KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

# Bazı Dibenzo-diaza-crown Eterlerin MikrodalgaYöntemi 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 ($N_3P_3Cl_6$) ile 1:1 mol oranında THF çözücüsü içerisinde etkileştirilmesinden mono*spiro*-fosfazen türevleri (**7-9**) sentezlendi. Mono*spiro*-fosfazen bileşikleri ile pirolidinin mikrodalga destekli tepkimelerinden tamamen sübstitüe olmuş fosfazen bileşikleri (**10-12**) sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, MS, FTIR, RAMAN ve NMR ($^{1}H$, $^{13}C$, $^{31}P$, 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 synthetised via the microwave assisted synthesis method, from the reactions of the salicylaldehyde with 1,2-dibromoethane, 1,4-dibromobuthane and 1,5-dibromopenthane. 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 $N_3P_3Cl_6$ (trimer) and the dibenzo-diamino-crown ethers in THF

solutions. The microwave-assisted reactions of monospirocyclophosphazenes with the excess of pyrolidine 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, $^{31}P$, 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 danışmanım, 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 çalışmam boyunca her zaman desteğini gördüğüm Sayın Gülberk ULKAR arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

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

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

**Sayfa**

**ÖZET** ..... **İ**

**ABSTRACT** ..... **İİİ**

**TEŞEKKÜR** ..... **V**

**İÇİNDEKİLER DİZİNİ** ..... **Vİ**

**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... **X**

**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... **Xİ**

**KISALTMALAR DİZİNİ** ..... **Xİİİ**

**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. Mikrodalganın 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]diazasiklotetradesin (4) Bileşiğinin 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) Bileşiğinin 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) Bileşiğinin 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-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,9-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzenasiklononafen-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (7) Bileşiğinin Sentezi ..... 40
2.5.3.2. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundekafen-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (8) Bileşiğinin Sentezi ..... 40
2.5.3.3. (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododekafen-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (9) Bileşiğinin Sentezi ..... 41
2.5.4. Tamamen Sübstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi ..... 41
2.5.4.1. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-

dibenzenasiklononafane-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (10) Bileşiğinin Sentezi ..... 42
2.5.4.2. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundecafane-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (11) Bileşiğinin Sentezi ..... 42
2.5.4.3. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2l5,4'l5,6'l5-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododecafane-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (12) Bileşiğinin 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 $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 45

3.2. Bileşik(5) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 49

3.3. Bileşik(6) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 53

3.4. Bileşik(7) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 57

3.5. Bileşik(8) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 62

3.6. Bileşik(9) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 67

3.7. Bileşik(10) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 72

3.8. Bileşik(11) için $^{1}$H- ,$^{13}$C-NMR, MS ve Element analiz verileri ..... 77

3.9. Bileşik(12) için $^{1}$H- ,$^{13}$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 (-$CH_2CH_2O$-) 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. $S_N1$ tipi reaksiyon mekanizması ..... 9

1.10. $S_N2$ tipi reaksiyon mekanizması ..... 9

1.11. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim ..... 10

1.12. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$)'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 tanδ, Ɛ'' ve Ɛ' 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 sübstitüe 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 |

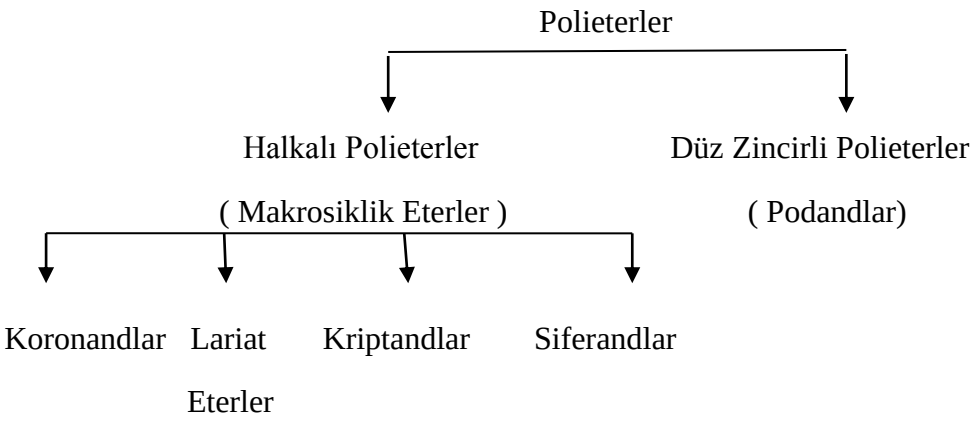
# 1.GİRİŞ

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-taç eterler ilk defa 1975 yılında literatüre geçmiştir [1]. Geçiş metali katyonları bu tür ligandlar ile seçimli olarak bağlanabilirler [2,3]. Bu nedenle, dibenzo-taç 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 üyesi $(PNCl_2)_3$ bileşiği olup "trimer" veya "hekzaklorosiklotrifosfazen" 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

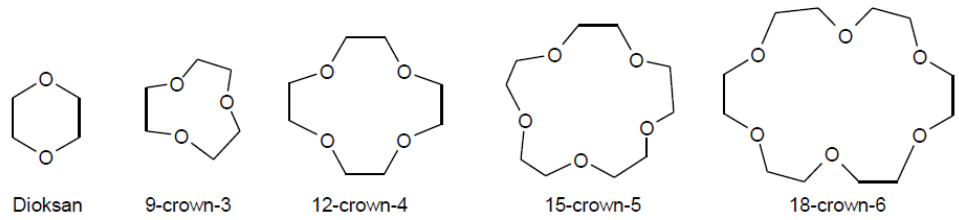
Birden fazla eter grubu içeren bileşiklere polieterler denir. Polieterler düz zincirli ve halkalı yapıda olabilirler. Düz zincirli polieterler "podandlar" olarak adlandırılır. Podandlar, en az iki heteroatomdan meydana gelen ve yapısında, OH, $NH_2$, Ph gibi fonksiyonel gruplar bulunduran polieter bileşikleridir. Makrosiklik eterler, oksijen, azot ve kükürt gibi en az üç heteroatomun etilen, propilen veya bütilen 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

bileşiğin yapısını aydınlatırken, bileşiğin yapısını kralın tacına benzetmiş ve bu bileşiğin ismini ‘‘dibenzo-18-crown-6’’ olarak adlandırmıştır [6]. Dioksanın halkalı oligomerleri olan taç eterlerin tekrarlanan birimi etilenoksit (-$CH_2CH_2O$-) 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].

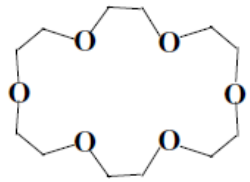
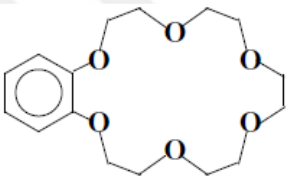
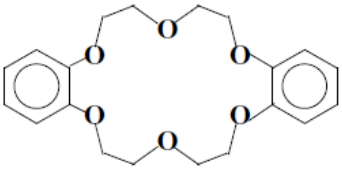
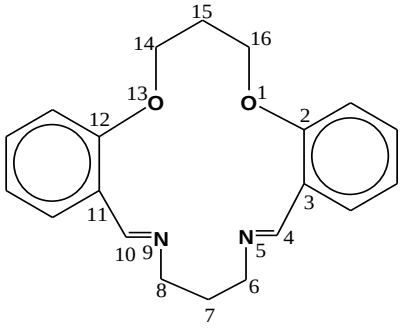


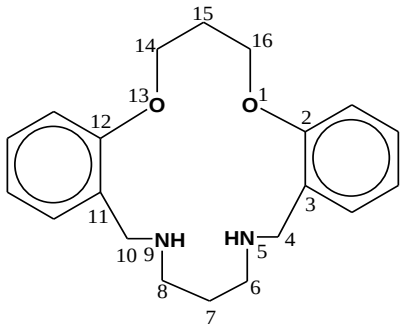

**Sekil 1.2.** Etilenoksidin (-$CH_2CH_2O$-) halkalı oligomerleri

### 1.1.1. Koronandlar

Tek halkalı monosiklik polieter bileşikleridir. Polieter halkasındaki hetero atom 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.

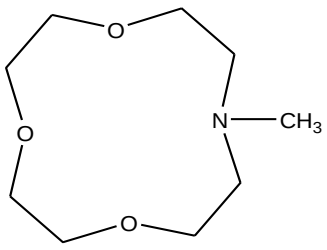
| | |
|---|---|
|  | 1, 4, 7, 10, 13, 16-Hekzaokzasiklooktadekan<br>18-crown-6<br>(18C6) |
|  | 2,3-Benzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksasiklooktadeka-2-en<br>(Benzo-18-crown-6)<br>(B18C6) |
|  | 2, 3, 11, 12-Dibenzo-1, 4, 7, 10, 13, 16-hekzaoksa-siklooktadeka-2,11-dien<br>(Dibenzo-18-crown-6)<br>(DB18-C-6)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

| | |
|---|---|
|  | 2, 3, 11, 12-Dibenzo-5,9-diaza-1,13-dioksasiklohekzadeka-2, 11-dien [10] |

**Sekil 1.3.** Koronand bileşiklerine örnek

### 1.1.2. Lariat Eterler

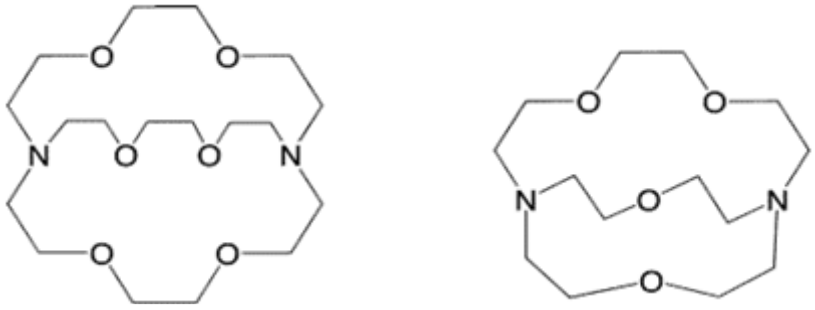
Lariat eterler yapılarında bulunan azot atomu ve/veya atomlarına fonksiyonel grupların bağlı olduğu kollu monosiklik eter bileşikleridir ve bu bileşikler aza-taç eterler olarak da adlandırılabilirler [8]. Yan kolları sayesinde taç eterlerden daha hızlı kompleks verme ve kriptandların üç boyutlu yapısına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

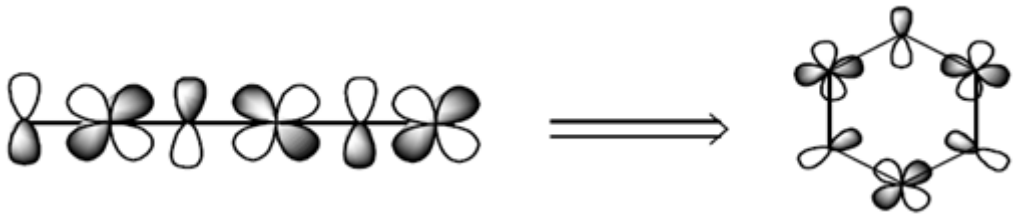
Kriptandlar, Fransız J.M. Lehn tarafından sentezlenmiş iki halkalı (bisiklik) polieter bileşikleridir [12]. Bu çalışma, Lehn'e Pedersen ile birlikte Nobel ödülü kazandırmıştır. Lehn, üç köprü ile bağlanmış ve iki köprü başında azot atomu içeren iki halkalı ligantları sentezlemiştir. Bu ligantların özel 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 zincire 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

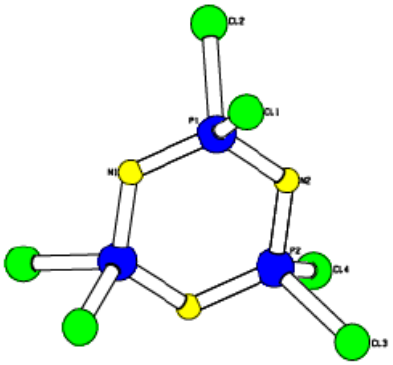
## 1.2. Fosfazenler

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 ($N_3P_3Cl_6$) fosfor atomlarının π karakterli d orbitalleri ile azot atomlarının π karakterli p orbitallerinin örtüşmesi sonucu forfor azot arasında π bağı oluşur. Bu $d_\pi$-$p_\pi$ örtüşmesinde elektron delokolizasyonu 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 dπ-pπ orbitallerinin örtüşmesi

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



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

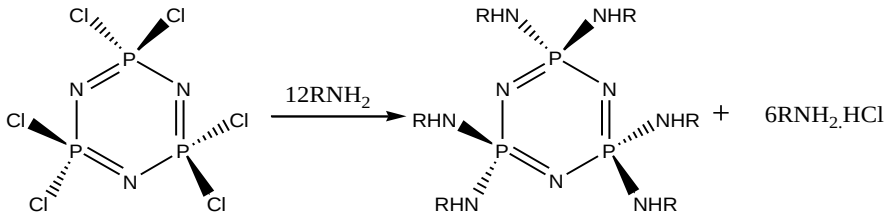
### 1.2.1. Fosfazenlerin Reaksiyonları

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

#### 1.2.1.1. Aminoliz Reaksiyonları

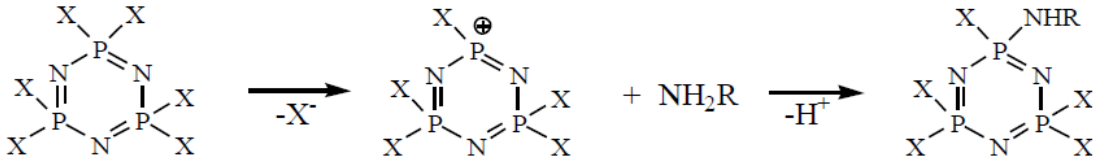
Hekzaklorosiklotrifosfazen, primer ($H_2N$-R) ve sekonder (HNRR') aminlerle nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek aminosiklotrifosfazen bileşiklerini oluşturur [17-19]. Bu tepkime sırasında hidrojenklorür çıkışı gerçekleşir. Çıkan HCl bir baz ile tutulur. Bu baz, trietilamin veya pridin gibi tersiyer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

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

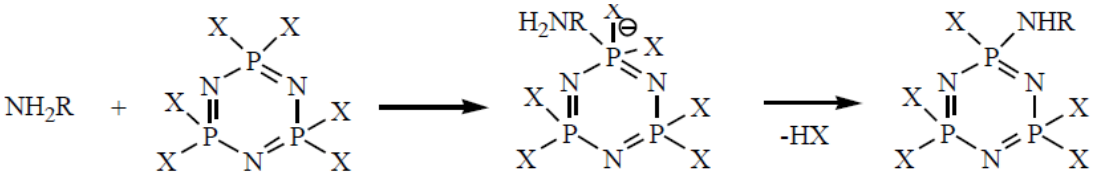



**Şekil 1.8.** Trimer ile aminlerin reaksiyonu

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

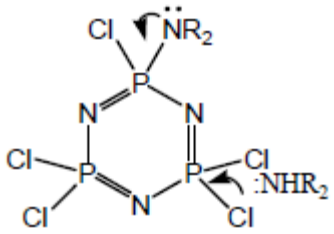



**Şekil 1.9.** $S_N1$ tipi reaksiyon mekanizması



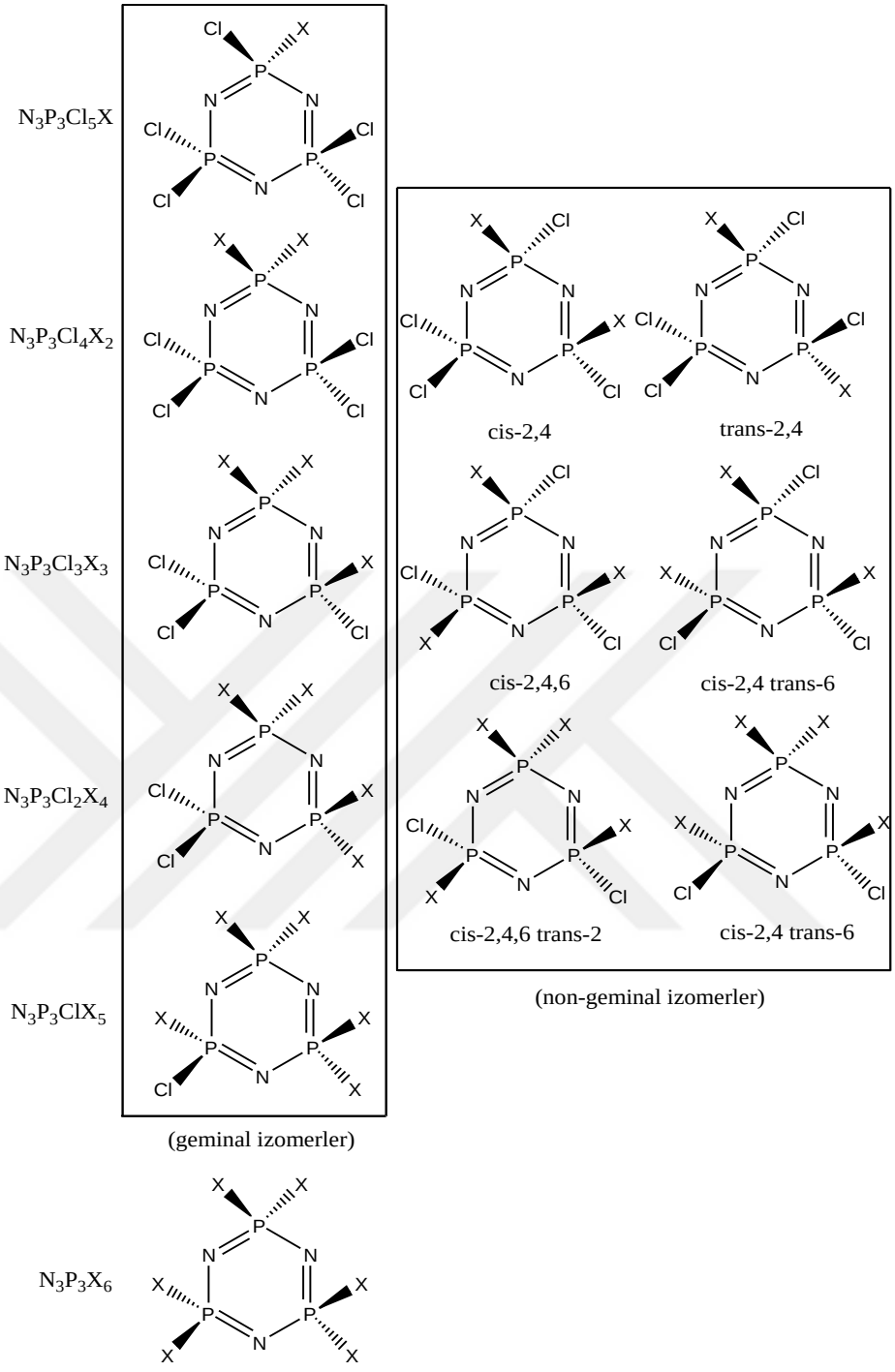

**Şekil 1.10.** $S_N2$ tipi reaksiyon mekanizması

Aminoliz reaksiyonlarında sübstitüsyon 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, (PClR) 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 sübstitüe olabilmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerde ise ancak kısmen sübstitüe bileşikler elde edilebilmektedir [20]. Aromatik aminlerin nükleofilik gücü alifatik aminlere göre kısmen daha az olduğu için bu aminlerle halojen atomlarının tamamının sübstitüe 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

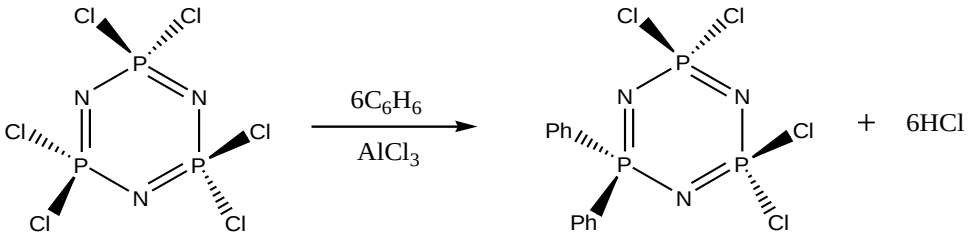
Hekzaklorosiklotrifosfazen, alkol ve fenoller gibi nükleofillerle yer değiştirme reaksiyonları verir. Aromatik alkollerle olan reaksiyonlar genel olarak "Fenoliz Reaksiyonları" olarak adlandırılırlar. Alkoliz reaksiyonlarında serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında 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.

$$2n\ ROH + (NPX_2)_n \longrightarrow [NP(OR)_2]_n + 2n\ HX$$

$$2n\ RONa + (NPX_2)_n \longrightarrow [NP(OR)_2]_n + 2n\ NaX$$

### 1.2.1.3. Friedel-Craft Reaksiyonları

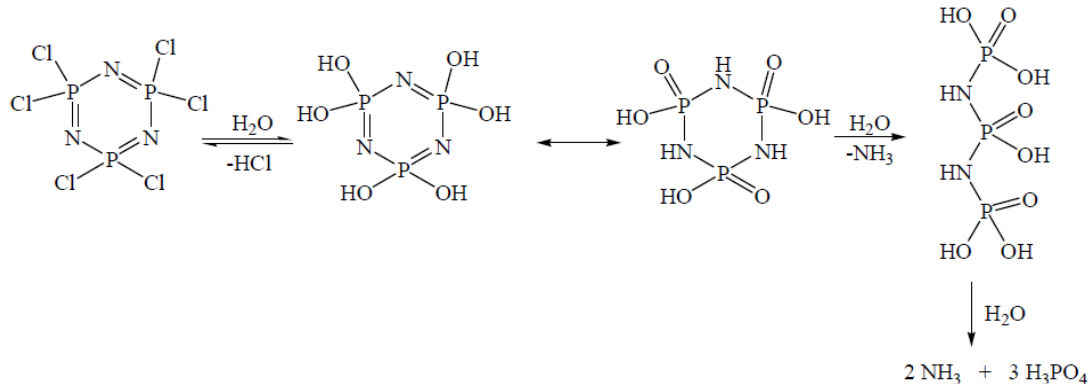
Hekzaklorosiklotrifosfazen, alüminyum klorür gibi bir Lewis asiti varlığında arillenebilmektedirler [22]. Friedel- Craft reaksiyonu Şekil 1.13.'de verilmiştir. Alüminyumklorür katalizörü, fosfor-klor bağını kopartarak fosfor üzerinde elektrofilik merkez oluşturur. Bu elektrofilik merkeze benzen halkasındaki 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 sübstitüe fosfazen türevlerinin hidrolize karşı çok kararlı olduğu literatürde belirtilmiştir [23].




**Şekil 1.14.** Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin hidroliz reaksiyon mekanizması

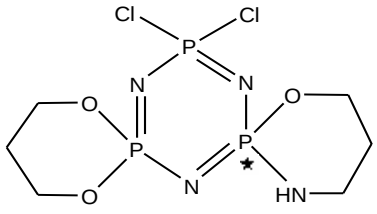
### 1.2.2. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri

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 asimetrik 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 asimetrik) merkez" adı verilir.

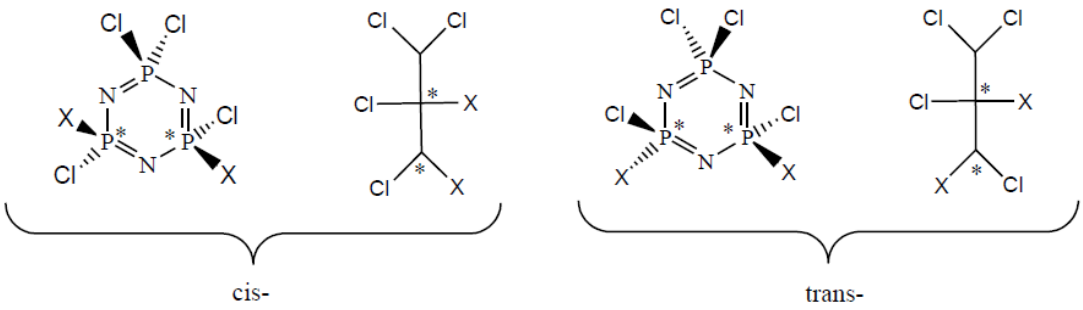



**Şekil 1.15.** Kiral moleküller

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

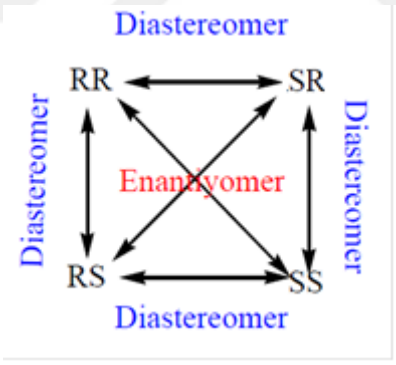



**Şekil 1.16.** Tek kiral merkezli bileşik



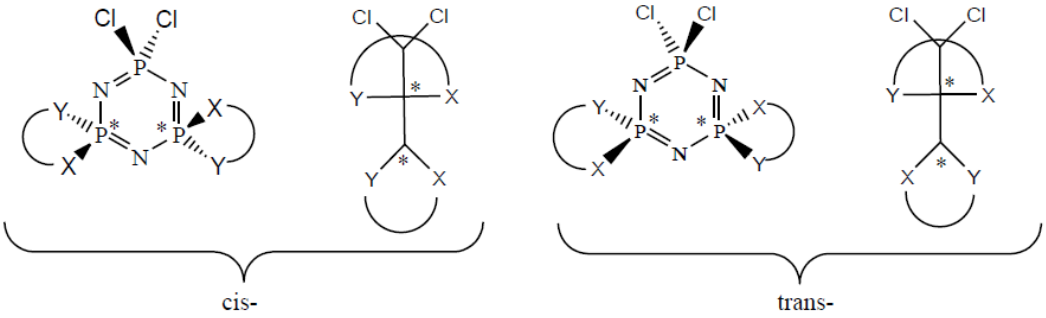

**Şekil 1.17.** İki kiral merkezli bileşikler

Cis-izomerdeki kiral merkezlerden birisi (R) konfigürasyonunda digeri ise (S) konfigürasyonunda olup, molekül optikçe aktif değildir ve mezo formundadır. Trans izomerde ise kiral merkezlerin her ikiside 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

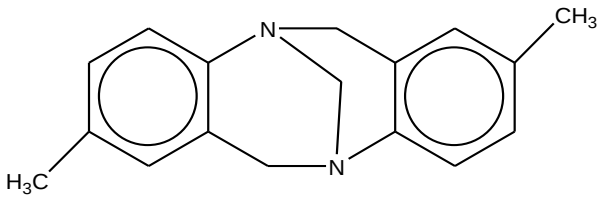
İki kiral merkezli $P_3N_3Cl_4X_2$ genel formülündeki bu tür bileşikler sentezlenerek kiral özellikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. İki kiral merkez bifonksiyonel ligandların trimer halkası ile dispiro yapısında oluşturdukları bileşiklerde de gözlenir (Şekil 1.19.).




**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 sübstitüentler 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 kiralliğin 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 sübstitüe 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'ın 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].

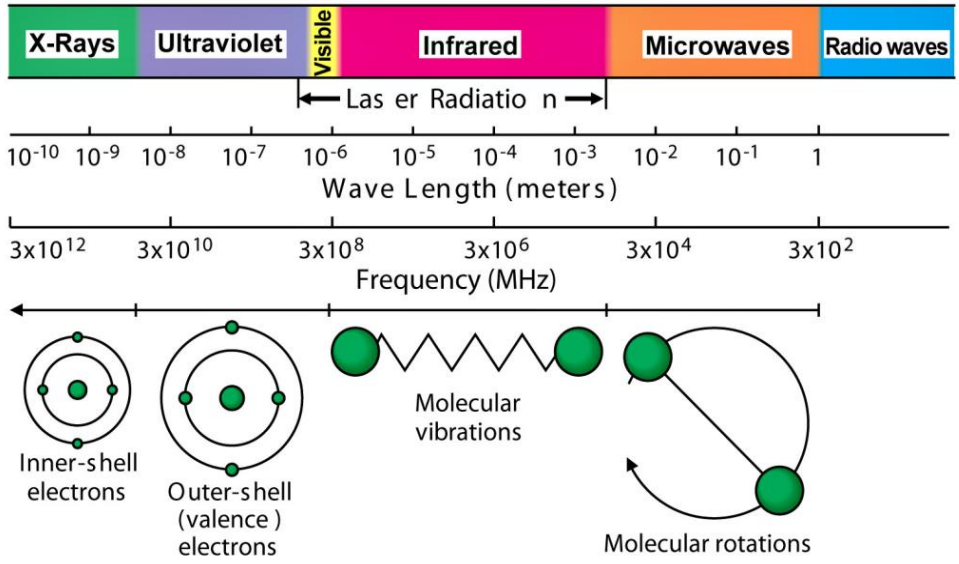
Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonunda başlamıştır. Organik kimyada kullanılması ise 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma sistemini anlama zorluğuna, güvenlik unsurlarının sağlanamamasına ve üretime bağlı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

Kimyasal sentezlerde mikrodalganın 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?

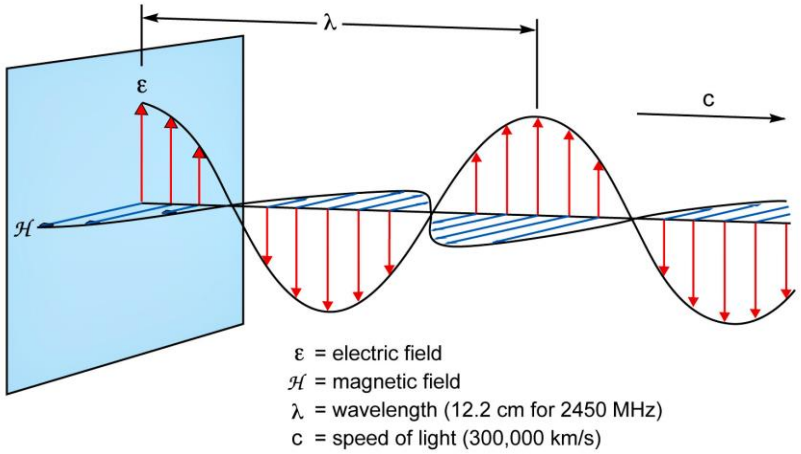
Mikrodalgalar, elektromagnetik spektrumun infrared ışınları ile radyo ışınları arasında kalan, dalgaboyu 1 cm ile 1 m arasında ve frekansı 300 MHz ile 30 GHz

arasında olan elektromagnetik dalgalardır (Şekil 1.21.). Mikrodalgaların 1-25 cm aralığı radarlarda kullanılır. Diğer kısımları ise telekominikasyon için kullanılır. Isıtma amacı ile kullanılan dalgaların telekominikasyonda 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.

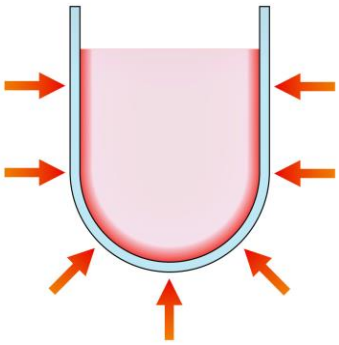



**Şekil 1.22.** Bir elektromanyetik ışının bileşenleri

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.

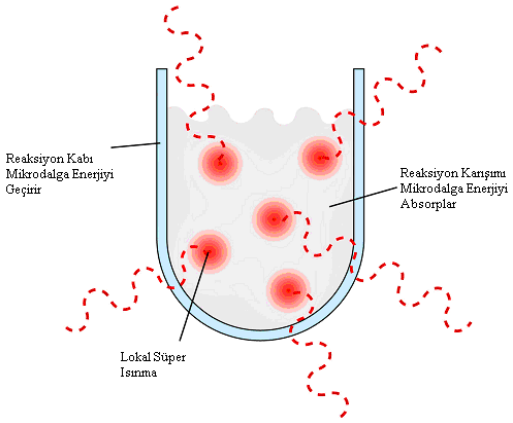
### 1.3.3. Mikrodalganın Maddeler ile Etkileşimi

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 enerjiyi 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].

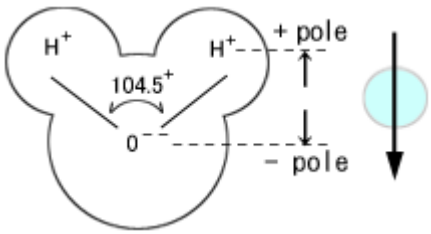
**3)** Mikrodalgayı absorplayan maddeler;

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].

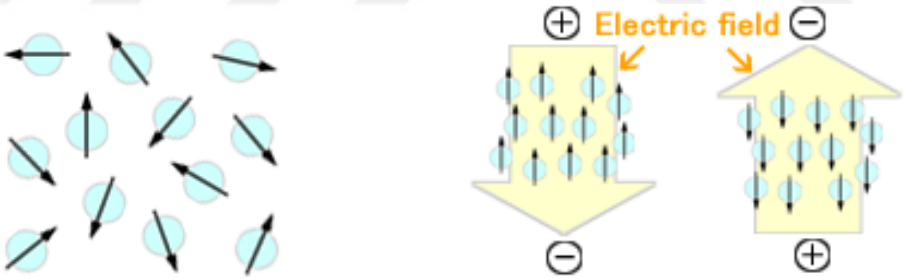
**Dipolar polarizasyon:**

Elektrik alan bileşeninin 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 ışınlandığında 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 yönlenir.




**a** **b**

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

Dipol momenti büyük olan maddelerin dielektrik sabitleride büyüktür.

$\mu = q.d$ (μ= dipol moment, q= iyonik (kısmi) yük, d= bağ uzunluğu )

Dielektrik sabiti (Ɛ’) bir maddenin elektrik alan tarafından polarizlenebilmesinin ölçüsüdür. Matematiksel olarak madde ile doldurulmuş bir kapasitürün elektrik kapasitesinin boş kapasitürün elektrik kapasitesine oranıdır.

$Ɛ' = C_{dolu} / C_{boş}$ ile gösterilir.

Dielektrik kayıp (Ɛ’’) 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.

$\tan\delta = Ɛ'' / Ɛ'$

Bu eşitliktede 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 tanδ, Ɛ" ve Ɛ' değerlerinin gösterimi ( 2.45 GHz, 20°C)

**İyonik İletim:**

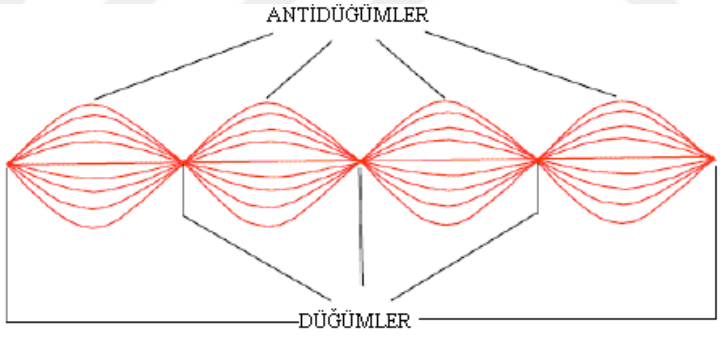
Bir maddenin mikrodalga ışını altında enerji absorplaması için iyon ve iyonik türlerin olması gerekir. İyonlar ya da iyonik türler içeren bir çözelti elektrik alanın etkisi altında iken çözelti boyunca bu iyonlar hareket eder. Bu esnada çarpışmaların sayısındaki artış sebebiyle enerji harcanır. Kinetik 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

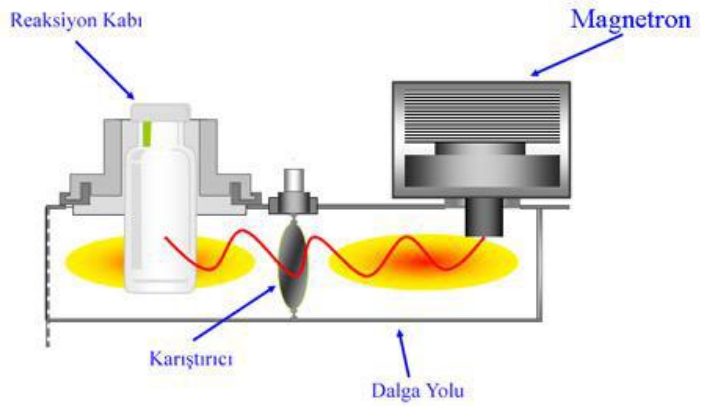
Tek-mod mikrodalga cihazının en önemli özelliği içerisinde sabit duran bir dalga deseninin oluşmasıdır (Şekil 1.28.). Sabit duran dalga deseni aynı genişliğe sahip farklı yönlere titreşen alanın engellenmesiyle gerçekleştirilir. Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve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




**Şekil 1.28.** Sabit duran dalga deseni

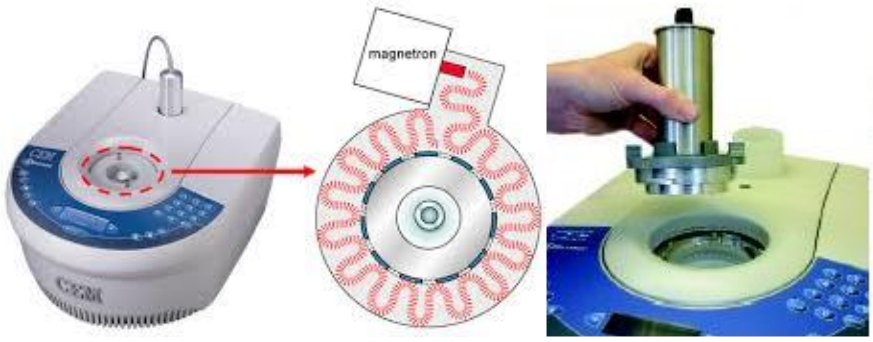
Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu antidüğümlerin bir düzeninden oluşur. Tek modlu (monomod) mikrodalga cihazlarda, homojen tek bir dalga numune üzerine gönderilmektedir. Bundan dolayı, bu sistemde küçük moleküller ile etkileşme

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

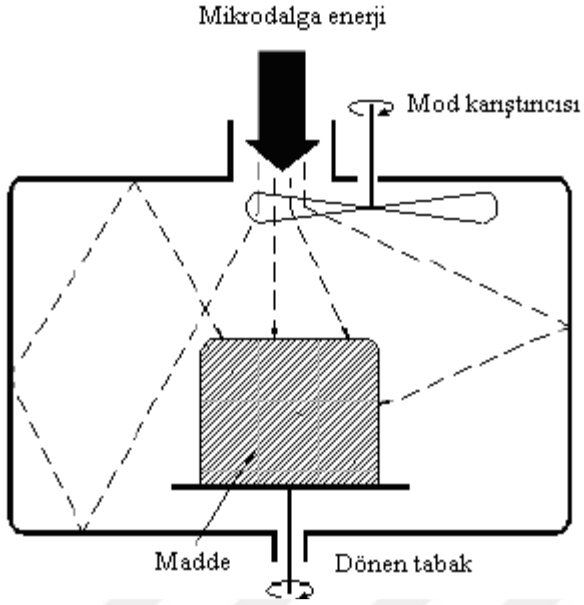
Tek-mod mikrodalga cihazlarının belirli avantajları vardır. Bunlar; bir tek-mod mikrodalga cihazı homojen enerji dağılımı sağlar. Yüksek güç yoğunluğu sağlayarak hızlı ısıtmaya sebep olur. Küçük miktarlarla çalışma olanağı sağlar. Parametrelerin kontrolü ve tekrarlanabilirlik sebebiyle kimyasal sentez 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 yansırlar, 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 ışıma 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 yönteme oranla daha saf ve daha yüksek verimde ürünler elde edilebilir [45]. Klasik ısıtma metotlarından farklı olarak karışımın her tarafına homojen ısıtma sağlar. Uygun sekilde 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

$^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, TMS) ve. $^{31}$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 Shımadzu 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 |
| $K_2CO_3$ | 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(alünimyum 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 |
| Tetrahidrofuran | 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

Tetrahidrofuran : $CaH_2$ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

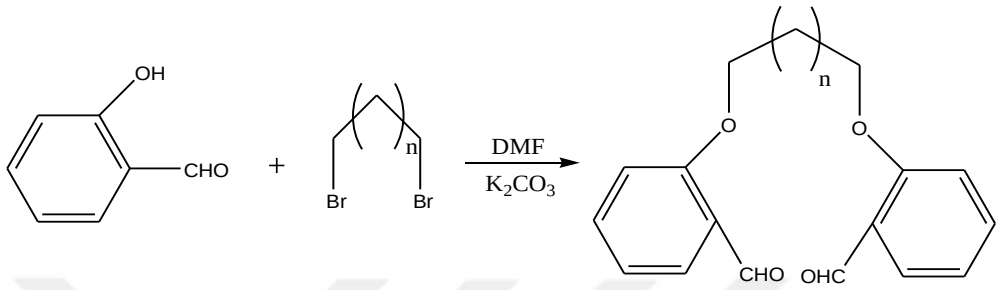
Toluen : $CaH_2$ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Trimer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

## 2.5. Yöntem

### 2.5.1. Dialdehit Bileşikleri Sentezi




**n=** 0,2,3

**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°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) Bileşiğinin Sentezi

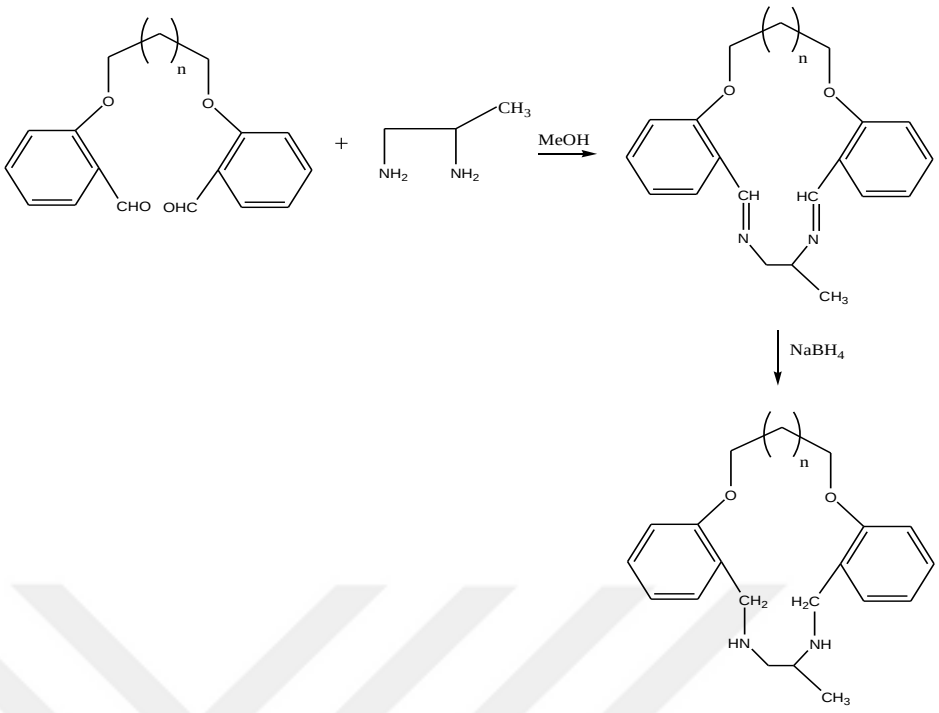
Salisilaldehit (15 mL, 144 mmol) DMF (100 mL) içinde çözüldü. Karışıma $K_2CO_3$ (20 g, 144 mmol) ve 1,4-dibromobütan (8,5 mL, 72 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 150°C'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500 mL'lik) alınıp üzerine 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) Bileşiğinin 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°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 diamin bileşiklerinin 1:1 reaksiyonu ile imin bileşikleri elde edildi. İmin bileşiklerinin $NaBH_4$ ile indirgenmesiyle makrohalkalı amin bileşikleri sentezlendi.




**n**= 0,2,3

**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-azasiklotetradesin (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 indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan

sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağımsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:$CHCl_3$ (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]diok-za[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 $NaBH_4$ ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağımsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:$CHCl_3$ (1:1) ve daha sonra THF kullanılarak saflaştırıldı. (Sarı katı) Verim: 0,73 g (%32)

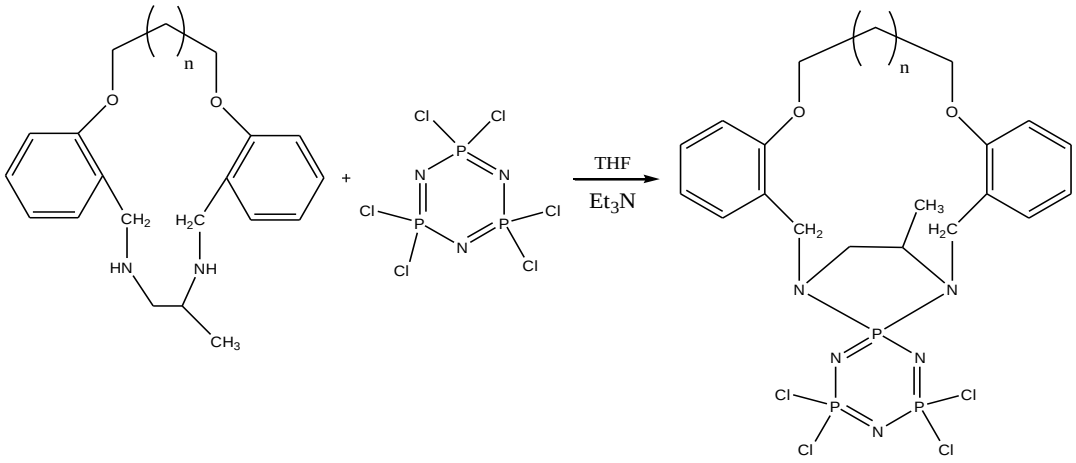
### 2.5.2.3. 18-Metil-7,8,9,10,16,17,18,19,20,21-dekahidro-6H dibenzo [b,j][1,12] di-okza[5,8]diazasikloheptadesin (6) Bileşiğinin Sentezi

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 $NaBH_4$ ilave edilerek indirgendi. Çözücü vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı kısım kloroform ile ekstrakte edildi. Organik kısım ayırma hunisi ile ayrıldıktan sonra çözücü evapore edildi. Elde edilen yağımsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak THF:$CHCl_3$ (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-2λ$^5$,4λ$^5$,6λ$^5$-spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2) dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triaza-trifosfinin] (7) Bileşiğinin 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 yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$: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-2λ$^5$,4λ$^5$,6λ$^5$-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]tri-azatrifosfinin] (8) Bileşiğinin Sentezi**

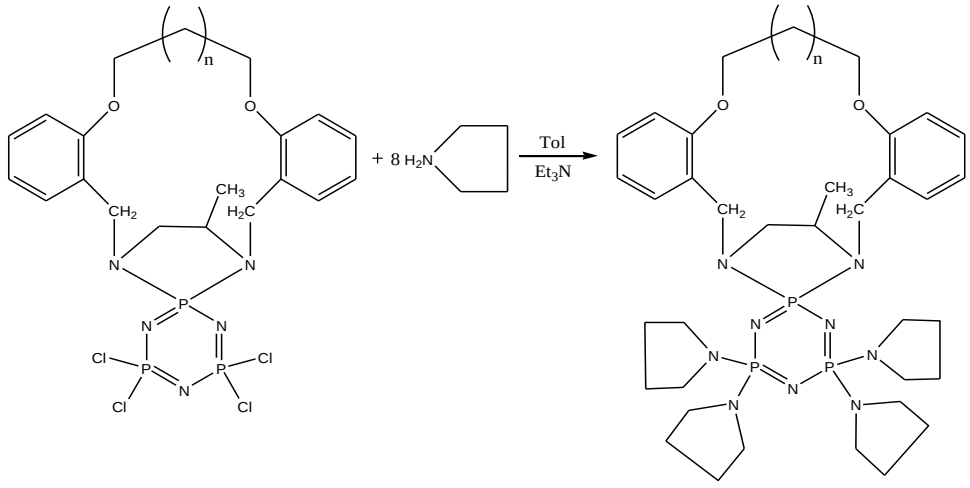
Trimer (2 g, 5,75 mmol) THF (75mL) içinde çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,0 mL) eklendi. Bileşik **5**'in (1,96 g, 5,75 mmol) THF (75 mL)'deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı ve çöken beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$: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$\lambda^5$,4$\lambda^5$,6$\lambda^5$-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triaza-trifosfinin] (9) Bileşiğinin 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 yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$:hekzan (1:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı) Verim: 0,99 g (% 27)

### 2.5.4. Tamamen Sübstitüe Fosfazen Bileşikleri Sentezi

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




**n**= 0,2,3

**Şekil 2.4.** Tamamen sübstitüe olmuş fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

### 2.5.4.1. (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2$\lambda^5$,4$\lambda^5$,6$\lambda^5$ -spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (10) Bileşiğinin 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 yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$: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$\lambda^5$,4$\lambda^5$,6$\lambda^5$-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (11) Bileşiğinin 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 yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$: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$\lambda^5$,4$\lambda^5$,6$\lambda^5$-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (12) Bileşiğinin 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 yağımsı kısım elüent olarak $CHCl_3$:THF (10:1) karışımı kullanılarak flash kromatografi cihazı ile silika kolonda saflaştırıldı. (Beyaz katı) Verim: 0,54 g (%44)

# 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

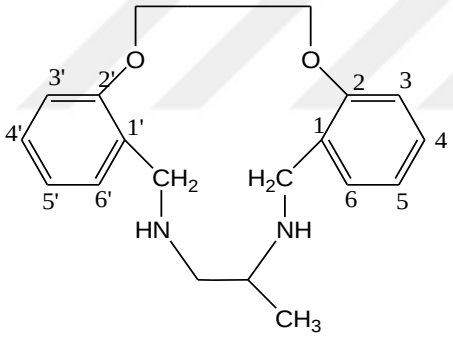
Çalışmada, dialdehit bileşikleri, dibenzo-amino-taç eter bileşikleri, kısmen sübstitüe monotopik kripta fosfazen bileşikleri ve tamamen sübstitüe monotopik kripta fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen karışımlar, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi ve flash kromatografisi teknikleri kullanılarak bileşenlerine ayrılmıştır. Saf olarak elde edilen bileşiklerin yapıları, kütle spektrometresi (MS), FTIR, RAMAN, Element analizi ve NMR( $^{1}H$, $^{13}C$, $^{31}P$, 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

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 3.1.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td>
</td><td colspan="2">Kapalı Formülü: $C_{19}H_{24}N_2O_2$<br>m/z: 312 (312 [M]+)<br>En: 121°C<br>Verim : %76<br>Element analizi:<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 73,03 7,74 10,24<br>Bulunan 70,82 7,49 8,37</td></tr>
<tr><td colspan="3">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td>Atom Grubu</td><td>$^{1}H$-</td><td>$^{13}C$-</td></tr>
<tr><td>$CH_3$</td><td>1,05 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6,2)</td><td>18,6</td></tr>
<tr><td>NHCH₂</td><td>2,68 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 11,8)<br>2,46 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 11,8 ve $^{3}J_{HH}$ = 9,4)</td><td>54,5</td></tr>
<tr><td>NHCH</td><td>2,84 (bs, 1H)</td><td>51,0</td></tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| NH | 2,36 (bs, 2H) | - |
| Ar-***CH₂ (1)*** | 3,59 ve 3,85 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 11,9) | 50,7 |
| Ar-***CH₂(2)*** | 3,71 ve 3,74 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 11,6) | 47,3 |
| O***CH₂*** (1) | 4,26 ve 4,32 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 8,3) | 66,8 |
| O***CH₂*** (2) | 4,26 ve 4,32 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 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, $^2J_{HH}$ = 7,8) | 112,1 |
| ***CH*** (Ar) (3') | 6,84 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,8) | 111,8 |
| ***CH*** (Ar) (4) | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 6,6) | 128,5 |
| ***CH*** (Ar) (4') | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 6,6) | 128,5 |
| ***CH*** (Ar) (5) | 6,88 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,3) | 121,2 |
| ***CH*** (Ar) (5') | 6,88 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,3) | 121,2 |
| ***CH*** (Ar) (6) | 7,15 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,2) | 131,0 |
| ***CH*** (Ar) (6') | 7,15 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,2) | 130,9 |

Bileşiğin 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. Bileşiğin 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 ($^{1}H$, $^{13}C$) ve 2D (HMBC, HSQC) NMR tekniklerinden faydalanılarak analiz edilmiştir. Spektrumda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki $C\boldsymbol{H_3}$ protonları N***CH*** protonu tarafından yarılmış dublet pik, N***CH*** protonları ise $C\boldsymbol{H_3}$ ve NH$\boldsymbol{CH_2}$ protonları tarafından yarılarak multiplet olarak rezonans olmuştur. NH$\boldsymbol{CH_2}$ protonları birbirinden farklı rezonans olmuştur. Bunlardan birisi 2,68 ppm'de dublet, diğeri ise 2,46 ppm'de dubletin dubleti pikler olarak görülmüştür. Bu iki protonun farklı rezonans olması diastereotopik olduklarını göstermektedir. Aynı zamanda 2.68 ppm'de sinyal veren proton sadece aynı karbon üzerindeki proton ile etkileşirken 2,46 ppm'de sinyal veren proton hem ikiz proton ile hemde NH***CH*** protonu ile etkileşmiştir. Yapıdaki Ar-$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarının dördüde

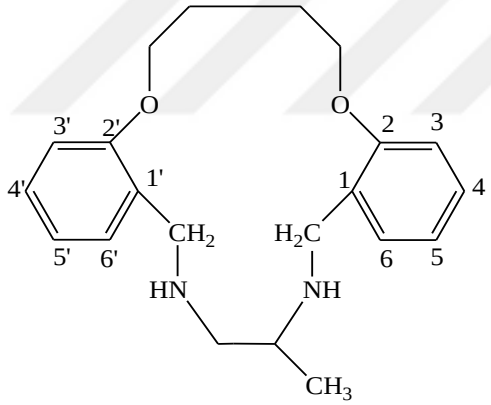
farklı rezonans olmuştur. Aynı şekilde her iki Ar-$\boldsymbol{CH_2}$ karbonuda birbirinden farklı rezonans olmuştur. 50,70 ppm karbonu üzerindeki protonlar 3,59 ve 3,85 ppm'de bir birlerinden farklı rezonans olmuş (0,26 ppm) ve birbirlerini ikiye yarmışlardır. 47,34 ppm karbonu üzerindeki iki protonlarda 3,71 ve 3,74 ppm'de birbirlerinden farklı rezonans olmuş (0,03 ppm) 11,6 Hz ile ikiye yarılmışlardır. Bu farklanmalar hidrojenlerin dördününde magnetik olarak eşdeğer olmadığını ve diastereotopik olduklarını göstermektedir. Yapıdaki O$\boldsymbol{CH_2}$ hidrojenleri ve karbonlarıda birbirlerinden farklı rezonans olmuşlardır. $^{13}$C NMR spektrumundaki pik sayıları ve kimyasal kayma değerleri bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedrir. 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 kütlenin %6,2'si kaybolmuştur. Bu sıcaklıktan 900 °C'ye kadar her hangi 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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




**Kapalı Formülü:** $C_{21}H_{28}N_2O_2$

**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** ($\delta$ = ppm, $J$ = Hz)

| **Atom Grubu** | **$^{1}H$-** | **$^{13}C$-** |
|---|---|---|
| $CH_3$ | 1,09(d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6,1) | 18,7 |
| NH***CH₂*** | 2,69 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,1)<br>2,58 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,1 ve $^{3}J_{HH}$ = 8,5) | 55,7 |

| | | |
|---|---|---|
| NH***CH*** | 2,79 (bs, 1H) | 51,7 |
| NH | 1,98 ve 2,16 (bs, 2H) | - |
| Ar-***CH₂ (1)*** | 3,67 ve 3,73 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 12,0) | 47,5 |
| Ar-***CH₂(2)*** | 3,65 ve 3,76 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 12,0) | 50,7 |
| $OCH_2$***CH₂*** (1) | 2,15 (m, 2H) | 26,4 |
| $OCH_2$***CH₂*** (2) | 2,04 (m, 2H) | 26,5 |
| O***CH₂*** (1) | 4,08 (m, 2H) | 66,9 |
| O***CH₂*** (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, $^2J_{HH}$ = 6,9) | 111,4 |
| ***CH*** (Ar) (3') | 6,83 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 6,9) | 111,5 |
| ***CH*** (Ar) (4) | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 8,1) | 128,4 |
| ***CH*** (Ar) (4') | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 8,1) | 128,4 |
| ***CH*** (Ar) (5) | 6,82 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,0) | 120,4 |
| ***CH*** (Ar) (5') | 6,82 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,0) | 120,5 |
| ***CH*** (Ar) (6) | 7,15 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,5) | 130,6 |
| ***CH*** (Ar) (6') | 7,15(d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,5) | 130,8 |

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

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

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

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

$^1$H NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. N***CH₂***, Ar-***CH₂*** ve $OCH_2$***CH₂*** protonları birbirlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görülmektedir. Ancak O***CH₂*** protonları aynı kimyasal kayma değerinde çıkarak birbirlerinden farklı rezonans olmamıştır. Aynı karbon üzerindeki protonların birbirlerini yarmış olması bu protonların diastereotopik protonlar olduğunu göstermektedir. $^{13}$C NMR spektrumundaki pik sayıları ve

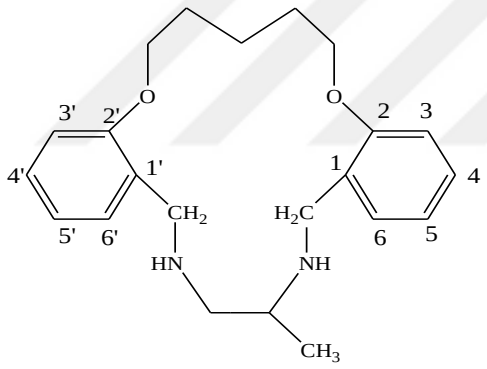
kimyasal kayma değerleri bileşiğin simetrik olmadığını göstermektedir. Bütün karbon atomları birbirlerinden farklı rezonans olmuştur.

