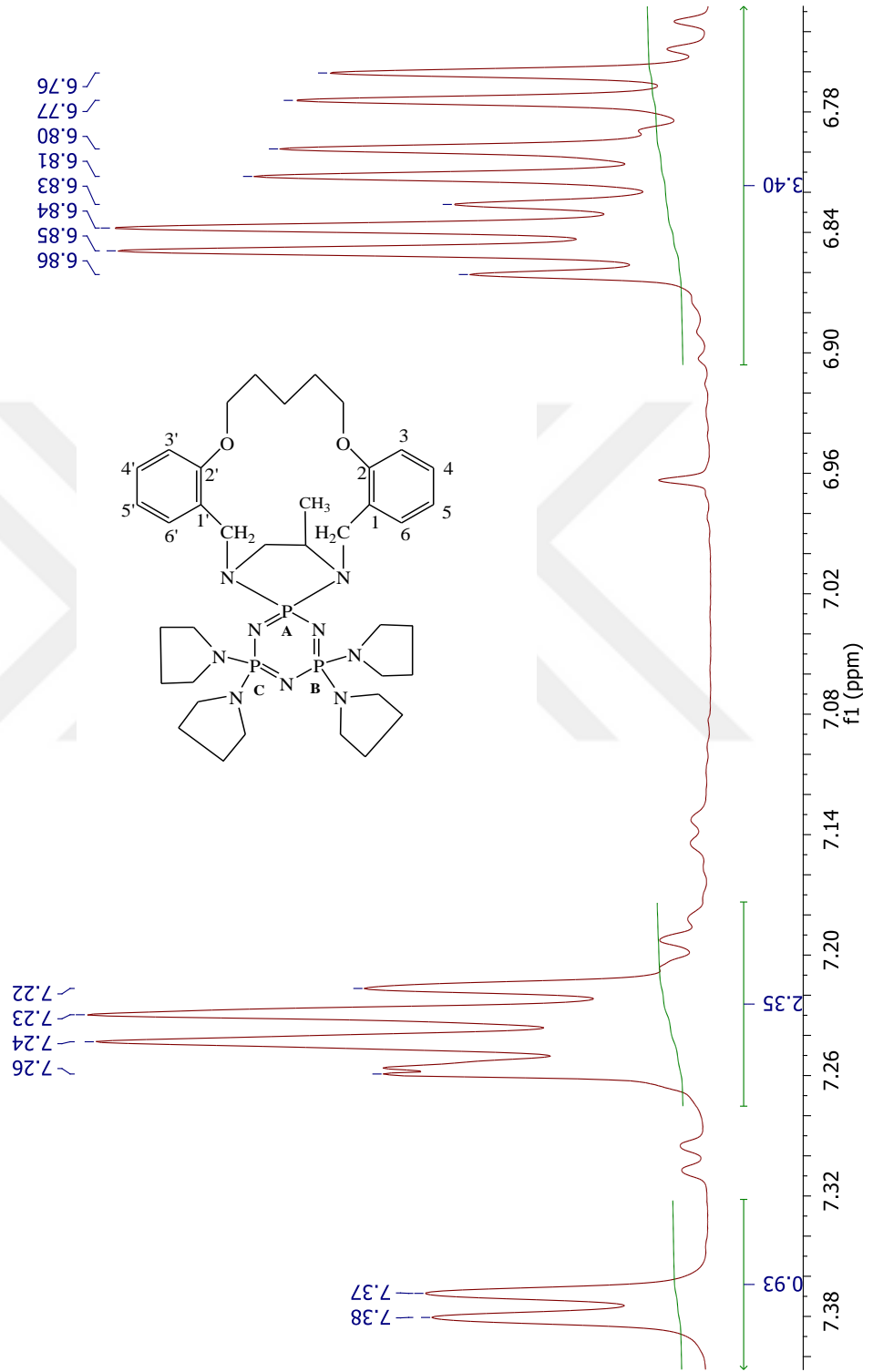
Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