Bileşiğin TGA termogramında 200 °C'ye kadar bir miktar kütle kaybolmuş ve 200 °C'de bozunmaya başlamştır. 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td></td><td colspan="3">Kapalı Formülü: $C_{22}H_{30}N_2O_2$<br>m/z: 354 (354 [M]+)<br>En: 79°C<br>Verim : % 56<br>Element analizi:<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 74,52 8,53 7,90<br>Bulunan 72,58 8,00 7,70</td></tr>
<tr><td colspan="4">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td>Atom Grubu</td><td colspan="2">$^{1}H$-</td><td>$^{13}C$-</td></tr>
<tr><td>$CH_3$</td><td colspan="2">1,06(d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 6,2)</td><td>18,9</td></tr>
<tr><td>NHCH₂</td><td colspan="2">2,58 (m, 2H)</td><td>55,6</td></tr>
<tr><td>NHCH</td><td colspan="2">2,78 (m, 1H)</td><td>52,9</td></tr>
<tr><td>NH</td><td colspan="2">1,88 (m, 2H)</td><td>-</td></tr>
<tr><td>Ar-CH₂ (1)</td><td colspan="2">3,77 ve 3,81 (d, 2H, $^{2}J_{HH}$ = 12,9)</td><td>47,4</td></tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| Ar-***CH₂(2)*** | 3,76 ve 3,82 (d, 2H, $^2J_{HH}$ = 12,9) | 50,5 |
| $OCH_2CH_2$***CH₂*** | 1,84 (m, 2H) | 24,4 |
| $OCH_2$***CH₂*** (1) | 1,88 (m, 2H) | 29,3 |
| $OCH_2$***CH₂*** (2) | 1,88 (m, 2H) | 29,2 |
| O***CH₂*** (1) | 4,01 (m, 2H) | 67,6 |
| O***CH₂*** (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, $^2J_{HH}$ = 8,0) | 111,0 |
| ***CH*** (Ar) (3') | 6,84 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 8,0) | 111,1 |
| ***CH*** (Ar) (4) | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,2) | 128,3 |
| ***CH*** (Ar) (4') | 7,18 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,2) | 128,3 |
| ***CH*** (Ar) (5) | 6,87 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,3) | 120,2 |
| ***CH*** (Ar) (5') | 6,87 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,3) | 120,3 |
| ***CH*** (Ar) (6) | 7,19 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,8) | 130,6 |
| ***CH*** (Ar) (6') | 7,21 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 7,8) | 130,7 |

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

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

FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı 3324$cm^{-1}$, 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.

$^1$H NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. N***CH₂*** protonlarına ait pikler multiplet halinde çıkmıştır. Aynı şekilde $OCH_2$***CH₂*** ve $OCH_2CH_2$***CH₂*** protolarına ait pikler multiplet olarak rezonans olmuştur. Yapıda sadece Ar-***CH₂*** protonlarının bir birlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görülmektedir. Dolayısı ile Ar-***CH₂*** protonları diastereotopik protonlardır. Bileşiğn $^{13}$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

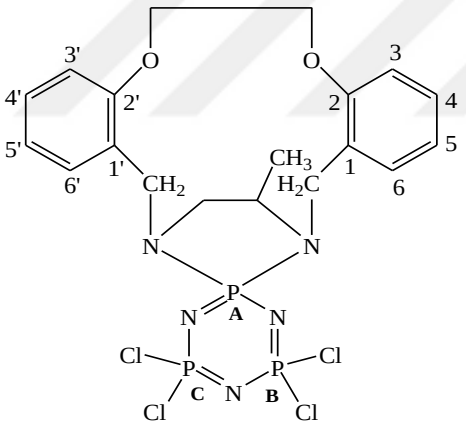
numaralı karbonlardaki protonlar aynı kimyasal kayma değerinde çıkarak birbirlerinden farklı rezonans olmamışlardır.

Bileşiğin DSC termogramında 79 °C'de keskin bir endoterm pik gözlenmiştir. Bu endoterm pik bileşiğin 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

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 3.4.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td colspan="2">
</td><td colspan="3">Kapalı Formülü: $C_{19}H_{22}N_5P_3O_2Cl_4$<br>m/z: 585 (585 [M]+)<br>En: 214°C<br>Verim : % 62<br><br>Element analizi :<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 38,85 3,78 11,92<br>Bulunan 38,78 3,73 11,81</td></tr>
<tr><td colspan="5">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td colspan="5">$^{31}$P-</td></tr>
<tr><td>Spin Sistemi</td><td colspan="2">$AX_2$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>δ $P_A$</td><td colspan="2">17,76</td><td colspan="2">$^{2}J_{AB}$ = 28,8</td></tr>
<tr><td>δ $P_B$</td><td colspan="2">19,37</td><td colspan="2">$^{2}J_{BC}$ = 71,9</td></tr>
<tr><td>δ $P_C$</td><td colspan="2">24,73</td><td colspan="2">$^{2}J_{AC}$: 56,3</td></tr>
</table>

| **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) |
| N***CH₂ (1)*** | 2,31 (m, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 11,0)<br>$^{3}J_{PH}$ = 8,3<br>$^{3}J_{HH}$ = 6,1 | 51,2 (d, $^{2}J_{PC}$=2,5) |
| N***CH₂ (2)*** | 3,17 (m, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 11,0)<br>$^{3}J_{PH}$ = 7,6<br>$^{3}J_{HH}$ = 6,1 | 51,2 (d, $^{2}J_{PC}$=2,5) |
| N***CH*** | 3,37 (m, 1H) | 47,5 |
| Ar-***CH₂ (1)*** | 3,78 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,3)<br>$^{3}J_{PH}$ = 11,7 )<br>4,14 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,3)<br>$^{3}J_{PH}$ = 14,4 ) | 45,5 (d, $^{2}J_{PC}$=4,2) |
| Ar-***CH₂(2)*** | 4,89 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 13,5)<br>$^{3}J_{PH}$ = 13,7 )<br>4,24 (dd, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 13,5)<br>$^{3}J_{PH}$ = 12,0 ) | 46,9 (d, $^{2}J_{PC}$=6,3) |
| O***CH₂*** (1) | 3,91 ve 4,27 (m, 2H) | 66,1 |
| O***CH₂*** (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 |

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

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

Bileşiğin FTIR spektrumunda, dibenzo-amino-taç eter bileşiklerinden olan **4** numaralı bileşiğin 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 sübstitüe 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. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları 1166 ve 1117 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir.

Bileşiğin RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3066 ve 3009 $cm^{-1}$'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2969 $cm^{-1}$, 2935 $cm^{-1}$, 2888 $cm^{-1}$ 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 asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 576 ve 535 $cm^{-1}$'de zayıf pikler olarak çıkmıştır.

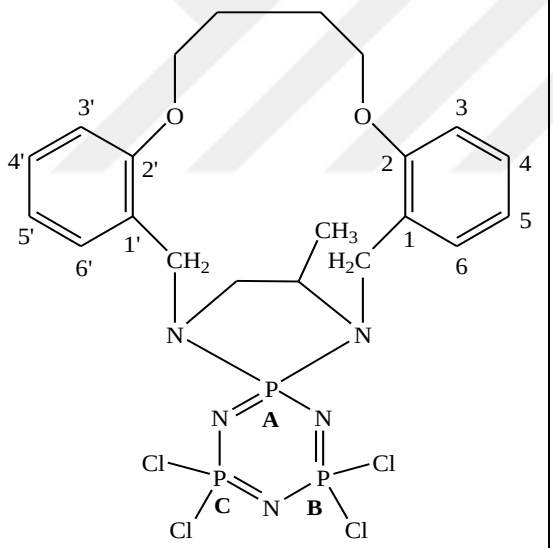
Bileşiğin $^{31}P$ NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. $P_A$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ =17,76 ppm'de dubletin dubleti (dd), $P_B$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 19,37 ppm'de dubletin dubleti ve $P_C$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 24,73 ppm'de yine dubletin dubleti olarak görülmüştür. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB}$ = 28,9, $^2J_{AC}$= 65,3 ve $^2J_{AC}$= 71,9 Hz olarak bulunmuştur. $^1H$ NMR spektrumunda pik grupları ve integral oranları incelendiğinde yapıdaki proton sayısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. $CH_3$ grubu protonları komşu N***CH*** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N***CH*** protonu ise hem $CH_3$ protonları tarafından hemde komşu N***CH₂*** protonları tarafından ayrı ayrı yarılmıştır. Ayrıca $P_A$ fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bunun sonucu CH protonuna ait pik, multiplet halinde gözlenmiştir. N***CH₂*** protonlarına ait piklerde aynı etkileşimlerden dolayı multiplet halinde çıkmıştır. Yapıdaki O***CH₂*** protolarına ait pikler de pik çokluğu olarak çıkmıştır. Ar-***CH₂*** protonlarının birbirlerinden farklı kimyasal kayma değerlerinde ve geminal protonlar tarafından yarıldığı görülmektedir. Dolayısı ile Ar-***CH₂*** protonları diastereotopik protonlardır. Her bir Ar-***CH₂*** grubu üzerindeki hidrojenlerin bir birinden 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td></td><td colspan="3">Kapalı Formülü: $C_{21}H_{26}N_5P_3O_2Cl_4$<br>m/z: 614 (615 [MH]+)<br>En: 148°C<br>Verim : % 60<br><br>Element analizi:<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 40,98 4,26 11,38<br>Bulunan 41,77 4,18 11,40</td></tr>
<tr><td colspan="4">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td colspan="4">$^{31}P$-</td></tr>
<tr><td>Spin Sistemi</td><td>$AX_2$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>δ $P_A$</td><td>16,72</td><td colspan="2">$^{2}J_{AB}$ = 22,1</td></tr>
<tr><td>δ $P_B$:</td><td>21,28</td><td colspan="2">$^{2}J_{BC}$ = 74,7</td></tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| δ $P_C$ | 42,03 | $^2J_{AC}$ = 61,0 |
| **Atom Grubu** | **$^1$H-** | **$^{13}$C-** |
| $CH_3$ | 1,00(d, 3H, $^3J_{HH}$ = 4,1) | 19,1 |
| N***CH₂ (1)*** | 2,41 (m, 1H, $^2J_{HH}$ = 15,0)<br>$^3J_{PH}$ = 7,3 | 50,0 ( $^2J_{PC}$=14,7) |
| N***CH₂ (2)*** | 3,01 (m, 1H, $^2J_{HH}$ = 15,0)<br>$^3J_{PH}$ = 9,0 | 50,0 ( $^2J_{PC}$=14,7) |
| N***CH*** | 3,50 (m, 1H, $^3J_{PH}$= 6,0) | 51,9 ($^2J_{PC}$= 12,8) |
| Ar-***CH₂ (1)*** | 3,69 ve 4,61 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12,6)<br>$^3J_{PH}$ = 7,4 ) | 43,9 |
| Ar-***CH₂(2)*** | 3,92 ve 4,00 (d, 2H, $^3J_{HH}$ = 12,4)<br>$^3J_{PH}$ = 7,3 ) | 45,7 ( $^2J_{PC}$=3,8) |
| $OCH_2$***CH₂*** (1) | 1,84 ve 2,04 (m, 2H) | 25,5 |
| $OCH_2$***CH₂*** (2) | 1,84 ve 2,32 (m, 2H) | 26,5 |
| O***CH₂*** (1) | 4,06 ve 4,13 (m, 2H) | 67,3 |
| O***CH₂*** (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 |

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

Bileşiğin 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. Bileşiğin $^{31}$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. Bileşiğin FTIR spektrumunda, çıkış maddesi olan **5** numaralı dibenzo-amino-taç eter bileşiğin 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 sübstitüe olmasının bir sonucudur.

Bileşiğin 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 N***CH*** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N***CH*** protonu ise $CH_3$ protonları tarafından dörde, komşu N***$CH_2$*** protonlarının her biri tarafından ikiye ve $P_A$ fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multiplet olarak gözlenmiştir. N***$CH_2$*** 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

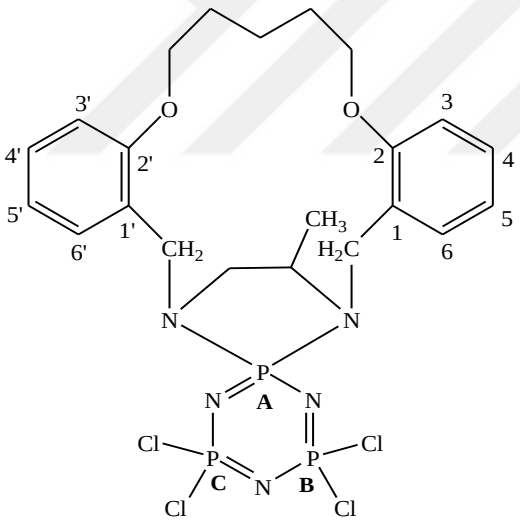
durum Ar-***CH₂***, O***CH₂*** ve $OCH_2$***CH₂*** protonlarında da gözlenmiştir. N***CH₂*** protonlarına ait pikler birbirleri ile geminal etkileşim, N***CH*** protonu ile üç bağ uzaklıktan ve yine $P_A$ fosforu ile üç bağ uzaklıktan etkileşim nedeni ile multiplet olarak çıkmıştır. Ar-***CH₂*** gruplarına 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 O***CH₂*** protoları ve $OCH_2$***CH₂***'de kendi içlerinde birbirlerinden farklı rezonans olarak multiplet 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 yarılmıştır.

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 kütlenin 546,7'si kaybolmuş, 750 °C ile 900 °C aralığında ise %18,2'si kaybolmuştur. Kütlenin %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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td>
</td><td>Kapalı Formülü: $C_{22}H_{28}N_5P_3O_2Cl_4$<br>m/z: 629 (629 $[M]^+$)<br>En: 186°C<br>Verim : % 27<br>Element analizi:<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 41,97 4,49 11,13<br>Bulunan 41,79 4,53 10,96</td></tr>
<tr><td colspan="2">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td colspan="2">$^{31}$P-</td></tr>
</table>

| **Spin Sistemi** | $AX_2$ | |
|---|---|---|
| δ $\mathbf{P_A}$ | 16,72 | $^{2}J_{AB}$ = 22,1 |
| δ $P_{B:}$ | 21,28 | $^{2}J_{BC}$ = 74,7 |

| | | |
|---|---|---|
| δ $P_C$ | 42,03 | $^2J_{AC}$ = 61,0 |
| **Atom Grubu** | **$^1$H-** | **$^{13}$C-** |
| | | |
| $CH_3$ | 0,79 (d, 3H, $^3J_{HH}$ = 5,2) | 20,4(d, $^3J_{PC}$=6,4) |
| N***CH₂ (1)*** | 2,40 (m, 1H ) | 49,9 ( $^2J_{PC}$=15,8) |
| N***CH₂ (2)*** | 3,07 (m, 1H, $^2J_{HH}$ = 12,7)<br>$^3J_{PH}$ = 7,9 | 49,9 ( $^2J_{PC}$=15,8) |
| N***CH*** | 3,41 (m, 1H ) | 52,5 (d, $^2J_{PC}$= 13,0) |
| Ar-***CH₂ (1)*** | 3,58 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 12,4)<br>3,80 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 12,4)<br>$^3J_{PH}$ = 12,4 ) | 43,9 ( d, $^2J_{PC}$=7,4) |
| Ar-***CH₂(2)*** | 4,18 (dd, 1H $^3J_{HH}$ = 12,4<br>$^3J_{PH}$ = 7,5 )<br>4,52 (dd, 1H, $^3J_{HH}$ = 11,1)<br>$^3J_{PH}$ = 11,1 | 46,2 (d, $^2J_{PC}$=5,5) |
| $OCH_2CH_2$***CH₂*** | 1,04 ve 2,74 (m, 2H) | 27,1 |
| $OCH_2$***CH₂*** (1) | 1,60 ve 2,13 (m, 2H) | 29,3 |
| $OCH_2$***CH₂*** (2) | 1,60 ve 2,13 (m, 2H) | 29,7 |
| O***CH₂*** (1) | 3,86 ve 4,31 (m, 2H) | 67,4 |
| O***CH₂*** (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 |

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

Bileşiğin 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. Bileşiğin FTIR spektrumunda, çıkış maddesi olan **6** numaralı dibenzo-bis-imino-taç eter bileşiğinin 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.

Bileşiğin FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik 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 asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 571, 550 ve 509 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir.

Bileşiğin 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. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bandları şiddetleri zayıf olarak 1240 $cm^{-1}$ ve 1165 $cm^{-1}$'de gözlenmiştir.

Bileşiğin $^{31}P$ 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 $^2J_{AC}$= 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. Bileşiğin $^1H$ NMR spektrumunda, $CH_3$ grubu protonları komşu N***CH*** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N***CH*** protonu ise $CH_3$ protonları tarafından dörde, komşu N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarının her biri tarafından ikiye ve PA fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multiplet olarak gözlenmiştir. N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarına ait pikler 2,40 ve 3,07ppm'de farklı kimyasal kayma değerlerinde çıkmıştır. Aynı durum Ar-$\boldsymbol{CH_2}$, O$\boldsymbol{CH_2}$, $OCH_2\boldsymbol{CH_2}$ ve $OCH_2CH_2\boldsymbol{CH_2}$ protonlarında da gözlenmiştir. N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarına ait pikler birbirleri

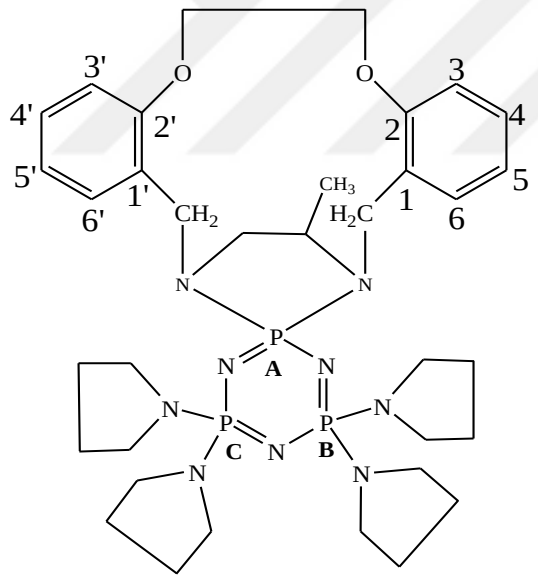
ile geminal etkileşim, N***CH*** protonu ile üç bağ uzaklıktan ve yine PA fosforu ile üç bağ uzaklıktan etkileşim nedeni ile çoklu pik olarak çıkmıştır. Ar-$\boldsymbol{CH_2}$ gruplarındaki dört hidrojen atomu da birbirinden farklı δ değerinde pik vermiştir. Bileşiğin yapısındaki aromatik protonlarda farklı rezonans olmuştur. Bileşiğn $^{13}$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 yarılmıştır.

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 kütlenin % 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td></td><td colspan="3">Kapalı Formülü: $C_{35}H_{54}N_9P_3O_2$<br>m/z: 725 (725 $[M]^+$)<br>En: 136°C<br>Verim : % 92<br>Element analizi:<br>%C %H %N<br>Hesaplanan 57,90 7,50 17,38<br>Bulunan 57,47 7,22 17,63</td></tr>
<tr><td colspan="4">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td colspan="4">$^{31}$P-</td></tr>
<tr><td>Spin Sistemi</td><td colspan="2">ABC</td><td></td></tr>
<tr><td>δ P<sub>A</sub></td><td colspan="2">13,39</td><td>$^{2}J_{AB}$ = 15,2</td></tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| $\delta P_{B:}$ | 13,78 | $^{2}J_{BC}$ = 41,0 |
| $\delta P_{C}$ | 19,45 | $^{2}J_{AC}$ = 47,7 |
| **Atom Grubu** | **$^{1}$H-** | **$^{13}$C-** |
| $CH_3$ | 0,31 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$= 6,1) | 20,2 (d, $^{3}J_{PC}$=5,4) |
| $NCH_2$***$CH_2$*****(pyr)** | 1,62 (m, 4H)<br>1,70 (m, 4H)<br>1,85 (m, 8H) | 26,3 (d,$^{3}J_{PC}$= 9,2)<br>26,4 ( d,$^{3}J_{PC}$= 9,2)<br>26,5 ve 26,5 ( d, $^{3}J_{PC}$= 8,7) |
| N***$CH_2$ (1)*** | 2,11 (m, 1H) | 47,4 (d, $^{2}J_{PC}$=15,1) |
| N***$CH_2$ (2)*** | 3,49 (m, 1H) | 47,4 (d, $^{2}J_{PC}$= 15,1) |
| N***CH*** | 4,08 (m, 1H) | 51,8 (d, $^{2}J_{PC}$= 17,8) |
| Ar-***$CH_2$ (1)*** | 3,95 ve 3,62 (dd, 2H, $^{2}J_{HH}$ = 12,9)<br>$^{3}J_{PH}$ = 11,9 ) | 45,8 ( d, $^{2}J_{PC}$= 6,1) |
| Ar-***$CH_2$(2)*** | 4,51 ve 4,86 (dd, 2H, $^{3}J_{HH}$ = 12,9)<br>$^{3}J_{PH}$ = 11,9 ) | 46,5 (d, $^{2}J_{PC}$= 6,3) |
| N***$CH_2$ (pyr)*** | 2,87 ve 2,93 (m, 4H)<br>3,07 ve 3,16 ( m, 4H)<br>3,28 ( m, 6H)<br>3,33 ( m, 2H ) | 46,0 (d, $^{2}J_{PC}$=4,3)<br>46,3 (d, $^{2}J_{PC}$=4,5)<br>46,5 (d, $^{2}J_{PC}$=4,7)<br>46,6 (d, $^{2}J_{PC}$=4,5) |
| O***$CH_2$*** (1) | 4,21 ve 4,26 (dd, 1H,<br>$^{2}J_{HH}$= 10,9<br>$^{3}J_{HH}$=8,2) | 65,2 |
| O***$CH_2$*** (2) | 4,55 ve 4,44 (dd, 1H,<br>$^{2}J_{HH}$= 11,2<br>$^{3}J_{HH}$=7,4) | 65,4 |

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

Bileşiğin 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 sübstitüe olmamış klor atomunun kalmadığını göstermektedir. Bileşiğin 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 sübstitüe 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 ppm'de dubletin dubleti (dd), $P_B$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 13,78 ppm'de dubletin dubleti ve $P_C$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 19,45 ppm'de yine dubletin dubleti olarak çıkmıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri; $^2J_{AB}$ = 12,7, $^2J_{AC}$= 41,0 ve $^2J_{AC}$= 47,7 Hz olarak bulunmuştur. Bileşik **4**'ün yapısında bulunan klor gruplarının pirolidin ile sübstitüe olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin $^1H$ NMR spektrumunda, $\boldsymbol{CH_3}$ grubu protonları komşu N***CH*** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N***CH*** protonu ise $\boldsymbol{CH_3}$ protonları tarafından dörde, komşu N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarının her biri tarafından ikiye ve PA fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle pik

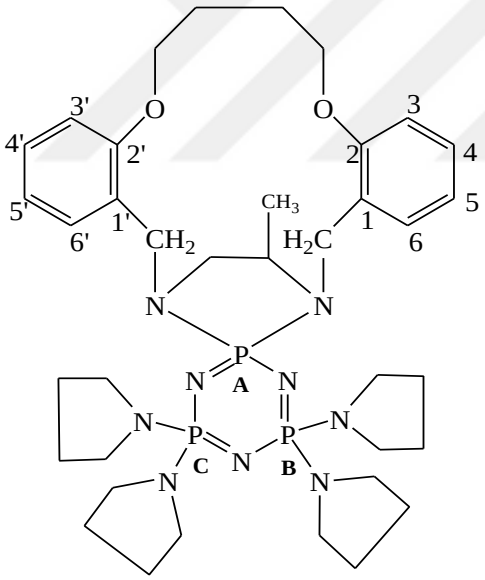
multiplet olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının $NCH_2\boldsymbol{CH_2}$ protonlarına ait pikler, multiplet olarak 1,62, 1,70 ve 1,85 ppm'de üç grup halinde çıkmıştır. Pirolidin halkasının $N\mathbf{CH_2}$ protonları ise dört farklı gruba ayrılmıştır. Bu hidrojen atomlarına ait pikler pirolidin halkalarındaki $NCH_2\boldsymbol{CH_2}$ protonları tarafından ve fosfor atomları tarafından yarıldığından dolayı pik çoklukları halinde gözlenmiştir. $N\boldsymbol{CH_2}$ protonlarına ait pikler pirolidin halkalarının $N\boldsymbol{CH_2}$ sinyallerinden farklı rezonans olarak iki ayrı kimyasal kayma değerinde multiplet halinde görülmüştür. Bileşiğin yapısındaki Ar-$\boldsymbol{CH_2}$ ve $O\boldsymbol{CH_2}$ protonlarının tamamı birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğn $^{13}C$ 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 arasıdır. 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 çözücüden 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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




**Kapalı Formülü:** $C_{37}H_{58}N_9P_3O_2$

**m/z:** 753 (753 $[M]^+$)

**En:** 180°C

**Verim :** % 57

Element analizi:

| | **%C** | **%H** | **%N** |
|---|---|---|---|
| Hesaplanan | 58,93 | 7,76 | 16,73 |
| Bulunan | 57,90 | 7,15 | 16,16 |

**NMR** (δ = ppm, *J* = Hz)

**$^{31}$P-**

| **Spin Sistemi** | ABC | |
|---|---|---|
| δ $\mathbf{P_A}$ | 12,73 | $^{2}J_{AB}$ = 12,7 |
| δ $P_{B:}$ | 13,67 | $^{2}J_{BC}$ = 40,5 |

| | | |
|---|---|---|
| δ $P_C$ | 17,13 | $^2J_{AC}$ = 51,9 |
| **Atom Grubu** | **$^1$H-** | **$^{13}$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)<br>1,75 (m, 2H)<br>1,75 (m, 2H)<br>1,86 (m,6H)<br>1,93 (m, 2H) | 26,3 (d,$^3J_{PC}$= 9,2)<br>26,3 ( d,$^3J_{PC}$= 9,2)<br>26,4 ( d, $^3J_{PC}$= 9,2)<br>26,5 (d, $^3J_{PC}$= 9,3)<br>26,3 (d, $^3J_{PC}$= 9,2) |
| N***$CH_2$ (1)*** | 2,04 (m, 1H) | 49,3 (d, $^2J_{PC}$=16,2) |
| N***$CH_2$ (2)*** | 3,43 (m, 1H) | 49,3 (d, $^2J_{PC}$= 16,2) |
| N***CH*** | 4,07 (m, 1H) | 51,1 (d, $^2J_{PC}$= 13,4) |
| Ar-***$CH_2$ (1)*** | 3,61 (d, 1H, $^2J_{HH}$ = 12,4 ve $^3J_{PH}$ = - )<br>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 $^3J_{PH}$ = - )<br>4,52 (dd, 1H, $^2J_{HH}$ = 13,6 ve $^3J_{PH}$ = 9,7 ) | 46,2 (d, $^2J_{PC}$= 6,1) |
| N***$CH_2$ (pyr)*** | 3,12 (m, 4H)<br>3,17 ve 3,21 (m, 4H)<br>3,28 ( m, 6H)<br>3,39 ( m, 2H ) | 46,3 (d, $^2J_{PC}$=5,1)<br>46,3 (d, $^2J_{PC}$=6,2)<br>46,7 (d, $^2J_{PC}$=5,9)<br>46,7 (d, $^2J_{PC}$=5,9) |
| $OCH_2$***$CH_2$*** | 2,02 ve 2,16 (m, 4H) | 26,0 |
| O***$CH_2$*** (1) | 3,94 (m, 1H)<br>4,13 (m,1H) | 67,8 |
| O***$CH_2$*** (2) | 4,09 (m, 2H) | 67,7 |

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

Bileşiğin 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 sübstitüe olmamış klor atomunun kalmadığını göstermektedir.

Bileşiğin 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 dötr 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 1014$cm^{-1}$'de gözlenmiştir. Yapıdaki karakteristik P=N bandları 1200, 1118 ve 1084 $cm^{-1}$'de çıkmıştır. Bileşikteki klor atomlarının tamamen sübstitüe 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 $^{31}P$ NMR spektrumu AMX türü bir spektrumdur. $P_A$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ =12,73 ppm'de dubletin dubleti (dd), $P_B$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 13,67 ppm de dubletin dubleti ve $P_C$ fosfor atomuna ait pik $\delta$ = 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 sübstitüe olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin $^1H$ NMR spektrumunda, $\boldsymbol{CH_3}$ grubu protonları komşu N$\boldsymbol{CH}$ protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N$\boldsymbol{CH}$ protonu ise $\boldsymbol{CH_3}$ protonları tarafından dörde, komşu N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarının her biri tarafından ikiye ve PA fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multiplet olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının $NCH_2\boldsymbol{CH_2}$ protonlarına ait pikler, beş farklı grup halinde, pik çoklukları halinde çıkmıştır. Pirolidin halkasının N$\boldsymbol{CH_2}$ protonlarıda yine beş farklı gruba

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

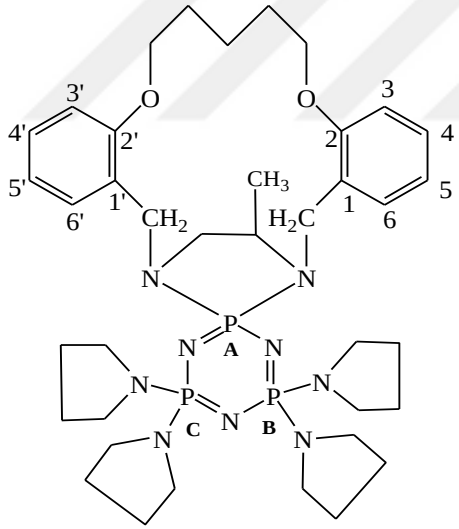
Bileşiğin TGA termogramında, 50 °C'den başlayarak 900 °C'ye kadar kütle kayıpları görülmektedir. Toplam kütle kaybı % 78 civarındadır. 150 °C'ye kadar olan kütle kayıpları yapıda hapsolmuş çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200 °C'de başlayıp 550 °C'ye kadar olan kayıplar çok basamaklı olup 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 ayrıldığının 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 ($^{1}H$, $^{13}C$, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

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

<table>
<tr><td></td><td colspan="3">Kapalı Formülü: $C_{38}H_{60}N_9P_3O_2$<br>m/z: 767 (767 $[M]^+$)<br>En: 231°C<br>Verim : % 44<br><br>Element analizi:<br><table><tr><th></th><th>%C</th><th>%H</th><th>%N</th></tr><tr><td>Hesaplanan</td><td>59,42</td><td>7,88</td><td>16,42</td></tr><tr><td>Bulunan</td><td>58,22</td><td>7,94</td><td>13,87</td></tr></table></td></tr>
<tr><td colspan="4">NMR (δ = ppm, J = Hz)</td></tr>
<tr><td colspan="4">$^{31}P$-</td></tr>
<tr><td>Spin Sistemi</td><td>ABC</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>δ $P_A$</td><td>13,16</td><td colspan="2">$^{2}J_{AB}$ = 16,8</td></tr>
</table>

| | | |
|---|---|---|
| δ $P_{B:}$ | 13,68 | $^{2}J_{BC}$ = 41,1 |
| δ $P_{C}$ | 15,25 | $^{2}J_{AC}$ = 49,6 |
| **Atom Grubu** | **$^{1}$H-** | **$^{13}$C-** |
| $CH_3$ | 1,23 (d, 3H, $^{3}J_{HH}$ = 5,8) | 19,6 (d, $^{3}J_{PC}$=2,8) |
| $NCH_2$***$CH_2$*****(pyr)** | 1,72 (m, 4H)<br>1,86(m, 4H)<br>1,88(m, 8H) | 26,3 (d,$^{3}J_{PC}$= 9,3)<br>26,5 ( d,$^{3}J_{PC}$= 8,9)<br>26,6( d, $^{3}J_{PC}$= 8,9) |
| N***$CH_2$ (1)*** | 2,15(m, 1H) | 48,2 |
| N***$CH_2$ (2)*** | 3,41 (m, 1H) | 48,3 |
| N***CH*** | 4,00 (m, 1H) | 49,7 (d, $^{2}J_{PC}$= 13,4) |
| Ar-***$CH_2$ (1)*** | 3,79 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,3 ve $^{3}J_{PH}$ = - )<br>4,57(t, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 12,3 ve $^{3}J_{PH}$ = 9,6) | 45,6 ( d, $^{2}J_{PC}$= 5,9) |
| Ar-***$CH_2$(2)*** | 3,85 (d, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 13,4 ve $^{3}J_{PH}$ = - )<br>4,59 (t, 1H, $^{2}J_{HH}$ = 13,4 ve $^{3}J_{PH}$ = 9,6 ) | 43,0 (d, $^{2}J_{PC}$= 8,7) |
| N***$CH_2$ (pyr)*** | 3,09 (m, 4H)<br>3,13ve 3,17 (m, 4H)<br>3,27 ( m, 6H)<br>3,41 ( m, 2H ) | 46,4 (d, $^{2}J_{PC}$=5,1)<br>46,4 (d, $^{2}J_{PC}$=4,9)<br>46,7 (d, $^{2}J_{PC}$=4,8)<br>46,8(d, $^{2}J_{PC}$=4,8) |
| $OCH_2CH_2$***$CH_2$*** | 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 |
| O***$CH_2$*** (1) | 3,79 (m, 1H) | 67,9 |

| | | |
|---|---|---|
| | 4,15 (m,1H) | |
| O***CH₂*** (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 |

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

Bileşiğin 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 sübstitüe 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.

Bileşiğin $^{31}P$ 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; $^{2}J_{AB}$ = 16,8, $^{2}J_{AC}$= 41,1 ve $^{2}J_{AC}$= 49,6 Hz olarak bulunmuştur. Klor gruplarının pirolidin ile sübstitüe

olması ile birlikte fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri daha yüksek alana kaymıştır. Aynı şekilde fosfor atomlarının etkileşim sabitleride küçülmüştür. Bileşiğin $^{1}$H NMR spektrumunda, ***CH₃*** grubu protonları komşu N***CH*** protonu tarafından ikiye yarılmıştır. N***CH*** protonu ise ***CH₃*** protonları tarafından dörde, komşu N***CH₂*** protonlarının her biri tarafından ikiye ve $P_A$ fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan ikiye yarılmıştır. Bu nedenle multiplet olarak gözlenmiştir. Pirolidin gruplarının $NCH_2$***CH₂*** protonlarına ait pikler, beş farklı grup halinde, multiplet olarak çıkmıştır. Pirolidin halkasının N***CH₂*** protonlarıda yine beş farklı gruba ayrılarak, pirolidin halkalarındaki $NCH_2$***CH₂*** protonları tarafından ve fosfor atomları tarafından yarıldığından dolayı pik çoklukları halinde gözlenmiştir. Spiro halkadaki iki N***CH₂*** protonu bir birinden farklı rezonans olarak δ= 2,15 ve 3,41 ppm de multiplet olarak çıkmıştır. Yapıdaki N***CH*** protonu üç bağ uzaklıktan N***CH₂*** protonları tarafından ayrı ayrı ve fosfor tarafından yarılarak multiplet olarak δ= 4,00 ppm'de çıkmıştır. Bileşiğin yapısındaki Ar-***CH₂*** protonlarının her birisi farklı kimyasal kayma değerine sahip olup 3,79 ve 3,85 ppm'de çıkan pikler sadece geminal etkileşimle hidrojenler tarafından yarılırken, 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 $OCH_2CH_2$***CH₂*** protonuda birbirinden farklı rezonans olarak 1,04ve 2,70 ppm'de pik çoklukları halinde çıkmışlardır. Ayrıca $OCH_2$***CH₂*** ve O***CH₂*** protonları da birbirlerinden farklı rezonans olmuştur. Bileşiğn $^{13}$C NMR spektrumunda, pirolidin gruplarının $NCH_2$***CH₂*** karbonlarına ait pikler üç farklı kimyasal kayma değerinde çıkarken, N***CH₂*** karbon atomlarına ait pikler dört farklı kimyasal kayma değerinde çıkmıştır. Yapıdaki karbon atomlarının tamamı birbirinden farklı rezonans olmuştur.

Bileşiğin 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 kütlesinin %55'ini bozunarak kaybetmiştir. 650 °C ile 900 °C arasında bir basamaklı %20 kütle kaybına karşılık gelen bir bozunma söz konusudur. Bileşiğin DSC termogramında, yapıdaki absorbe olmuş çözücü moleküllerinin uzaklaşmasına ait 50 °C ile 150 °C aralığında geniş endoterm pik gözlenmiştir. Bileşiğin 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 $N_3P_3Cl_6$ ile 1:1 mol oranında THF ortamında etkileştirilmesinden klor atomları içeren kısmen sübstütüe kriptafosfazen bileşikleri,

**d)** Kısmen sübstitüe kriptafosfazen bileşiklerinin yapılarındaki klor atomlarının mikrodalga yöntemi ile pirolidin grupları ile yer değiştirmesinden tamamen sübstitüe fosfazen 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

çözüldükten 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.

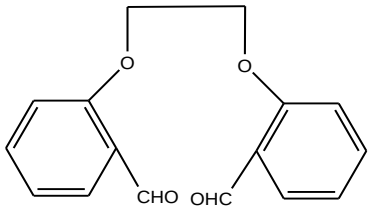
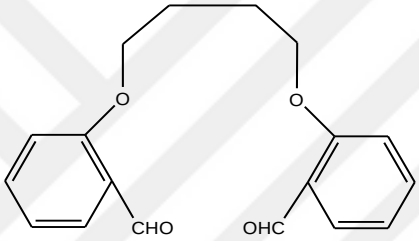
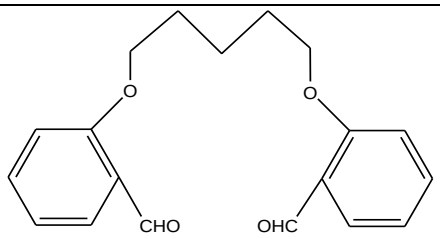
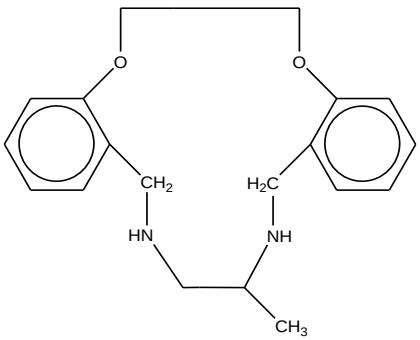
Dibenzo-diaza-taç eter bileşikleri (**4-6**), monospiro (**7-9**) fosfazen bileşikleri ve tamamen sübstitüe fosfazen bileşikleri (**10-12**) yapılarındaki $*CHCH_3$ karbon

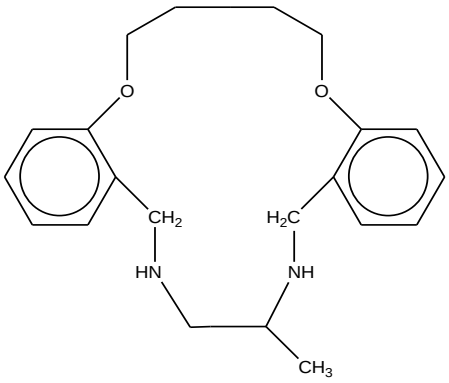
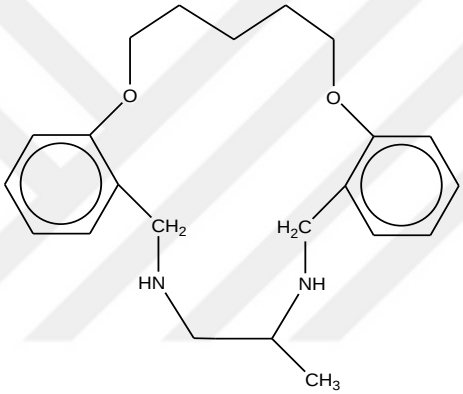
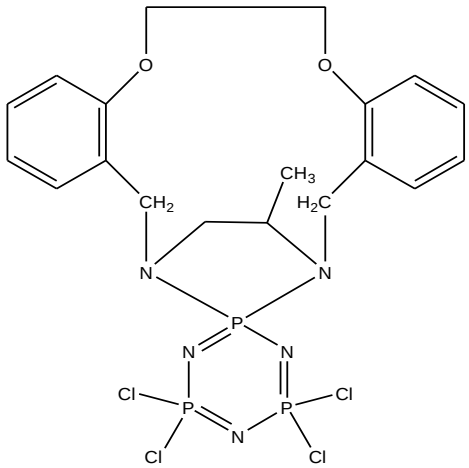
atomundan dolayı kiral bileşiklerdir. Ayrıca fosfazen bileşiklerinin yapılarındaki köprübaşı azot atomlarınında dönme engelli olması durumunda bu azot atomlarınında kiral merkez olabileceği anlaşılmaktadır. Ancak kiral bileşiklerin rezolusyonu tez kapsamı dışında tutulmuştur. Bu yönü ile yapılan çalışma,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

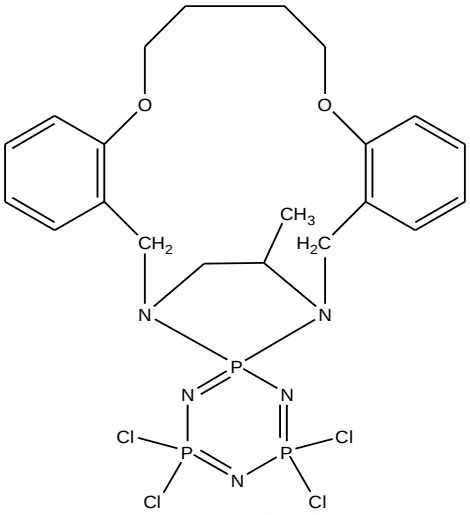
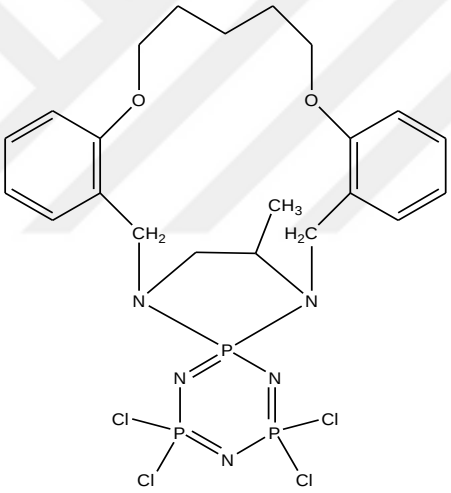
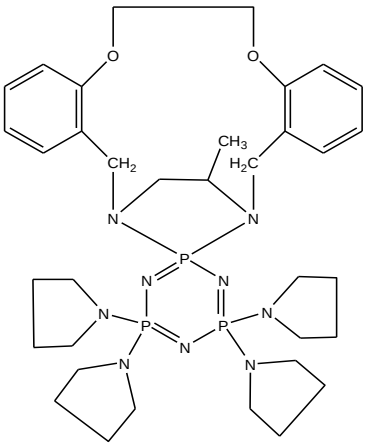
Dibenzo-diaza crown eter bileşiklerinin (**4-6**) DSC çalışmalarında, bu bileşiklerin sıvı kristal özelliklere sahip olabileceği belirlenmiştir. Çalışma bu yönü ile de başka çalışmalara rehberlik edebilir.

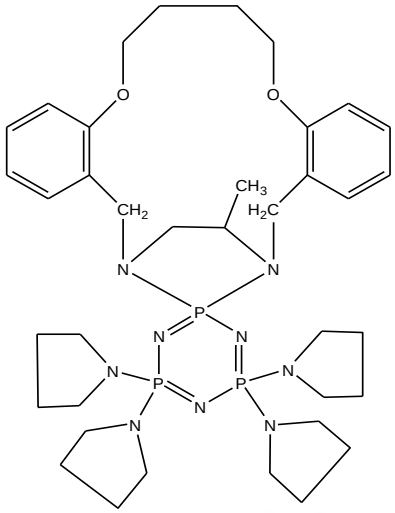
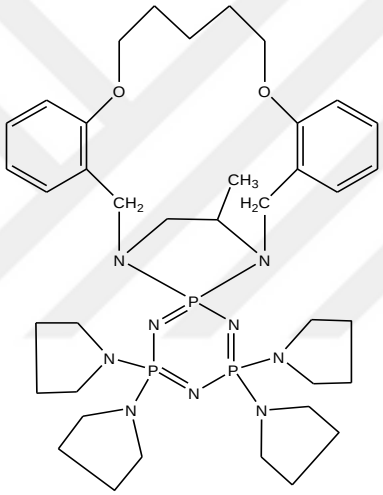
Dialdehit (**1-3**) ve tamamen sübstitüe fosfazen bileşiklerinin (**10-12**) sentezlerinde kullanılan mikro dalga yöntemi, tepkimelerin çok kısa sürede ve yüksek verimde sentezlenmesini sağlamıştır. Özellikle dialdehitler ilk defa bu çalışmada mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiştir.

**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]diazasiklotetradesin. |

| | | |
|---|---|---|
| **5** |  | 17-metil-6,7,8,9,15,16,17,18,19,20-dekahidrodibenzo[b,j][1,12]diokza [5,8]diazasiklohexadesin. |
| **6** |  | 18-metil-7,8,9,10,16,17,18,19,20,21-dekahidro-6H dibenzo [b,j] [1,12]diokza[5,8]diazasiklohepta desin. |
| **7** |  | (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2$\lambda^5$,4$\lambda^5$,6$\lambda^5$-spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2) dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |

| | | |
|---|---|---|
| **8** |  | (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2ʎ$^5$,4ʎ$^5$,6ʎ$^5$-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfalidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |
| **9** |  | (1S,3R,4R)-4',4',6',6'-tetrakloro-4-metil-2ʎ$^5$,4ʎ$^5$,6ʎ$^5$-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |
| **10** |  | (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2ʎ $^5$,4ʎ $^5$,6ʎ$^5$ -spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |

| | | |
|---|---|---|
| **11** |  | (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2ʎ$^5$,4ʎ$^5$,6ʎ$^5$-spiro[6,11-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasikloundeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |
| **12** |  | (1S,3R,4R)-4-metil-4',4',6',6'-tetra(pirolidin-1-yl)-2ʎ $^5$,4ʎ$^5$,6ʎ $^5$-spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeca-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] |

# 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 Macrocylic 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-, 13C-, 31P-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-, 13C-, 31P-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., Fıtzsimmon, B.W., Smith, B.C., The Phosphazenes (Phosphonitrilic 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 Balkı, A., Labarre, J. F., Perly, B., An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cycylophosphazenes: Part XII. The First Mega-Spiro and Mega-Ansa Species from Trioxodiamines. J. Mol. Struc., 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] Beşli, 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., K.l.c, 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, Fourt 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 Phılosophy. The Universıty of Texas, Arlington, 2005.

[41] Başarır, M., N-Sübstitüe 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 Autonomade 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 Chemıcal Research. 304–306, 2010.

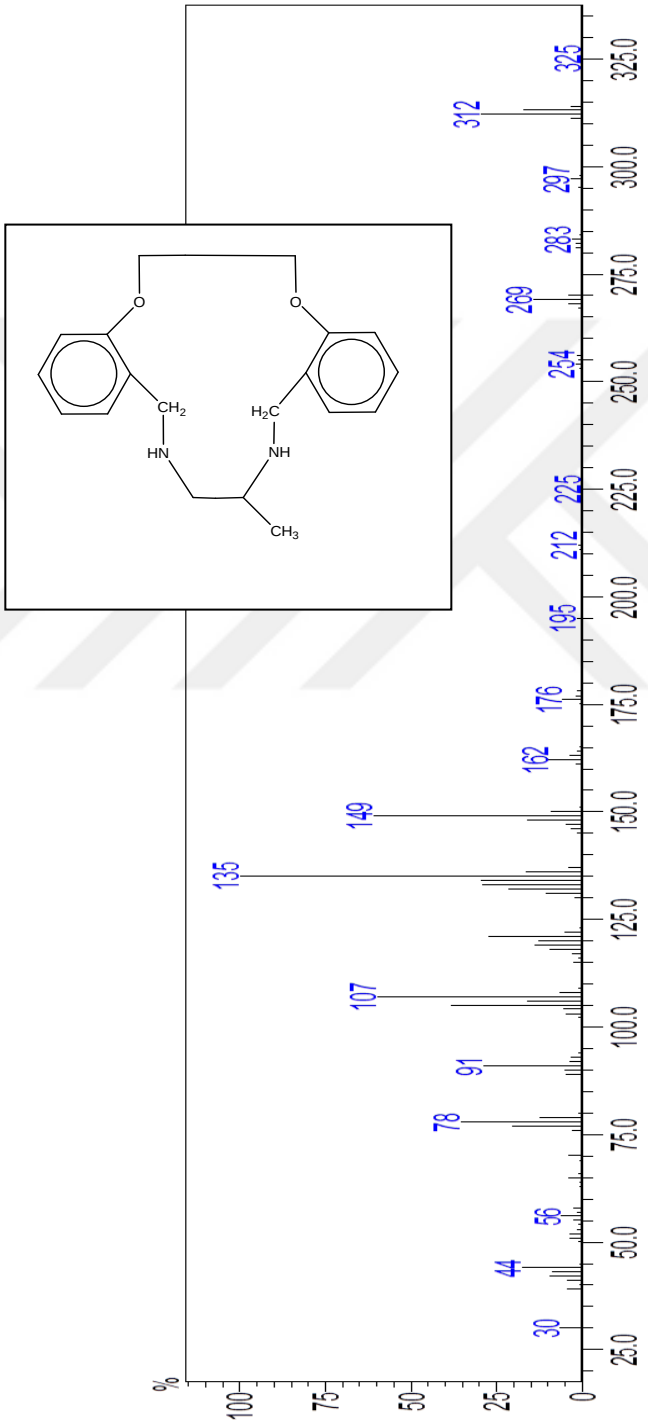
[49] Goodwin, H.J., Henrick, K., Lindoy, L.F., McPartlin, M., Tasker, P.A., Studies of macrocyclic ligand hole sizes. 1. X-ray structures of the nickel bromide complexes of the diimine and reduced forms of a 16-membered macrocyclic ring incorporating O2N2 donors. Inorg. Chem., 21 (9), 3261–3264, 1982.

[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.