M_ISIKLAN_N64_PROTON_01



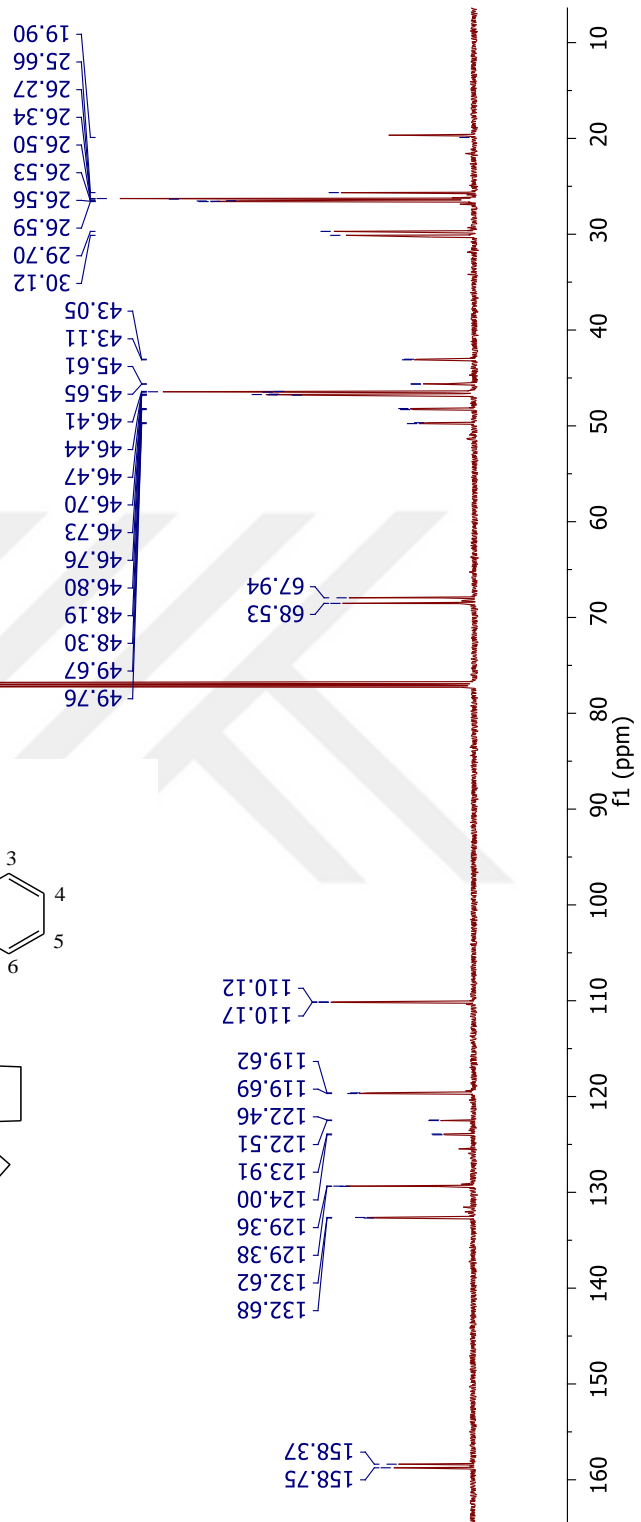
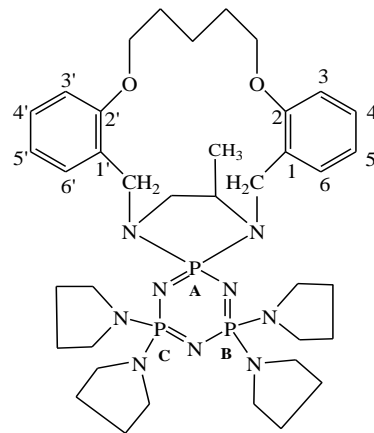
Bileşik 12'nin ¹H-NMR Spektrumu

M_ISIKLAN_N64_PROTON_01



Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

M_ISIKLAN_N64_CARBON_01



Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR Spektrumu