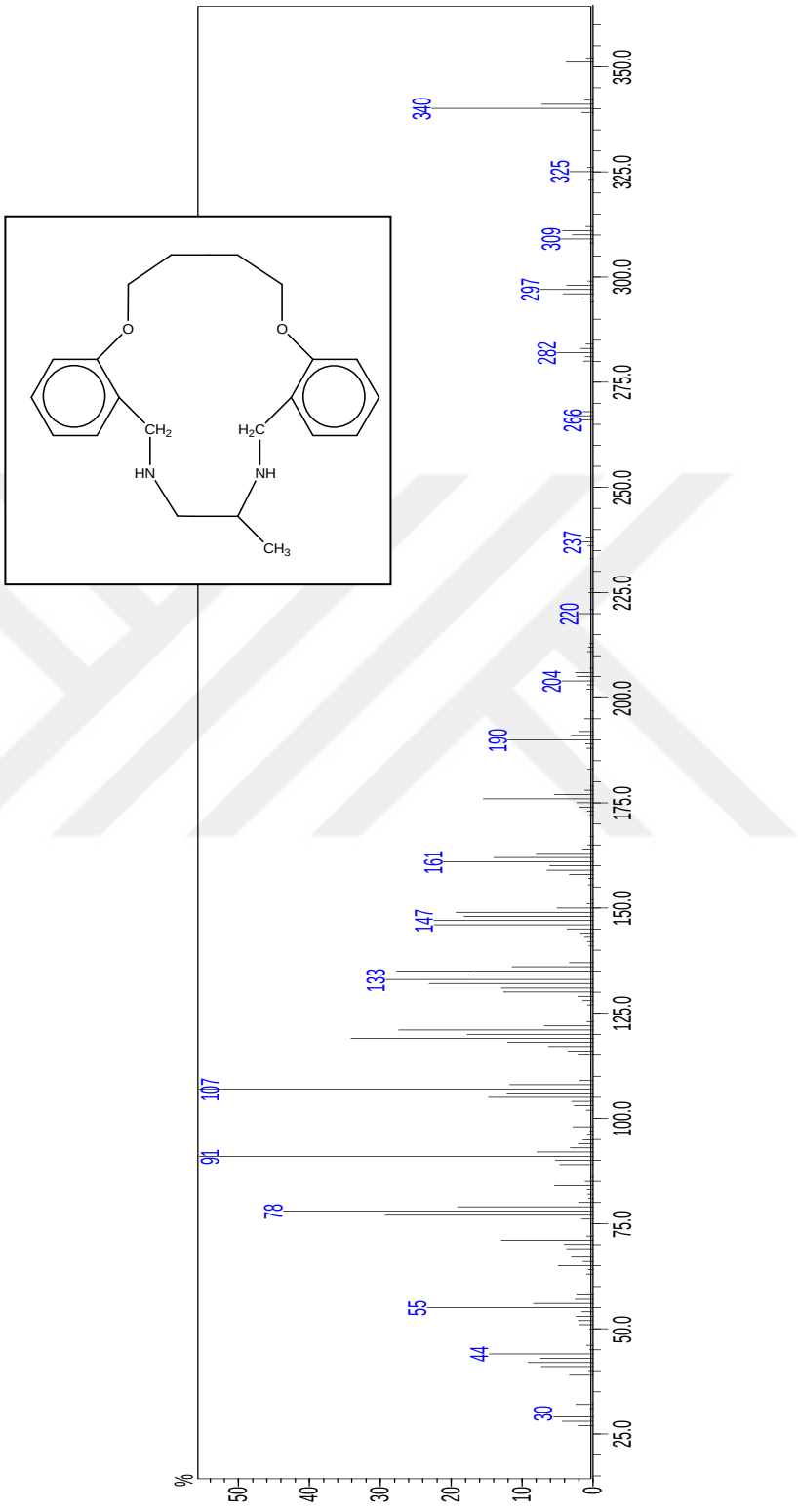
[51] Atwood, J.L., Jonathan, W.S., Supramolecular Chemistry. Wiley limited, UK, 2009.

# EKLER

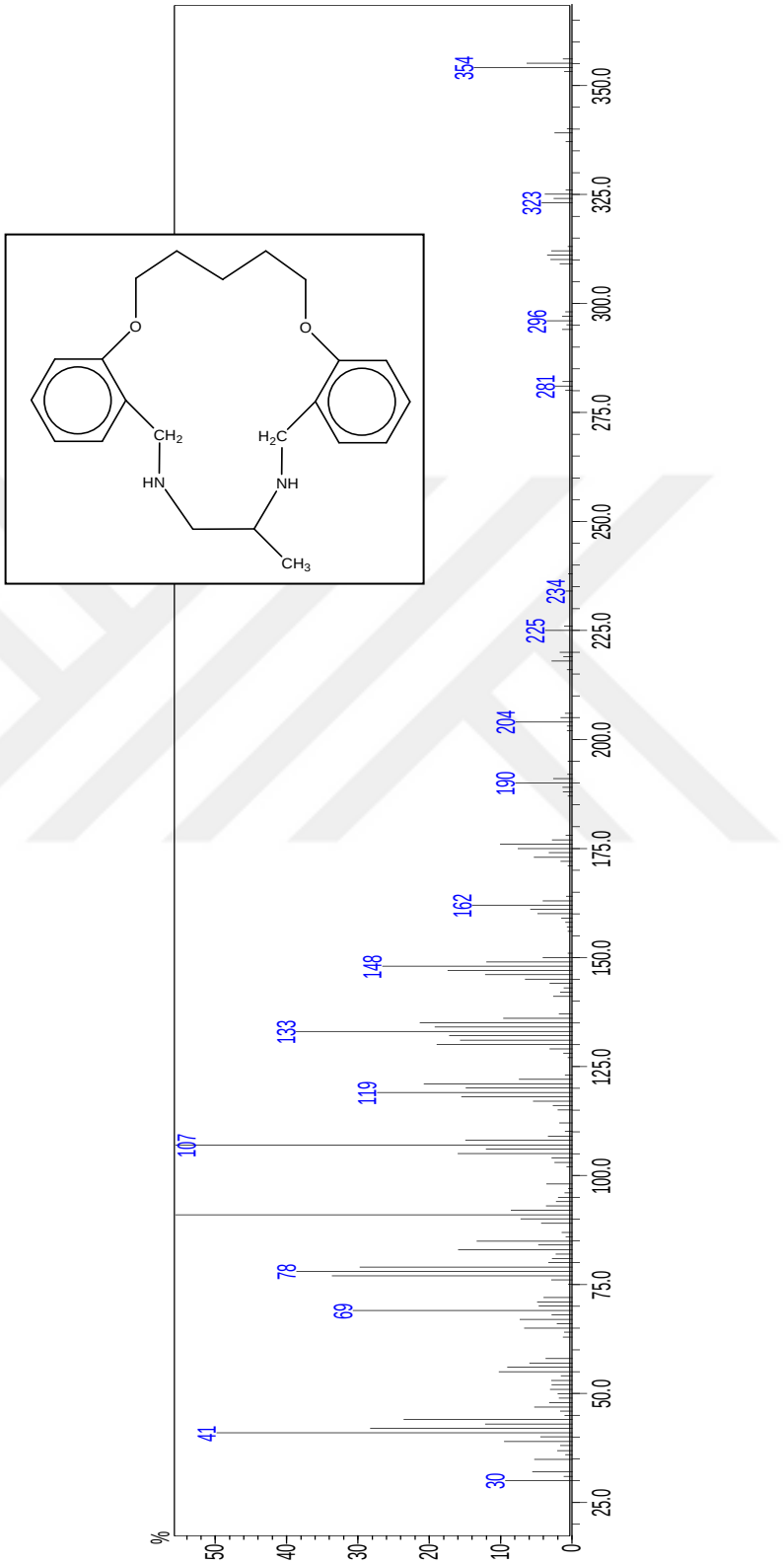
## EK.1



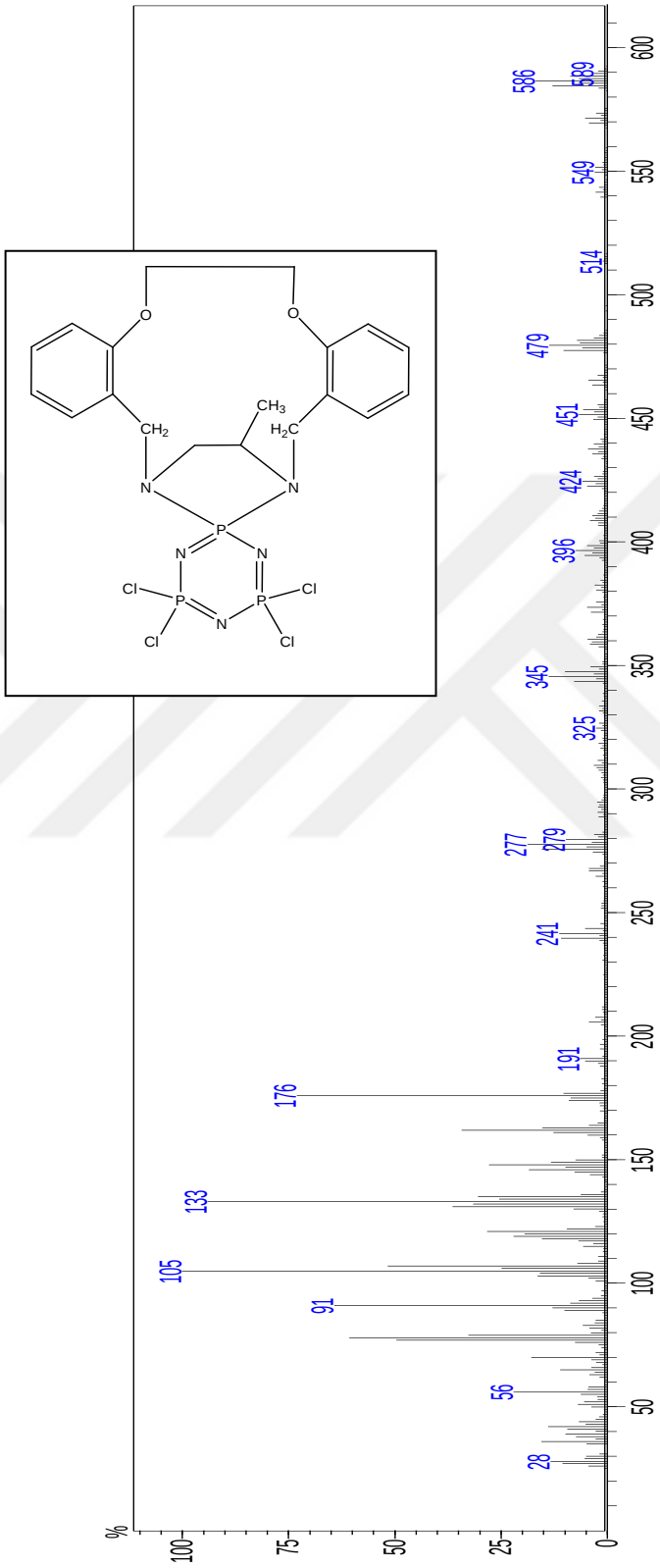

Bileşik **4**'ün Kütle Spektrumu



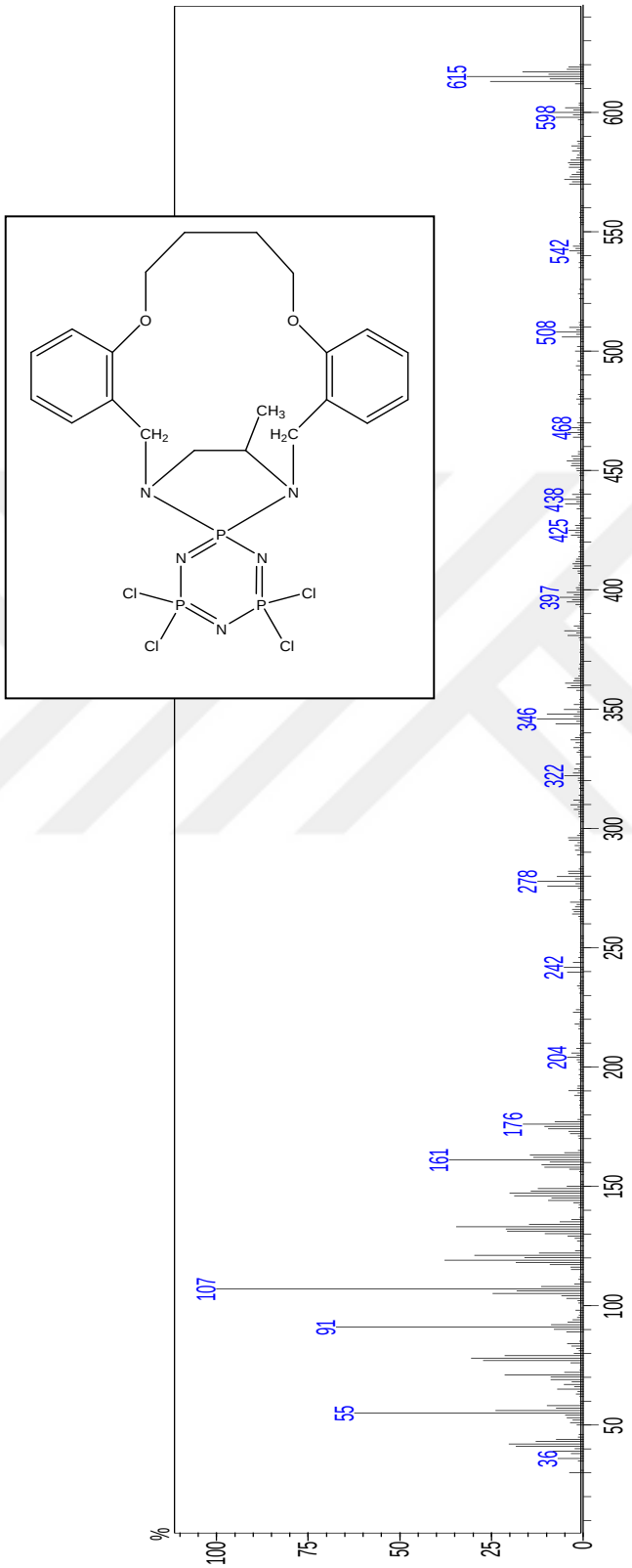

Bileşik **5**'in Kütle Spektrumu



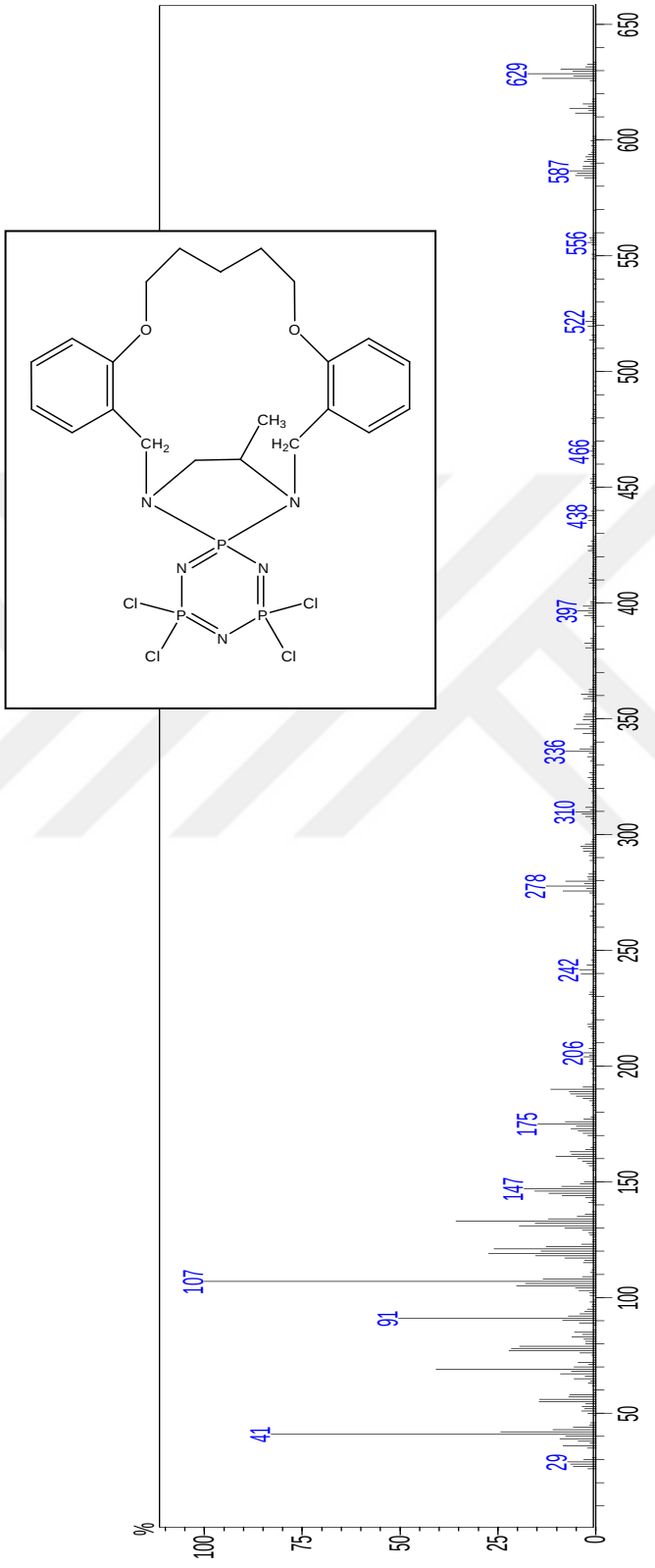

Bileşik **6**'nın Kütle Spektrumu



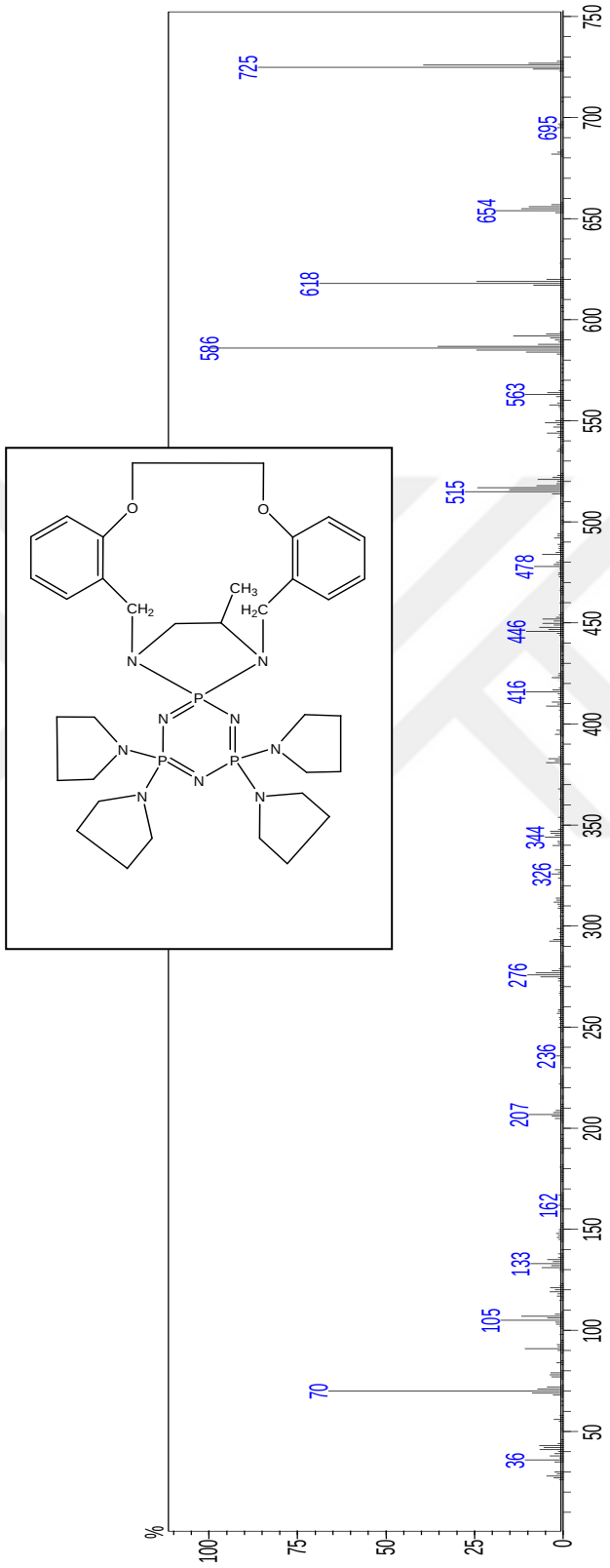

Bileşik **7**'nin Kütle Spektrumu



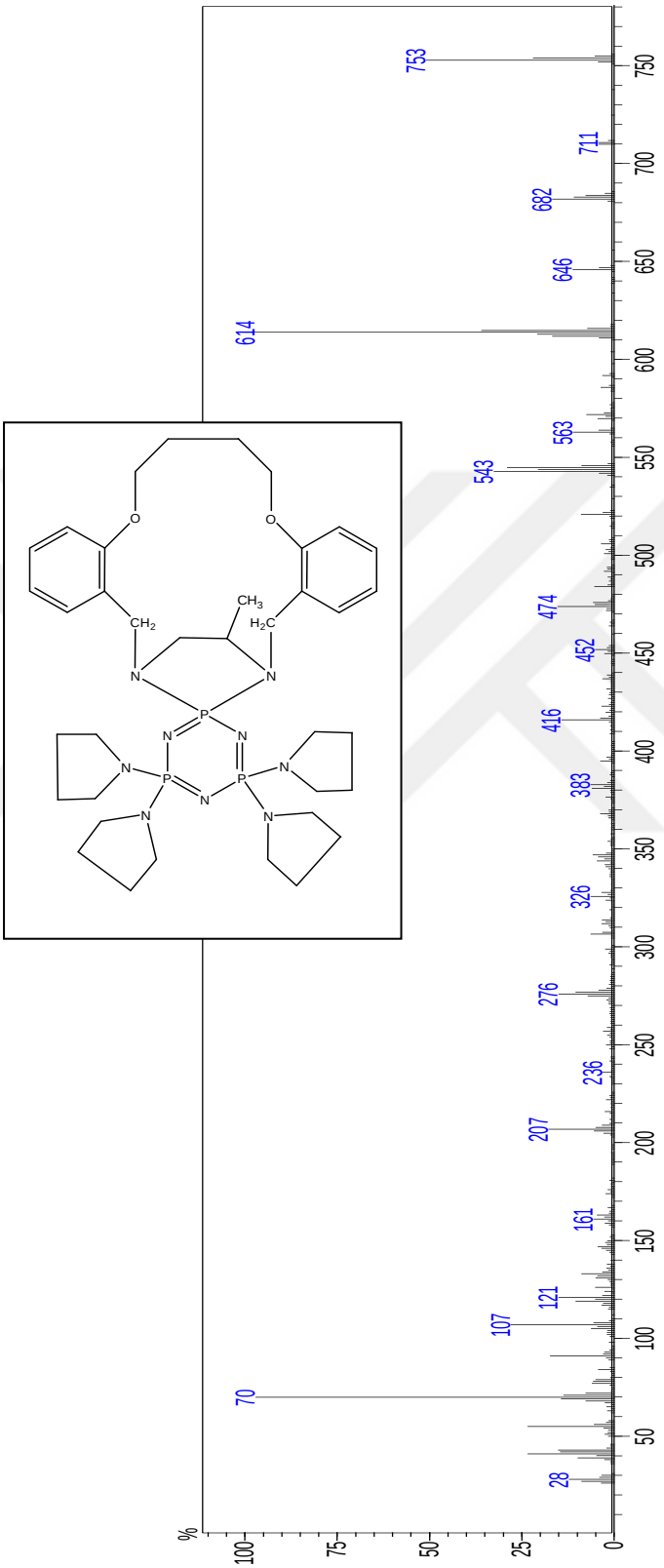

Bileşik **8**'in Kütle Spektrumu



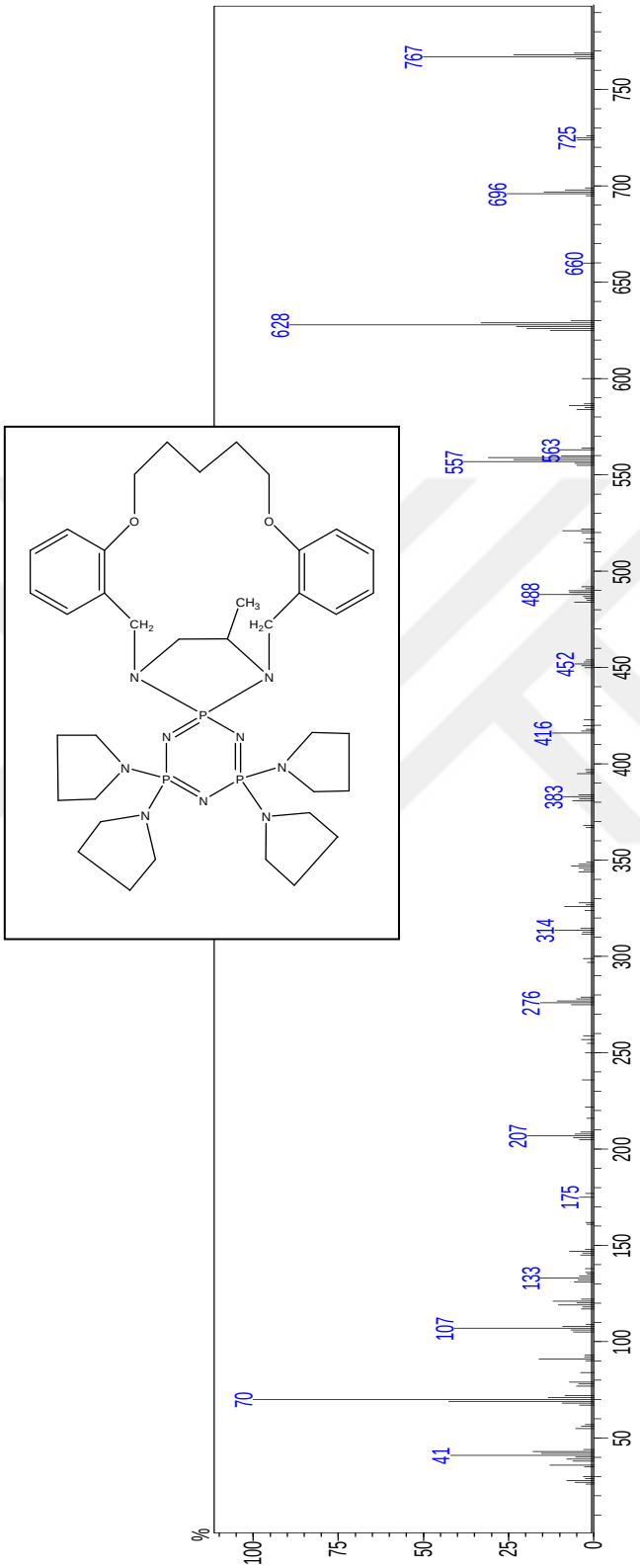

Bileşik **9**'un Kütle Spektrumu



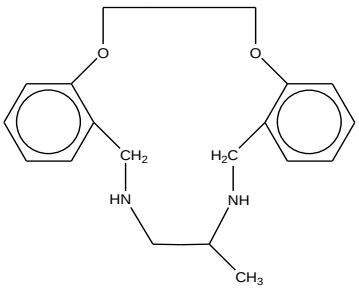

Bileşik **10**'un Kütle Spektrumu

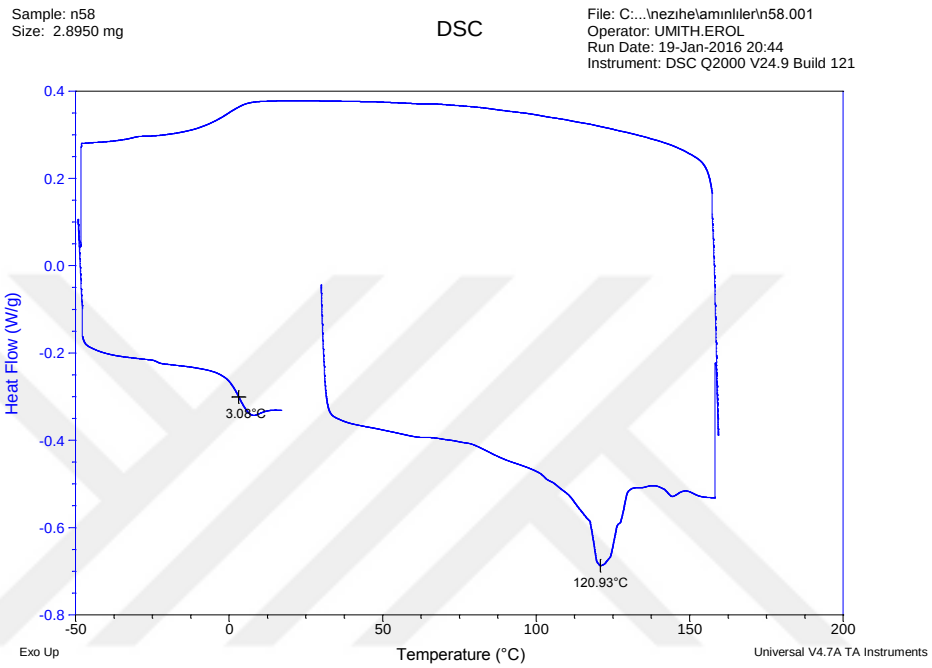


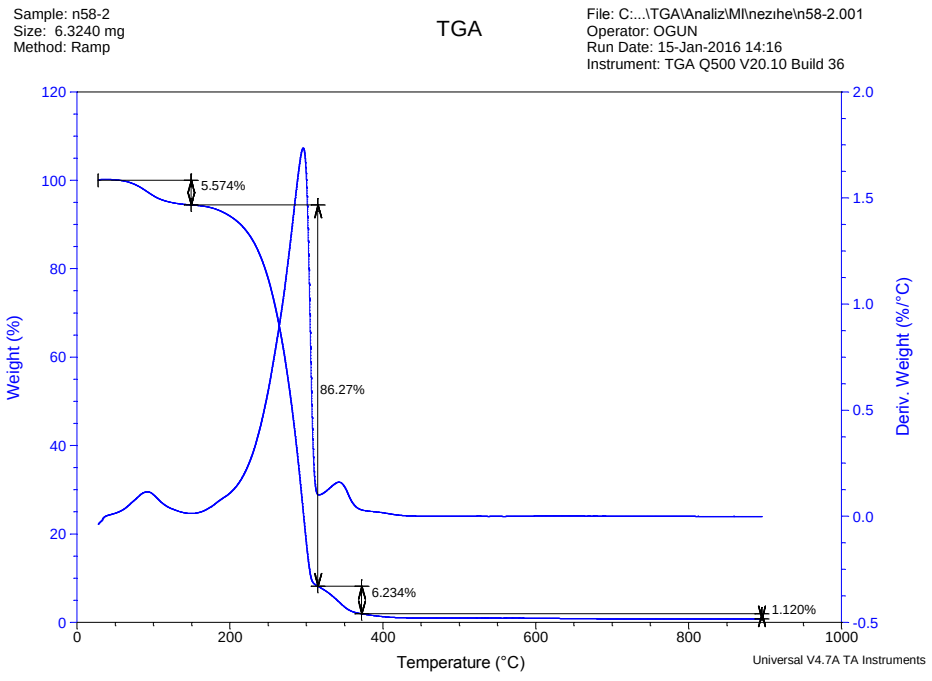

Bileşik **11**'in Kütle Spektrumu



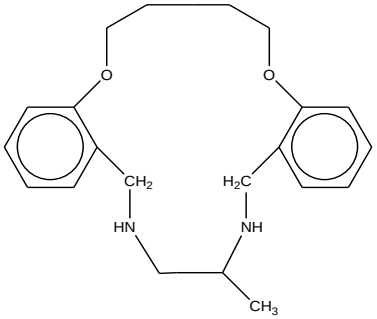

Bileşik **12**'nin Kütle Spektrumu

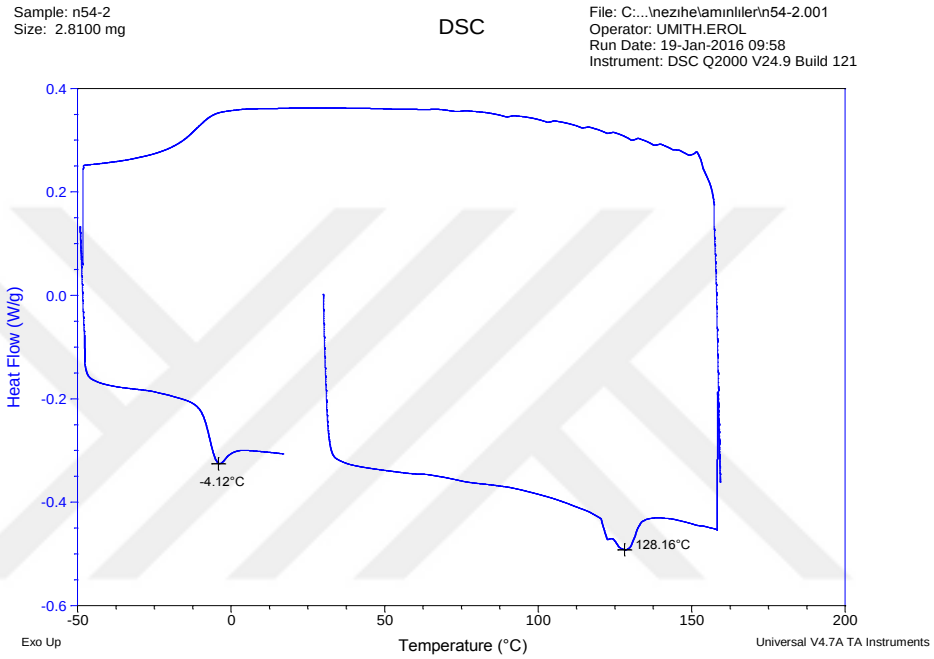


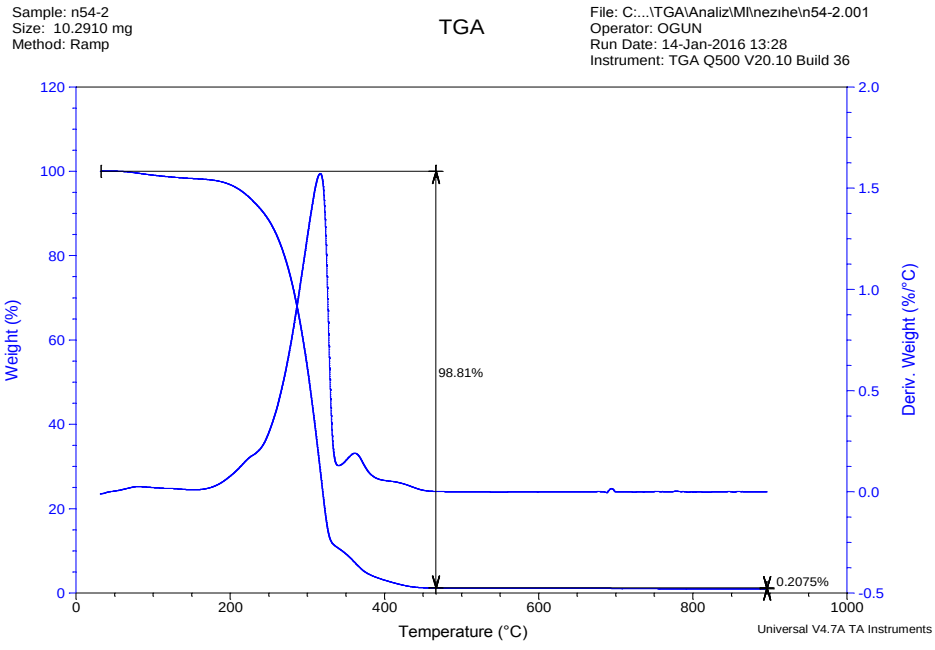



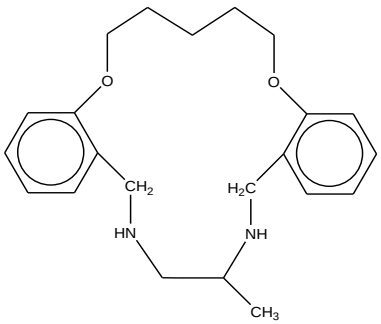

Bileşik **4**'ün DSC ve TGA Spektrumları

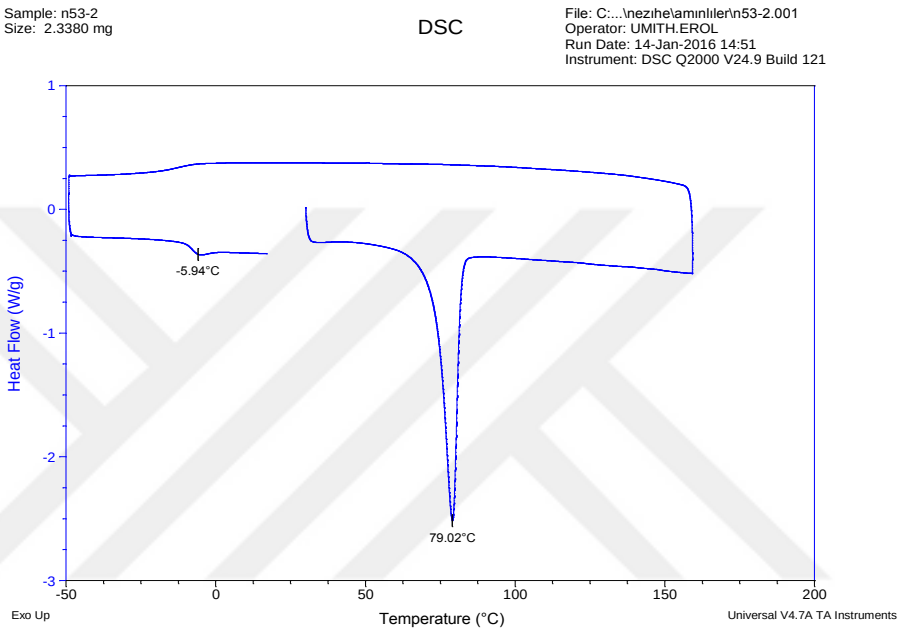


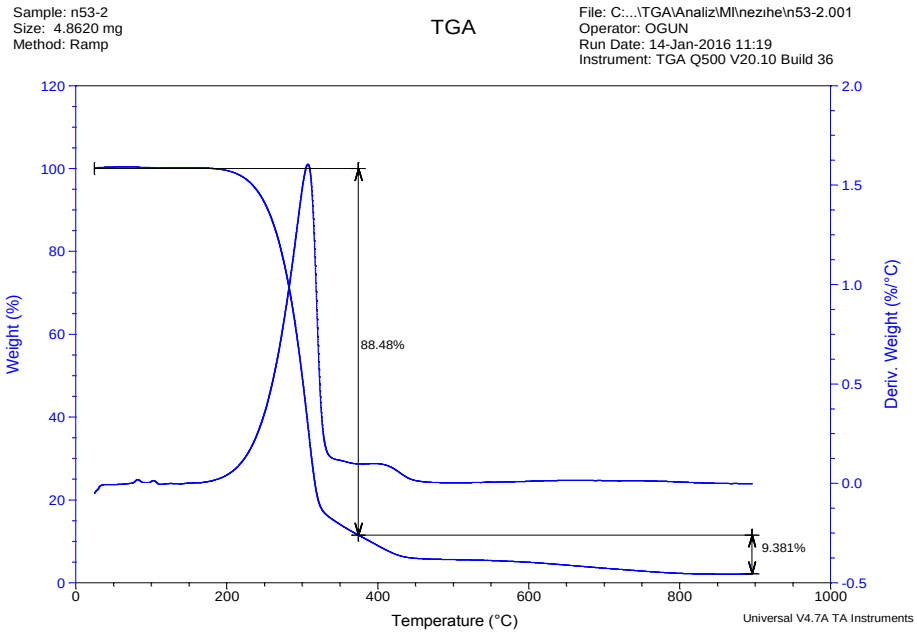



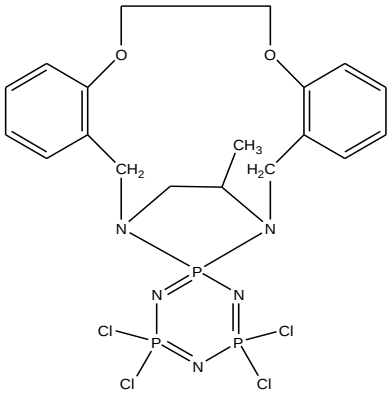

Bileşik **5**'in DSC ve TGA Spektrumları

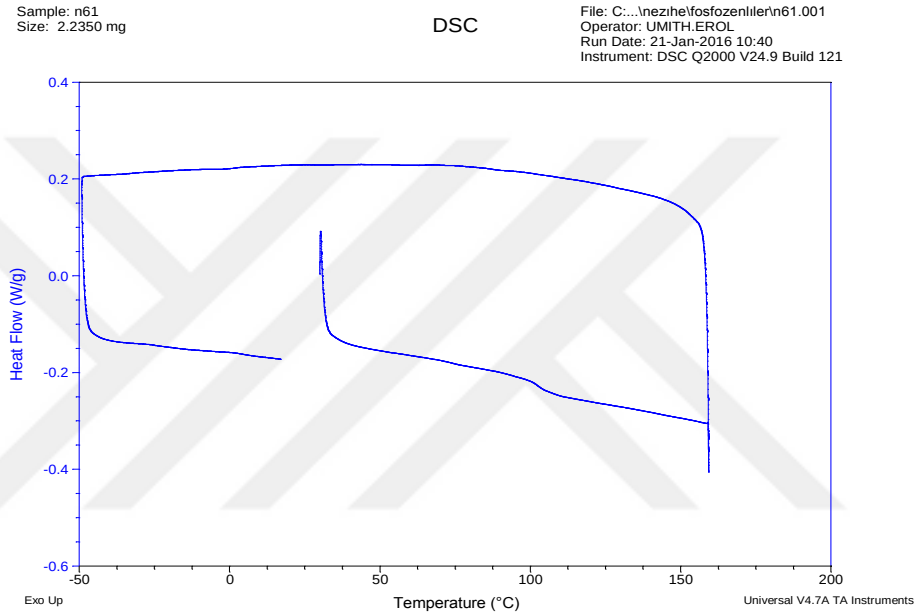


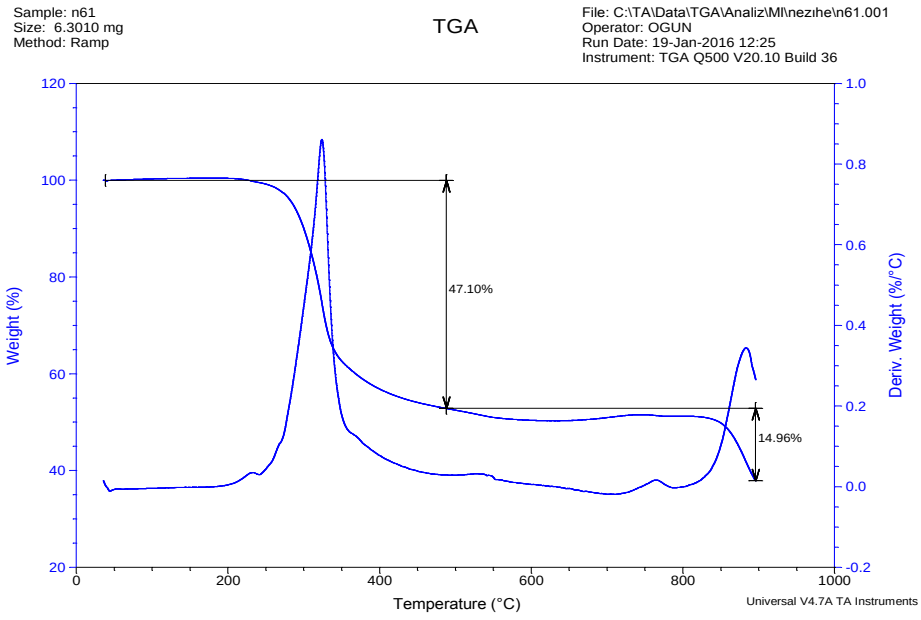



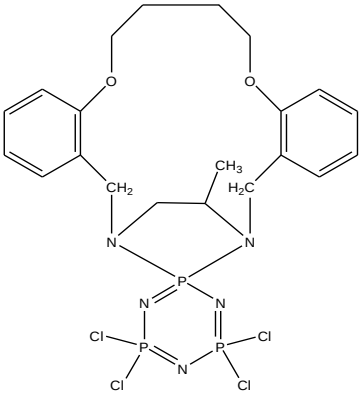

Bileşik **6**'nın DSC ve TGA Spektrumları

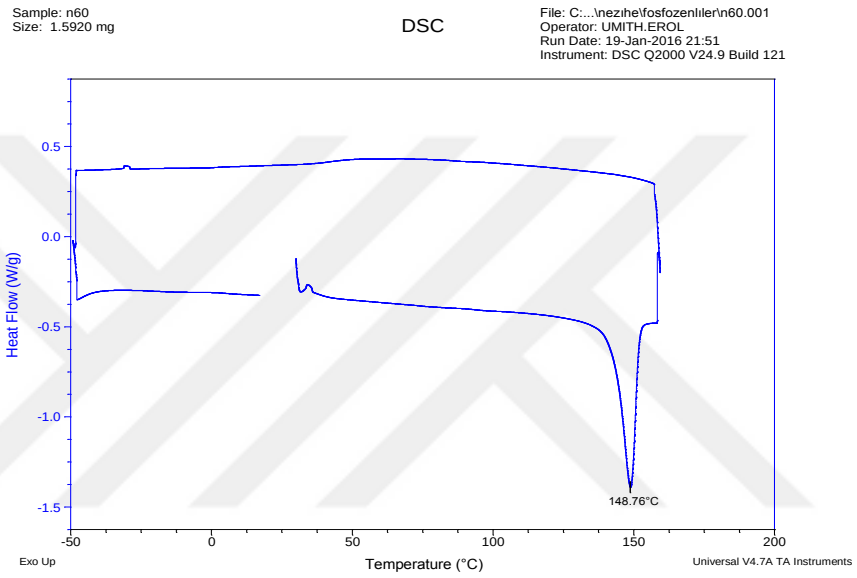


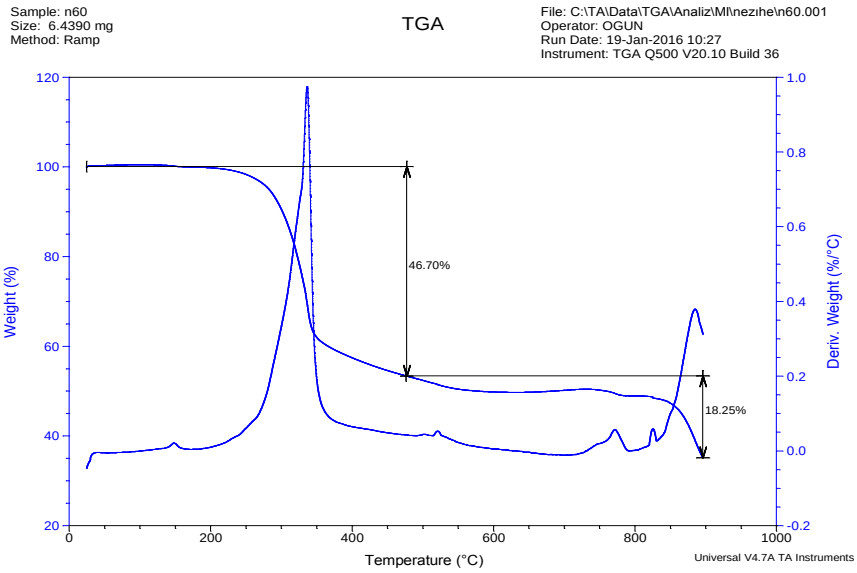



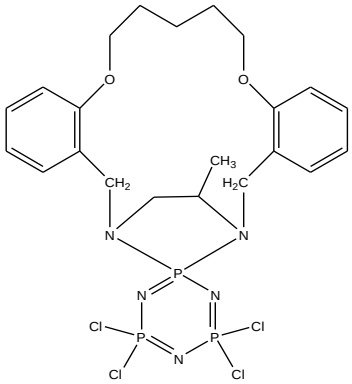

Bileşik **7**'nin DSC ve TGA Spektrumları

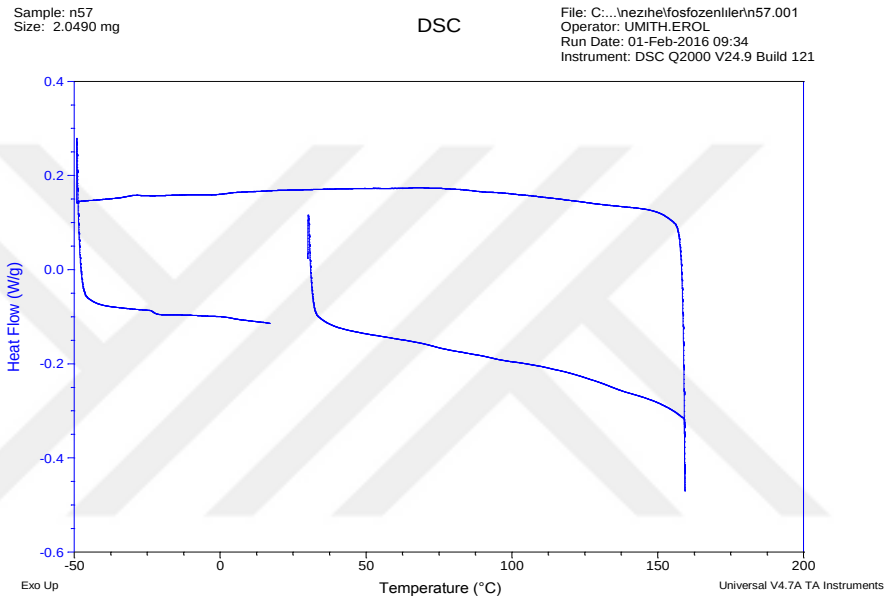


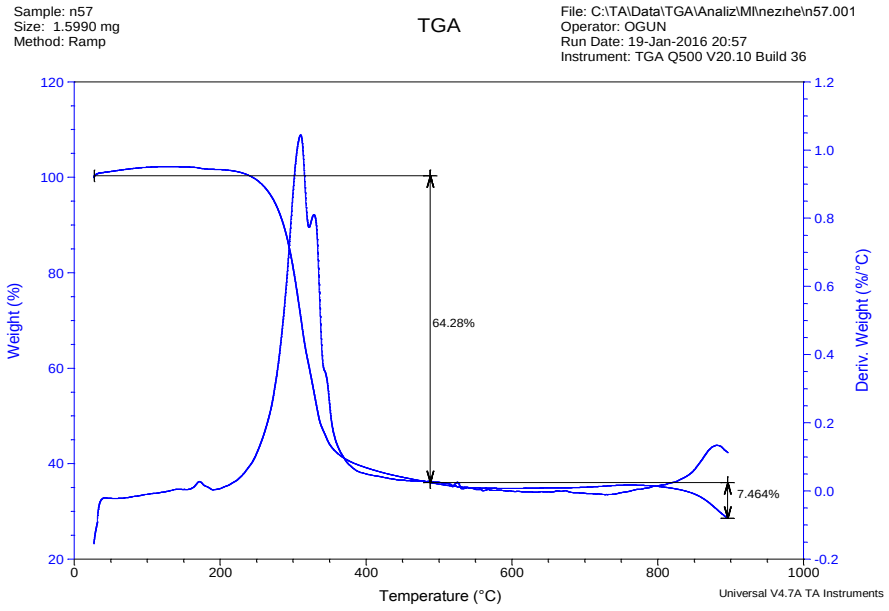



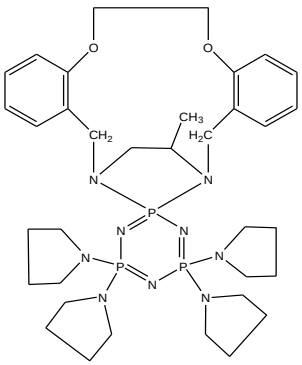

Bileşik **8**'in DSC ve TGA Spektrumları

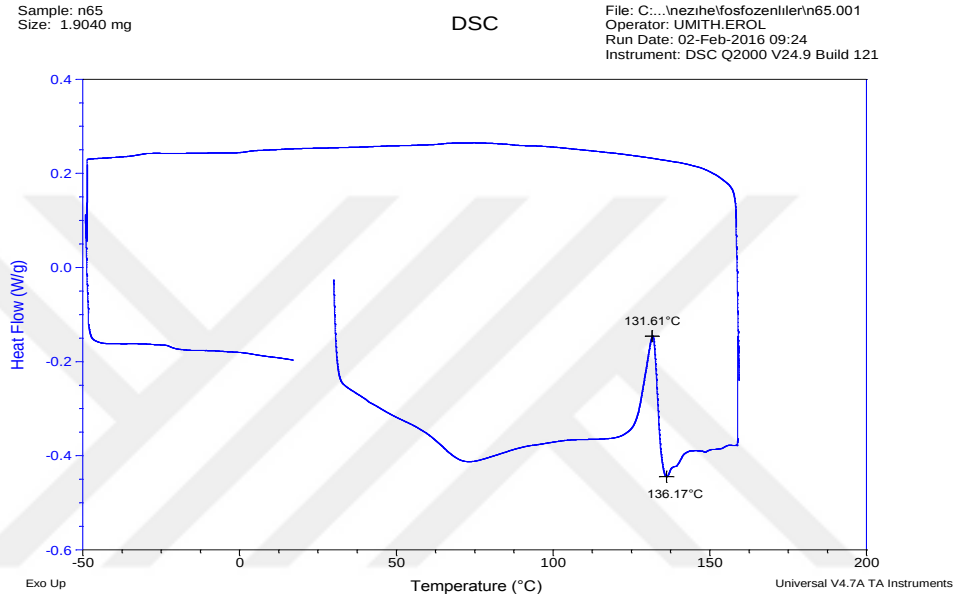


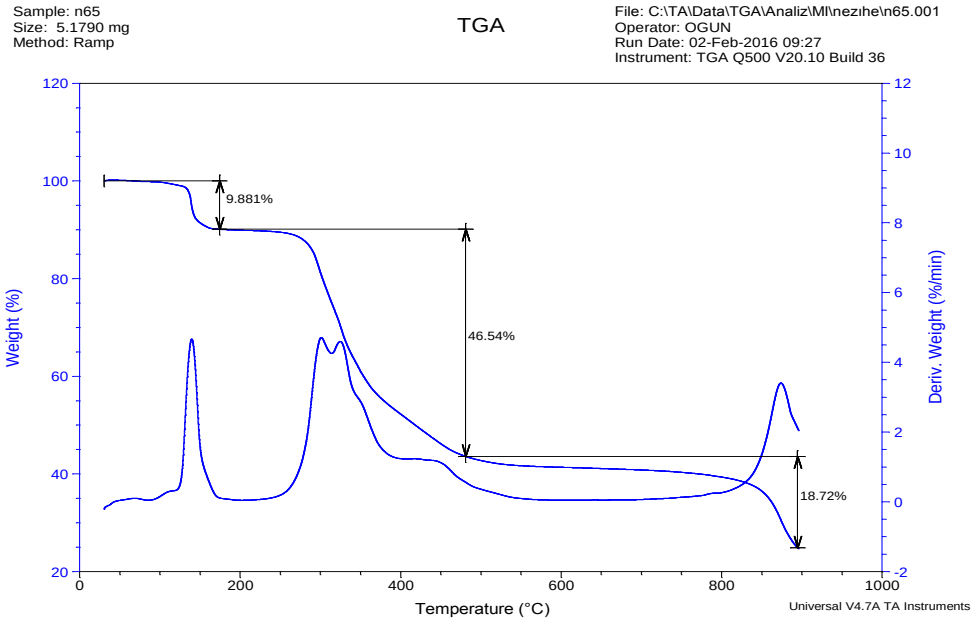



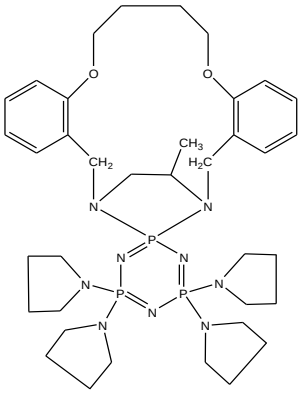

Bileşik **9**'un DSC ve TGA Spektrumları

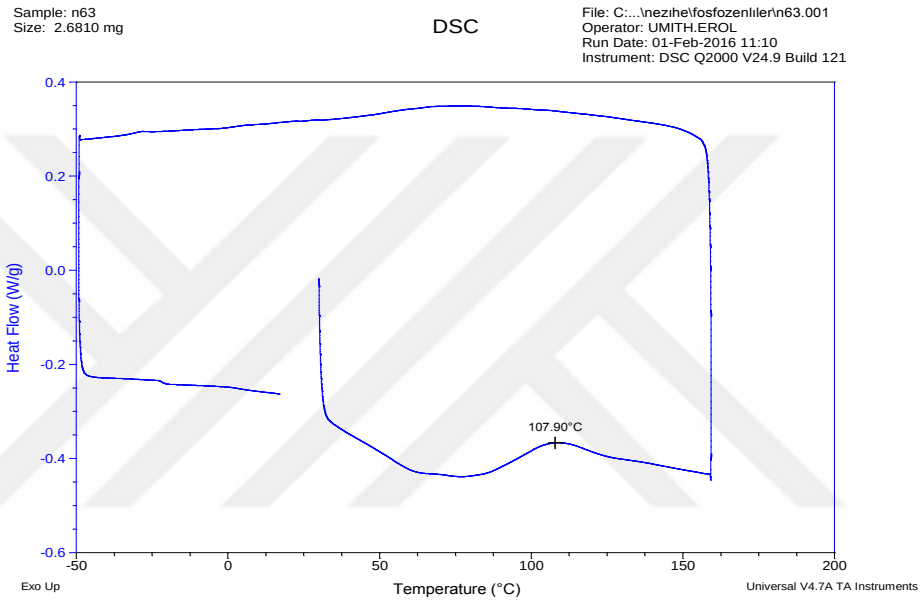


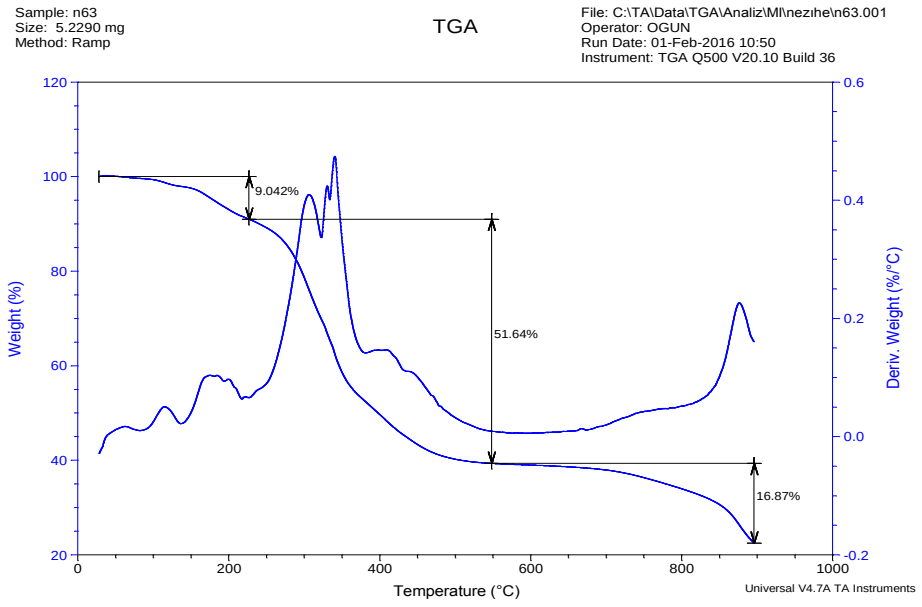



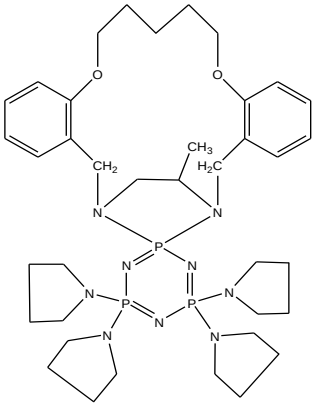

Bileşik **10**'un DSC ve TGA Spektrumları

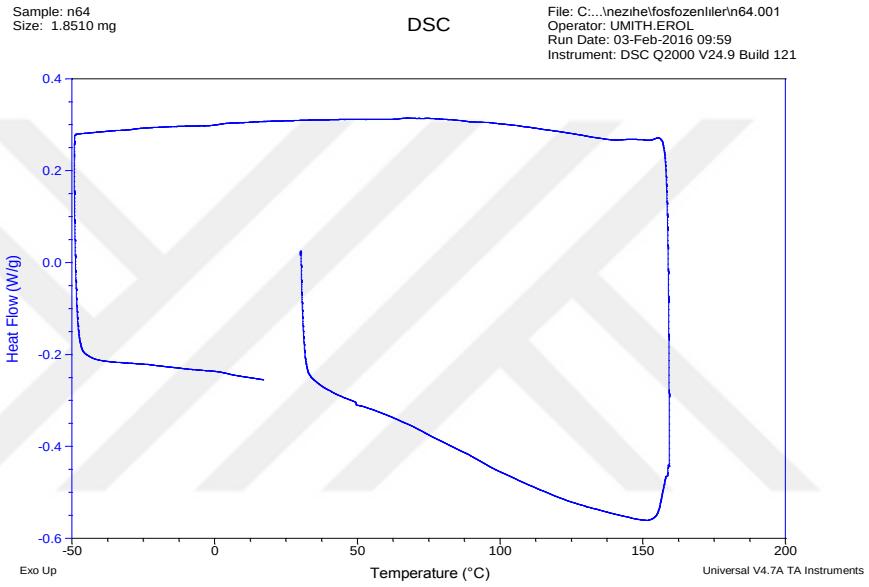


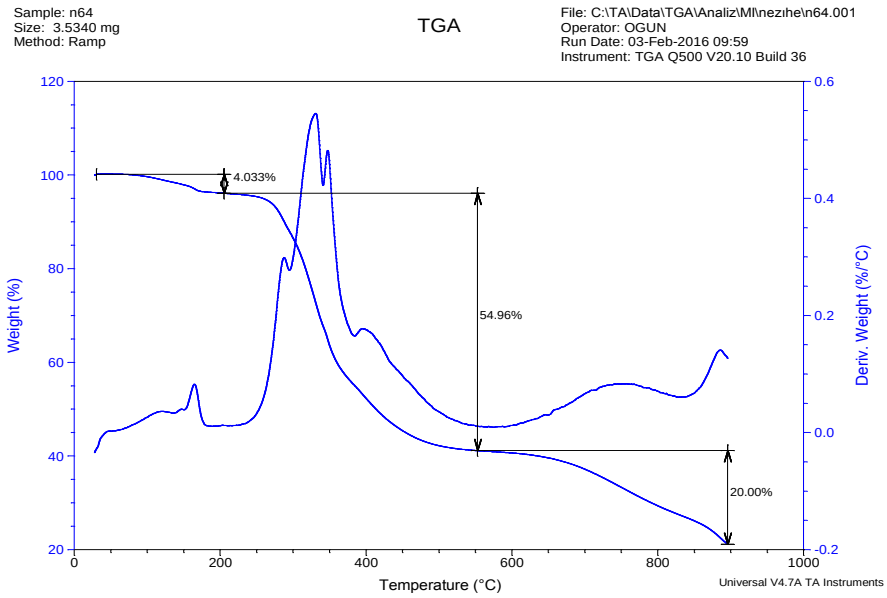



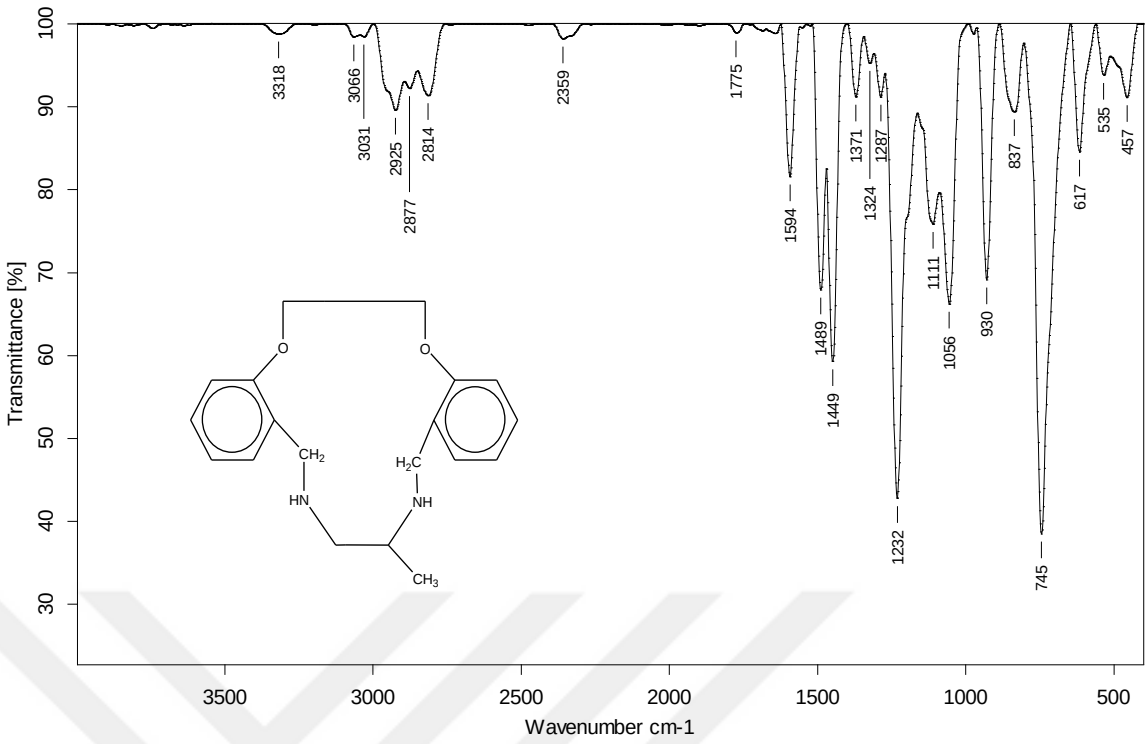

Bileşik **11**'in DSC ve TGA Spektrumları



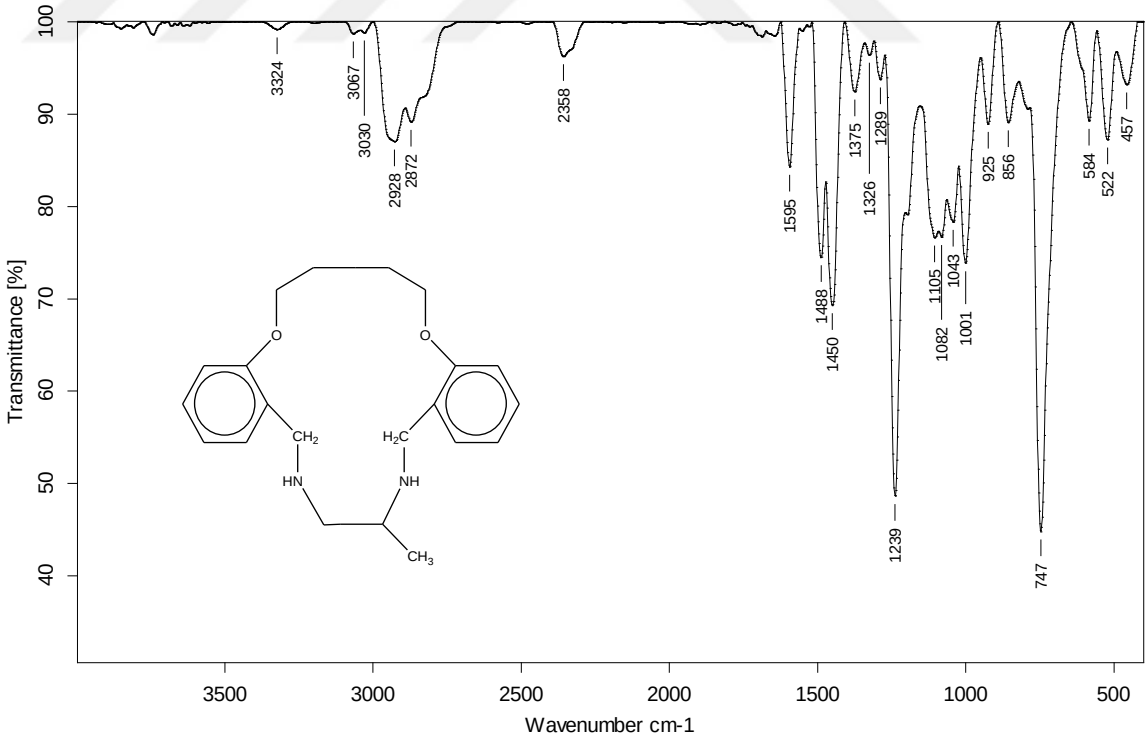



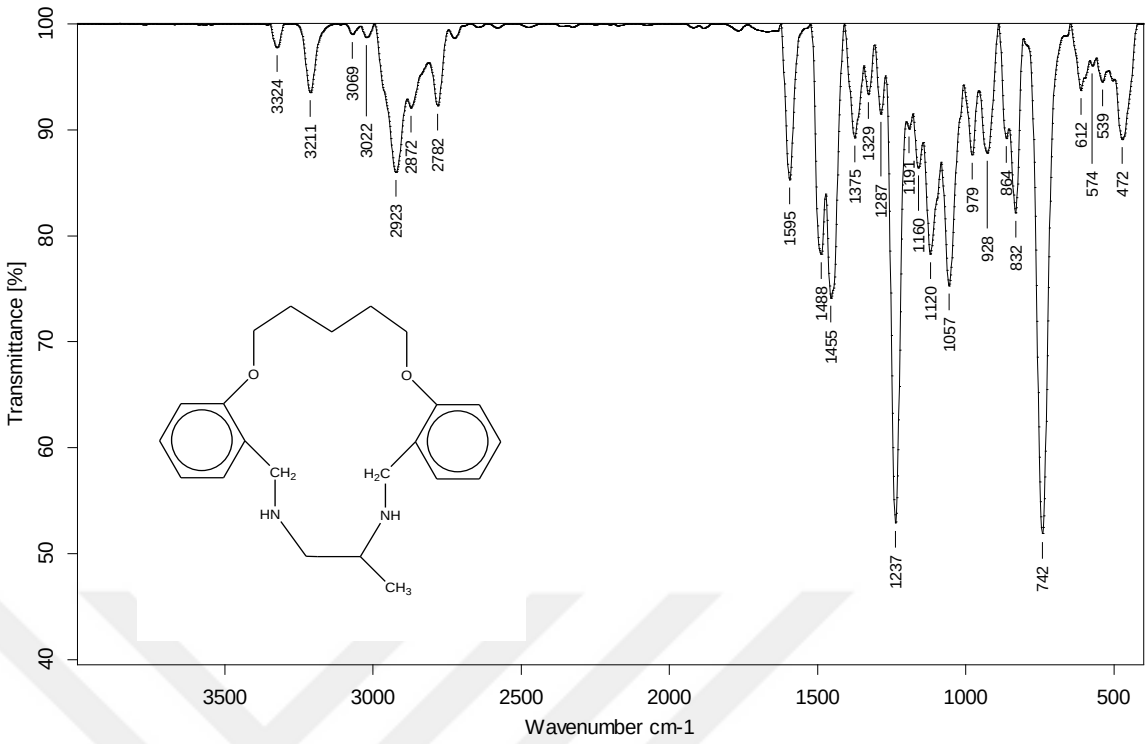

Bileşik **12**'nin DSC ve TGA Spektrumları



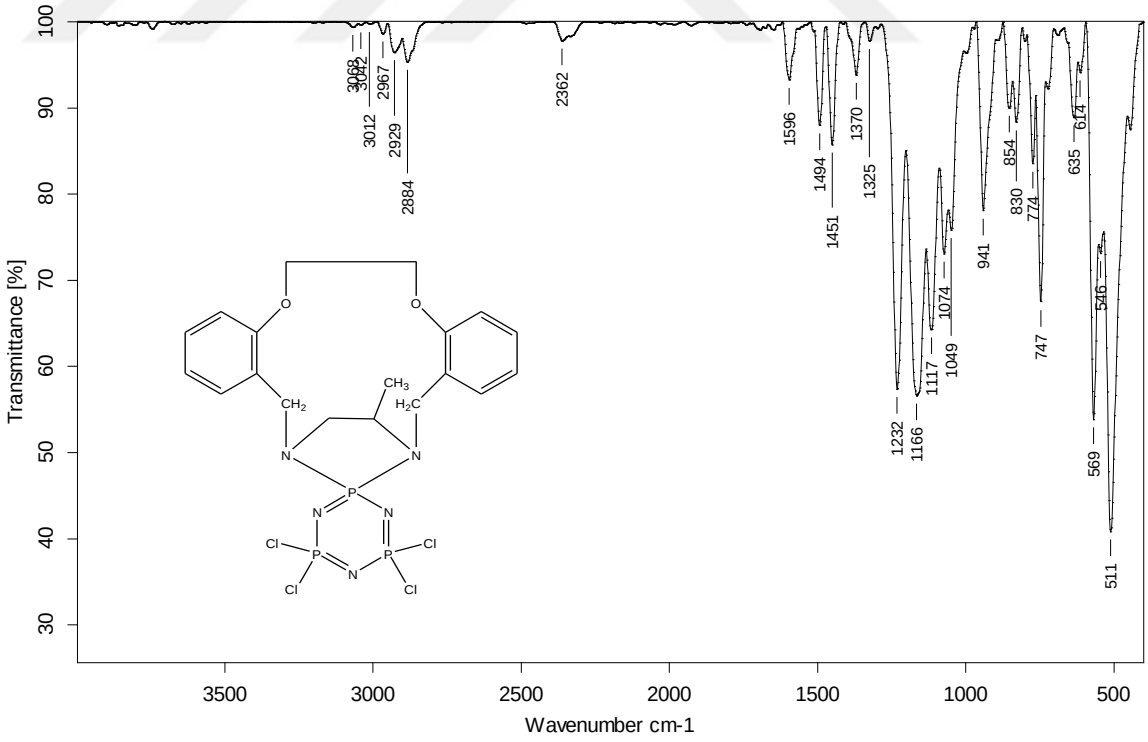

Bileşik **4**'ün FTIR Spektrumu



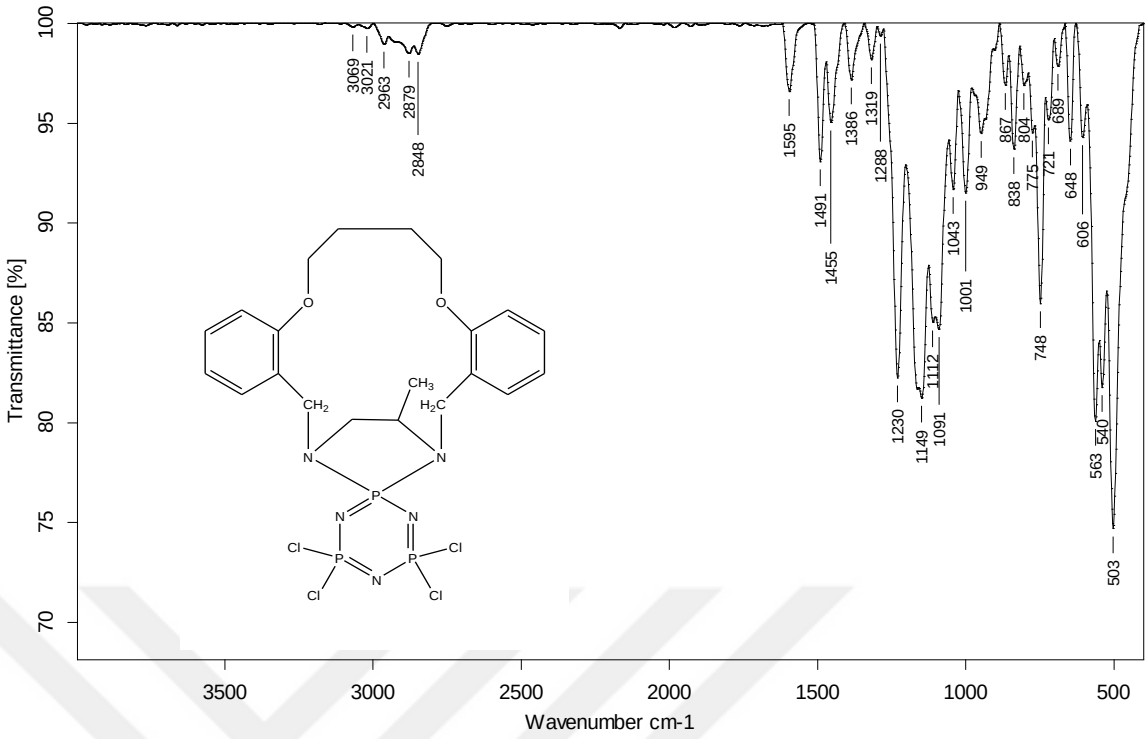

Bileşik **5**'in FTIR Spektrumu



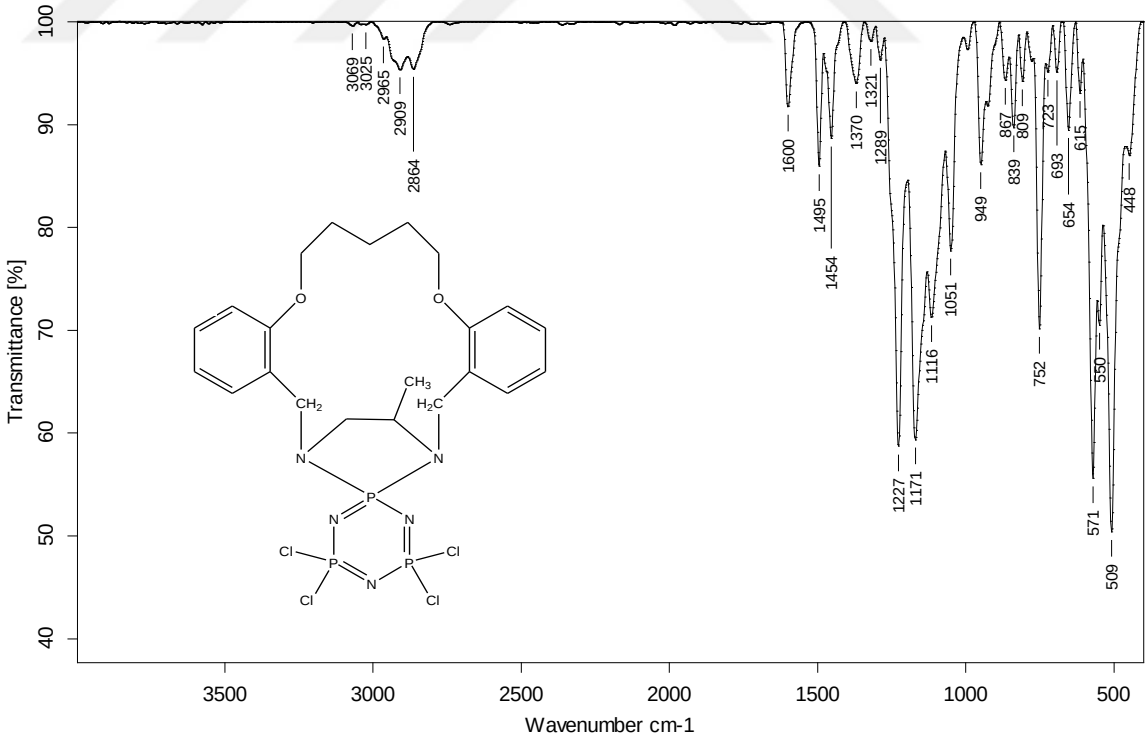

Bileşik **6**'nın FTIR Spektrumu



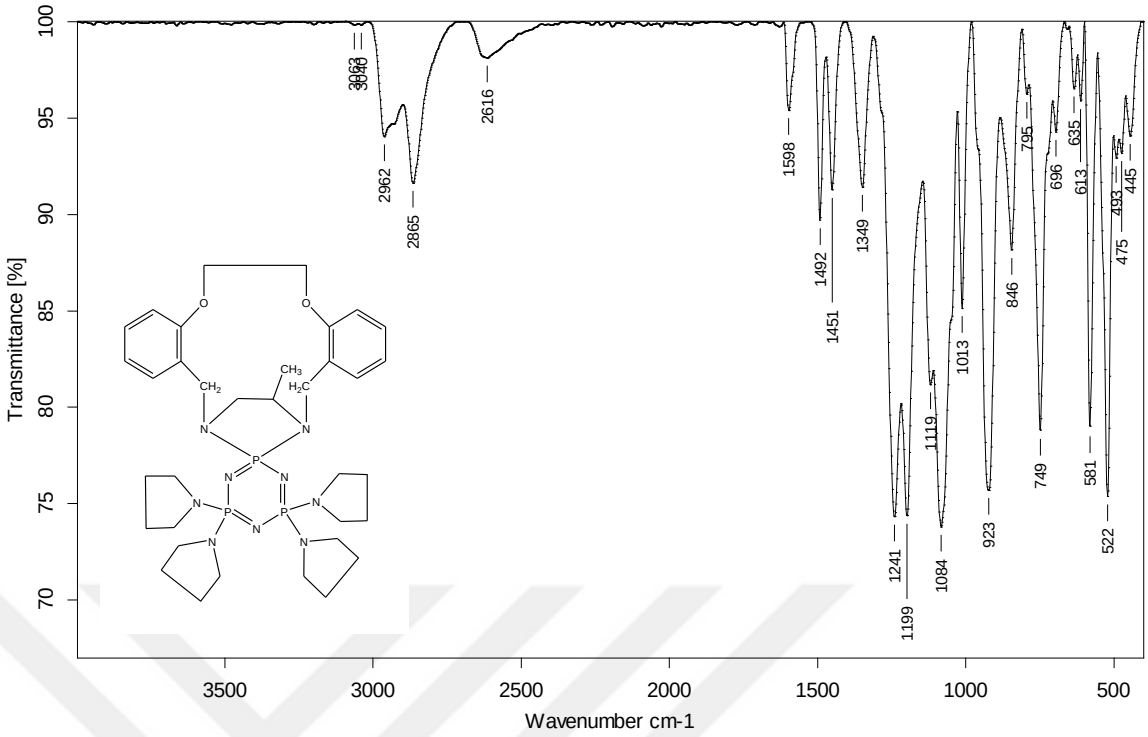

Bileşik **7**'nin FTIR Spektrumu



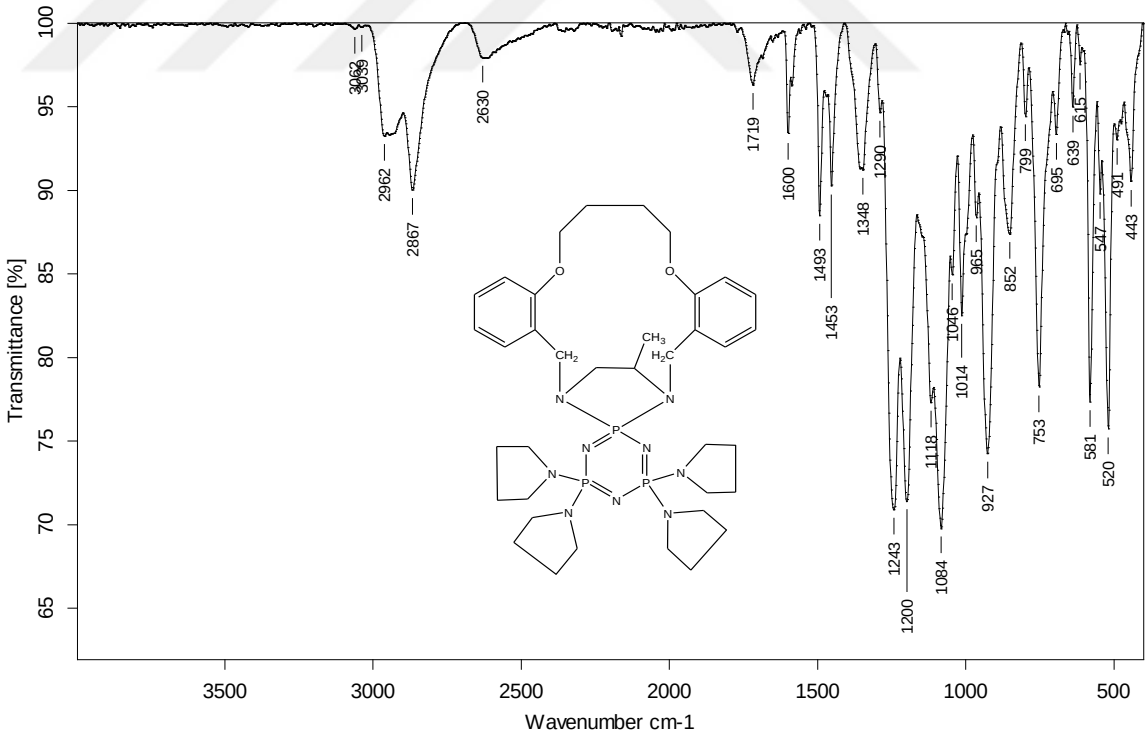

Bileşik **8**'in FTIR Spektrumu



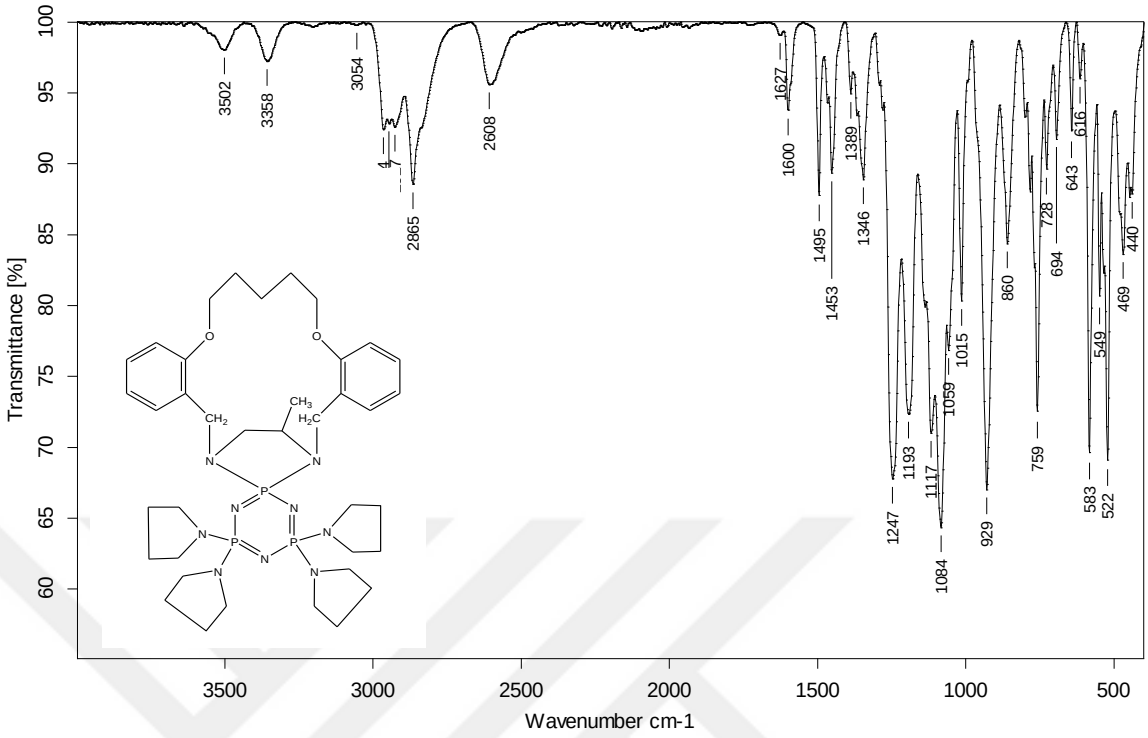

Bileşik **9**'un FTIR Spektrumu



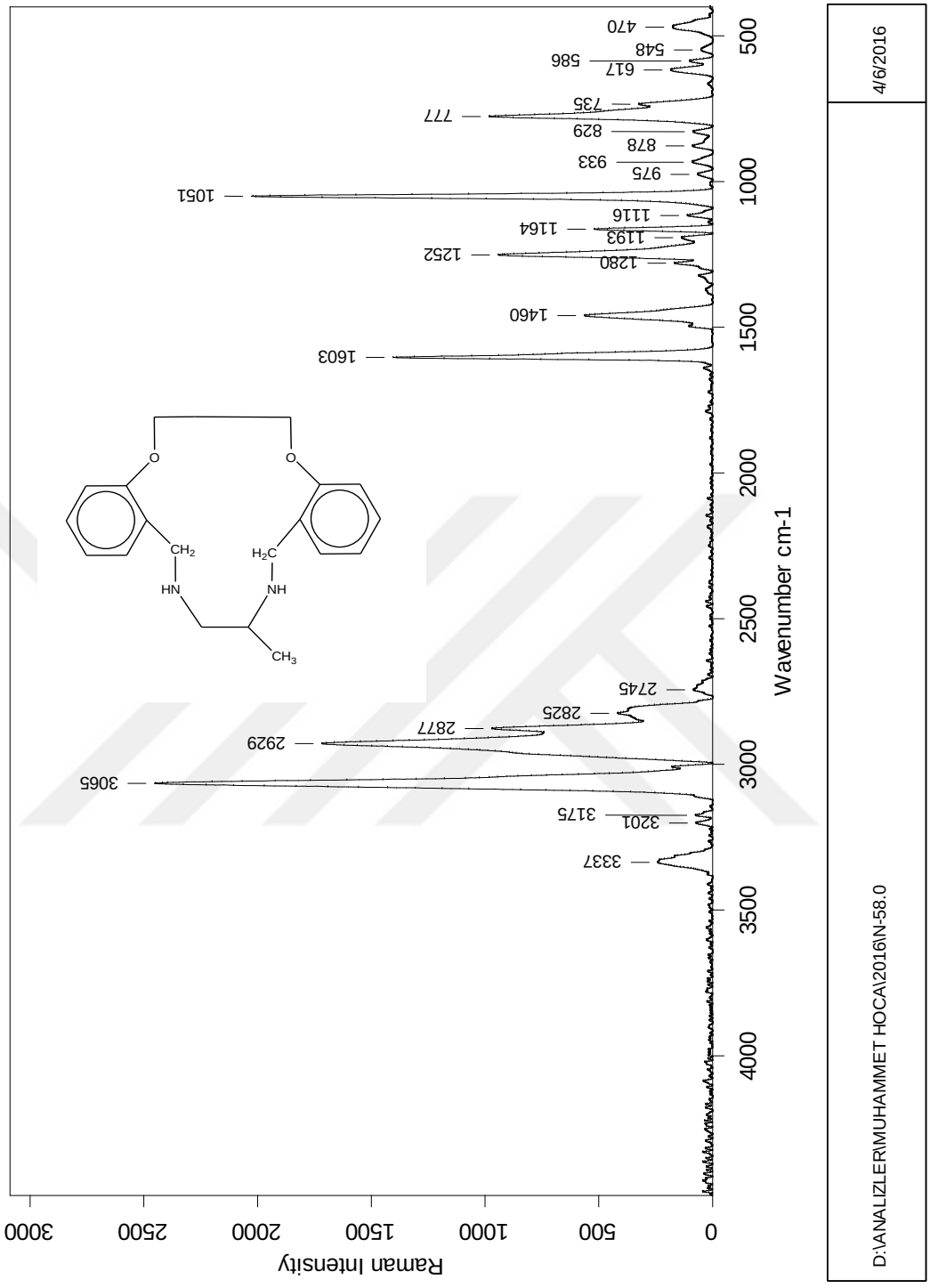

Bileşik **10**'un FTIR Spektrumu



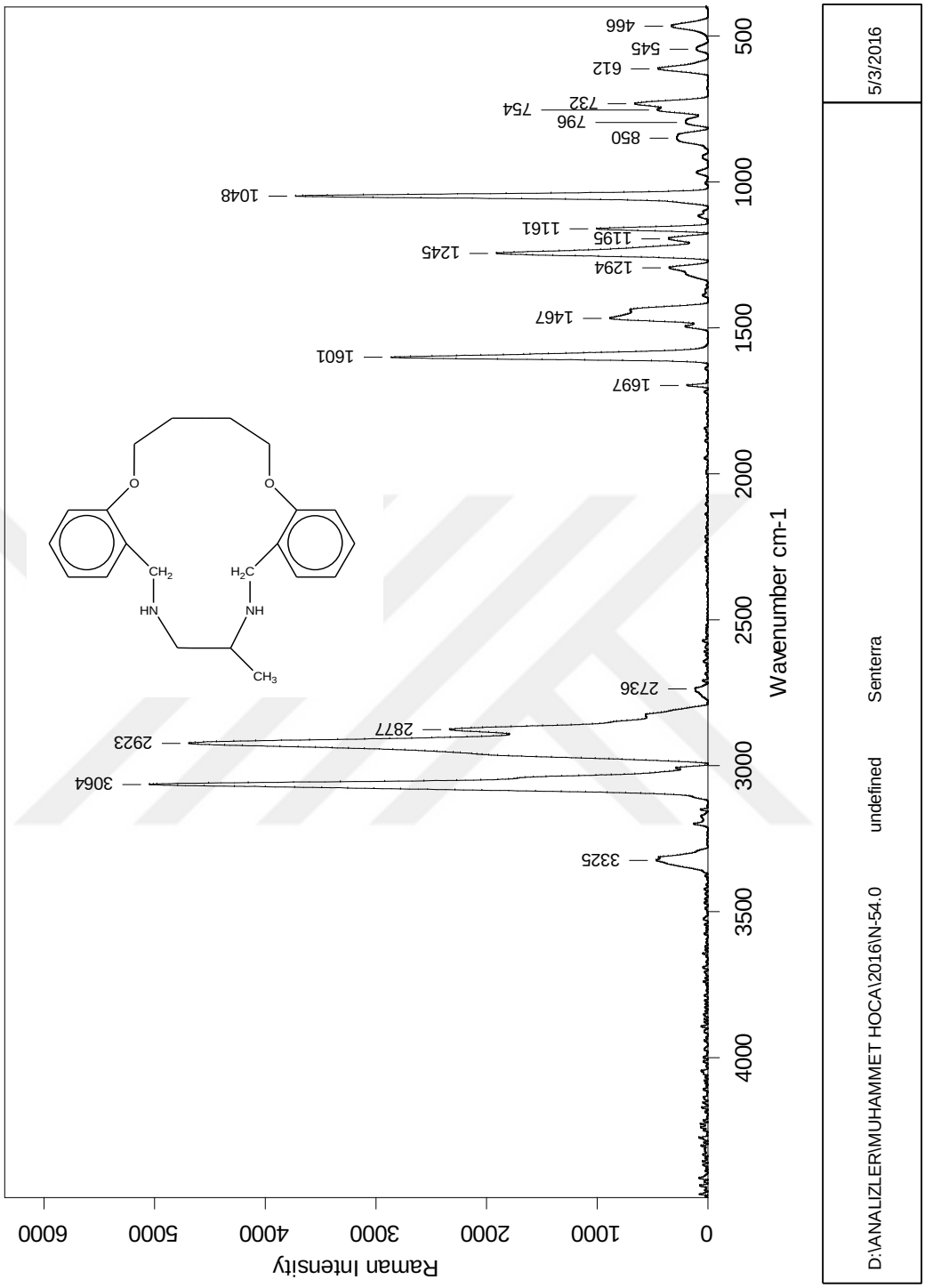

Bileşik **11**'in FTIR Spektrumu



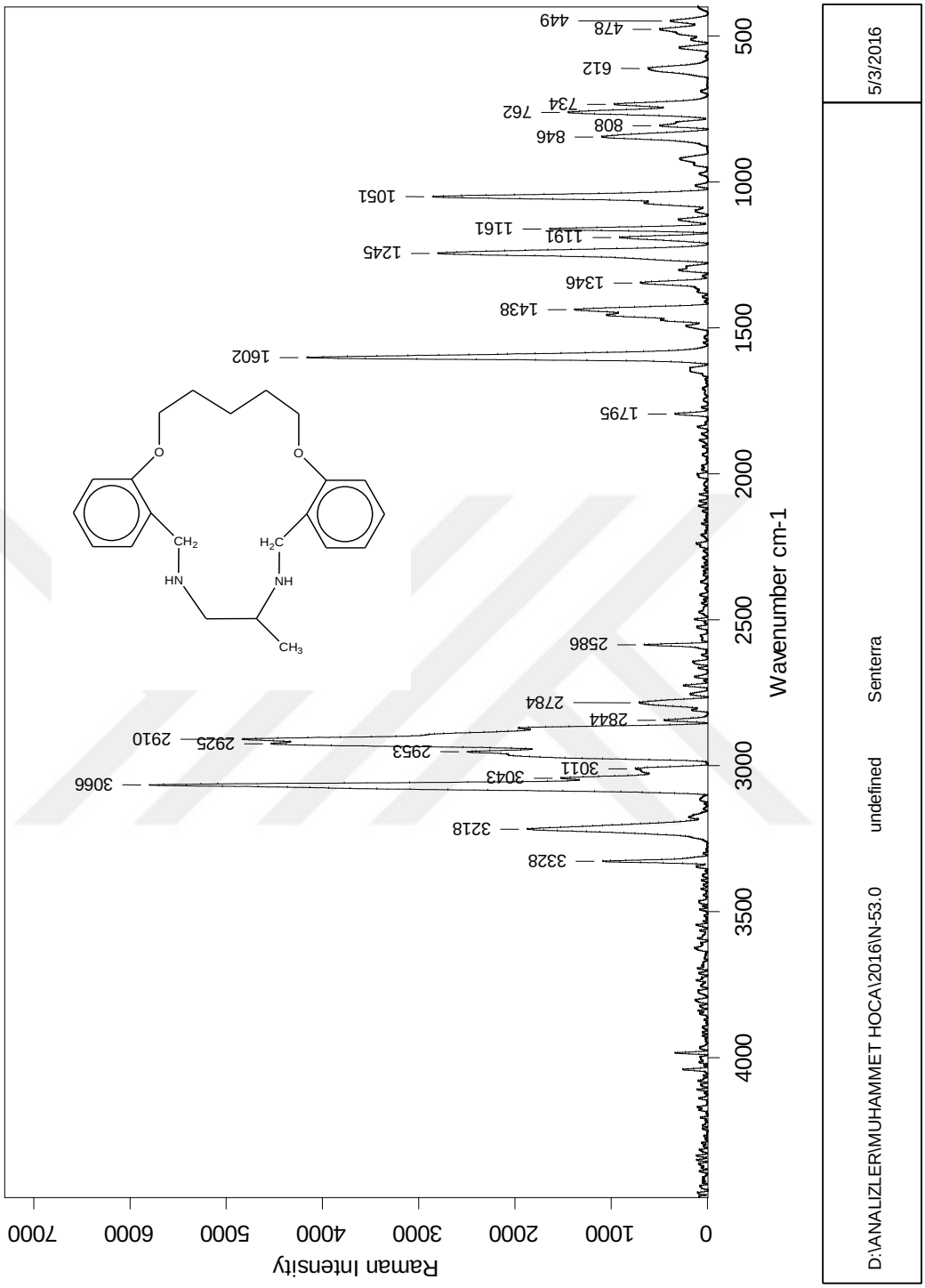

Bileşik **12**'nin FTIR Spektrumu



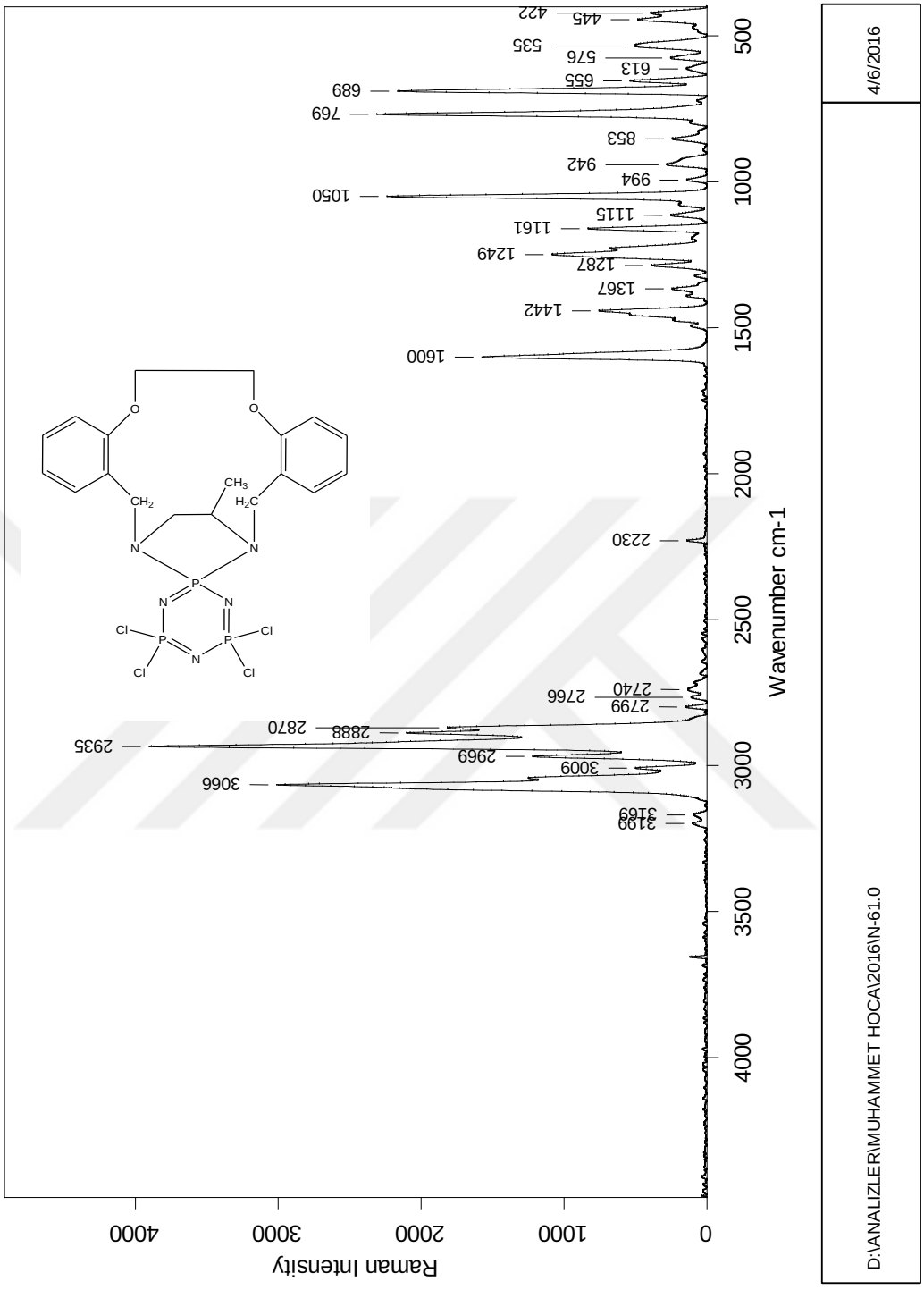

Bileşik **4**'ün Raman Spektrumu



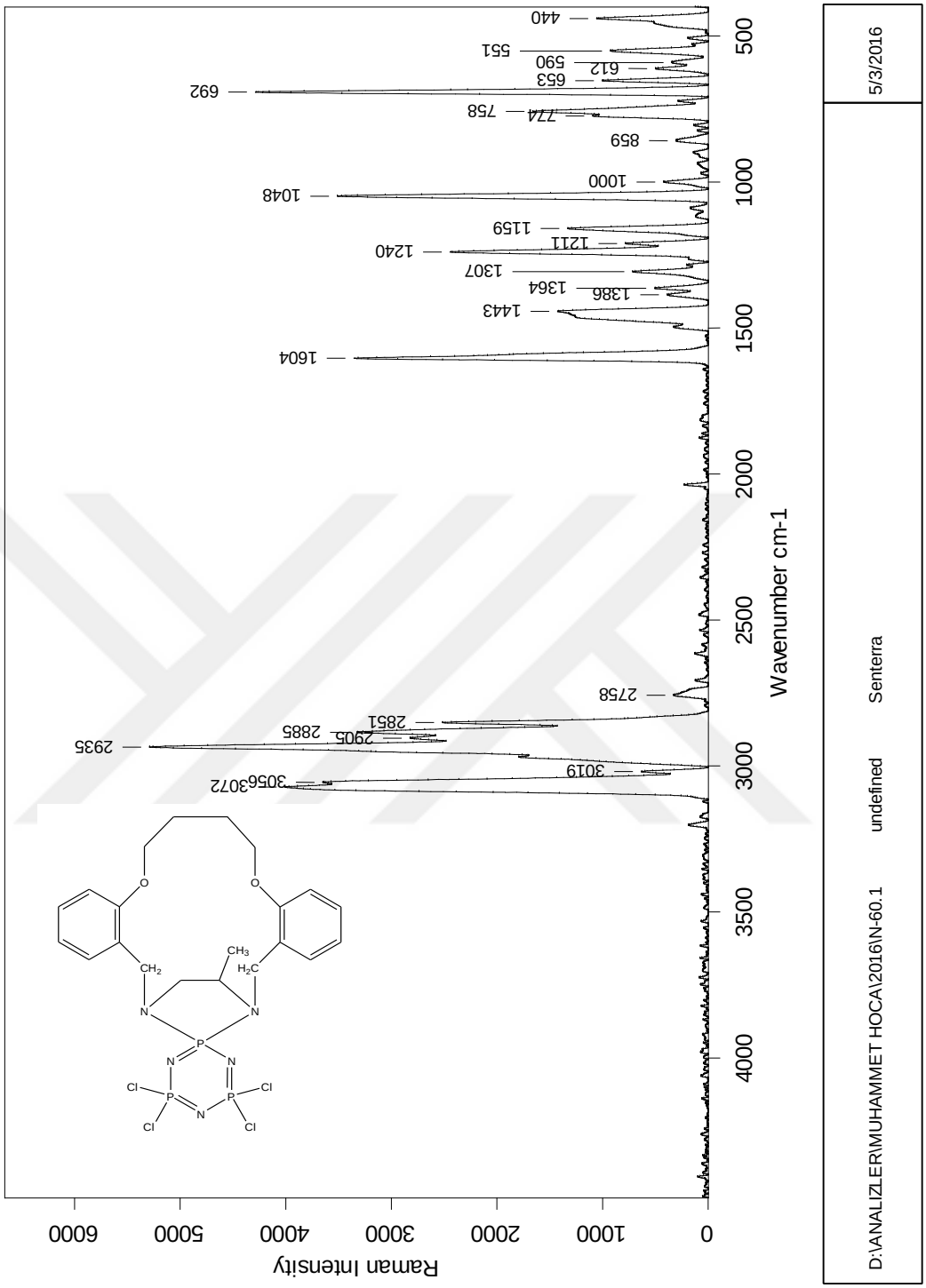

Bileşik **5**'in Raman Spektrumu



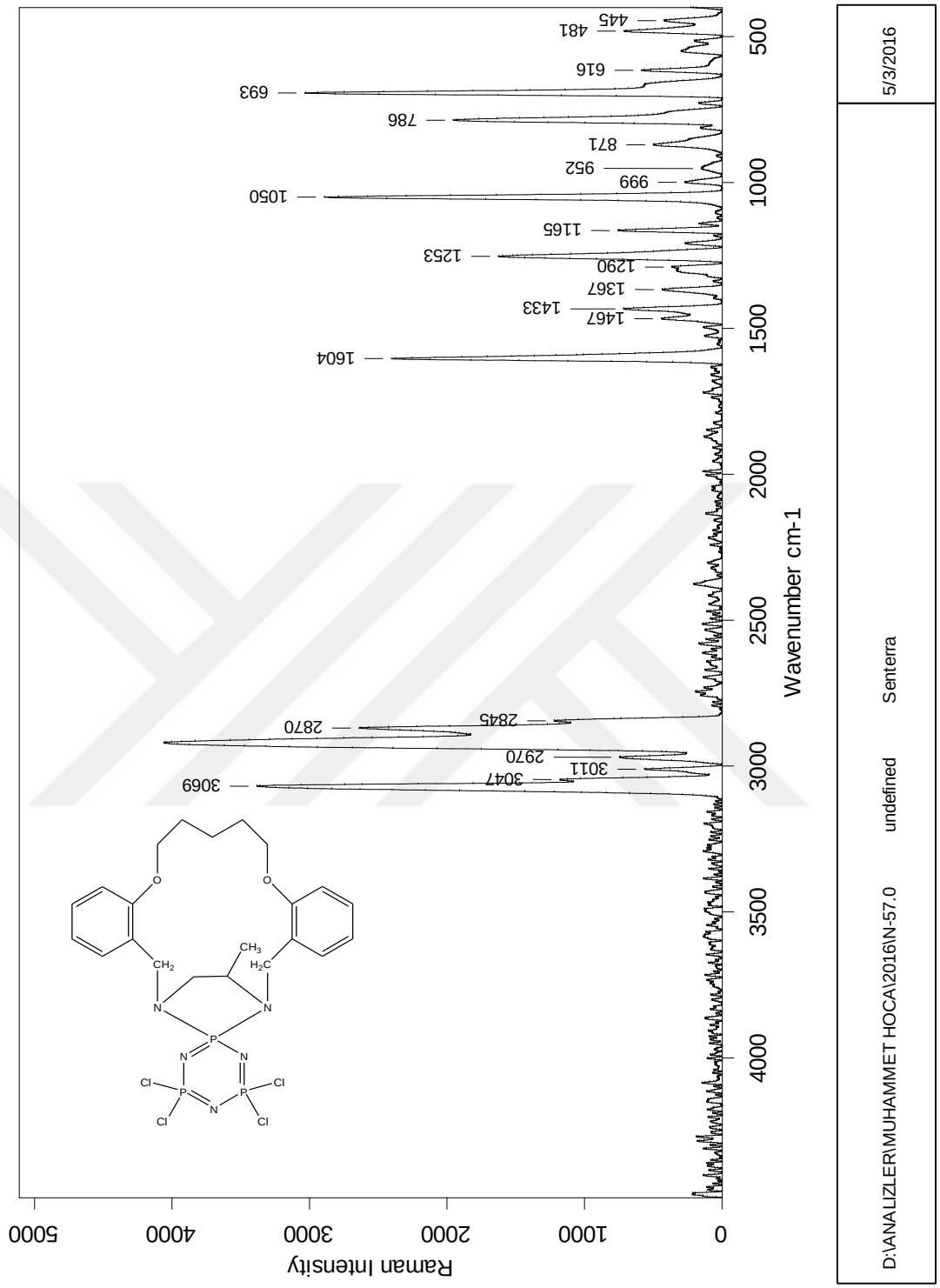

Bileşik **6**'nın Raman Spektrumu




Bileşik **7**'nin Raman Spektrumu



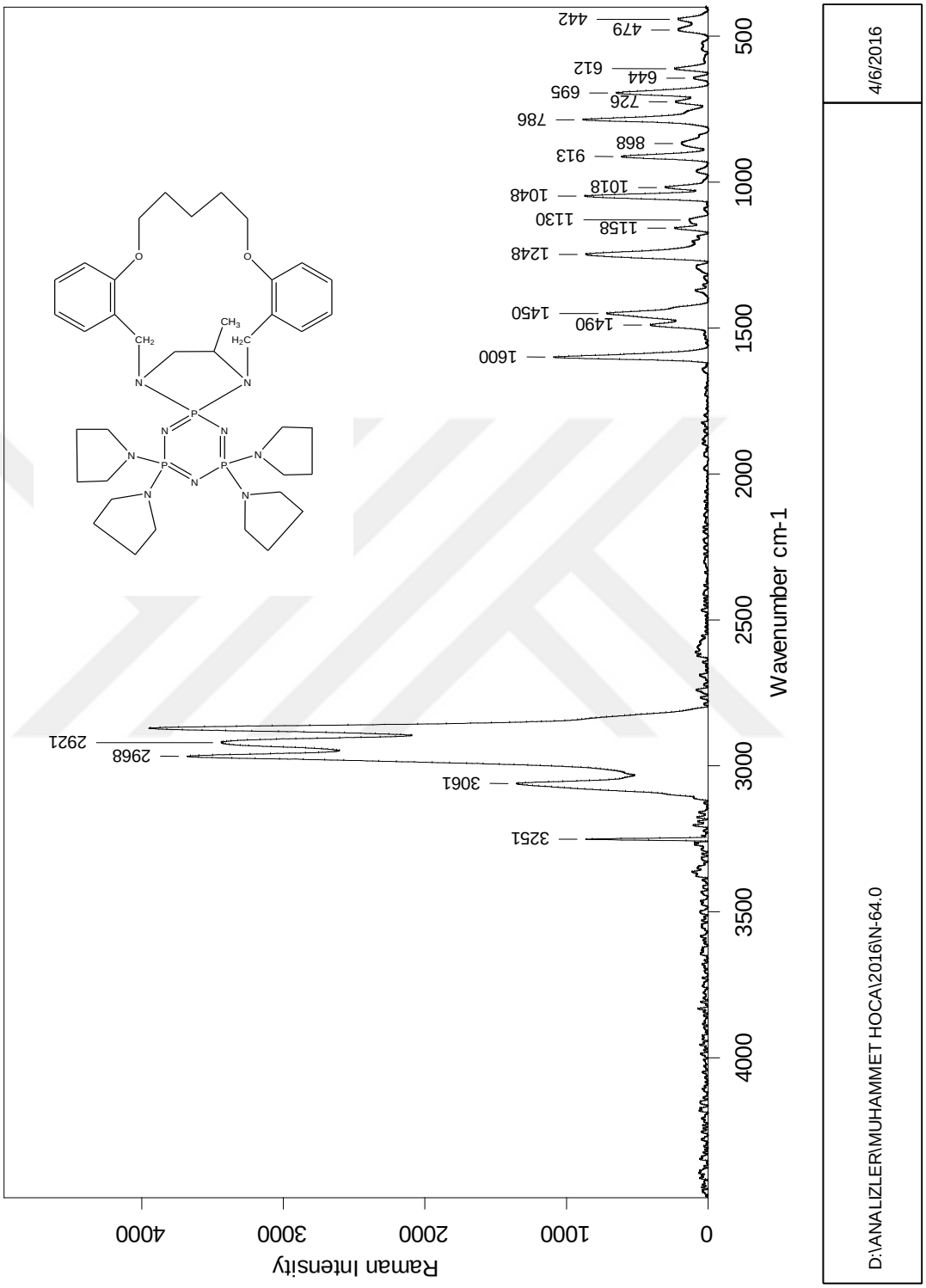

Bileşik **8**'in Raman Spektrumu



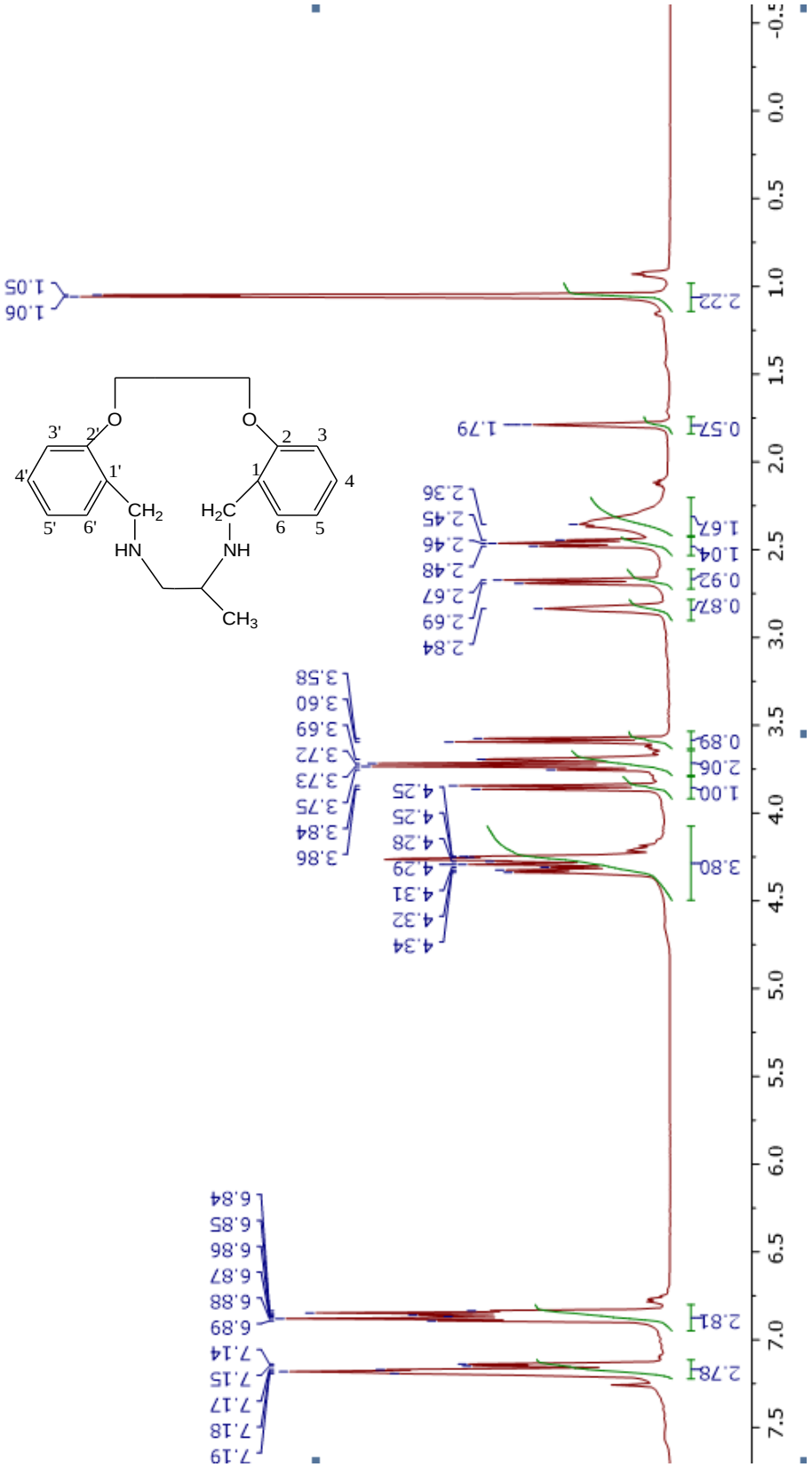

Bileşik **9**'un Raman Spektrumu

Bileşik **10**'un Raman Spektrumu

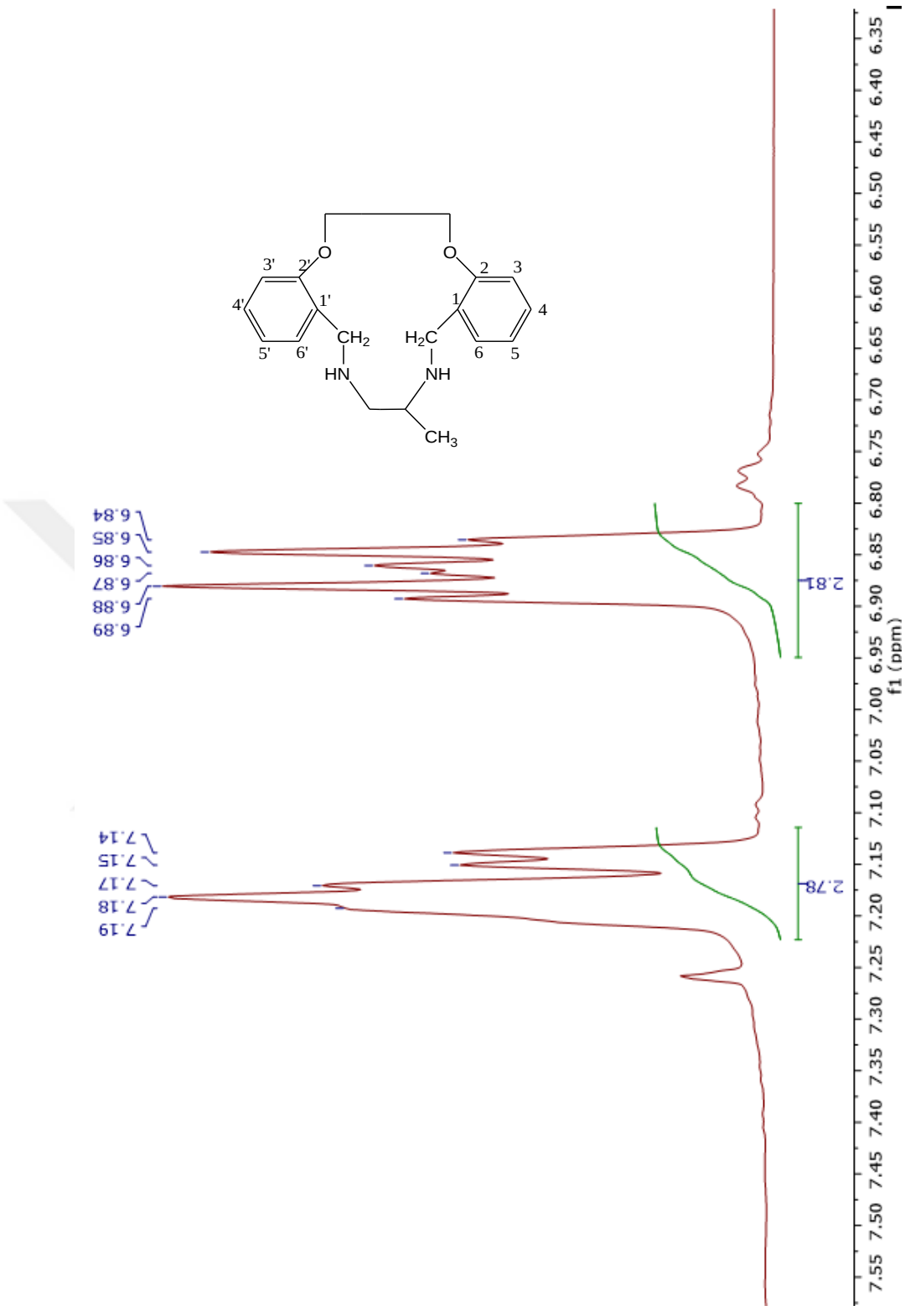
Bileşik **11**'in Raman Spektrumu



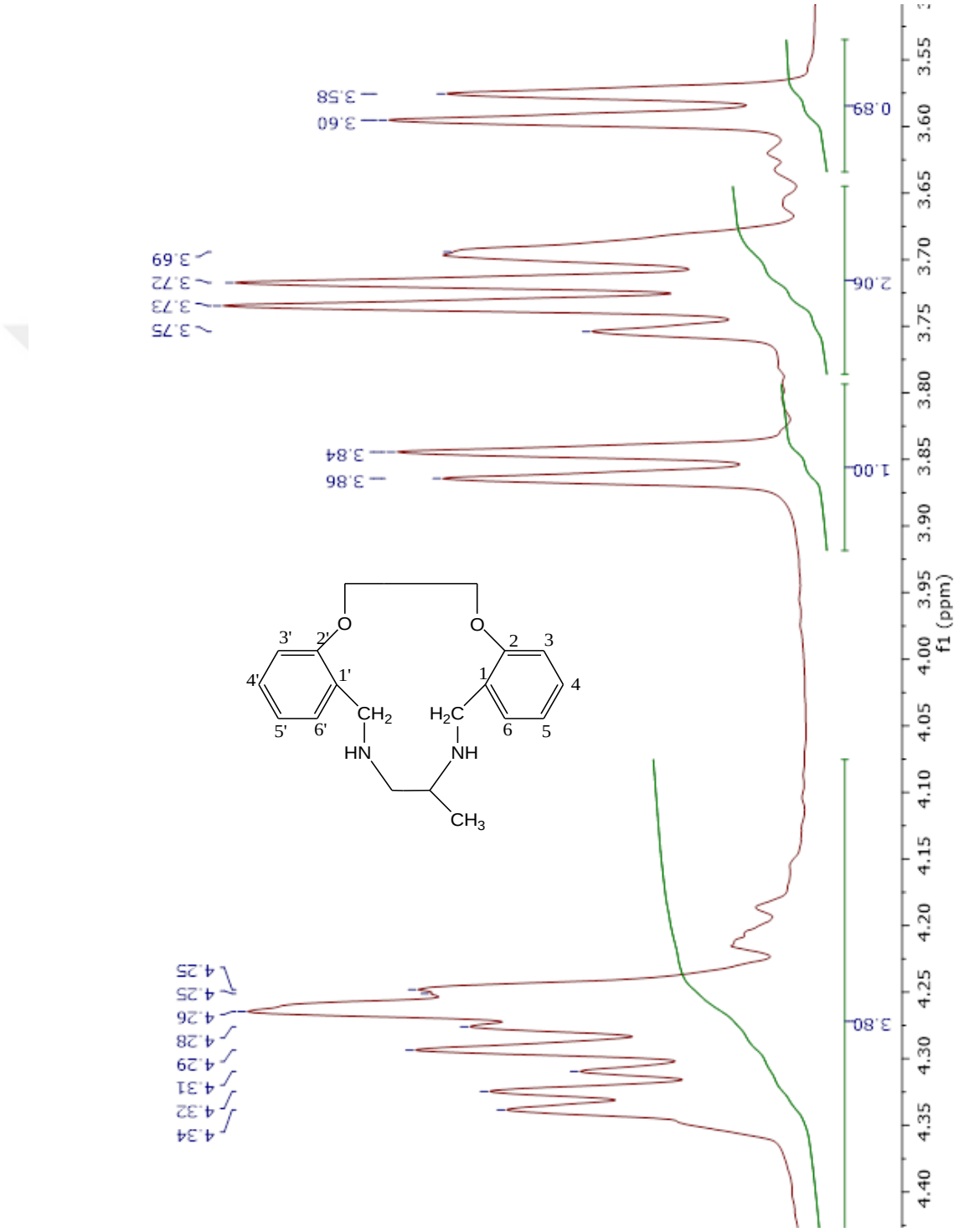

Bileşik **12**'nin Raman Spektrumu



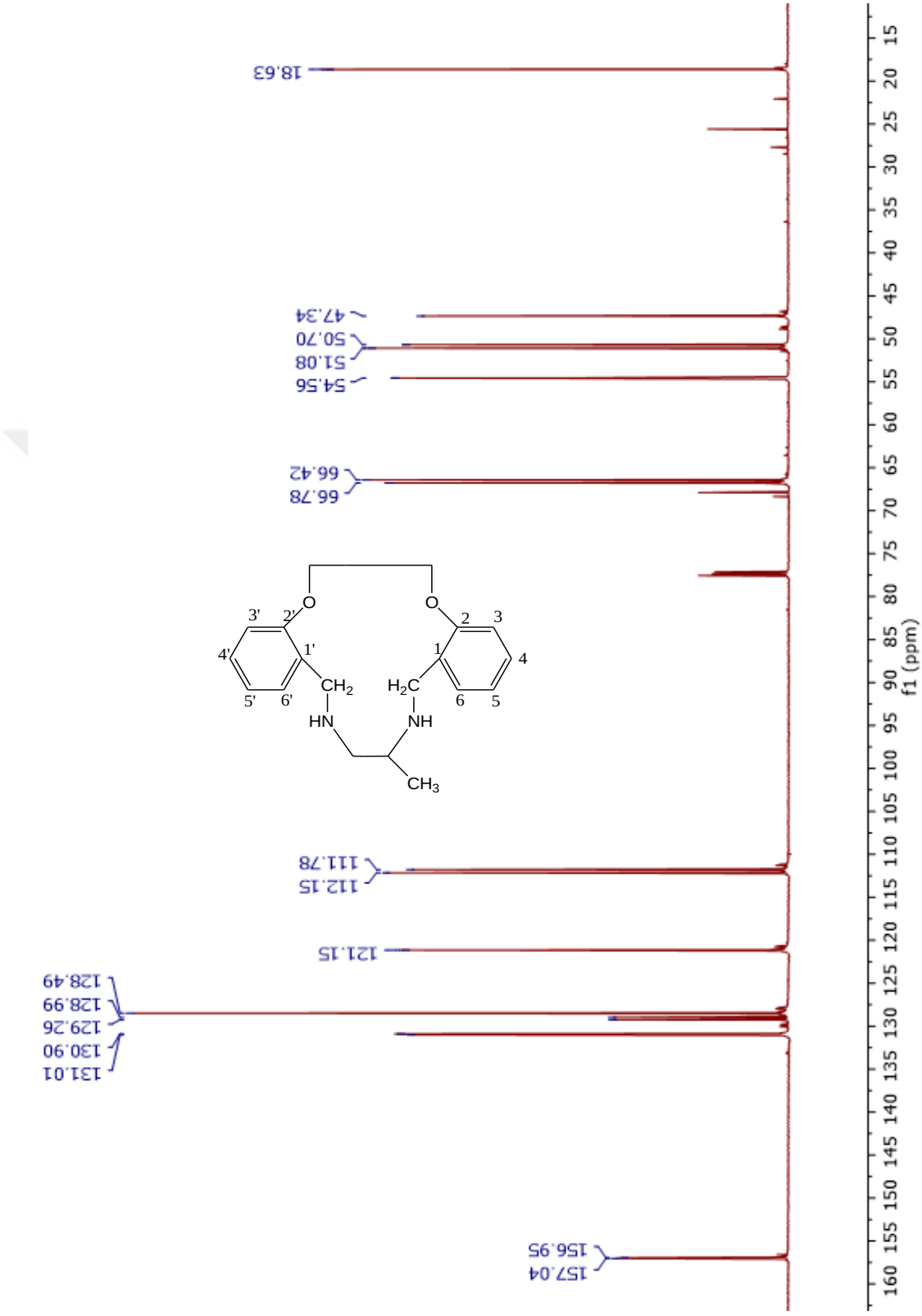

Bileşik **4**'ün $^{1}$H-NMR Spektrumu



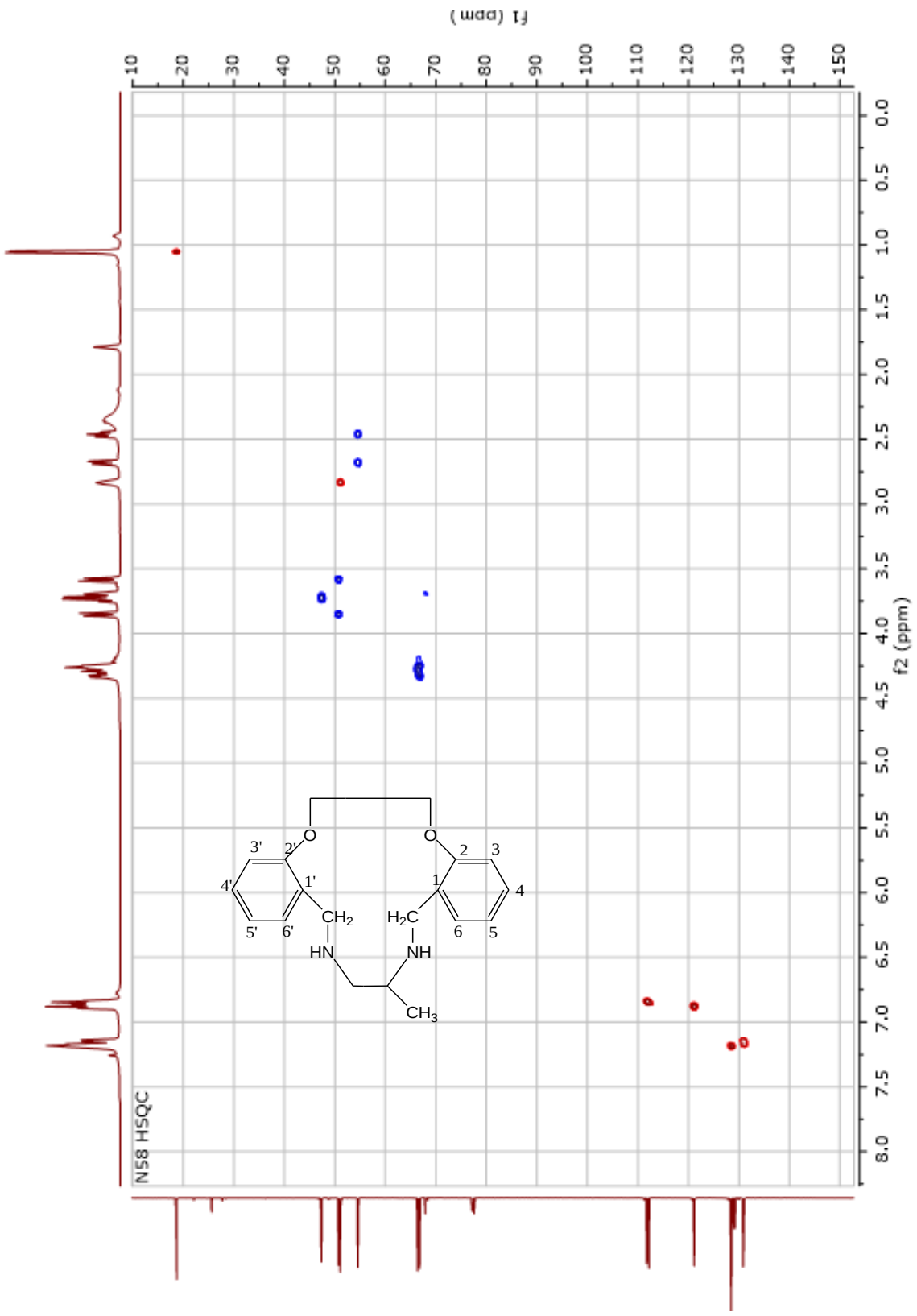

Bileşik **4**'ün $^{1}$H-NMR Spektrumu



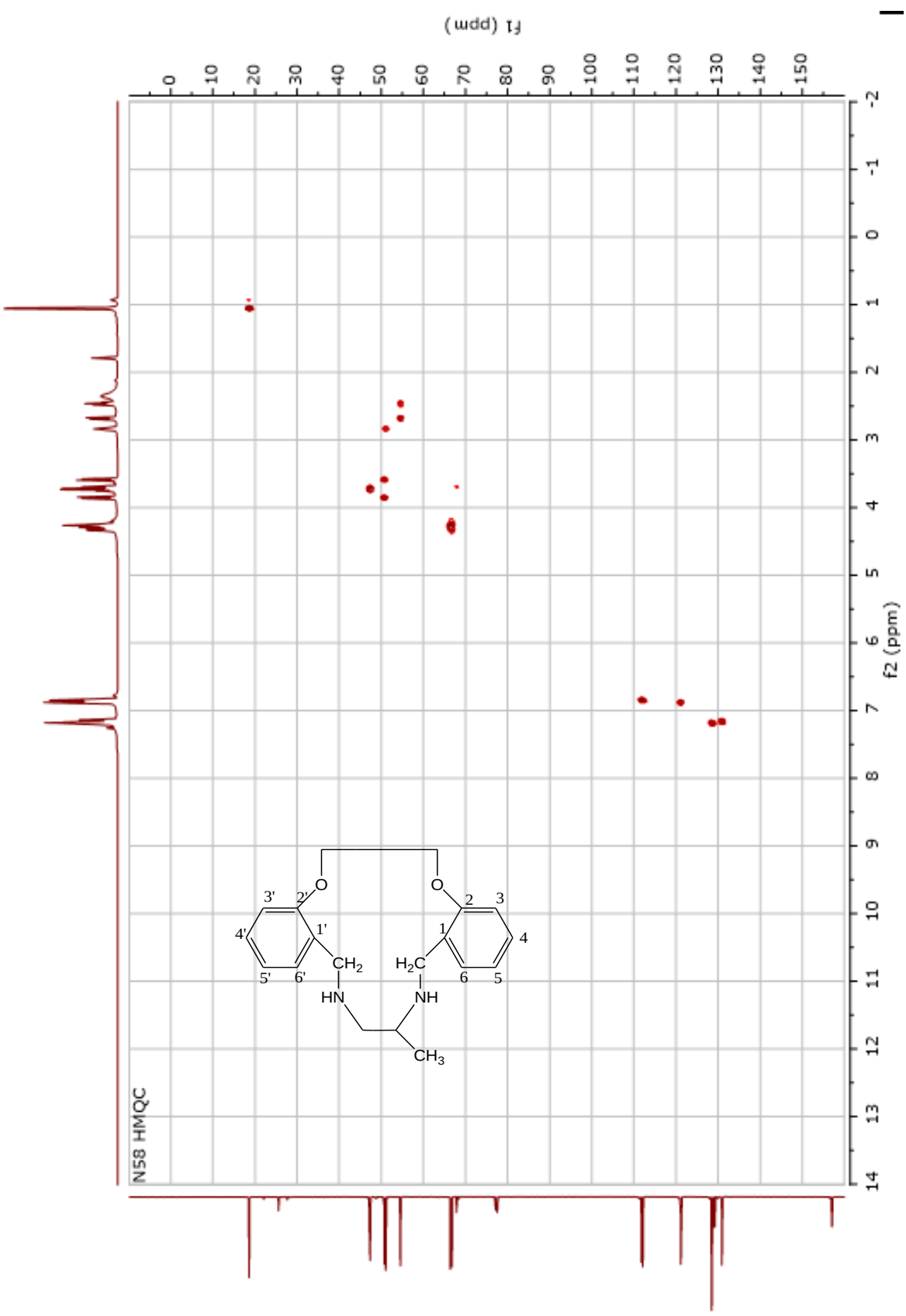

Bileşik **4**'ün $^{1}$H-NMR Spektrumu



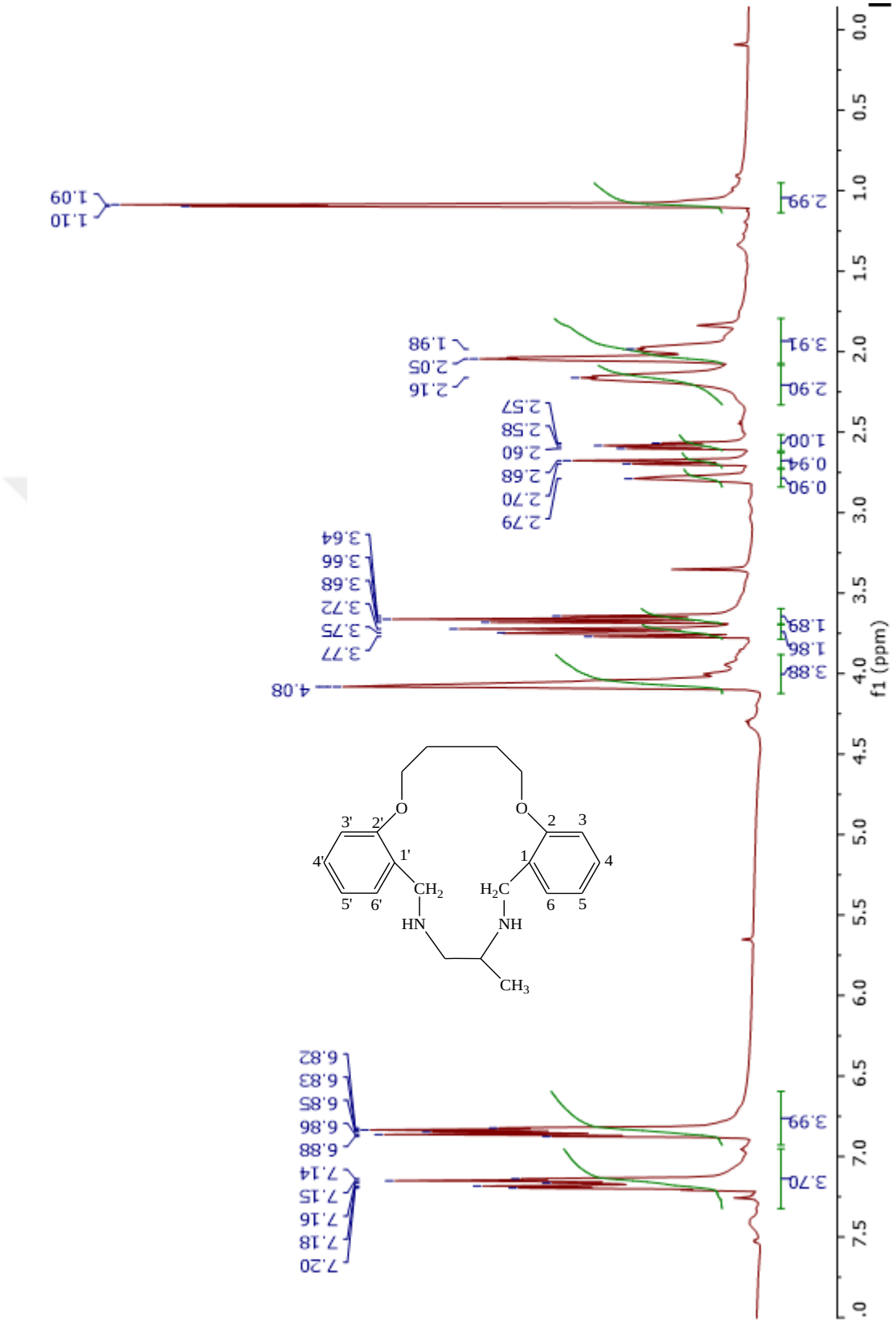

Bileşik **4**'ün $^{13}$C-NMR Spektrumu



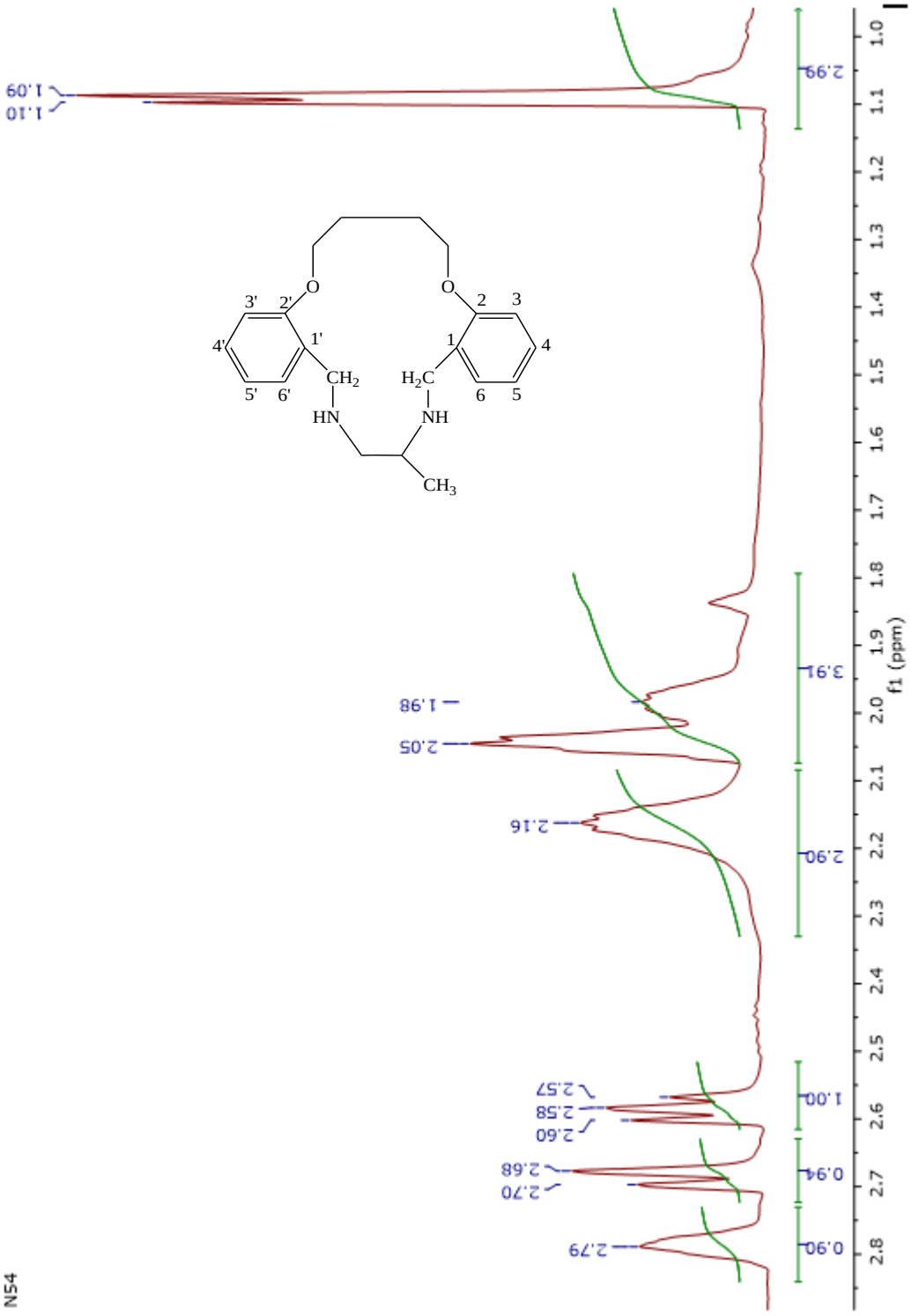

Bileşik **4**'ün HSQC Spektrumu



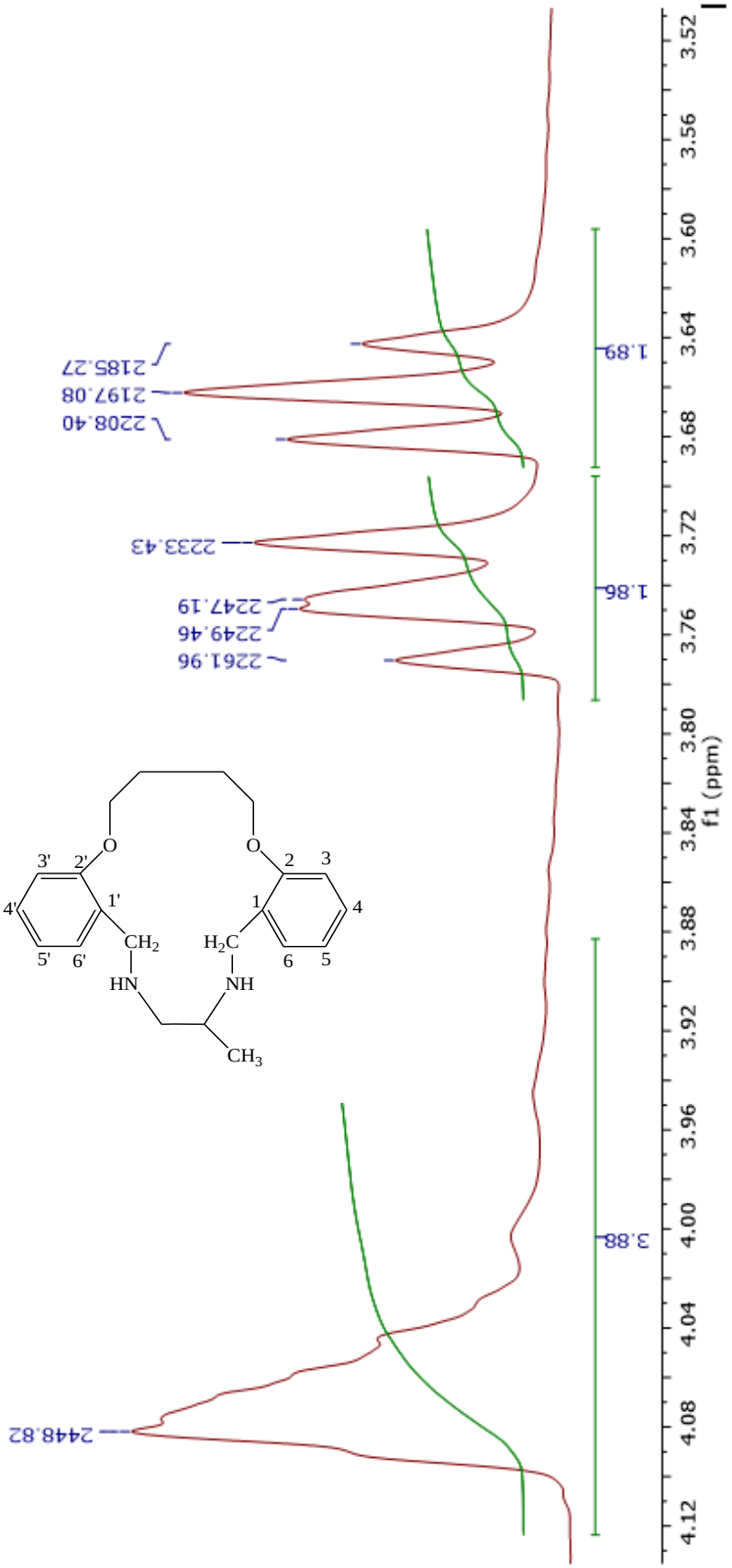

Bileşik **4**'ün HMQC Spektrumu



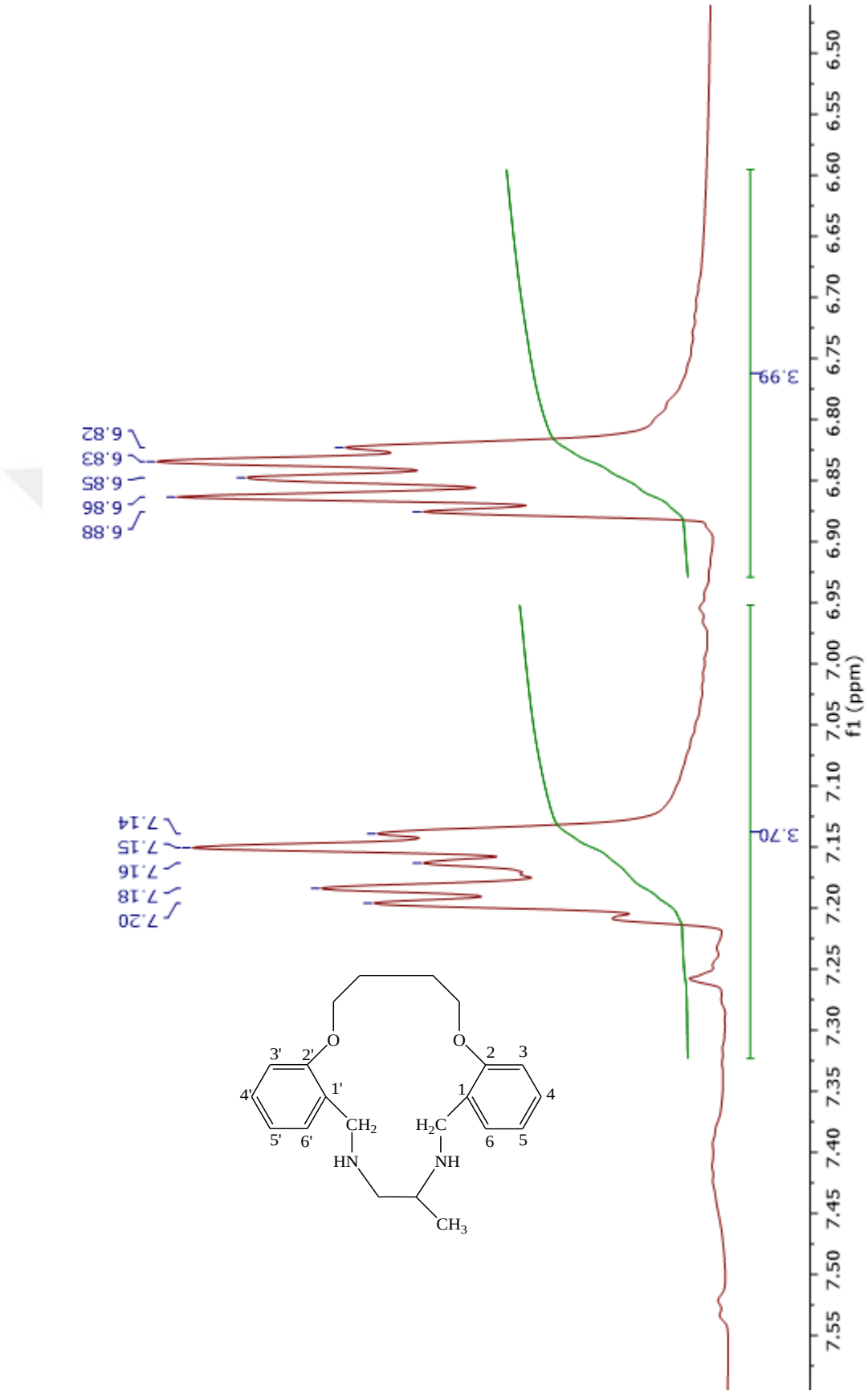

Bileşik **5**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



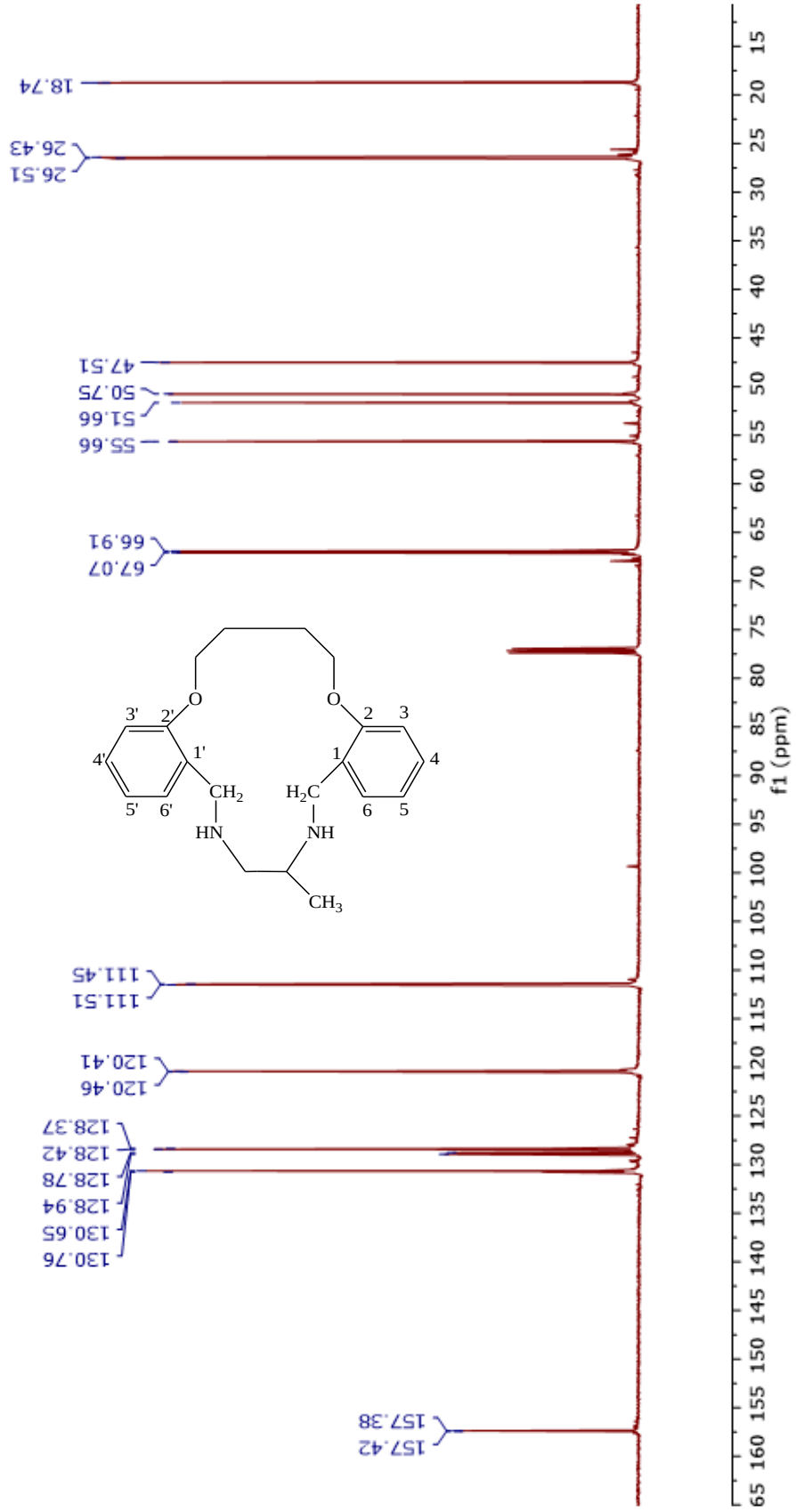

Bileşik **5**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



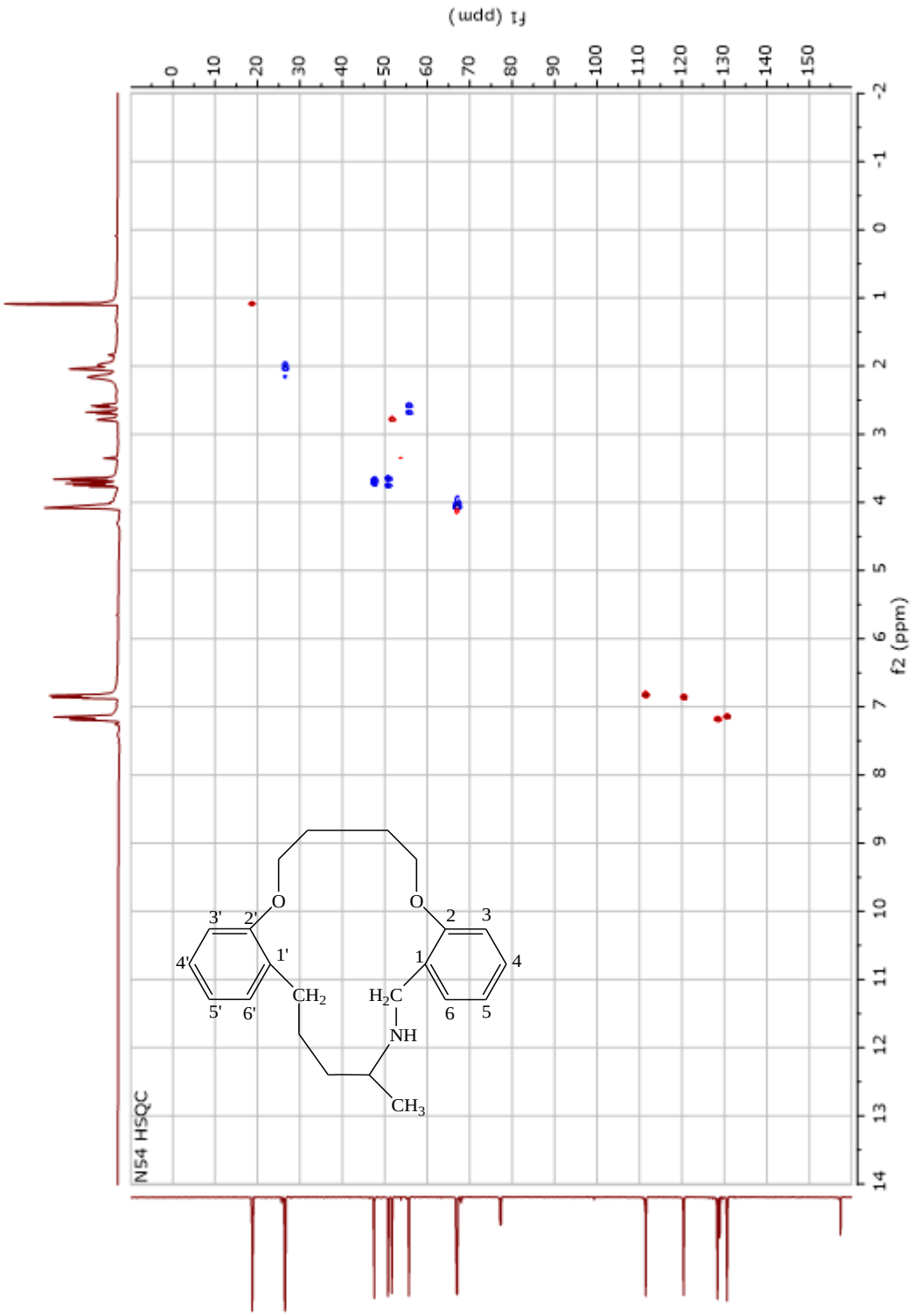

Bileşik **5**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



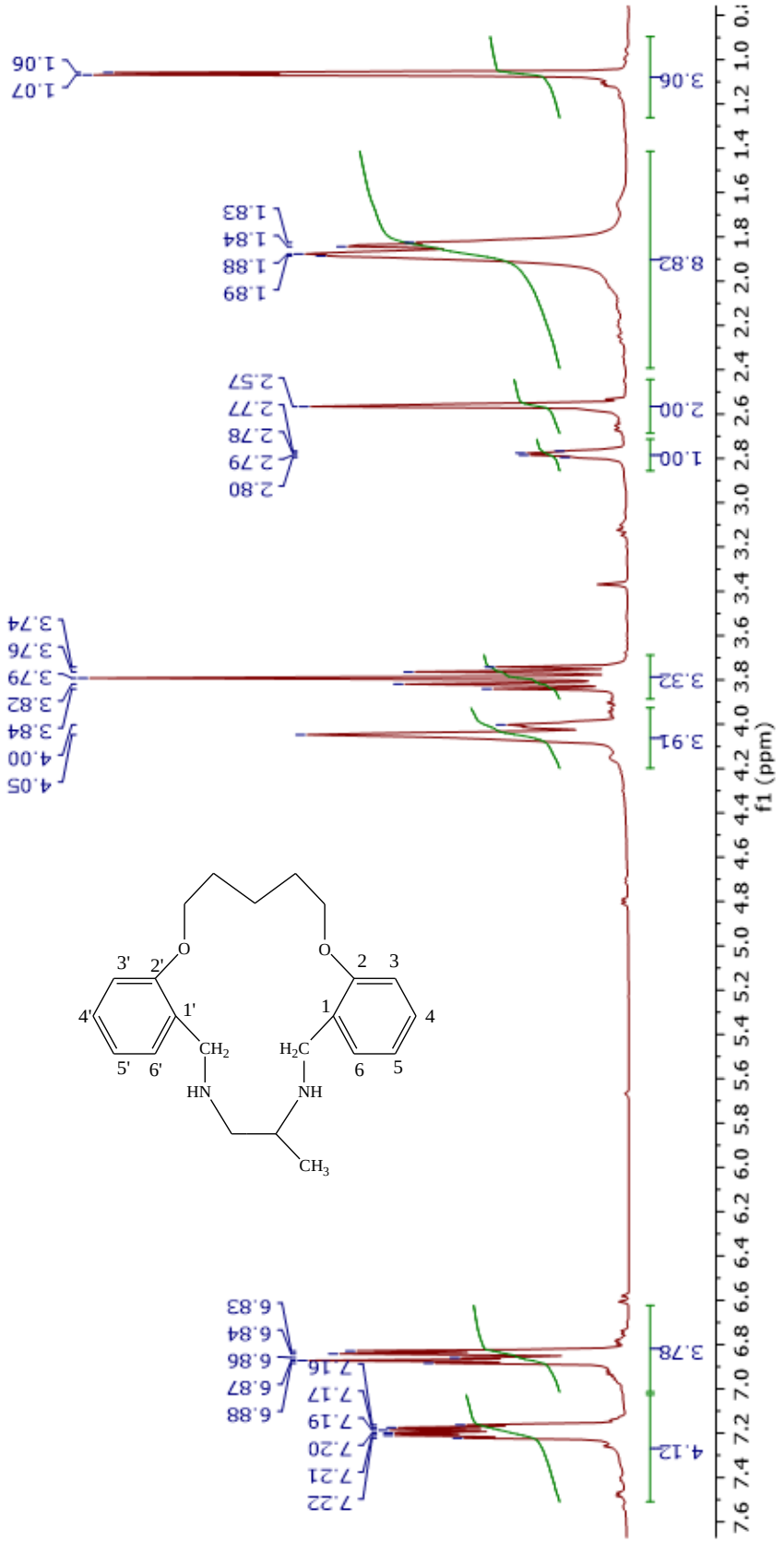

Bileşik **5**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



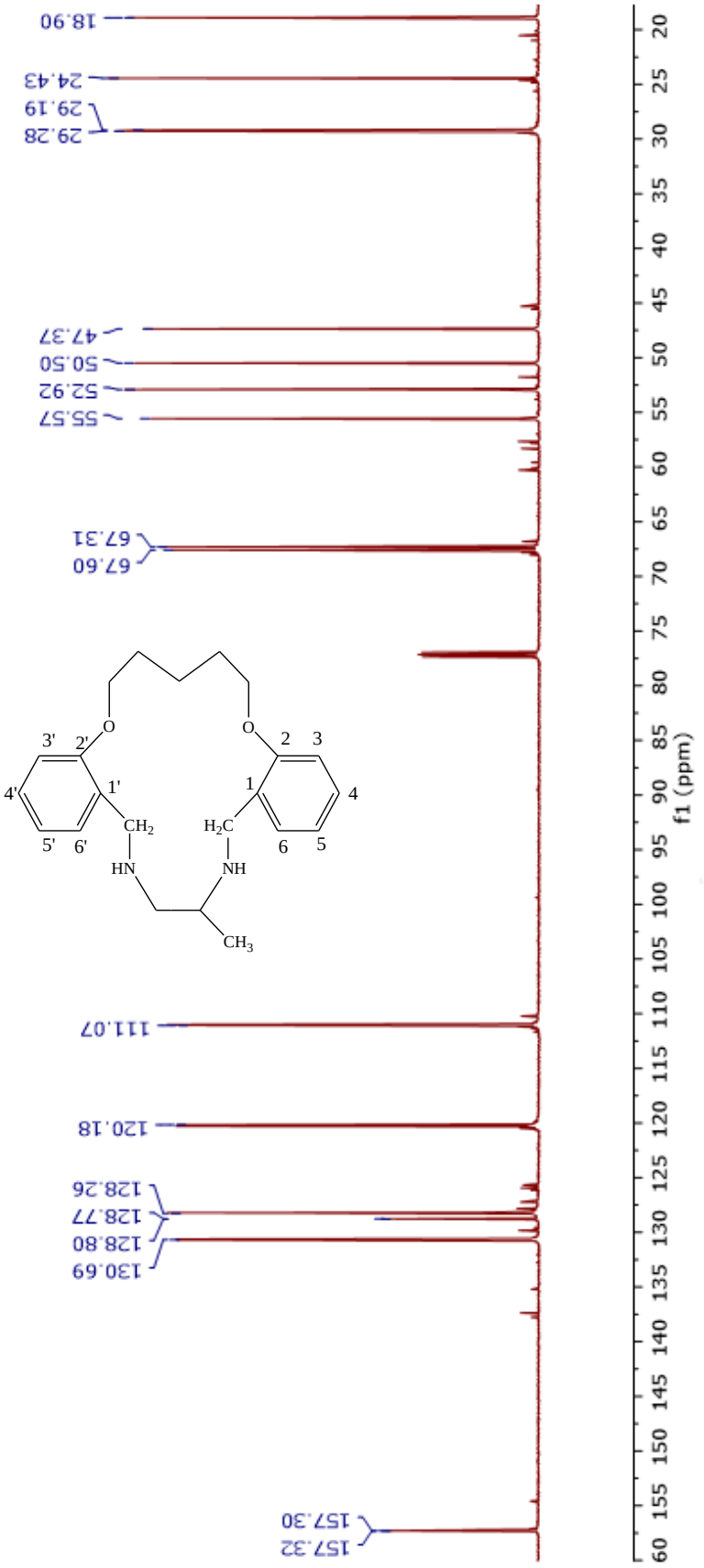

Bileşik **5**'in $^{13}$C-NMR Spektrumu



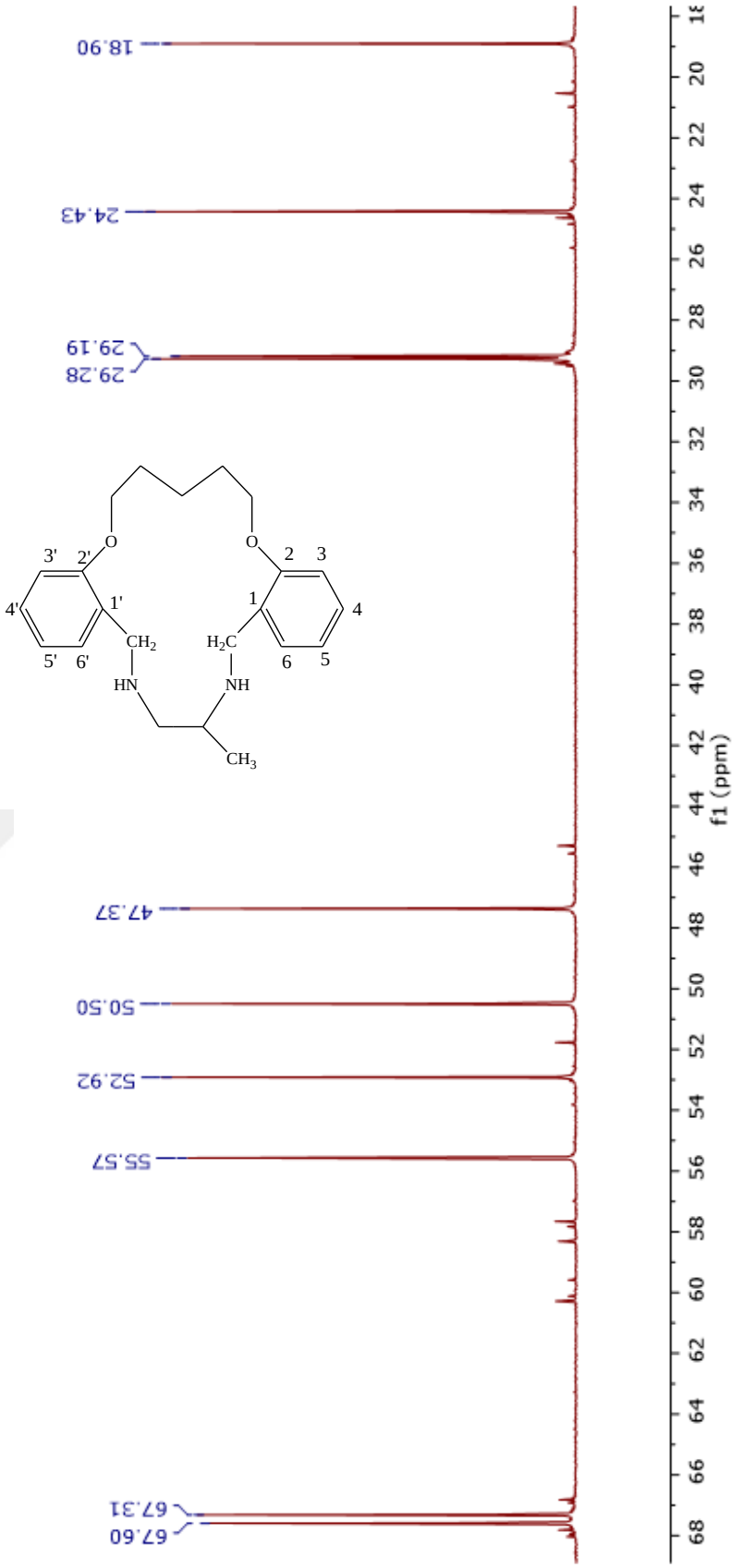

Bileşik **5**'in HSQC Spektrumu



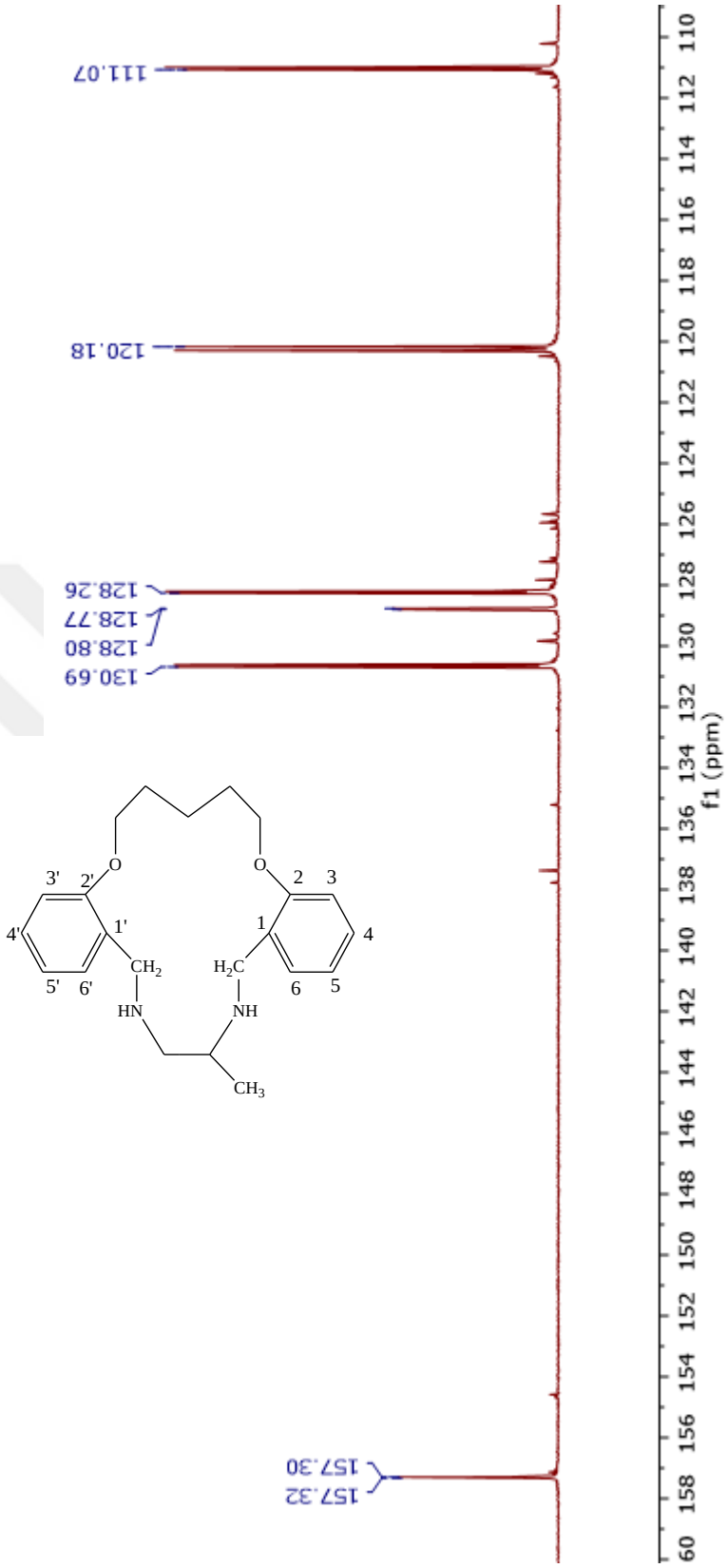

Bileşik **6**'nın $^{1}$H-NMR Spektrumu



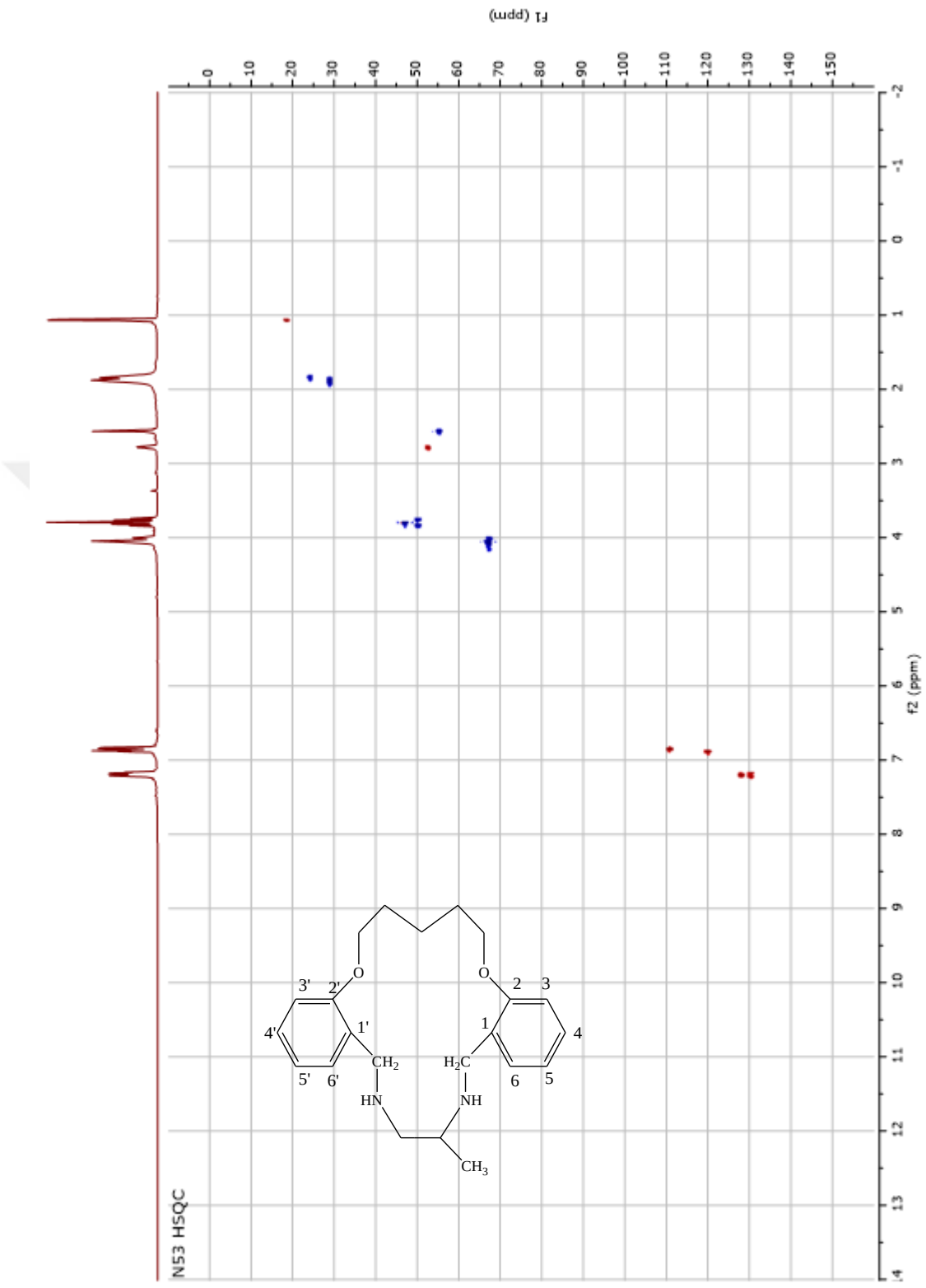

Bileşik **6**'nın $^{13}$C-NMR Spektrumu



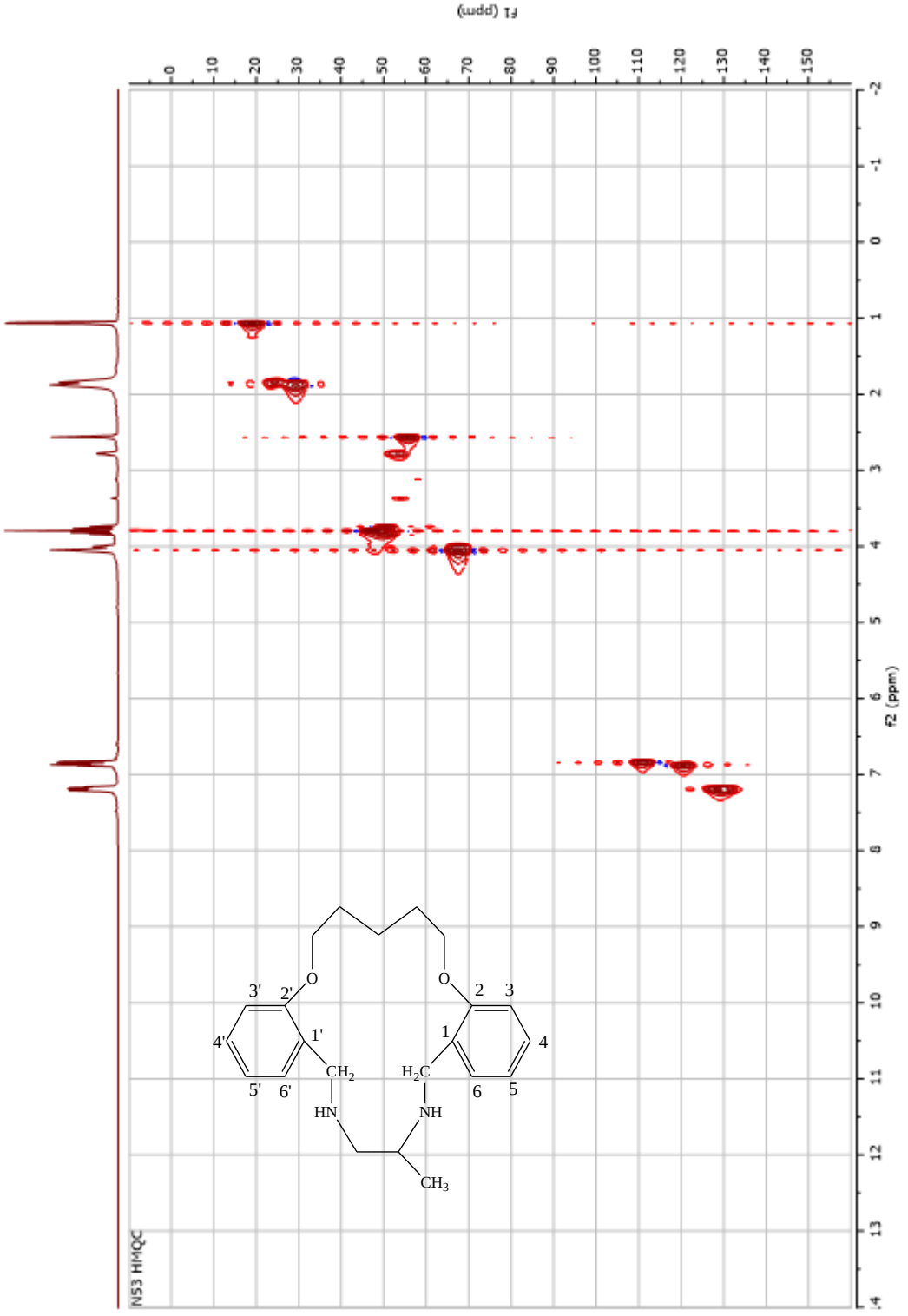

Bileşik **6**'nın $^{13}$C-NMR Spektrumu



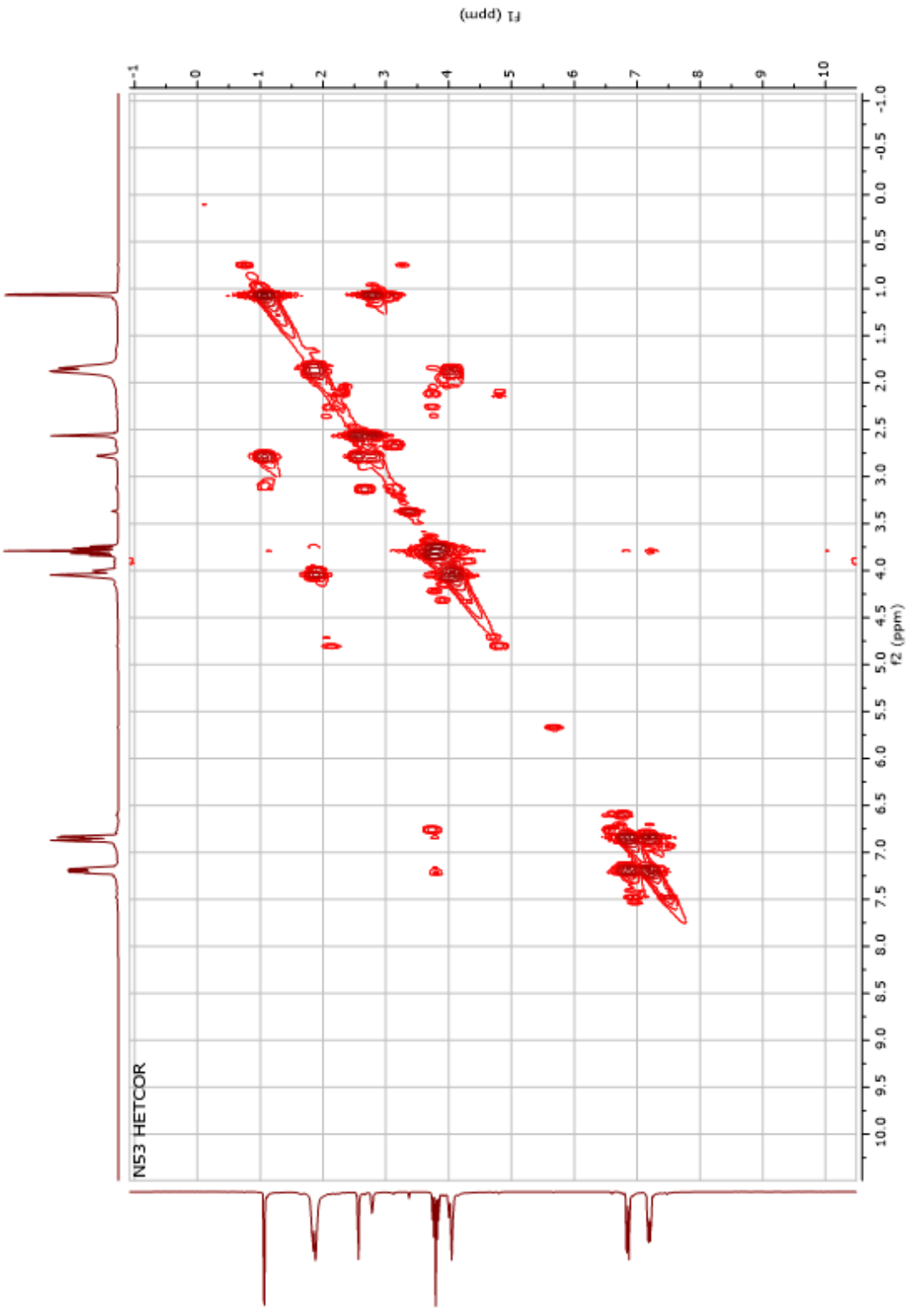

Bileşik **6**'nın $^{13}$C-NMR Spektrumu



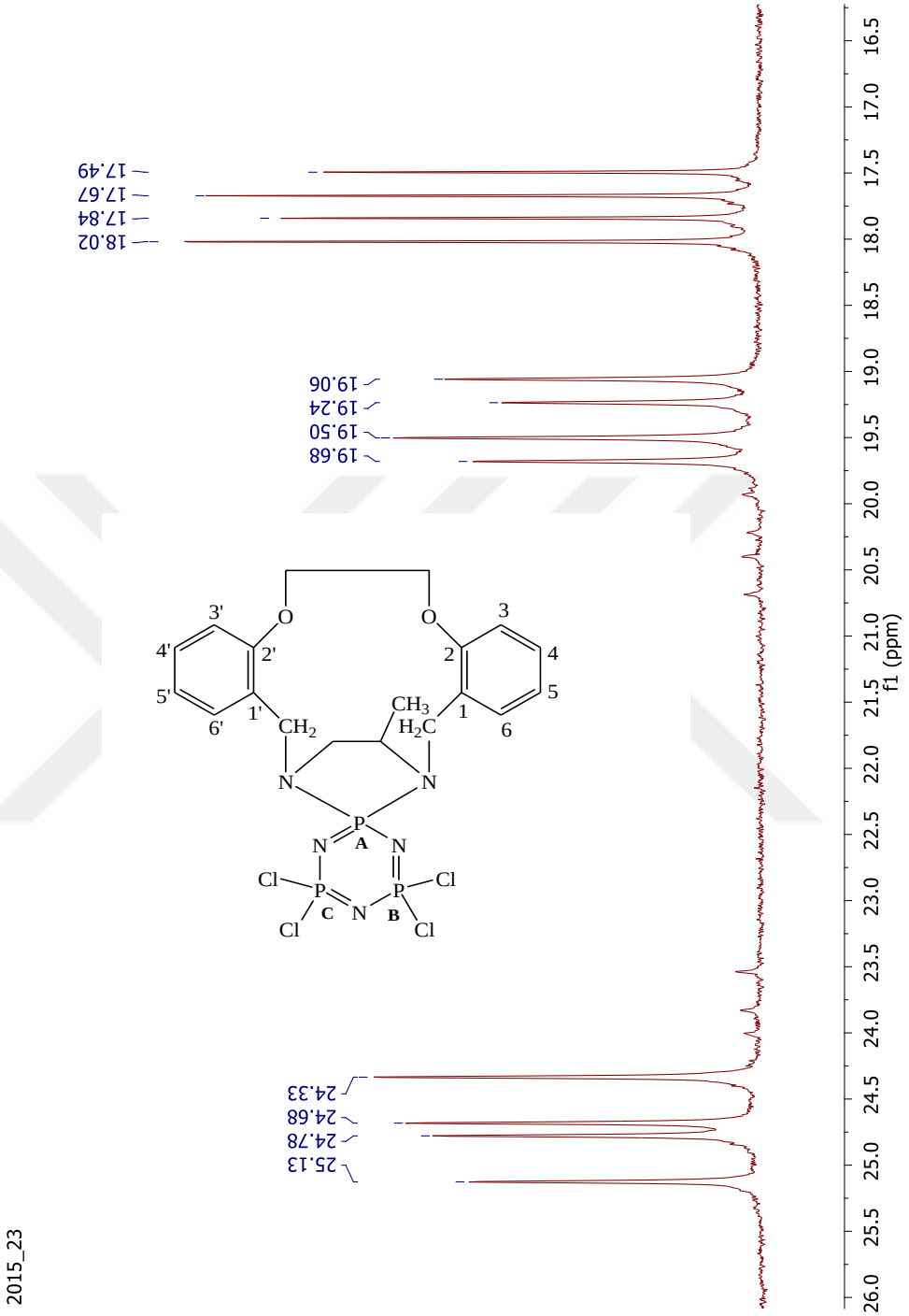

Bileşik **6**'nın HSQC Spektrumu



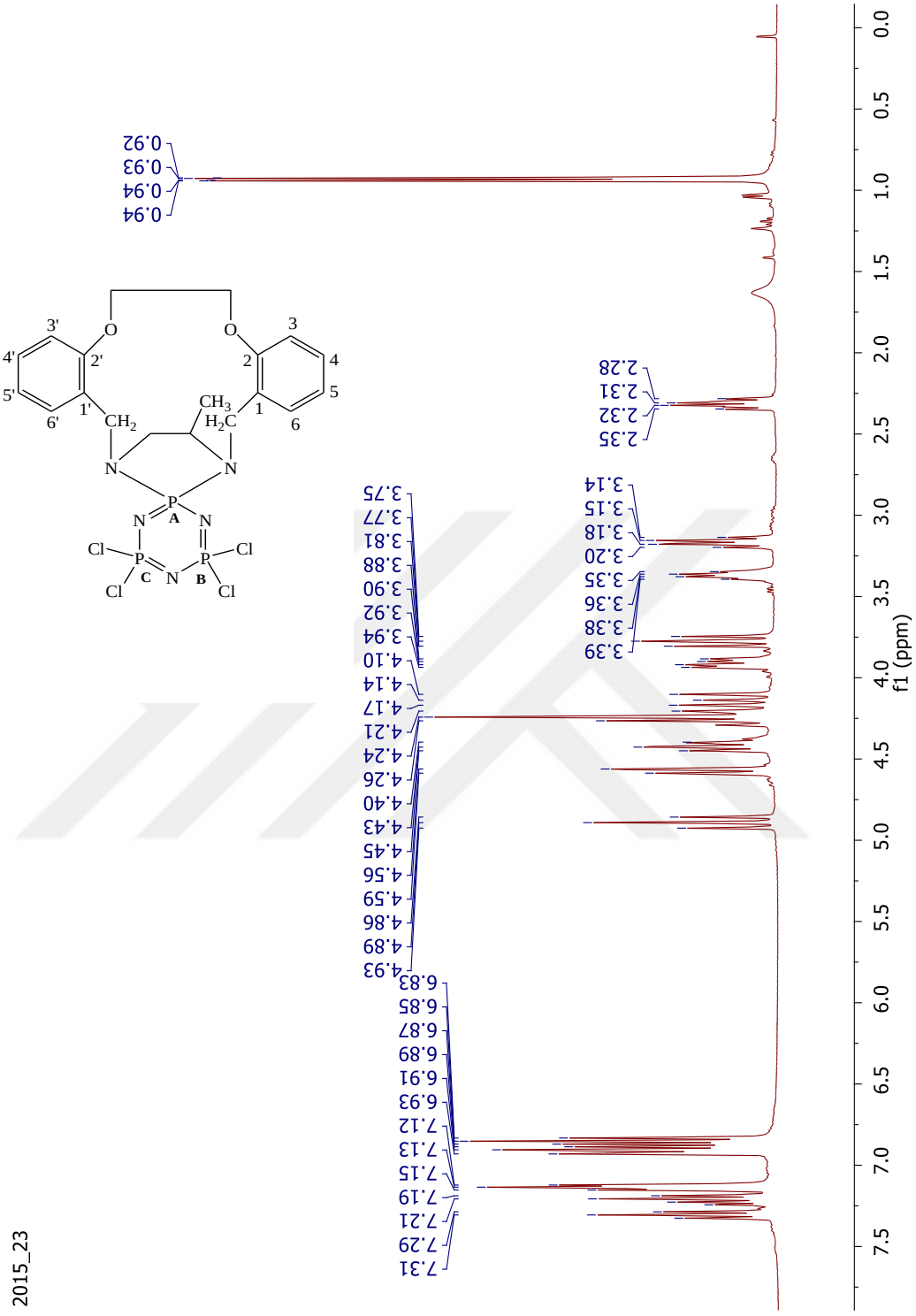

Bileşik **6**'nın HMQC Spektrumu



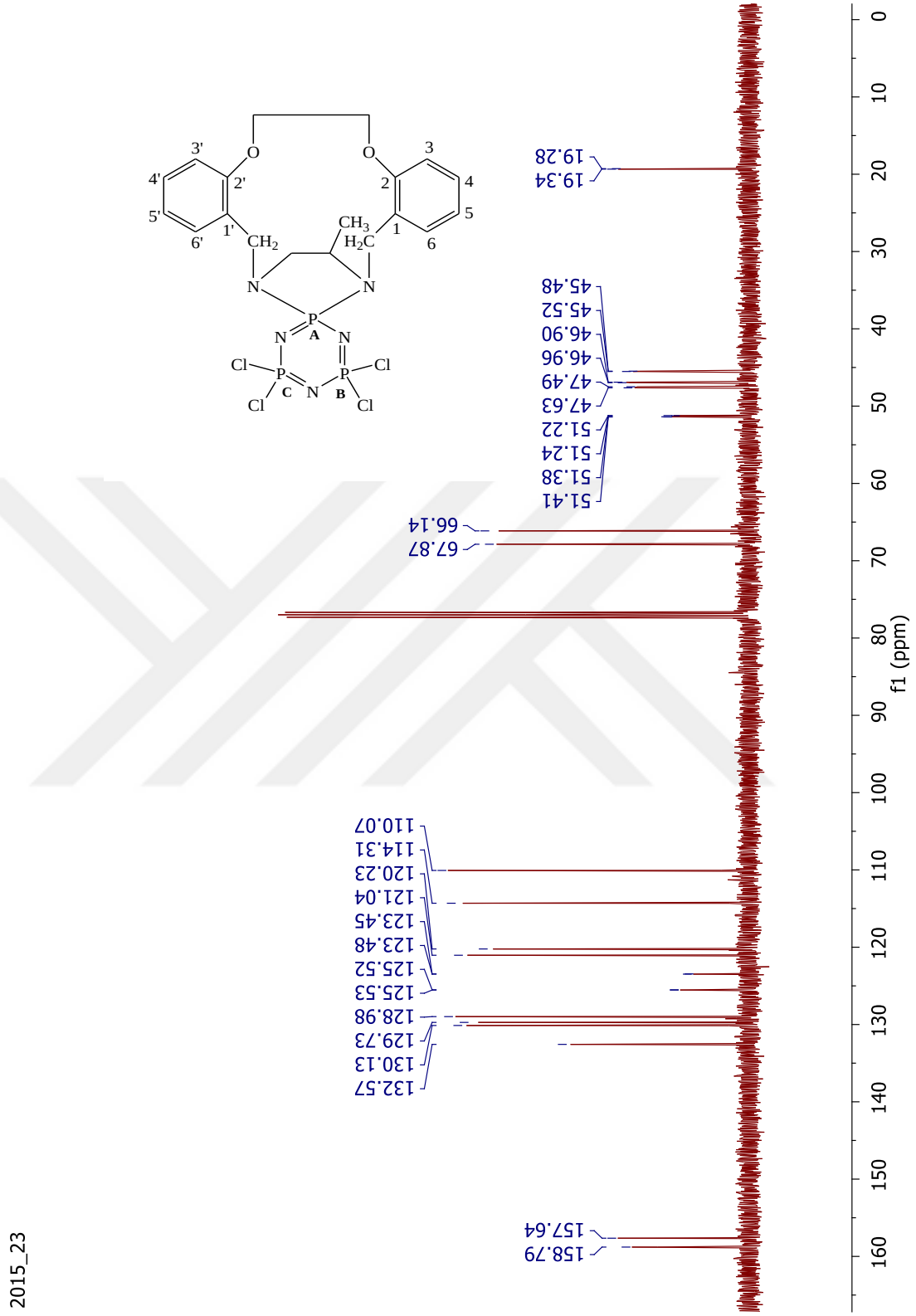

Bileşik **6**'nın HETCOR Spektrumu



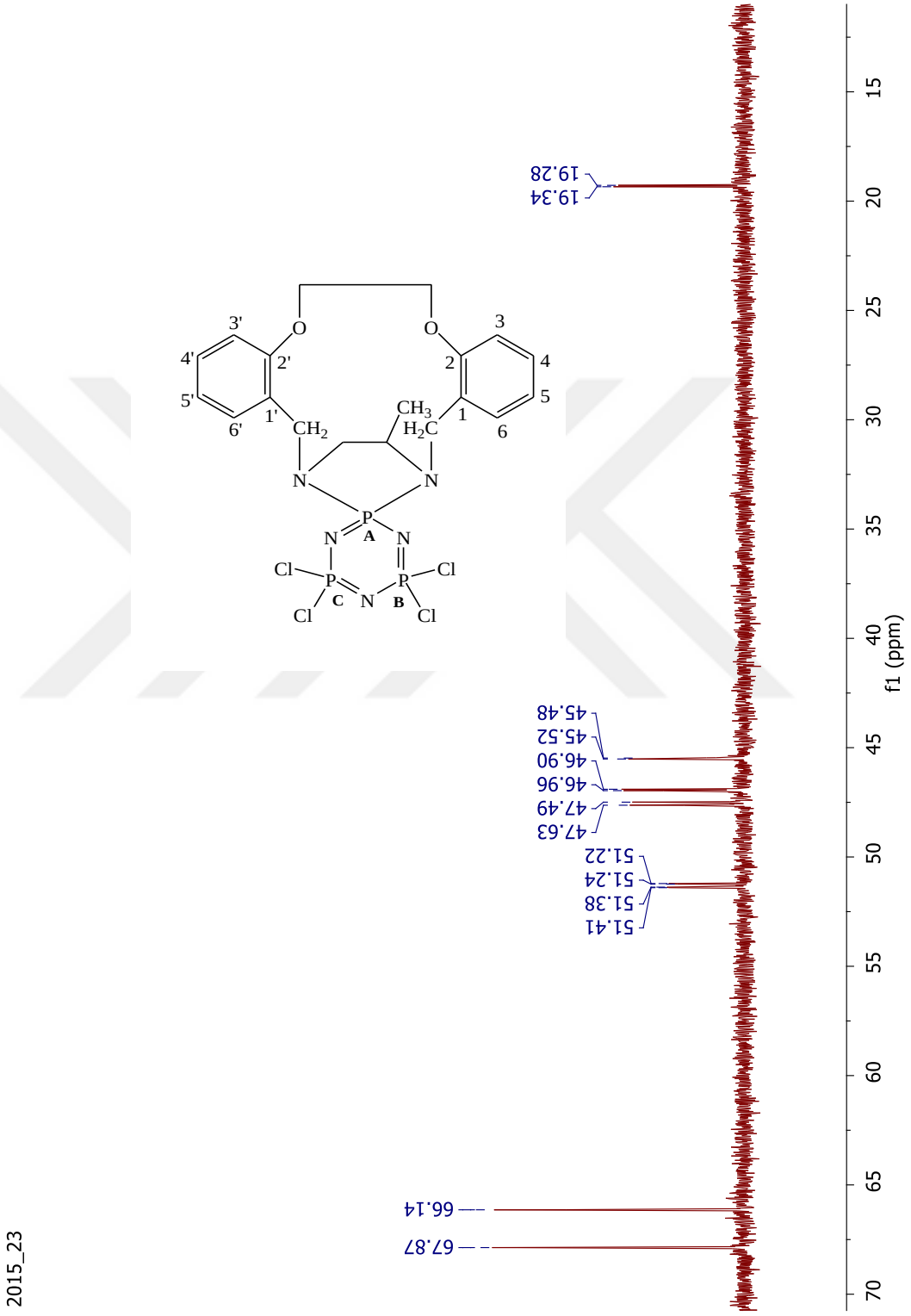

Bileşik **7**'nin $^{31}$P-NMR Spektrumu



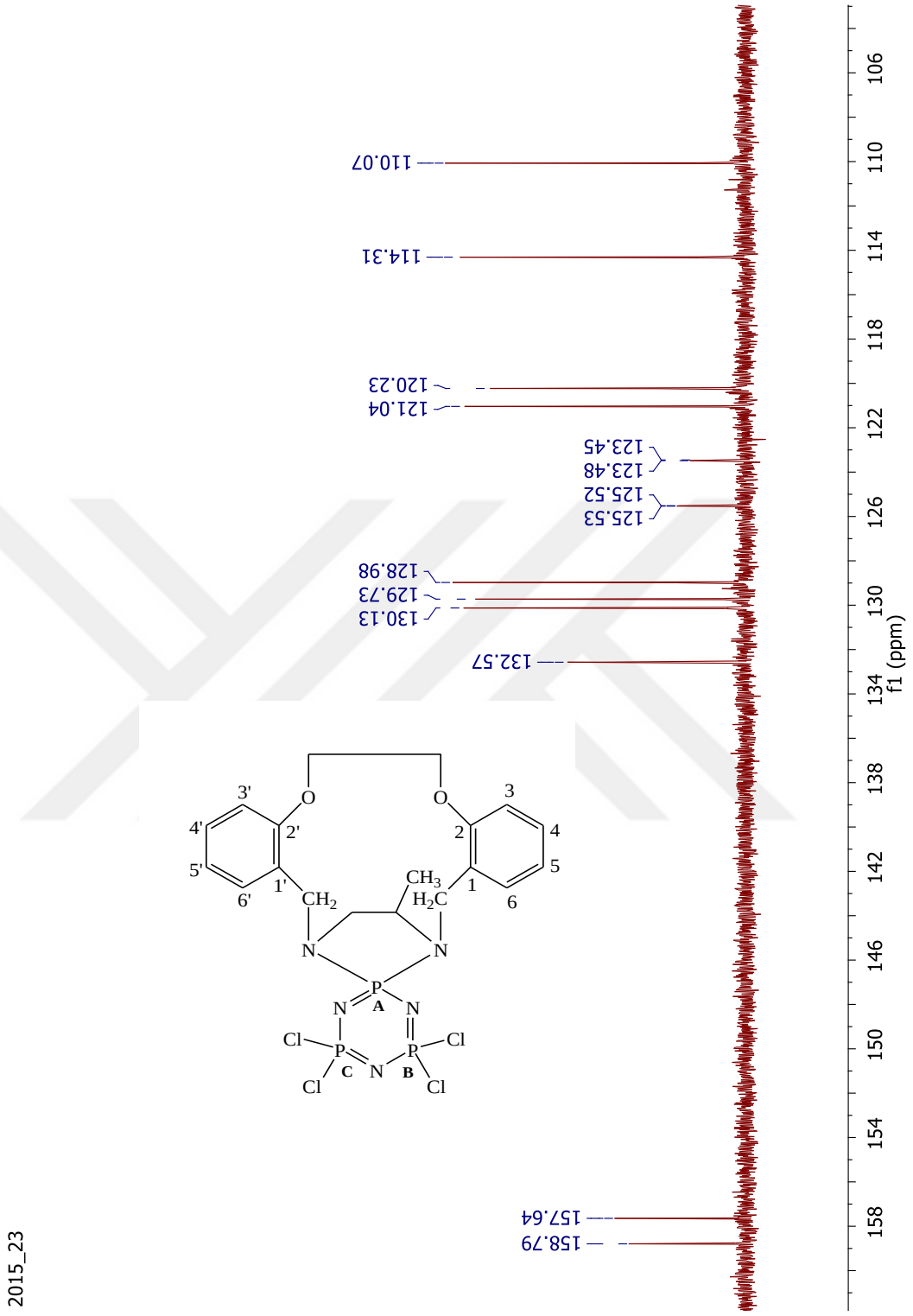

Bileşik **7**'nin $^{1}$H-NMR Spektrumu



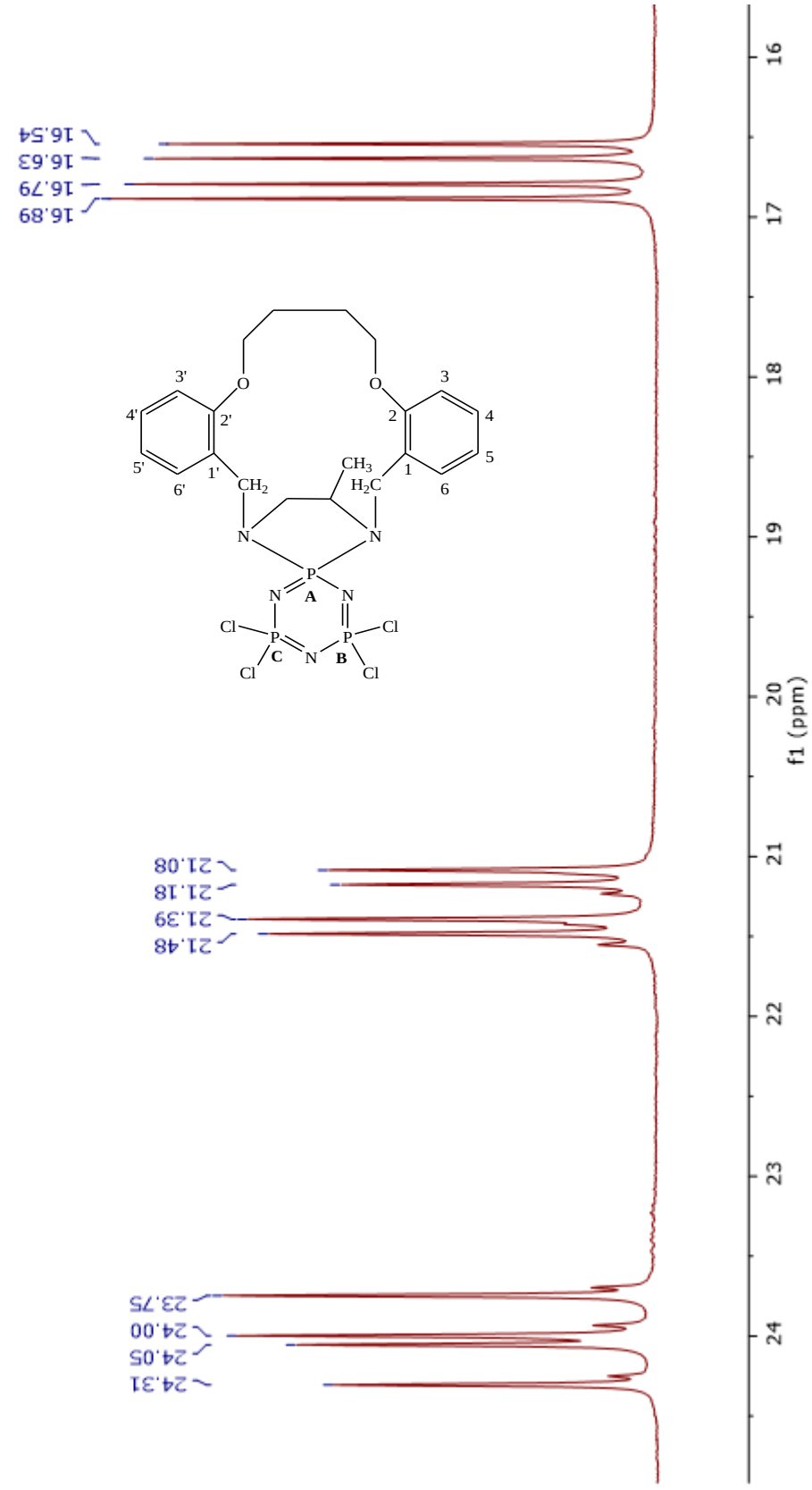

Bileşik **7**'nin $^{13}$C-NMR Spektrumu



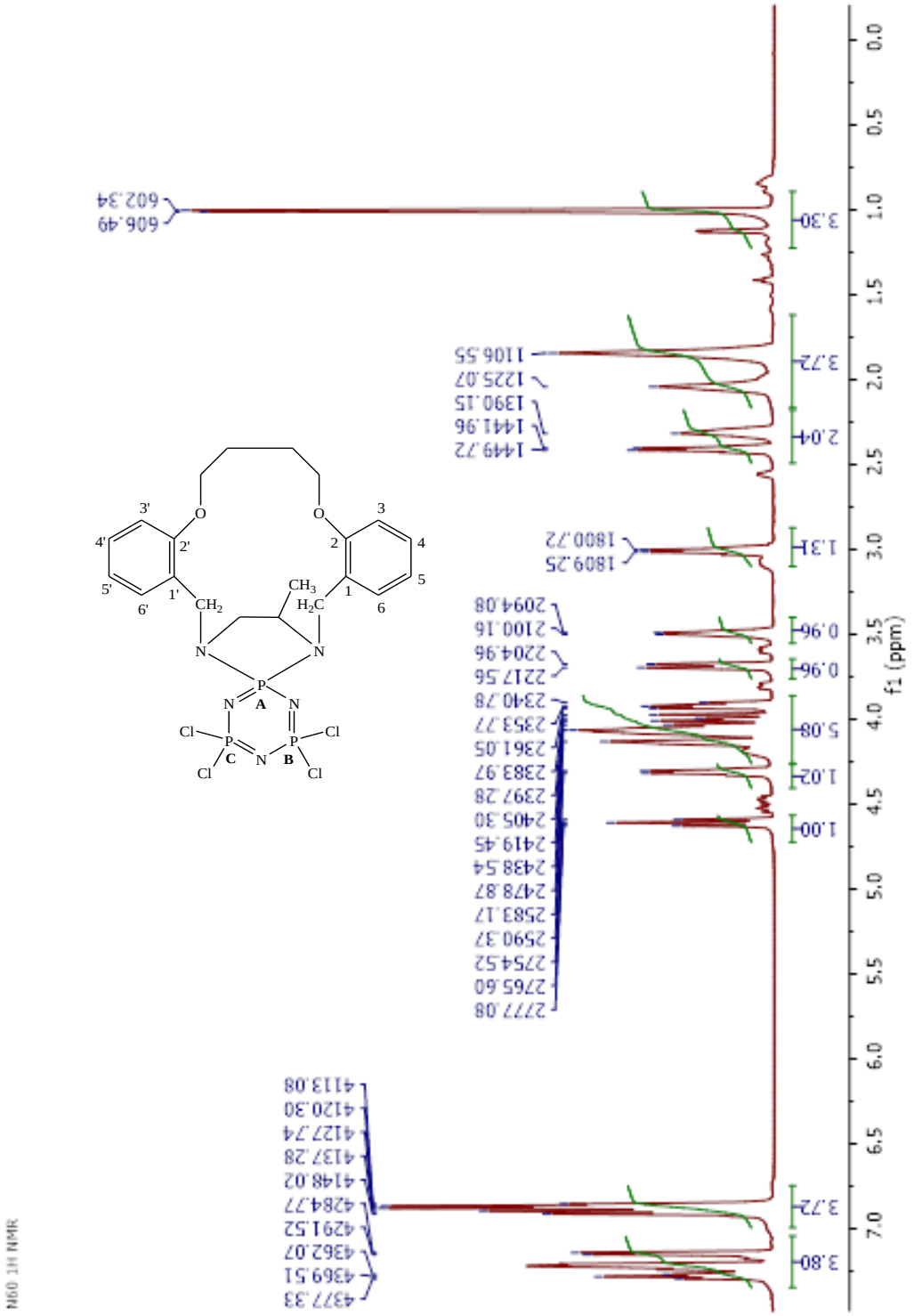

Bileşik **7**'nin $^{13}$C-NMR Spektrumu



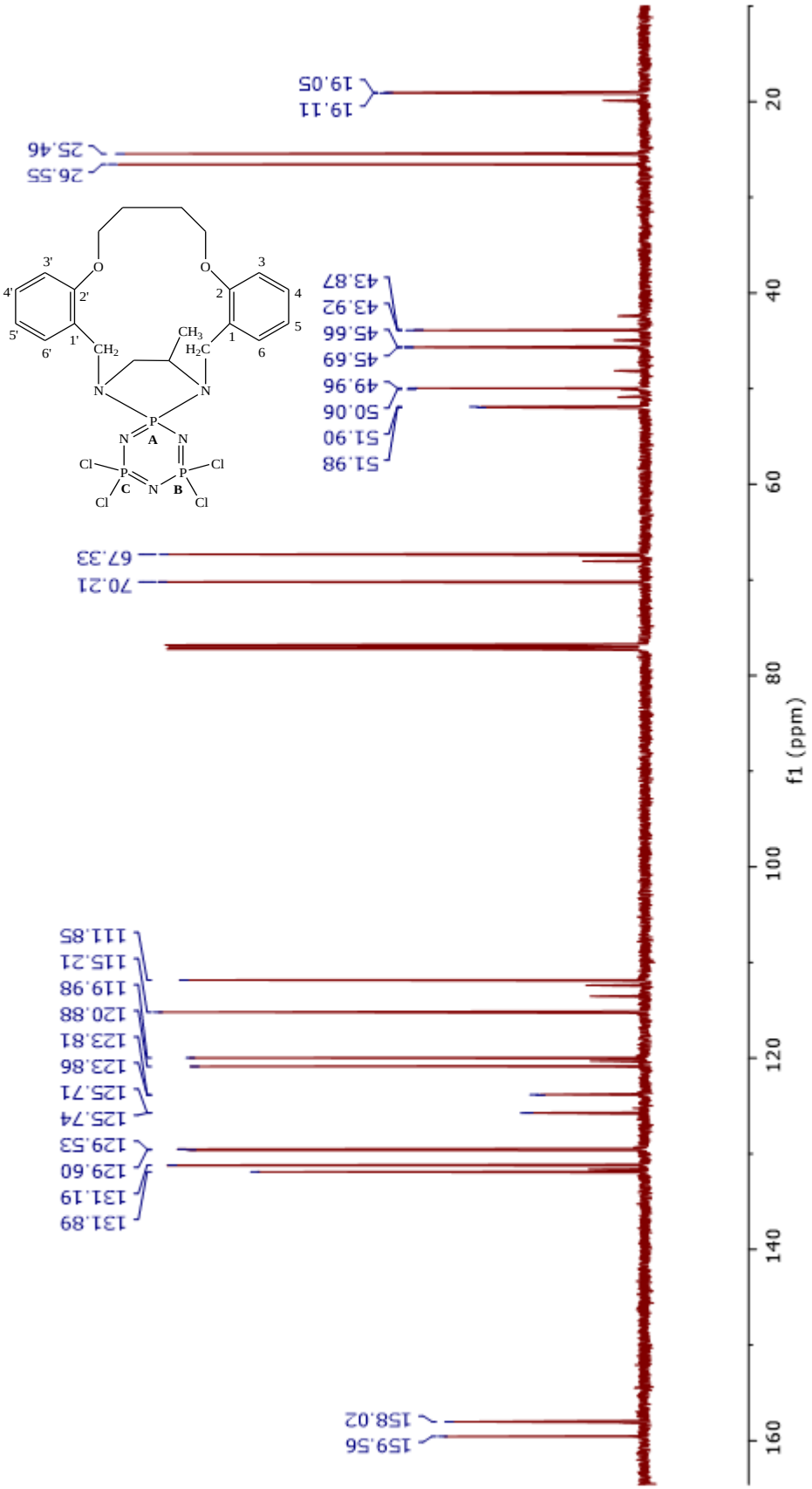

Bileşik **7**'nin $^{13}$C-NMR Spektrumu



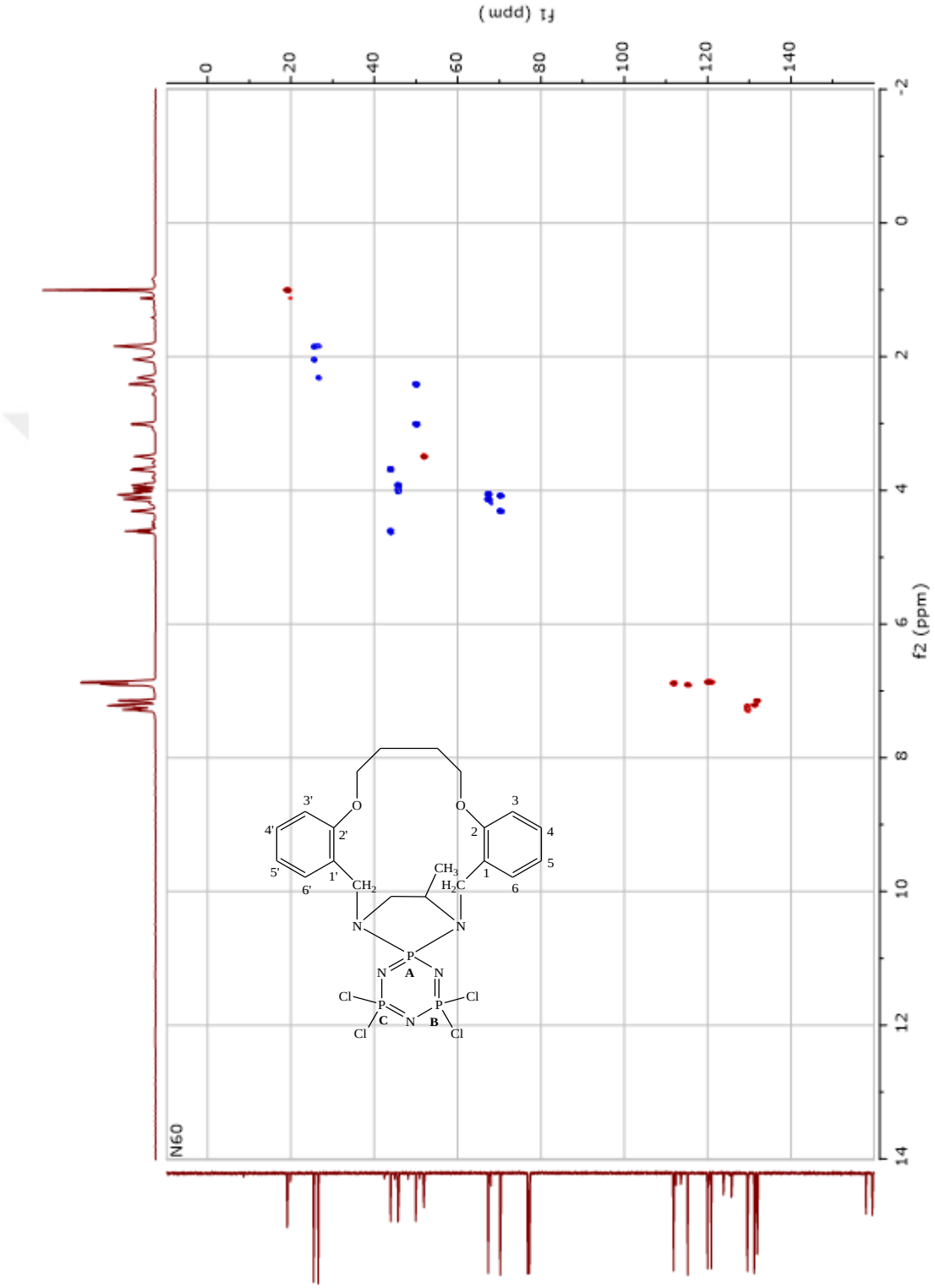

Bileşik **8**'in $^{31}$P-NMR Spektrumu



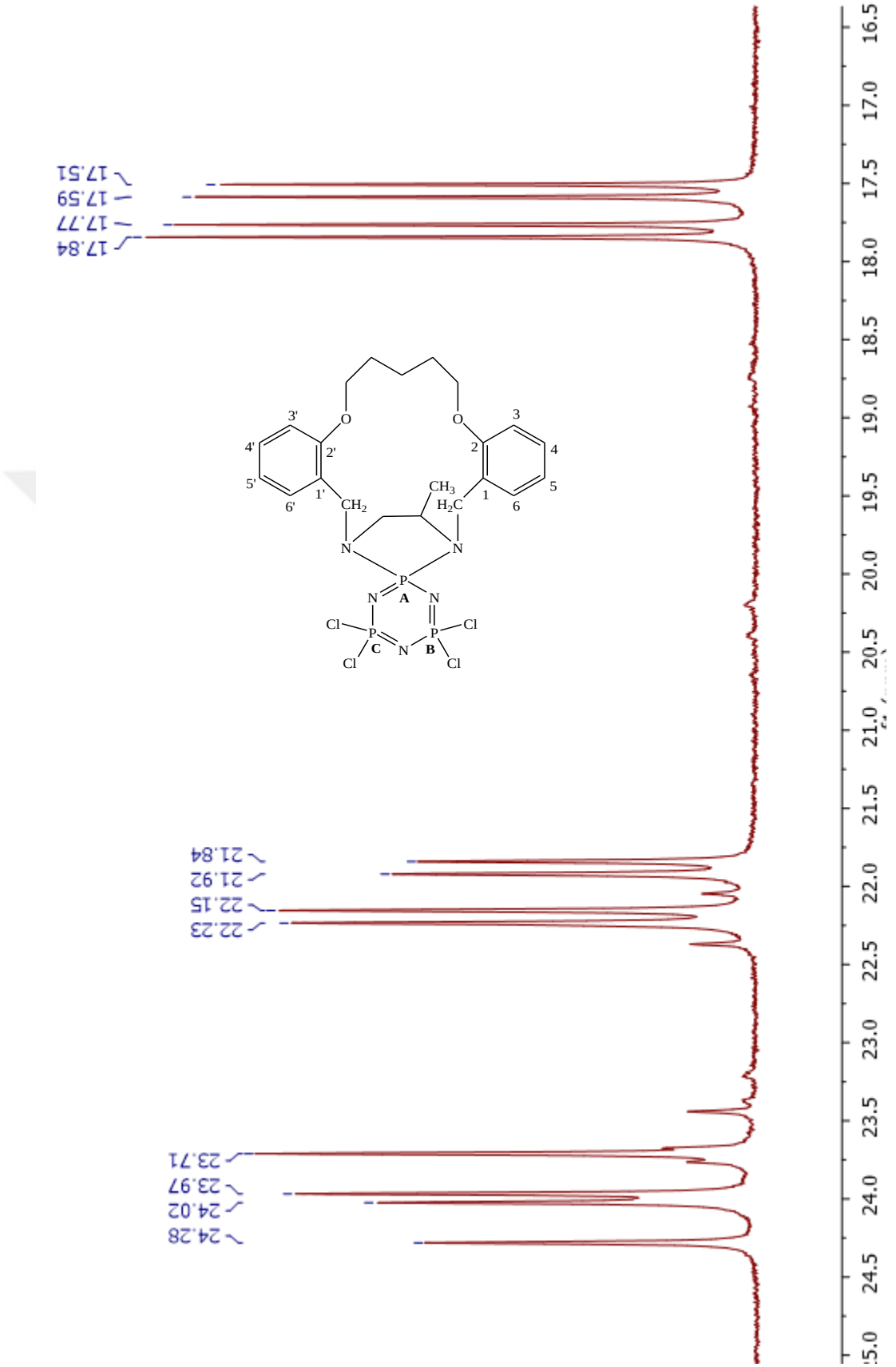

Bileşik **8**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



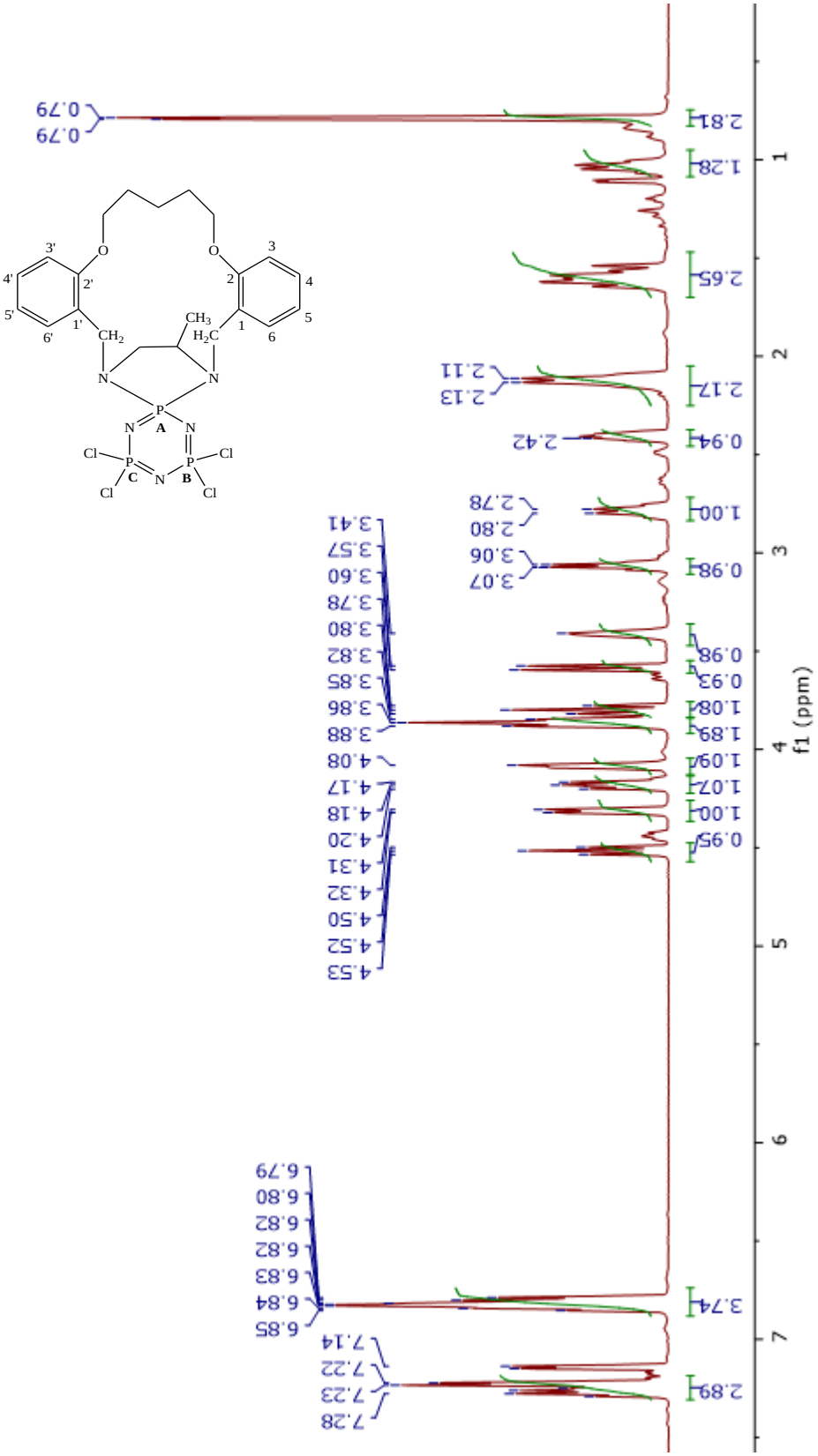

Bileşik **8**'in $^{13}$C-NMR Spektrumu



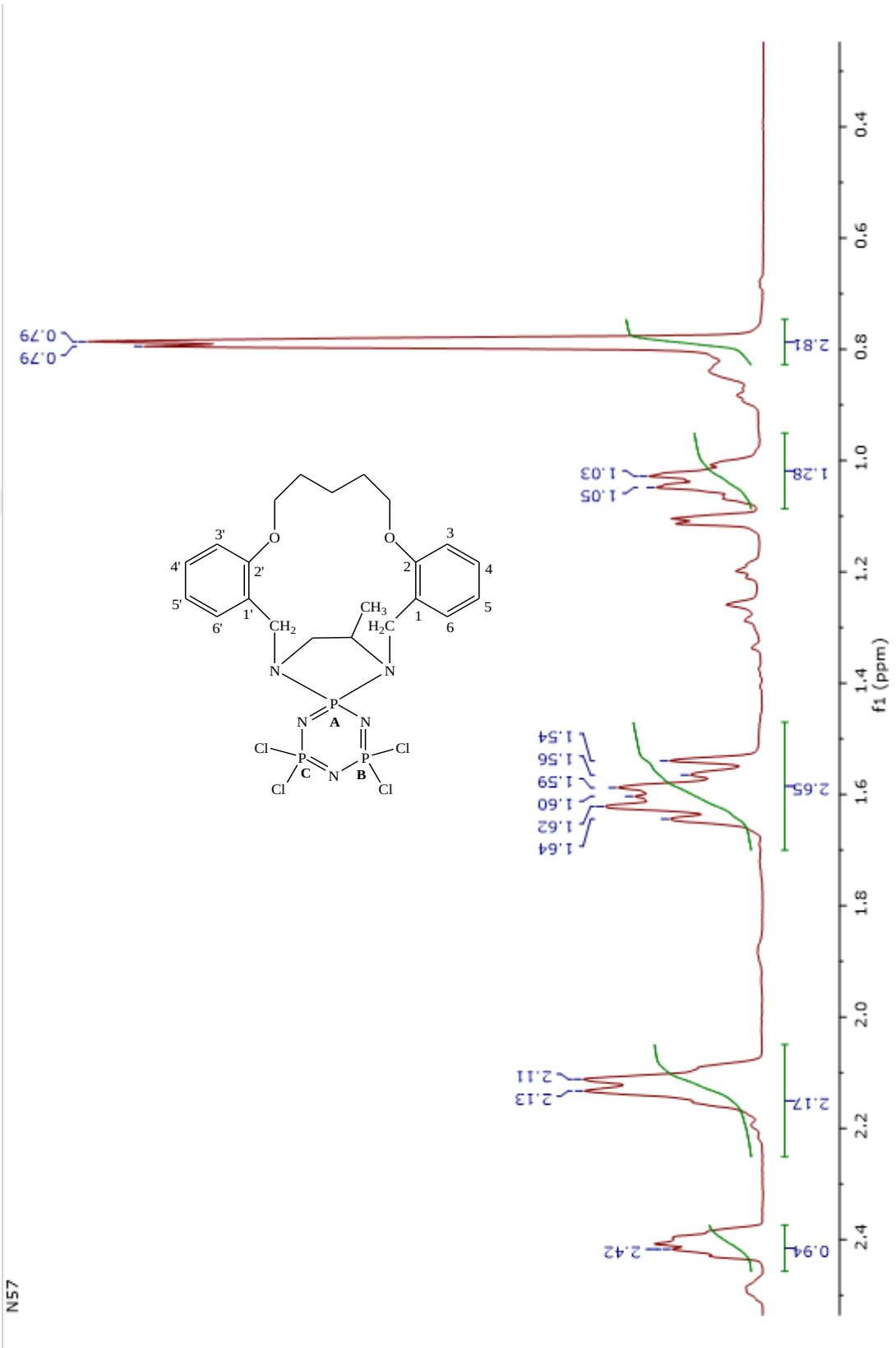

Bileşik **8**'in HSQC Spektrumu



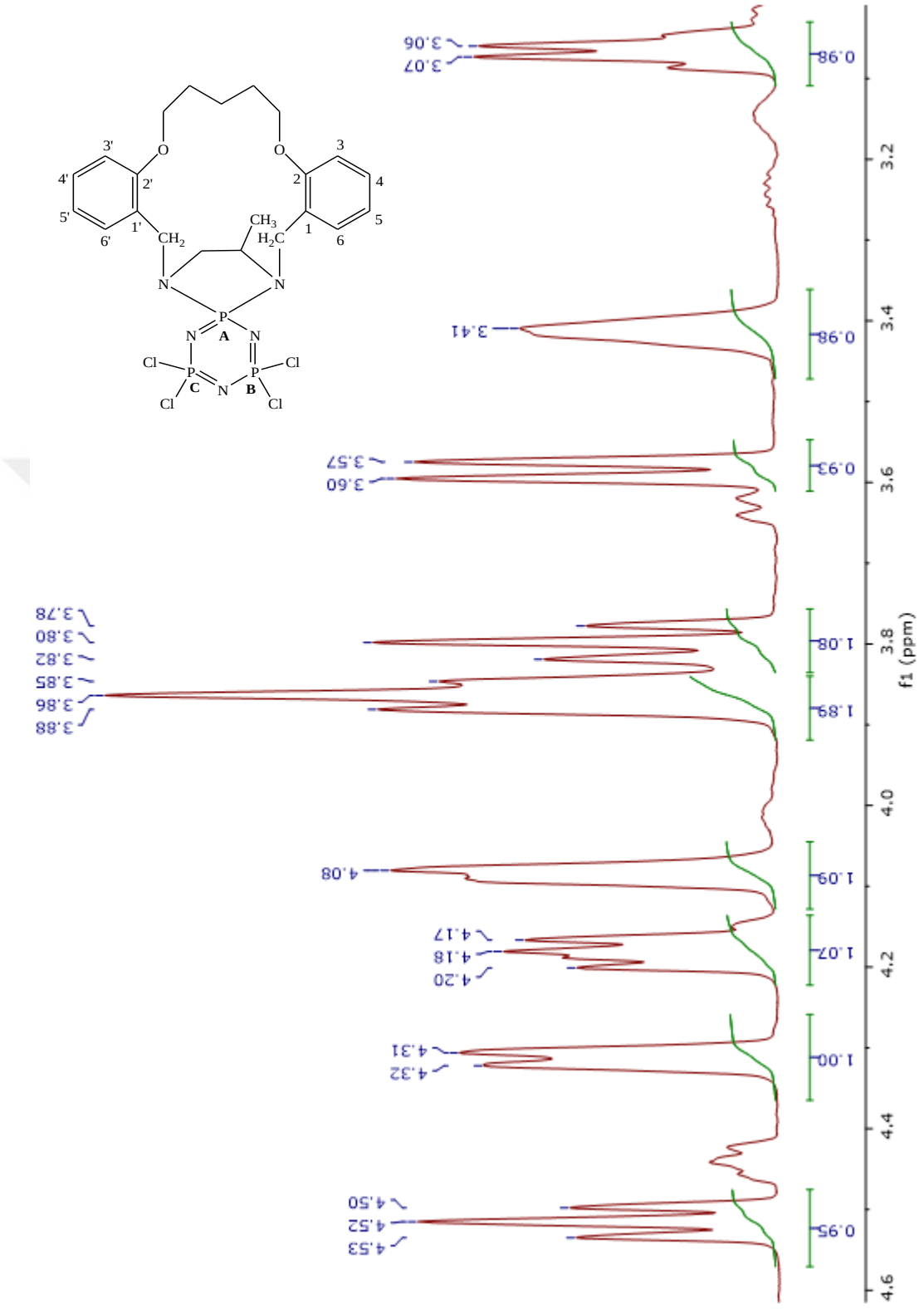

Bileşik **9**'un $^{31}$P-NMR Spektrumu



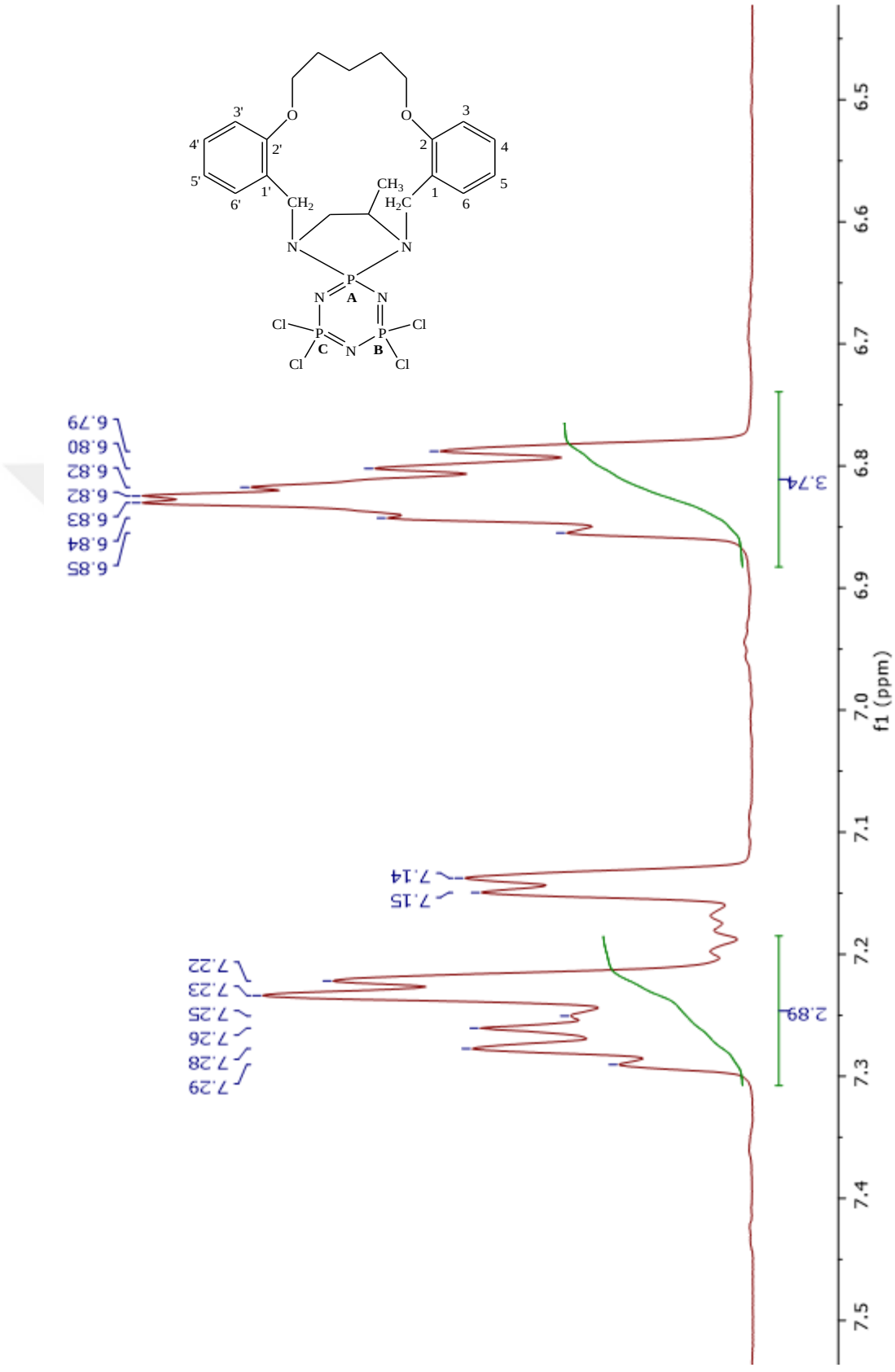

Bileşik **9**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



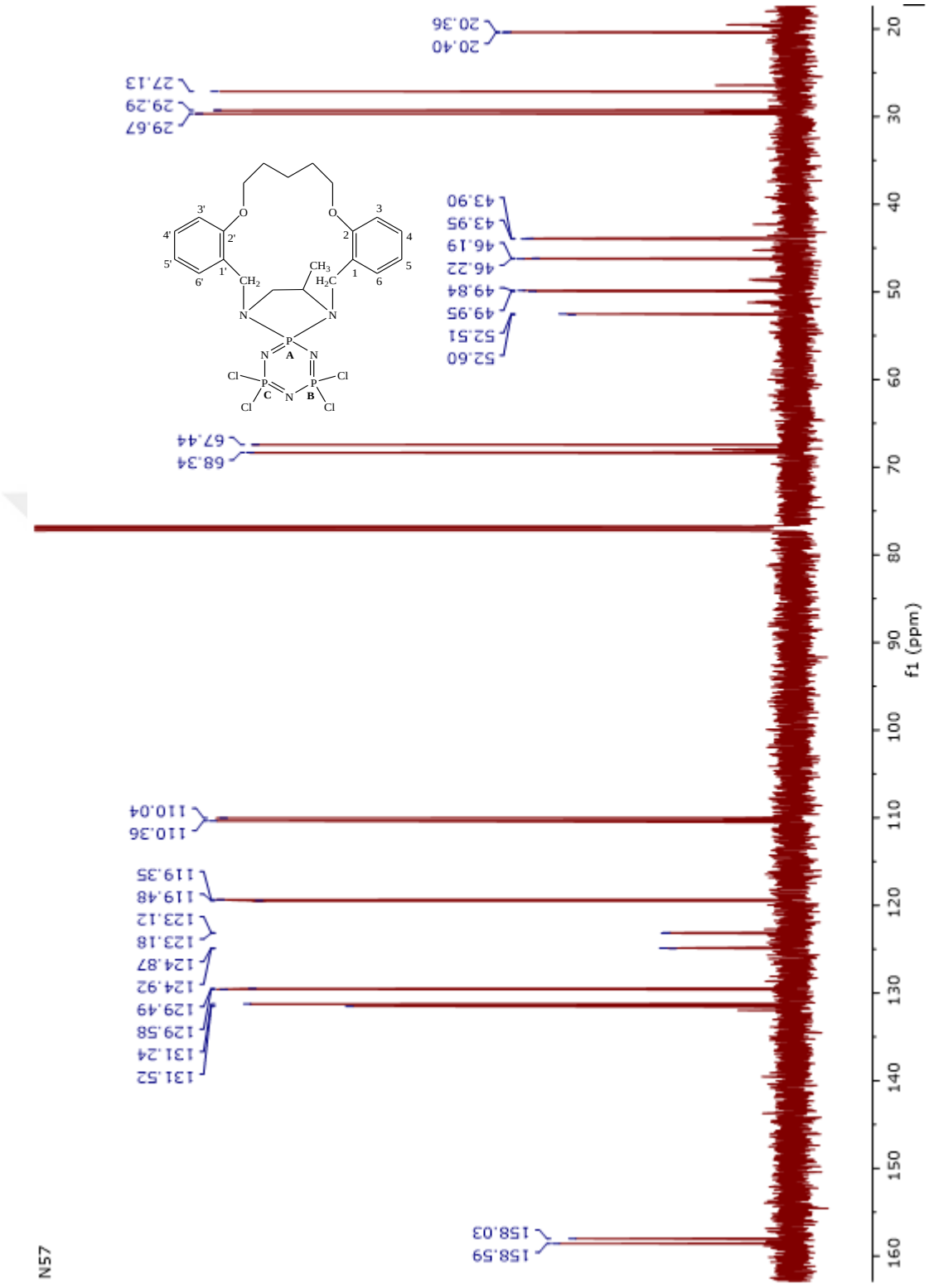

Bileşik **9**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



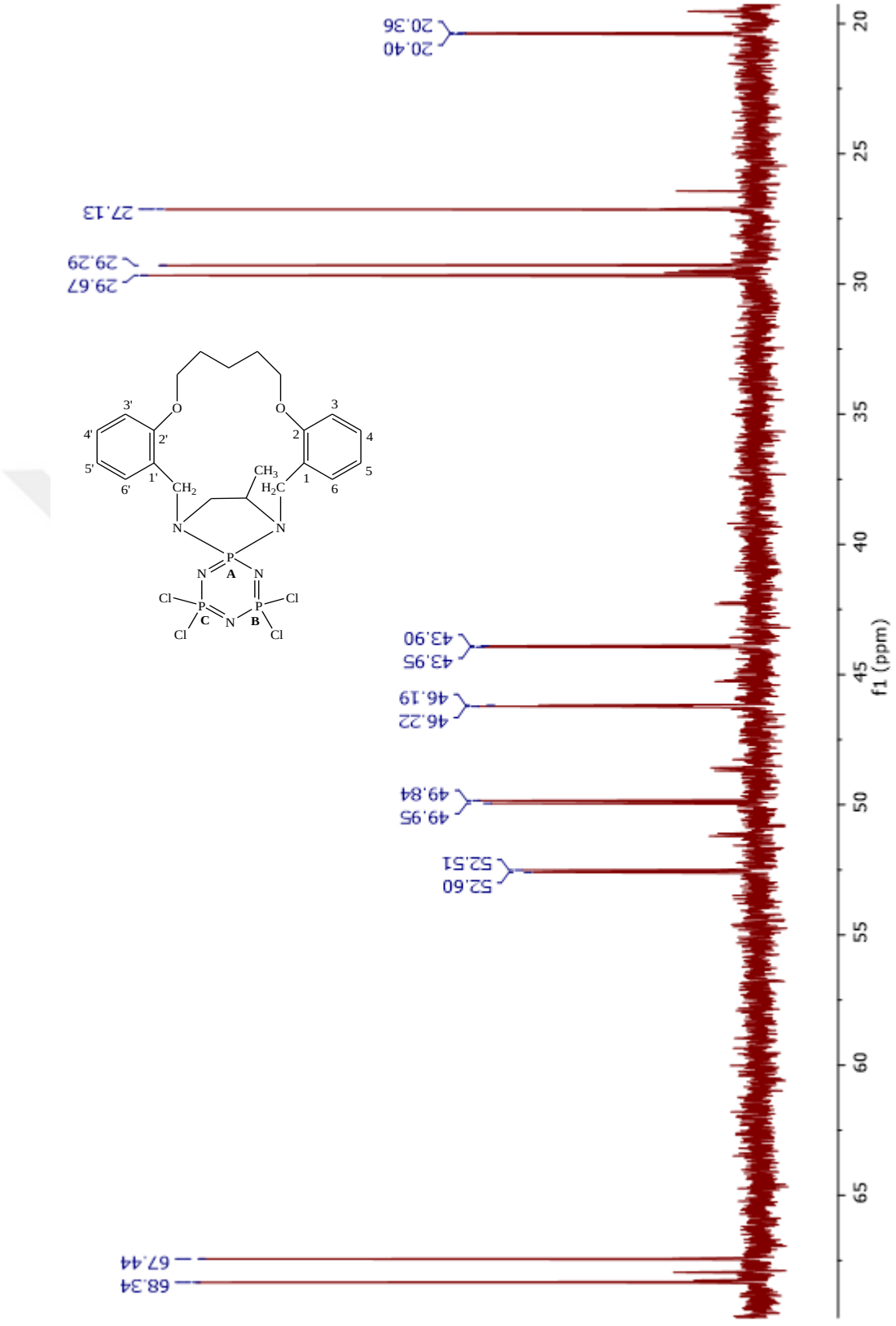

Bileşik **9**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



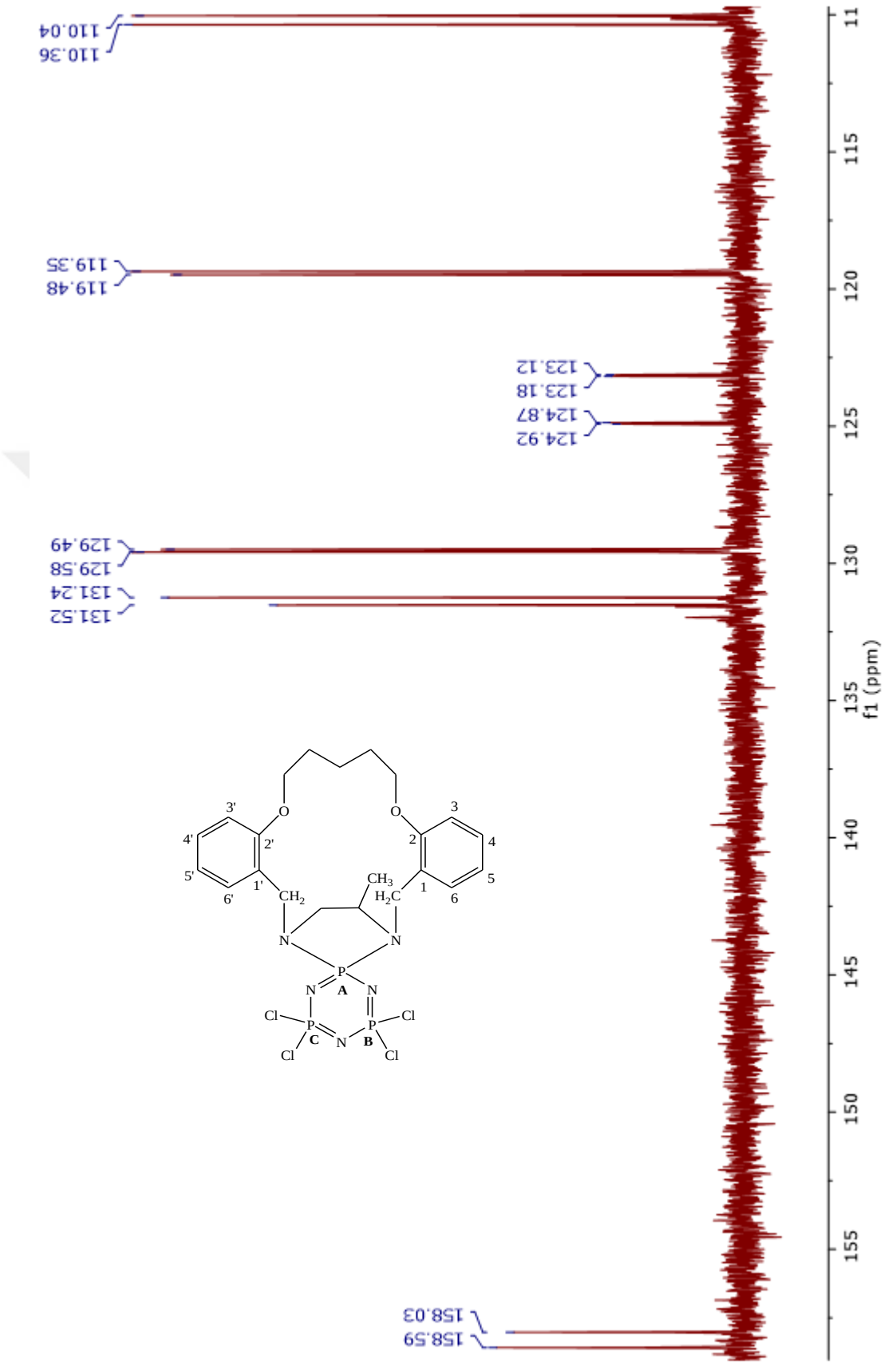

Bileşik **9**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



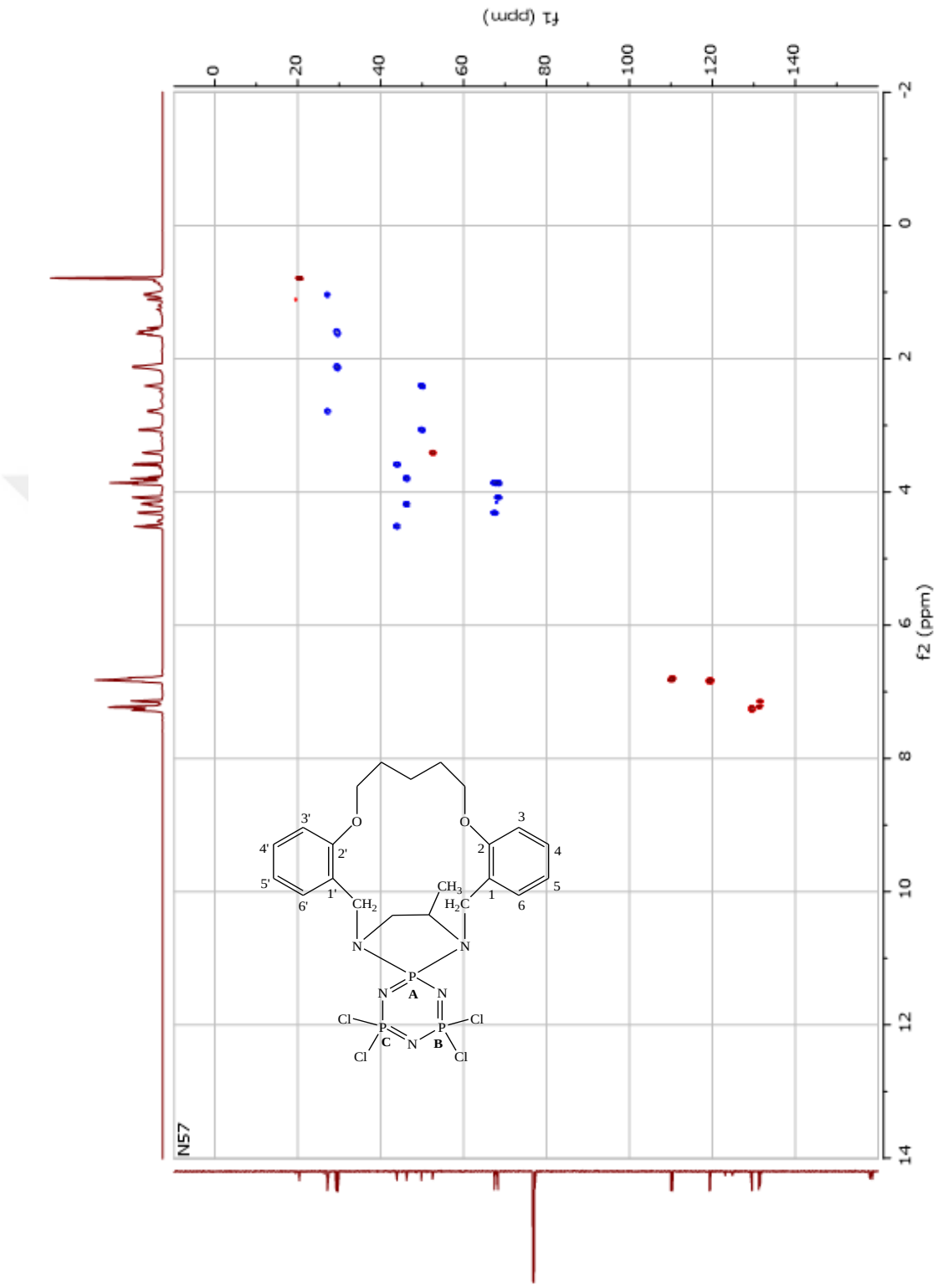

Bileşik **9**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



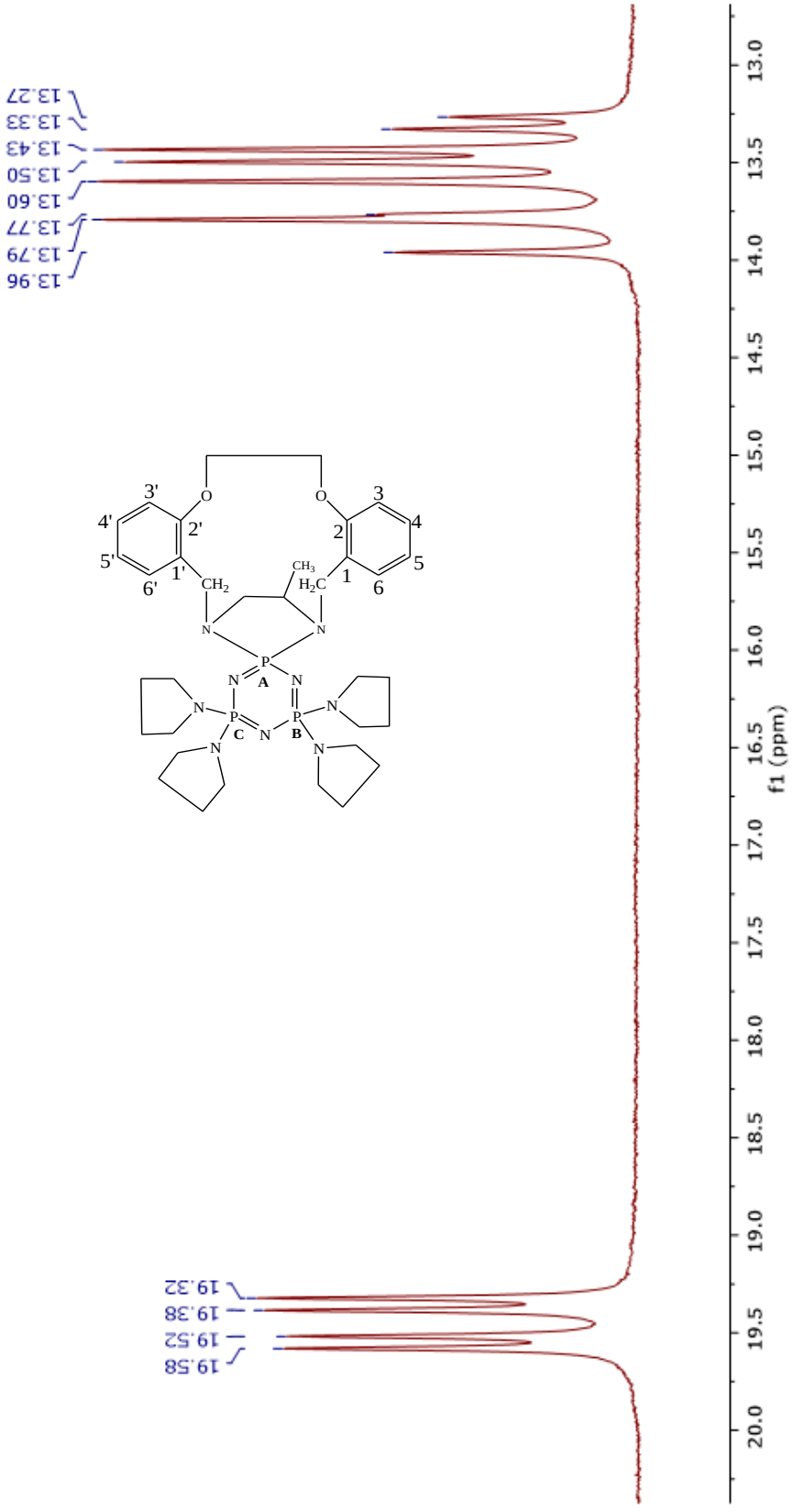

Bileşik **9**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



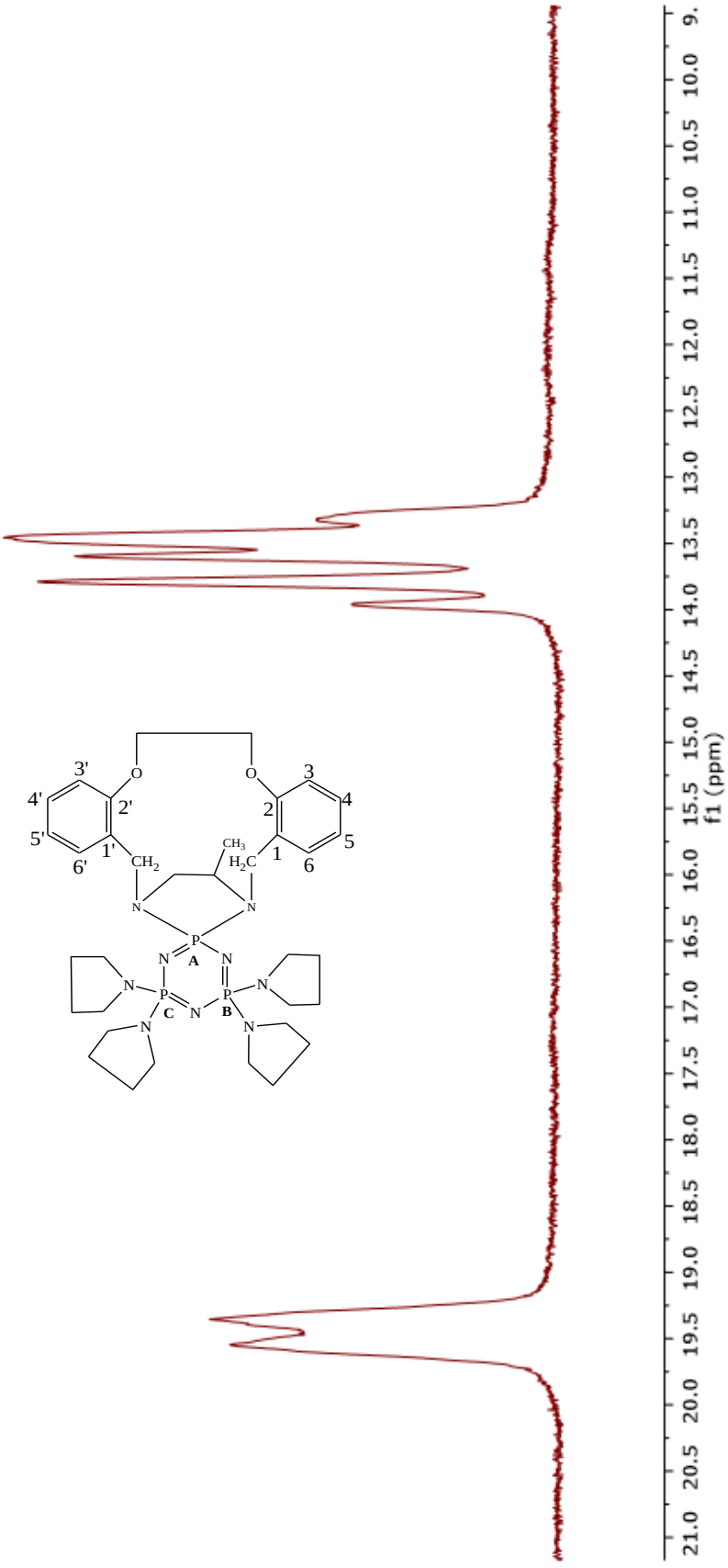

Bileşik **9**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



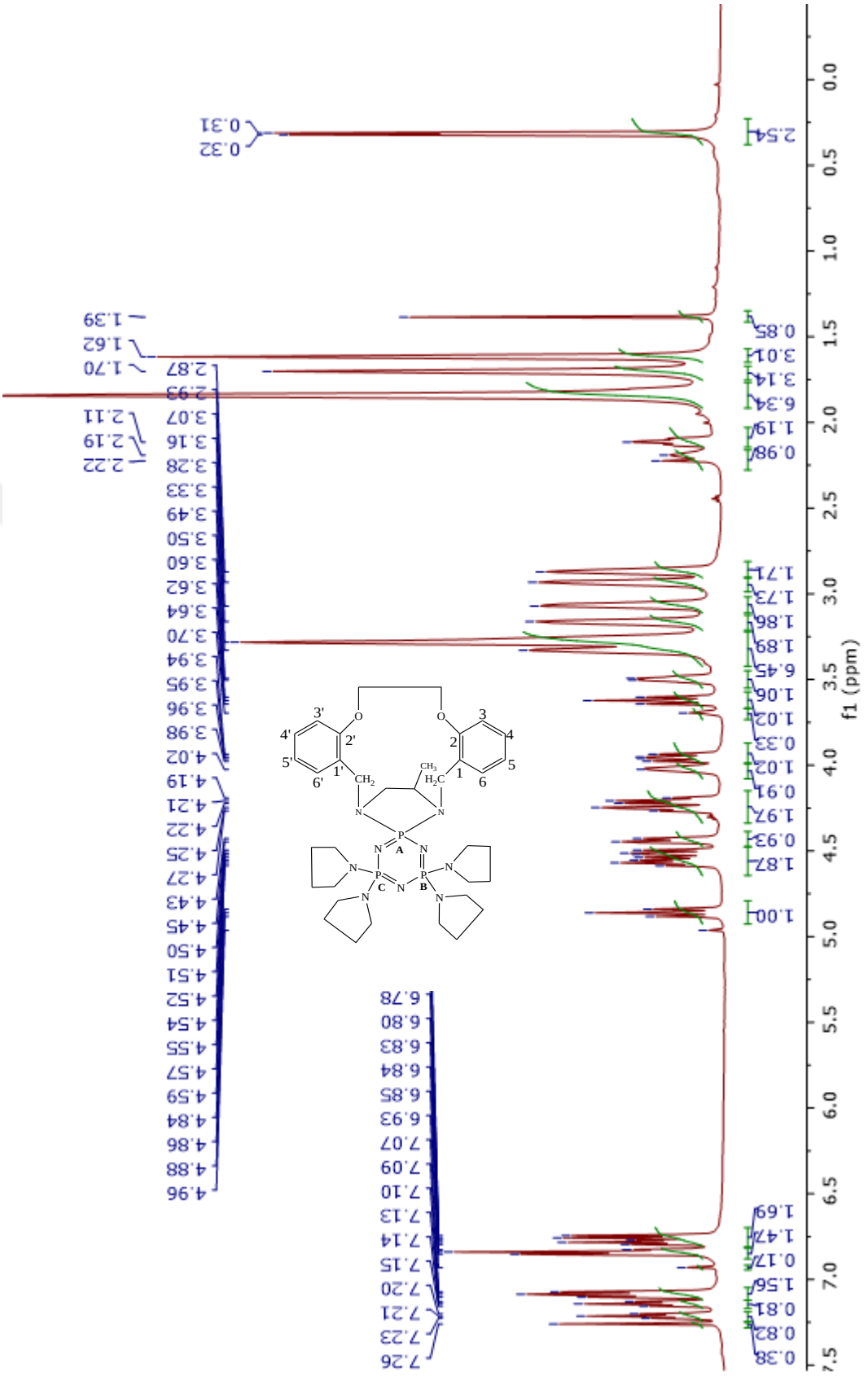

Bileşik **9**'un HSQC Spektrumu



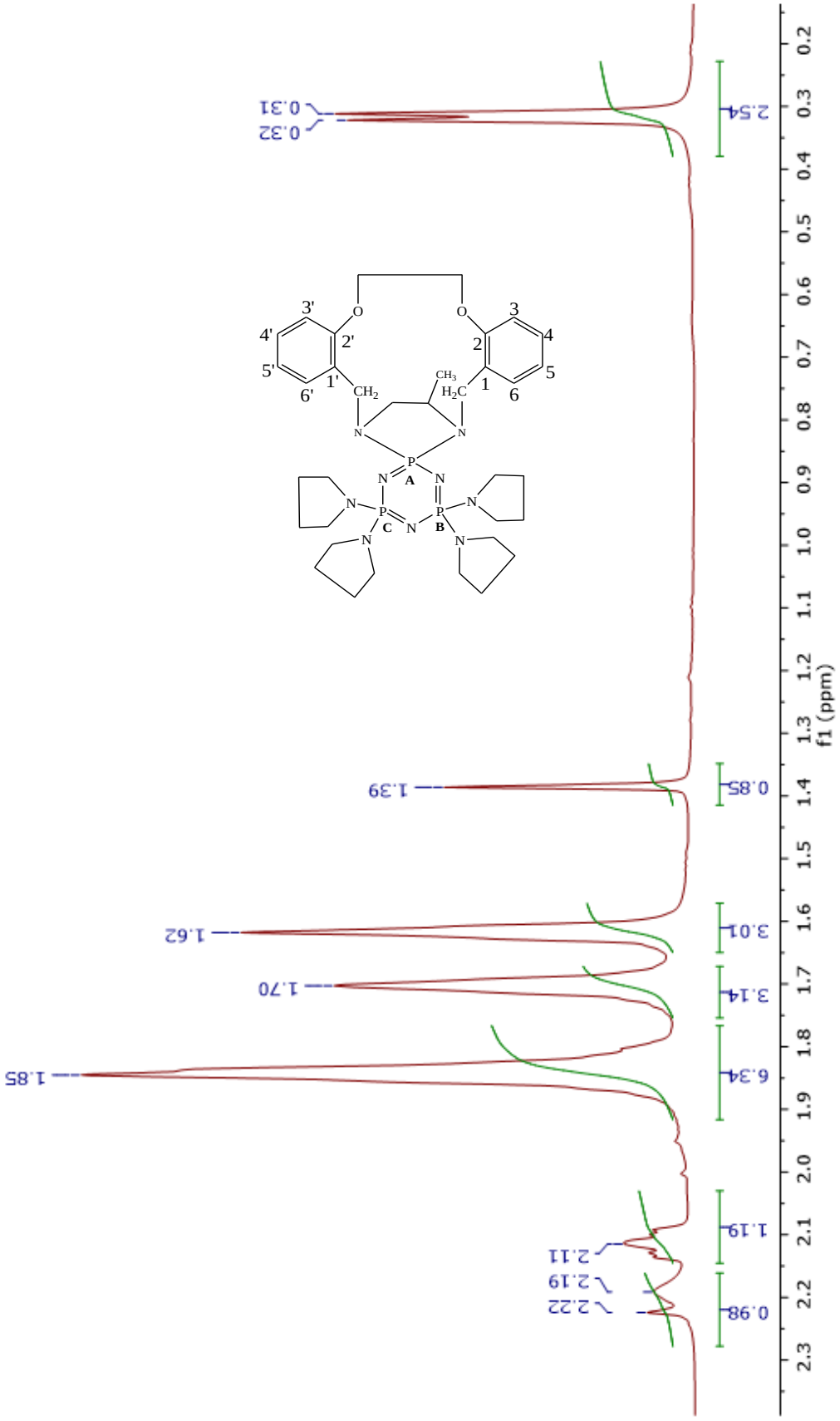

Bileşik **10**'un $^{31}$P-NMR Spektrumu



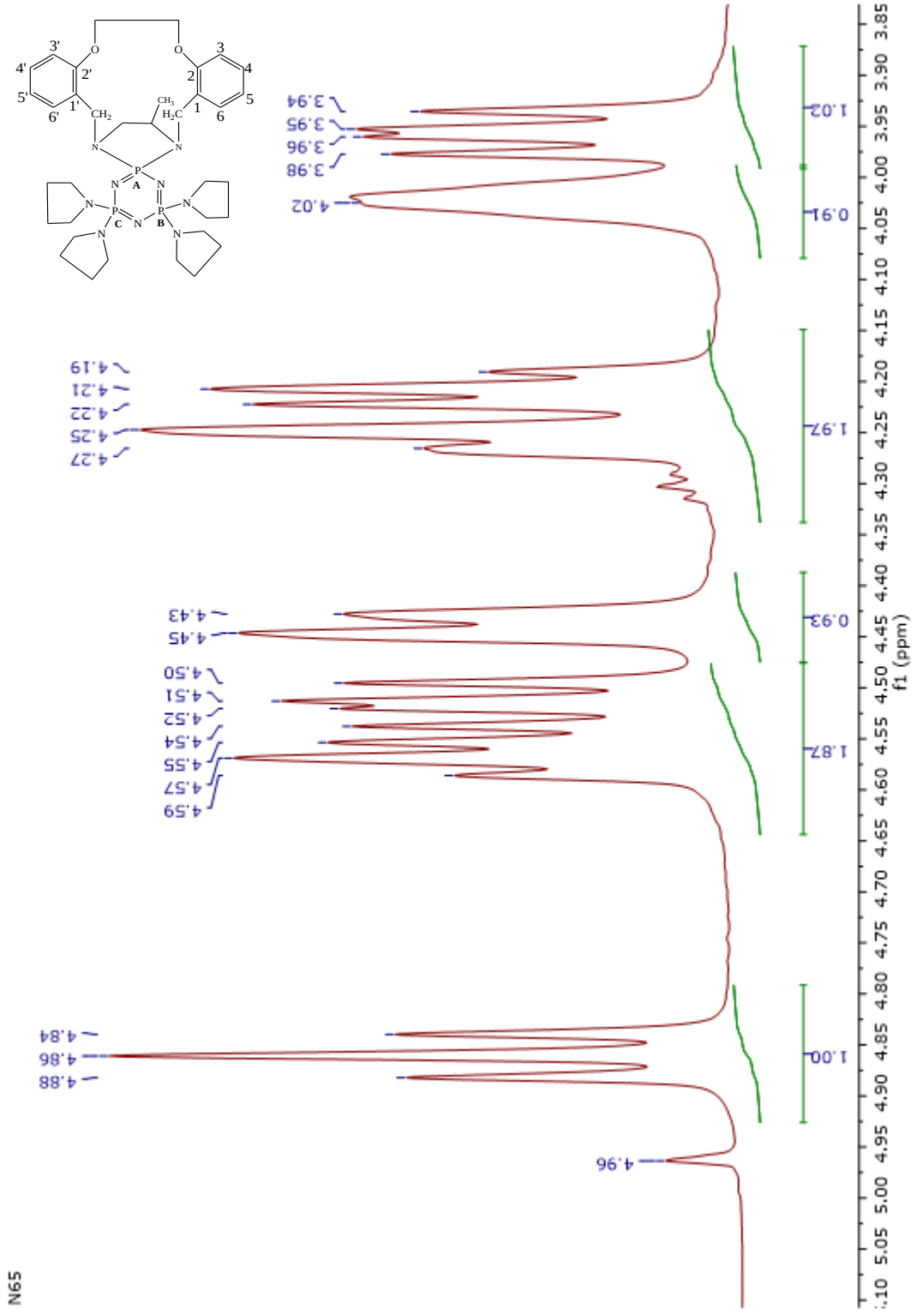

Bileşik **10**'un $^{31}$P-NMR Spektrumu



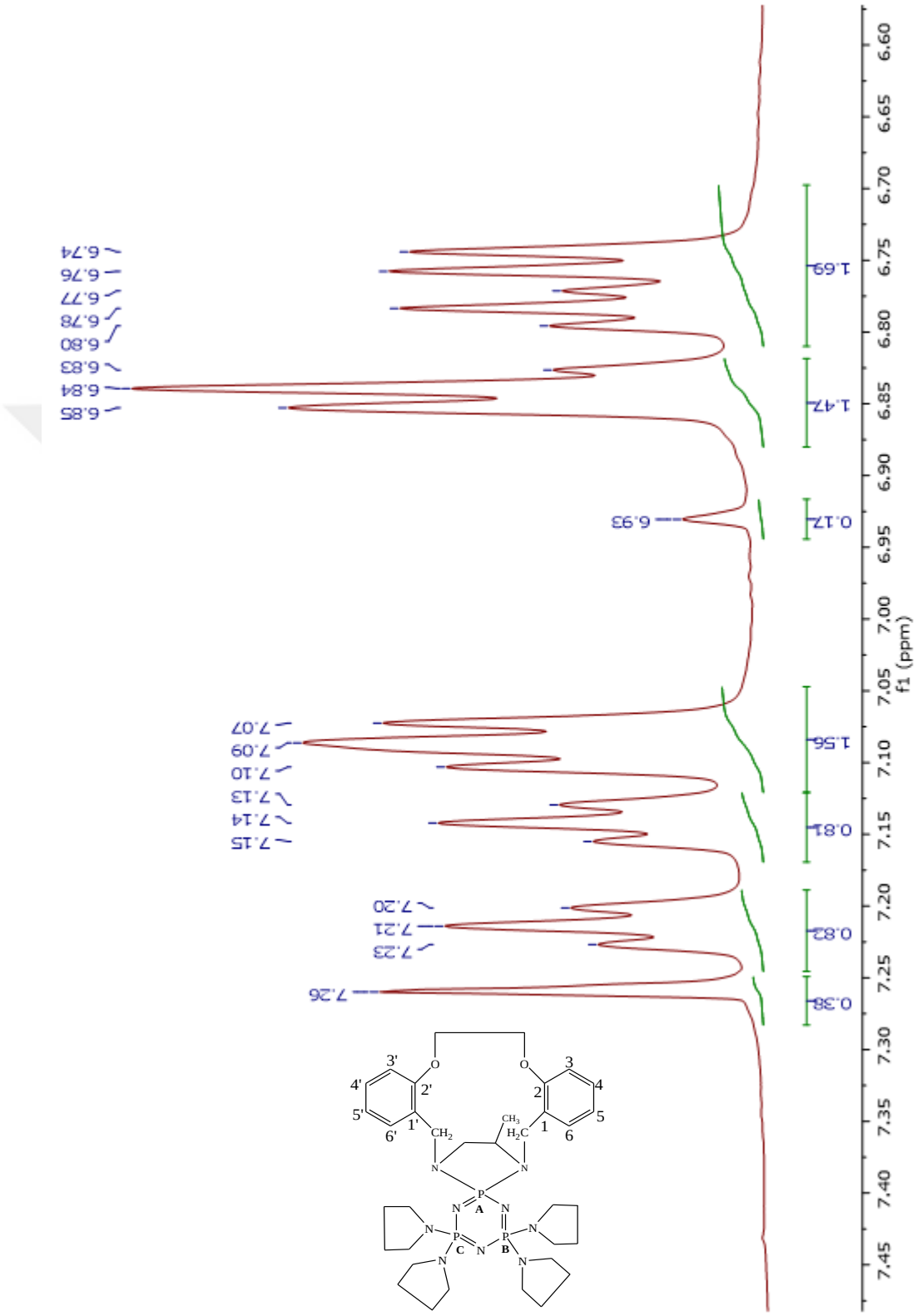
Bileşik **10**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



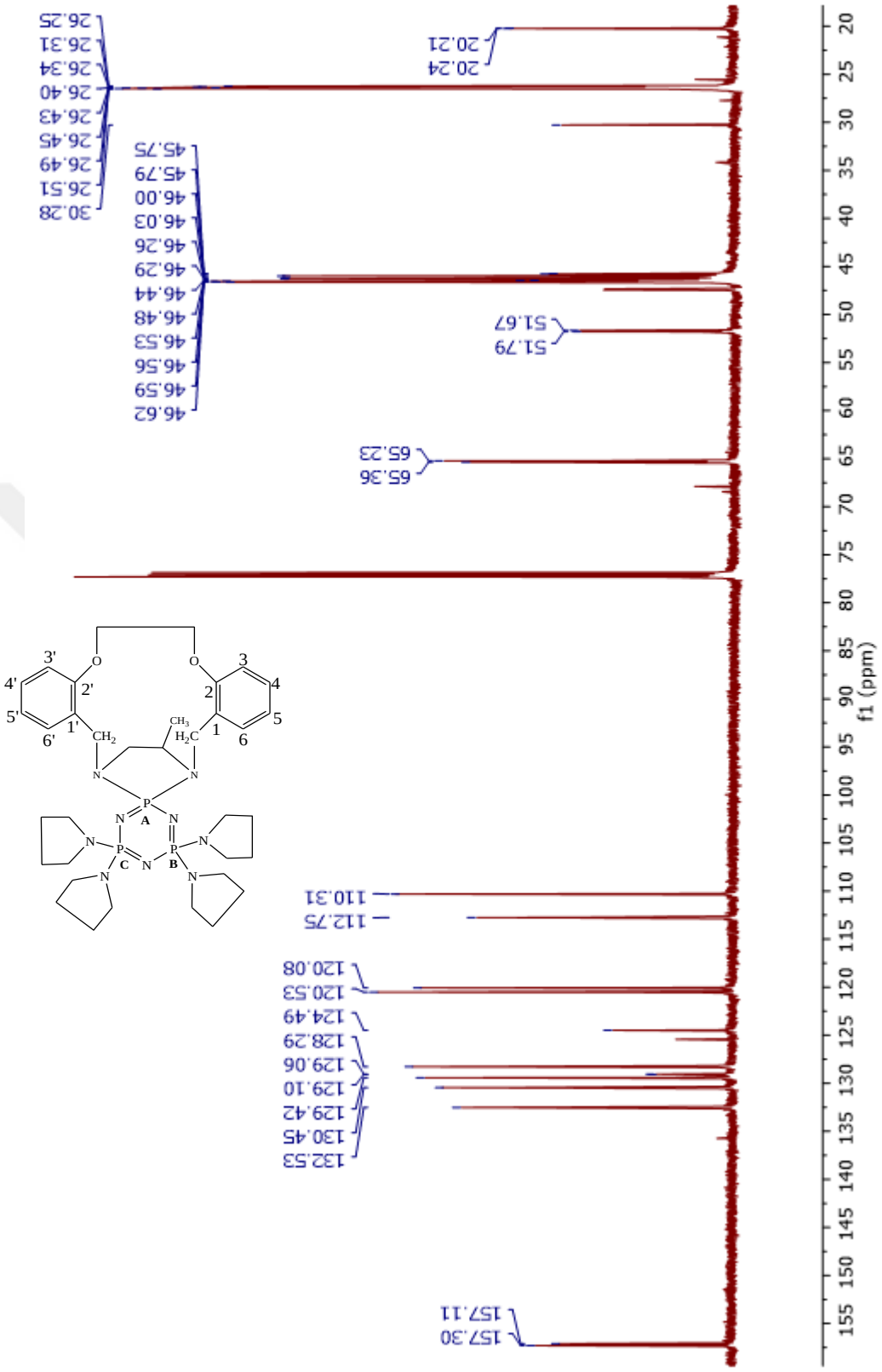

Bileşik **10**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



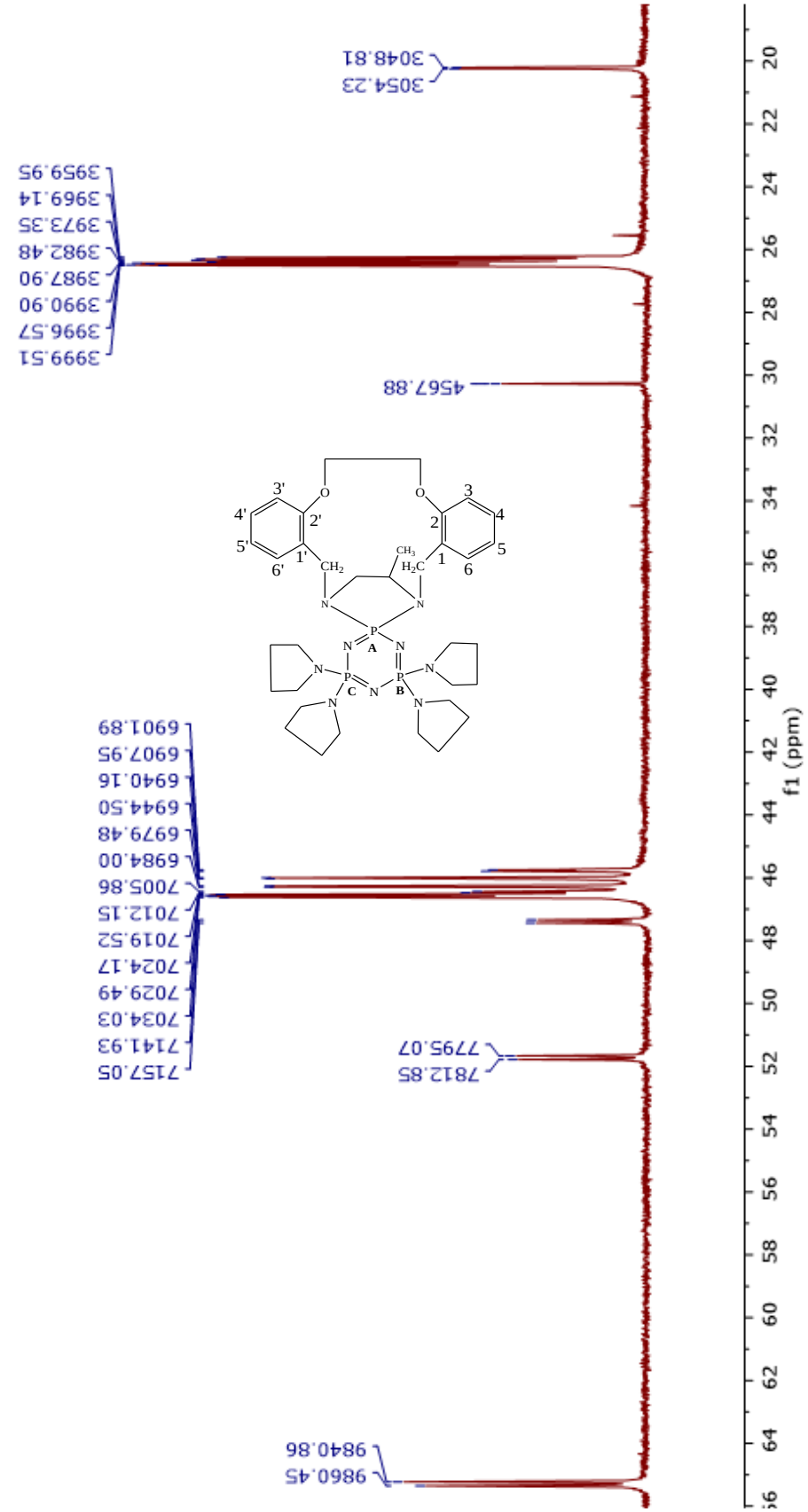

Bileşik **10**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



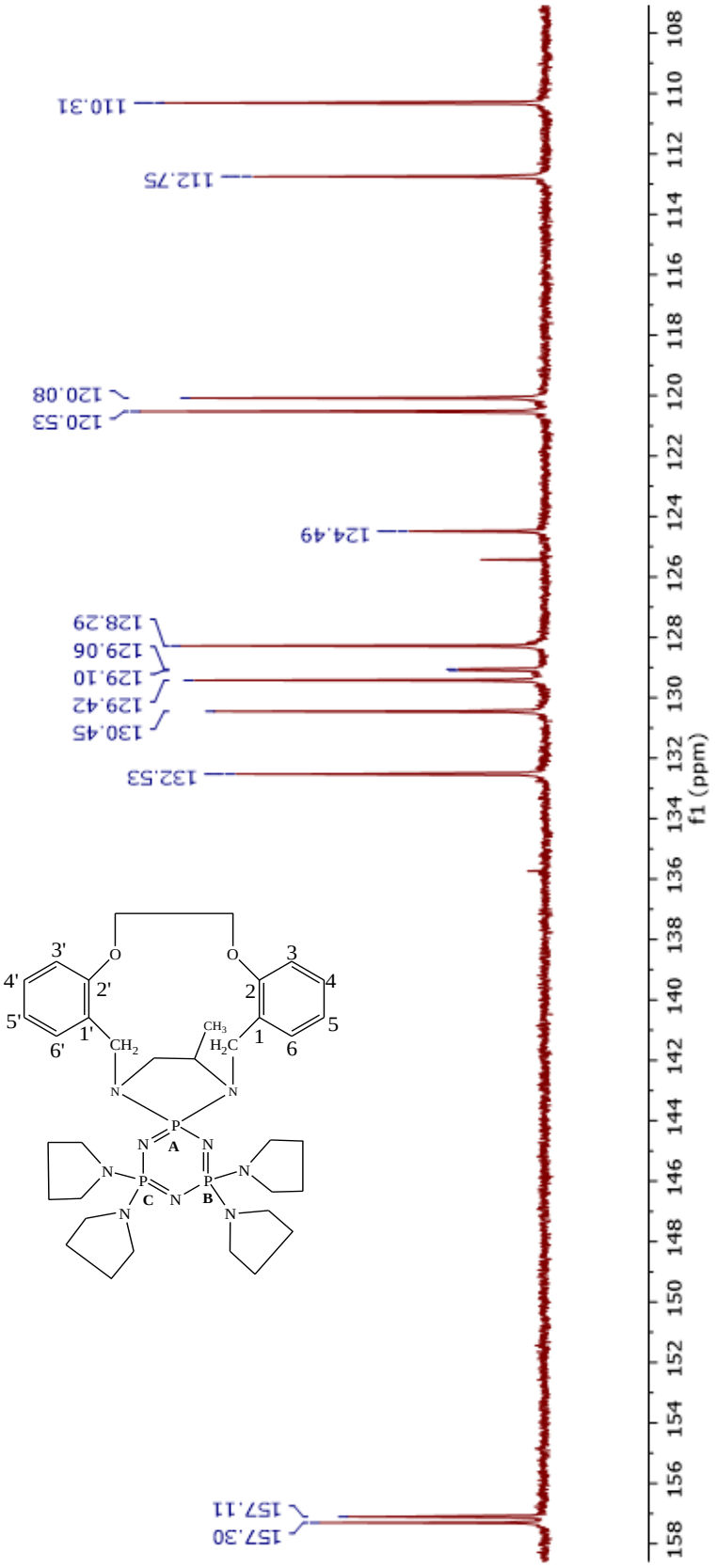

Bileşik **10**'un $^{1}$H-NMR Spektrumu



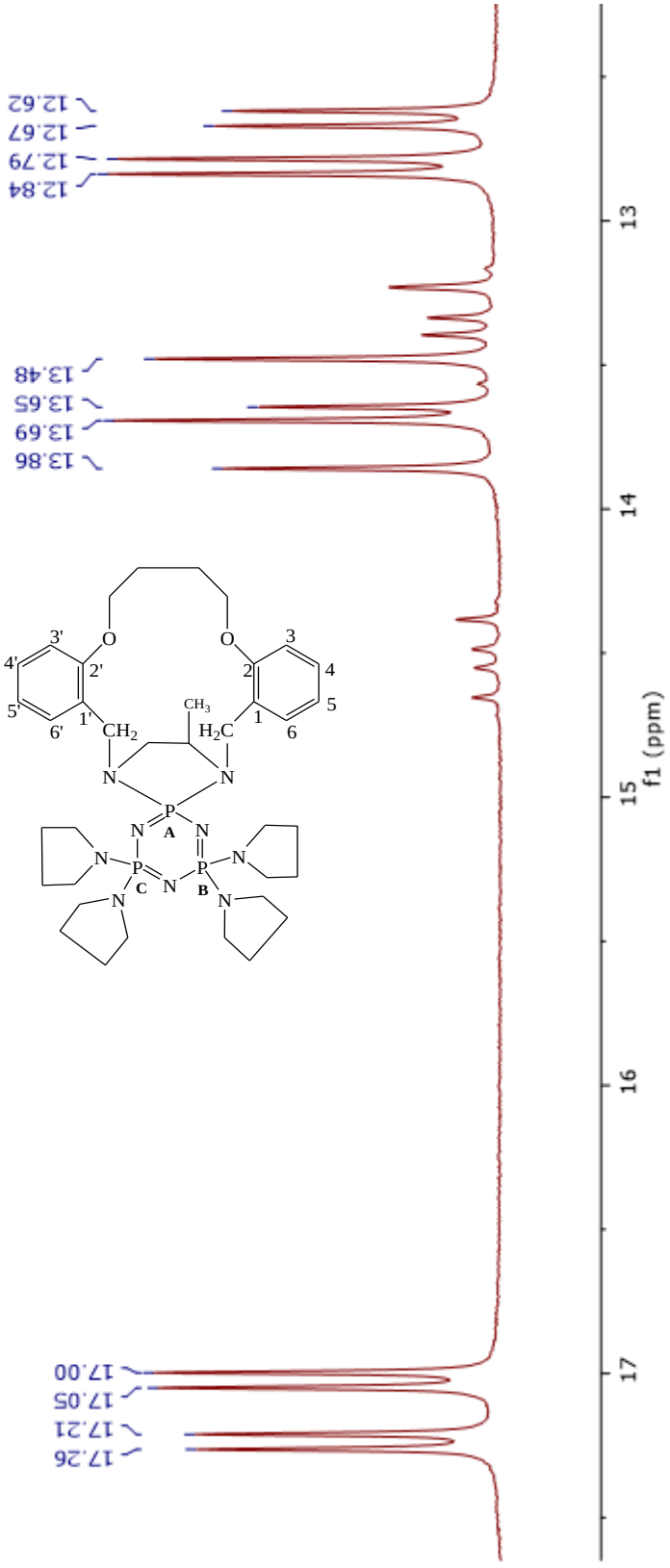

Bileşik **10**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



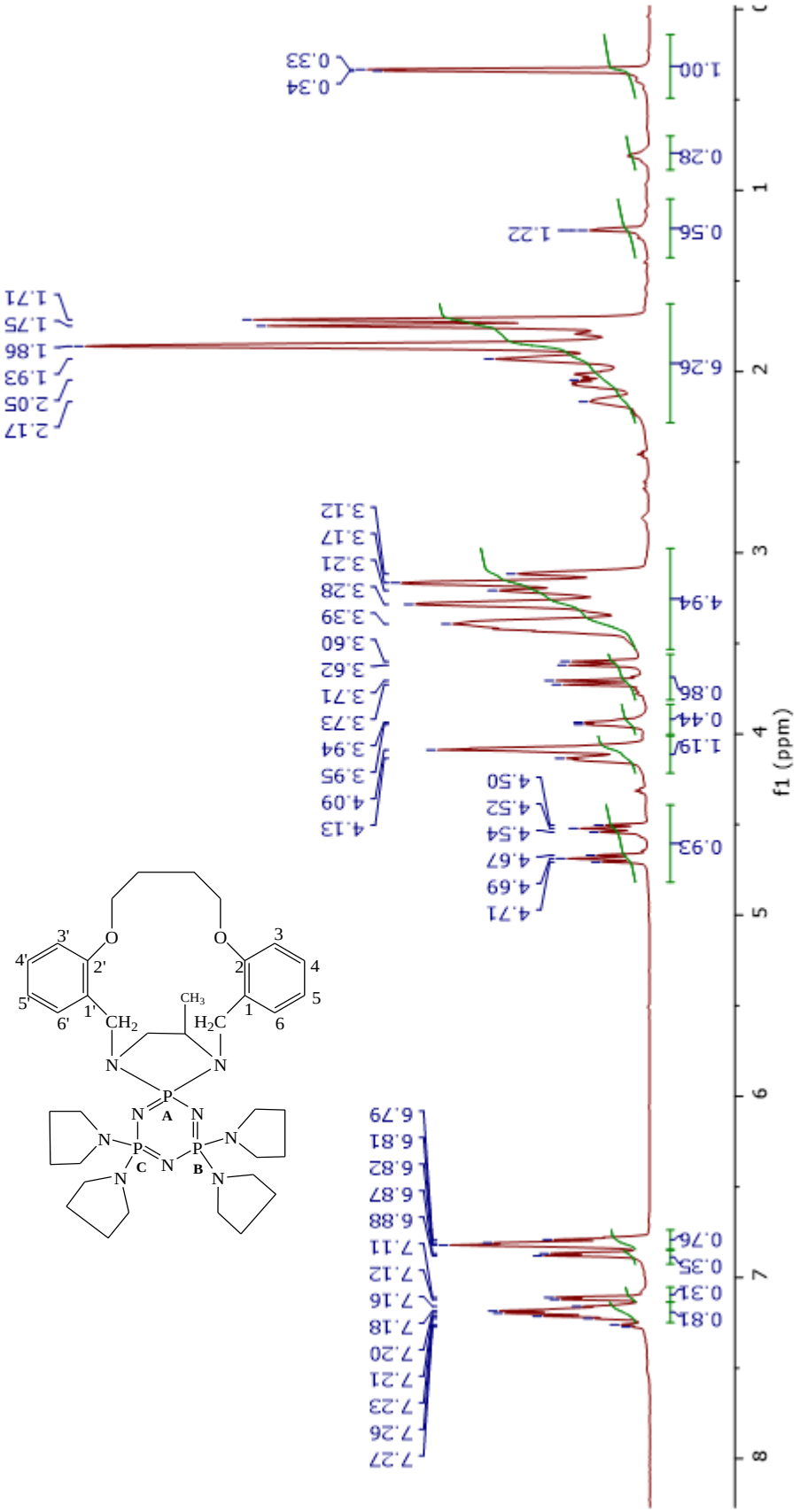

Bileşik **10**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



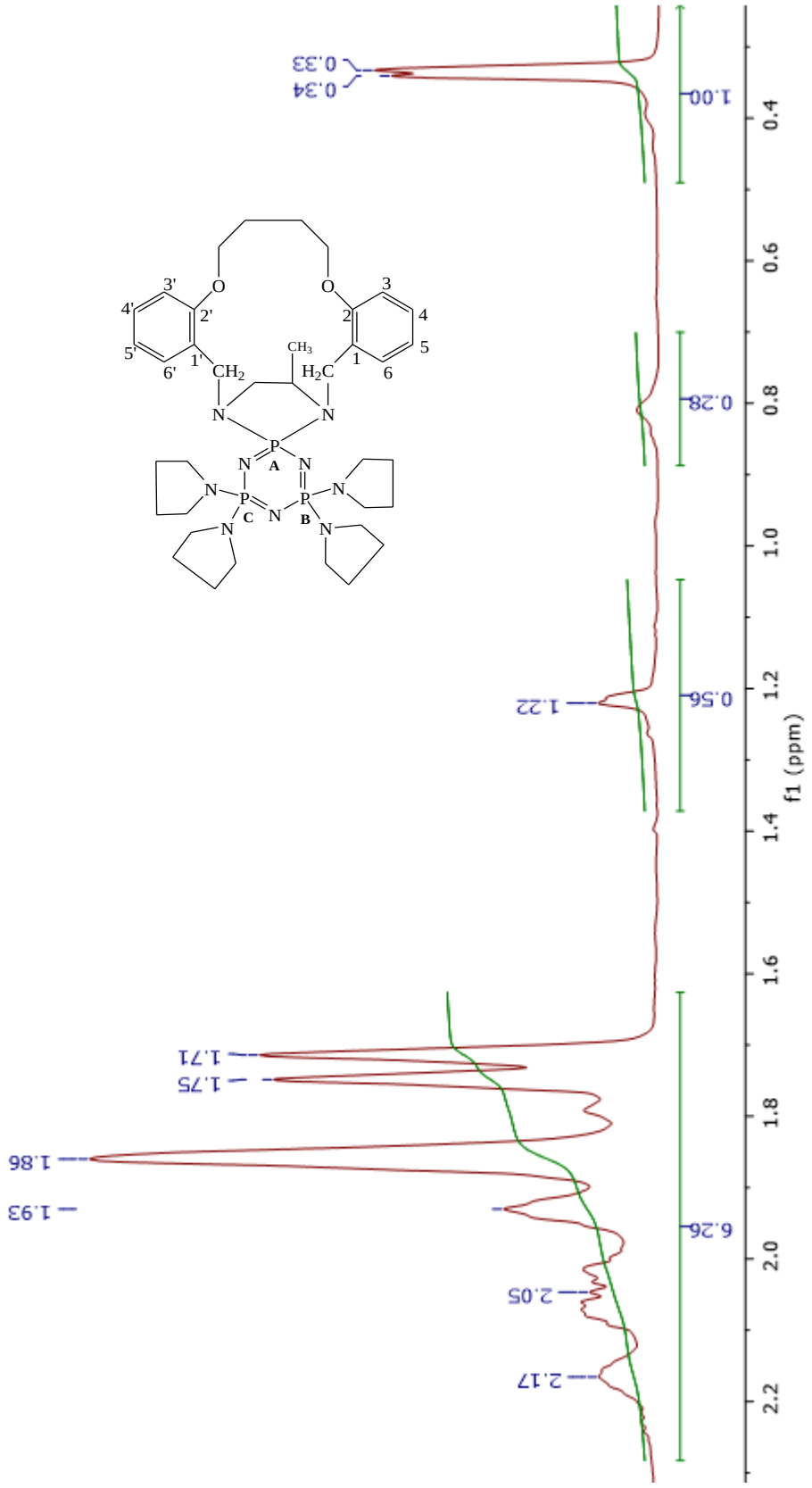

Bileşik **10**'un $^{13}$C-NMR Spektrumu



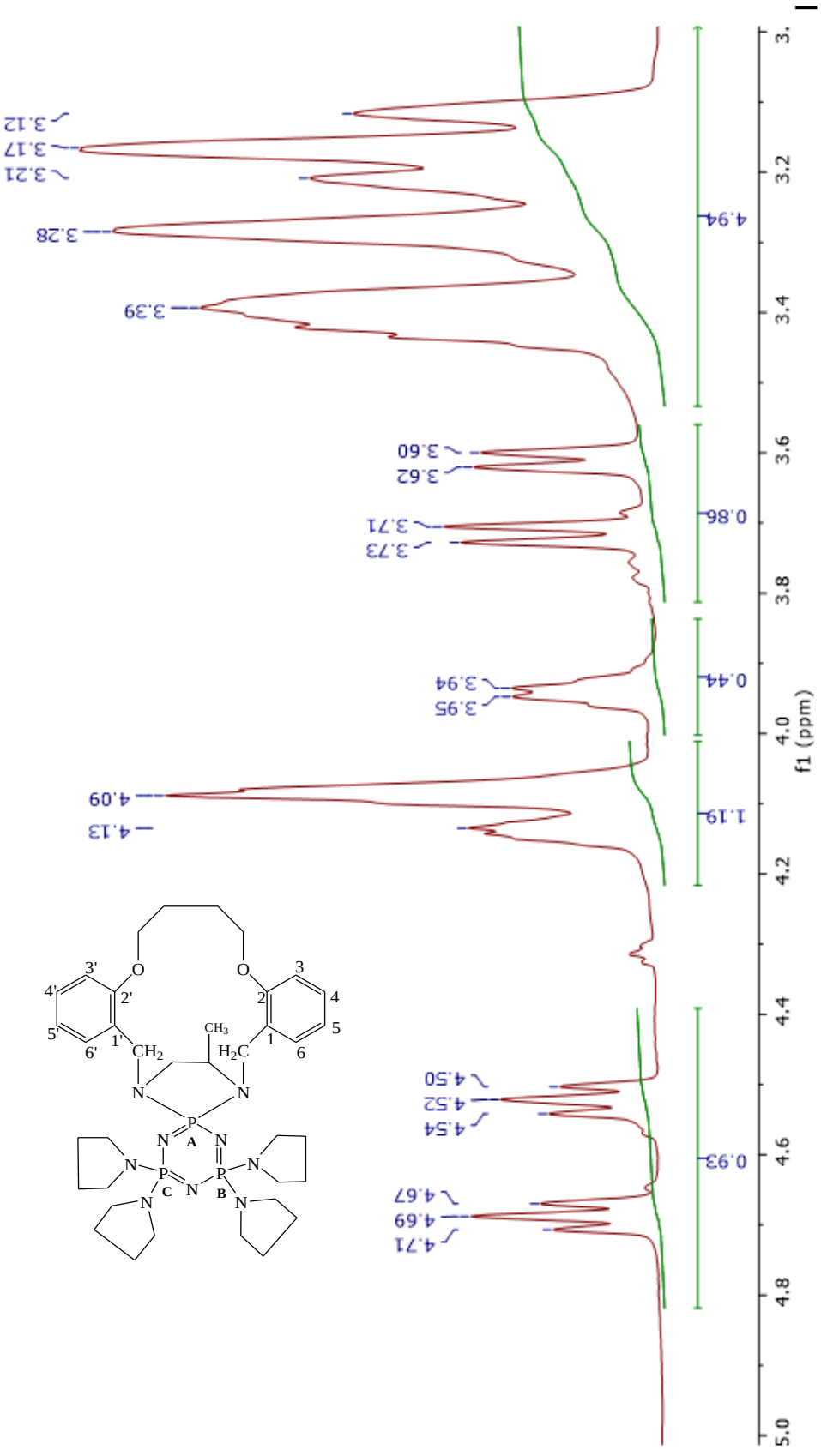

Bileşik **11**'in $^{31}$P-NMR Spektrumu



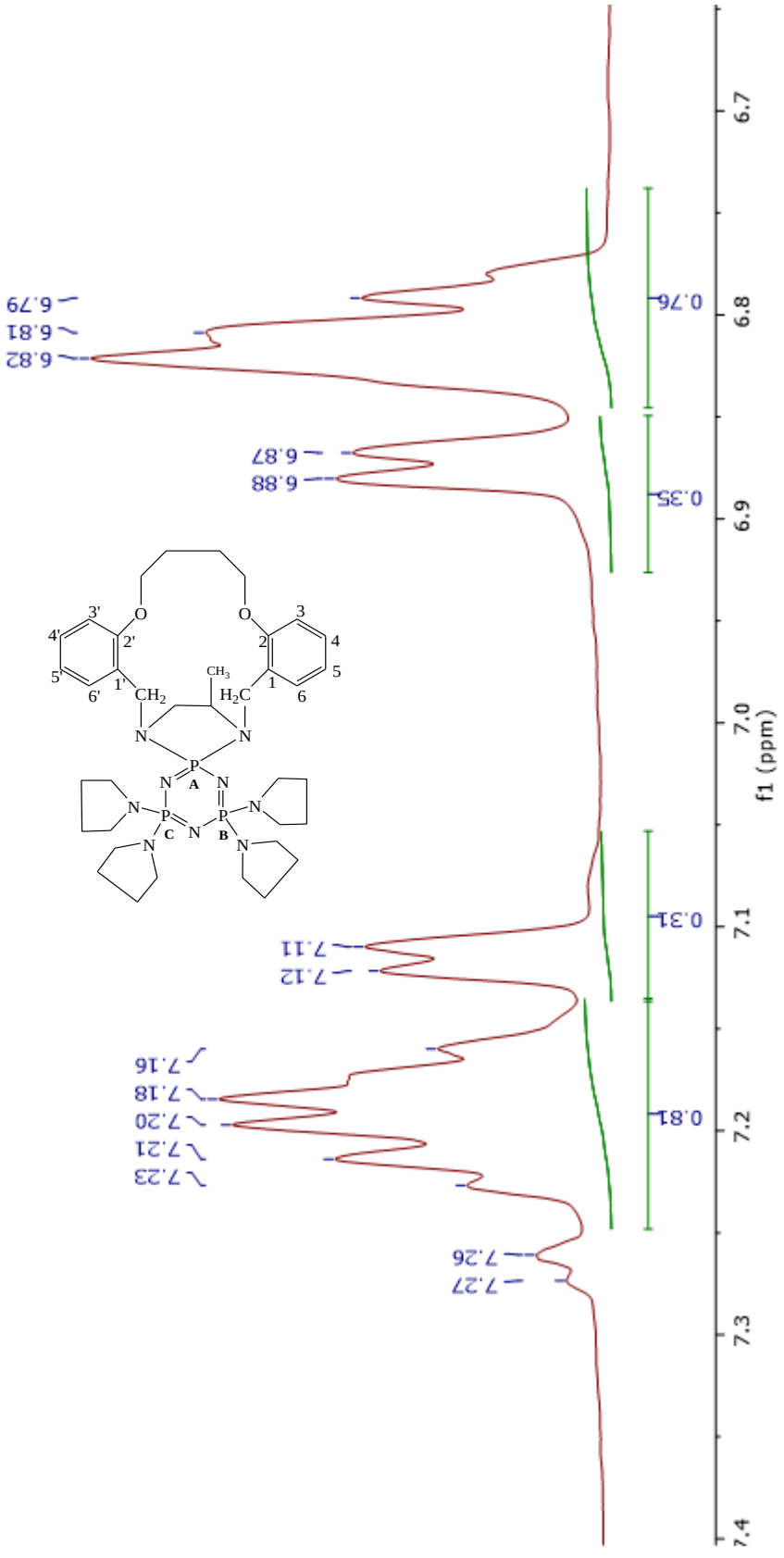

Bileşik **11**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



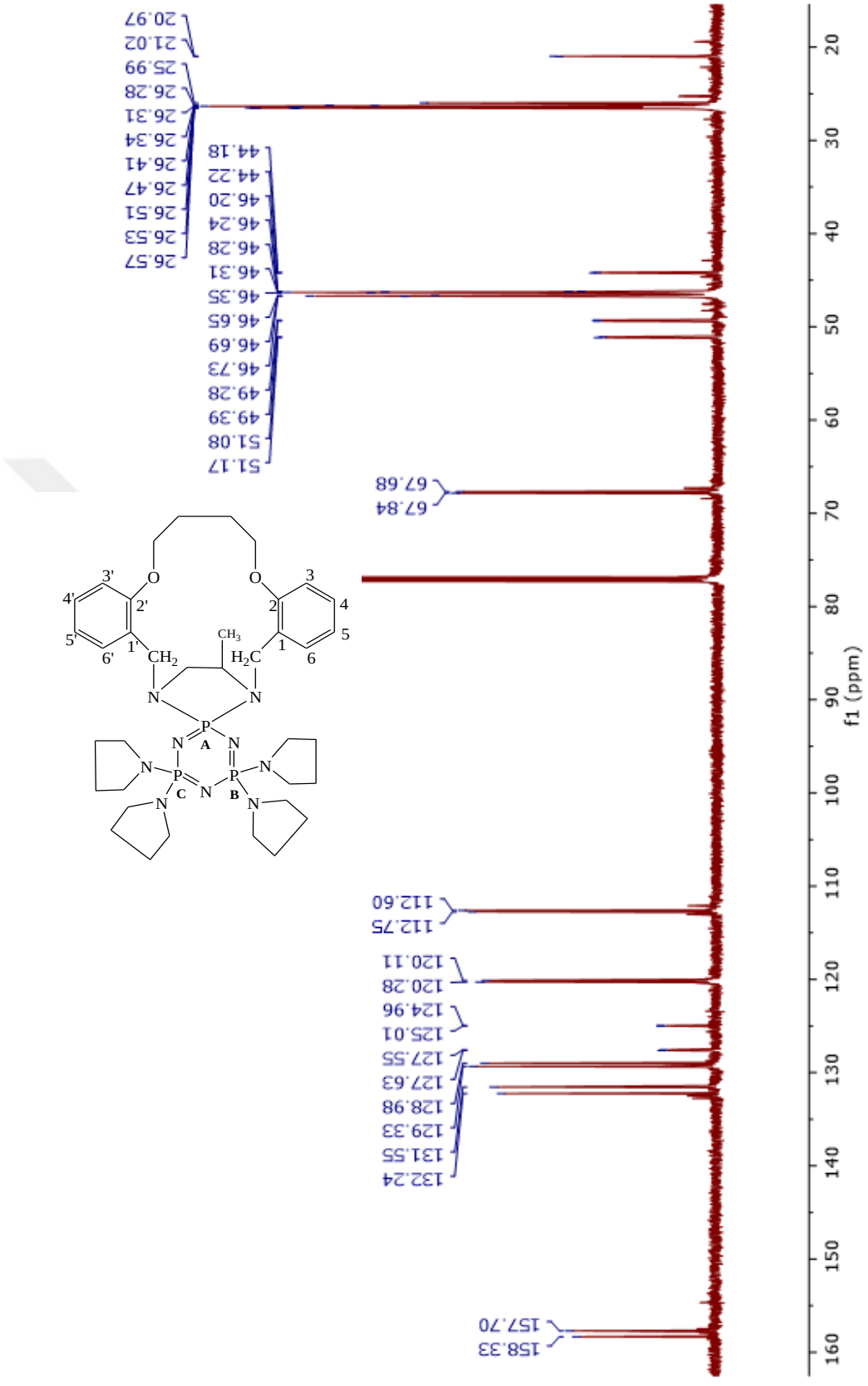

Bileşik **11**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



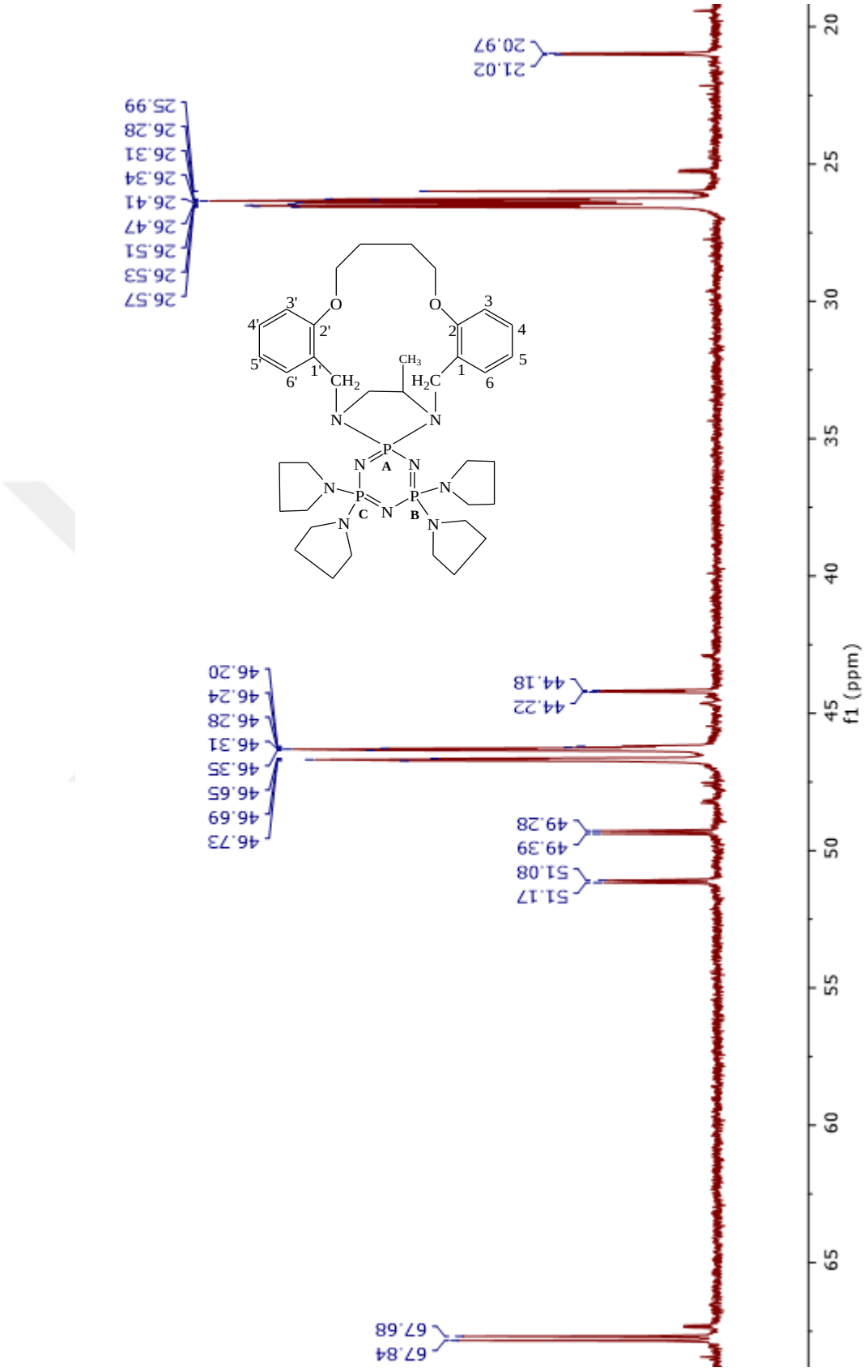

Bileşik **11**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



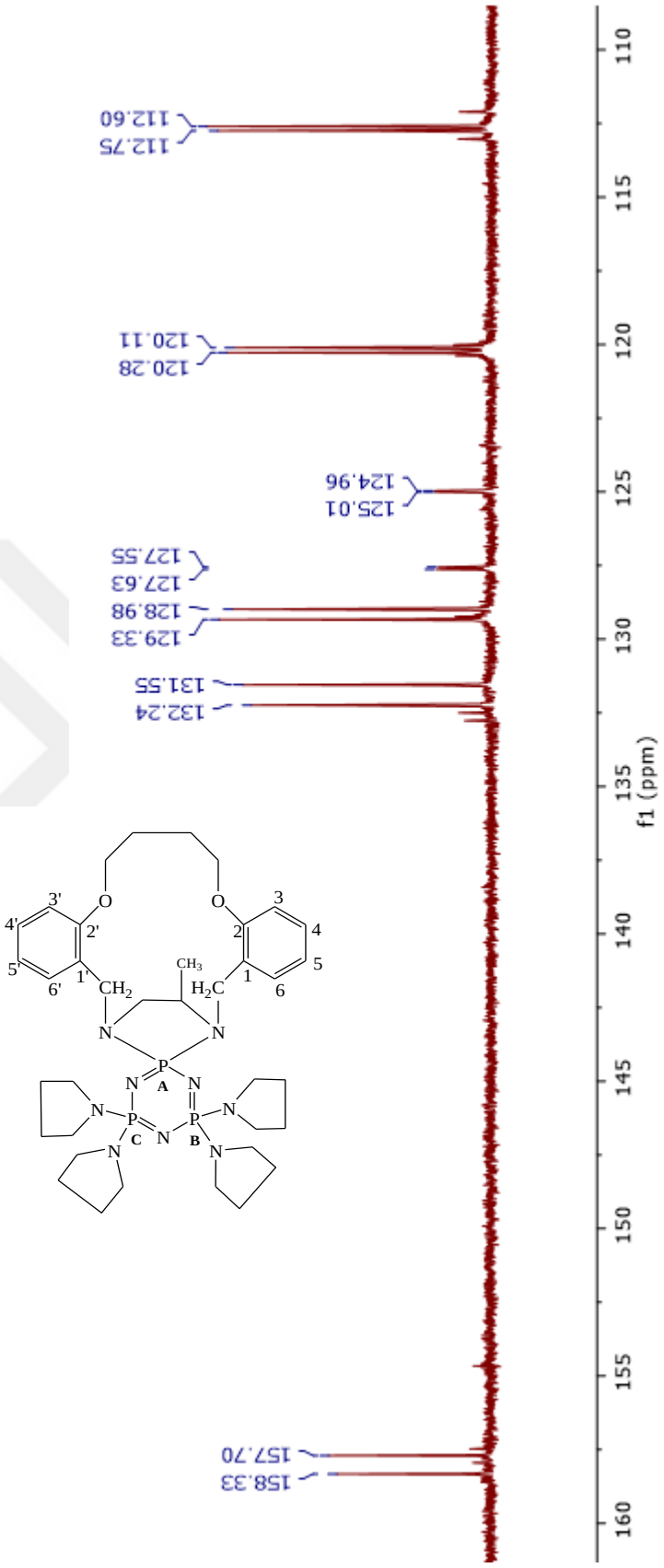

Bileşik **11**'in $^{1}$H-NMR Spektrumu



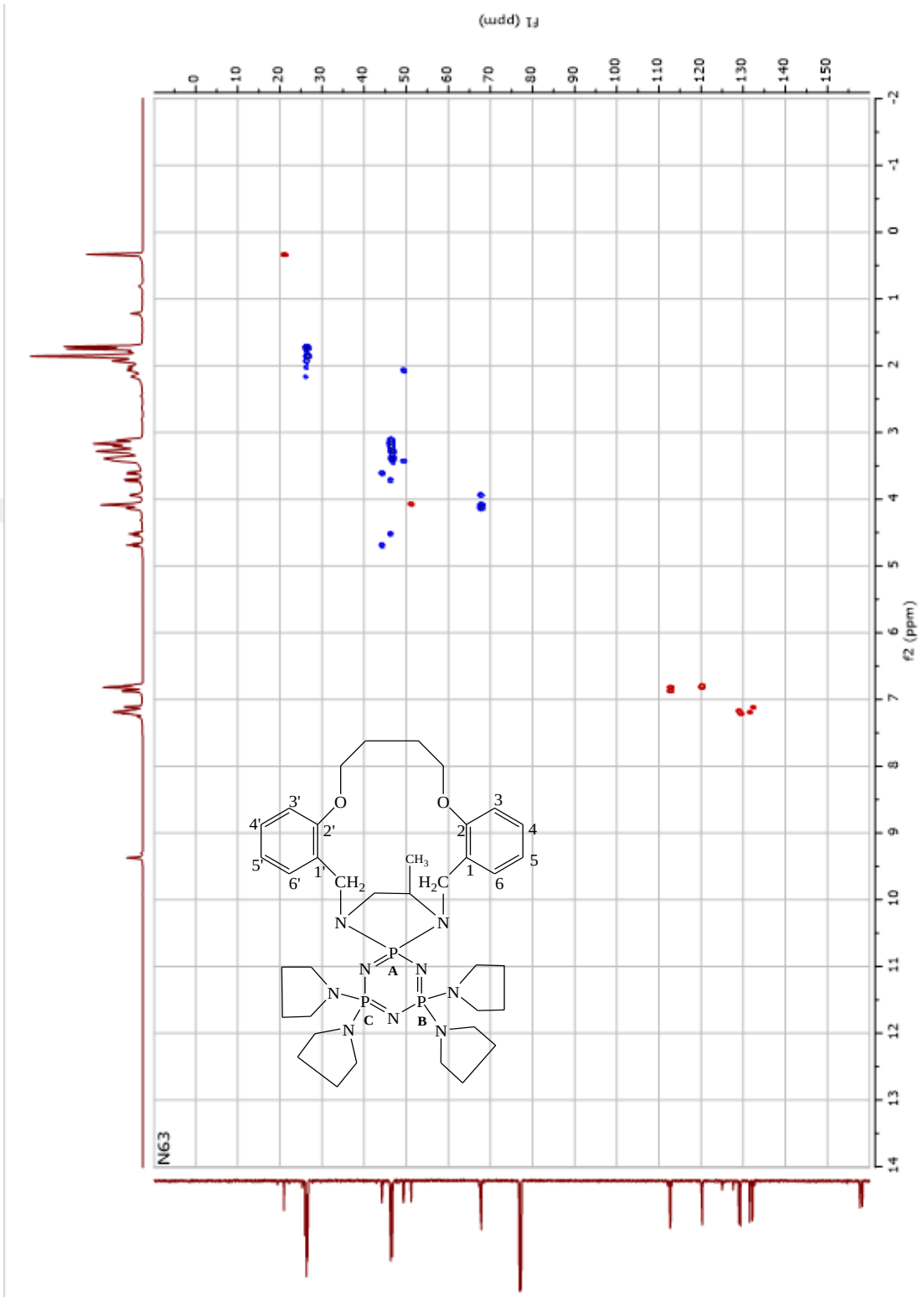

Bileşik **11**'in $^{13}$C-NMR Spektrumu



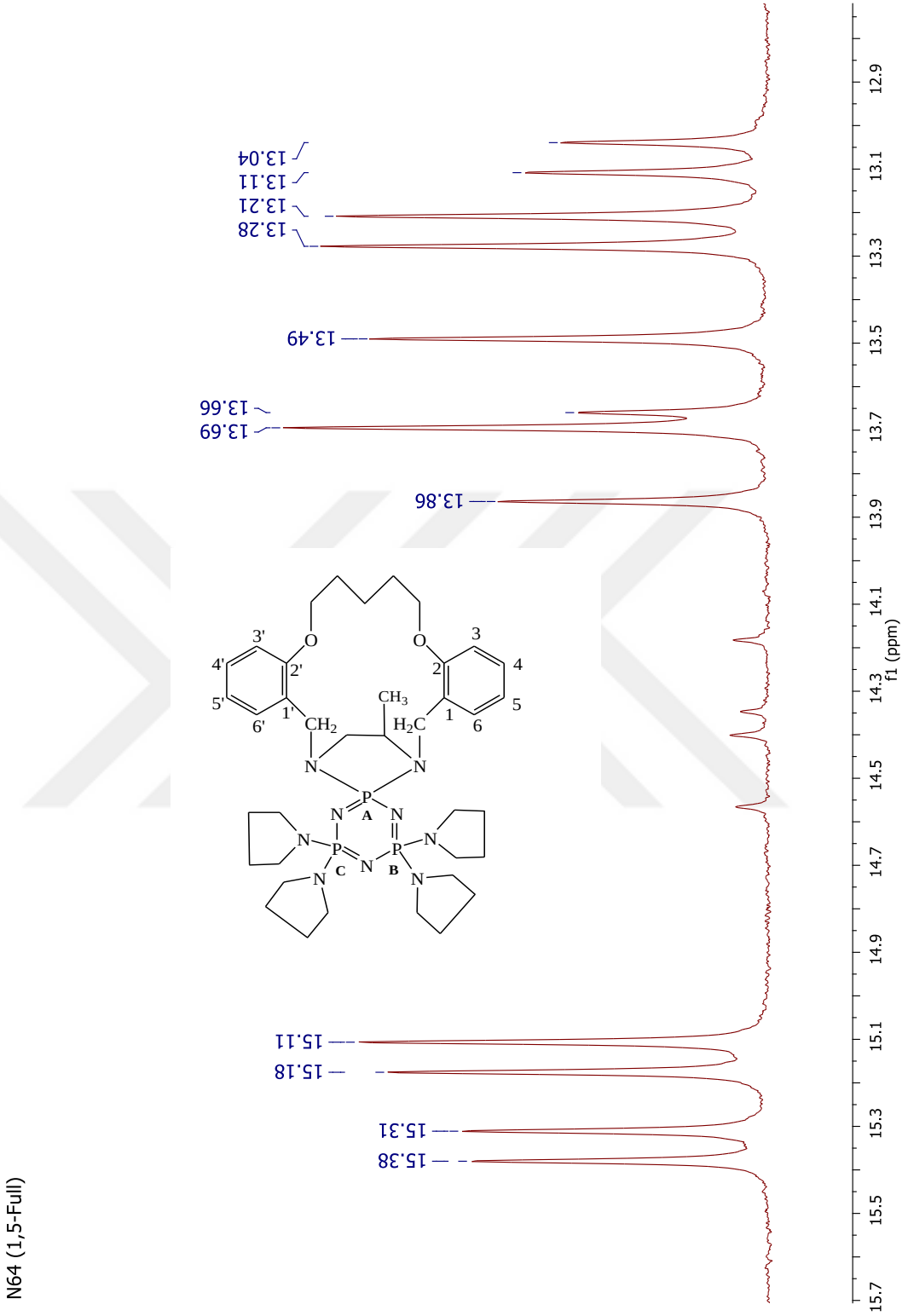

Bileşik **11**'in $^{13}$C-NMR Spektrumu



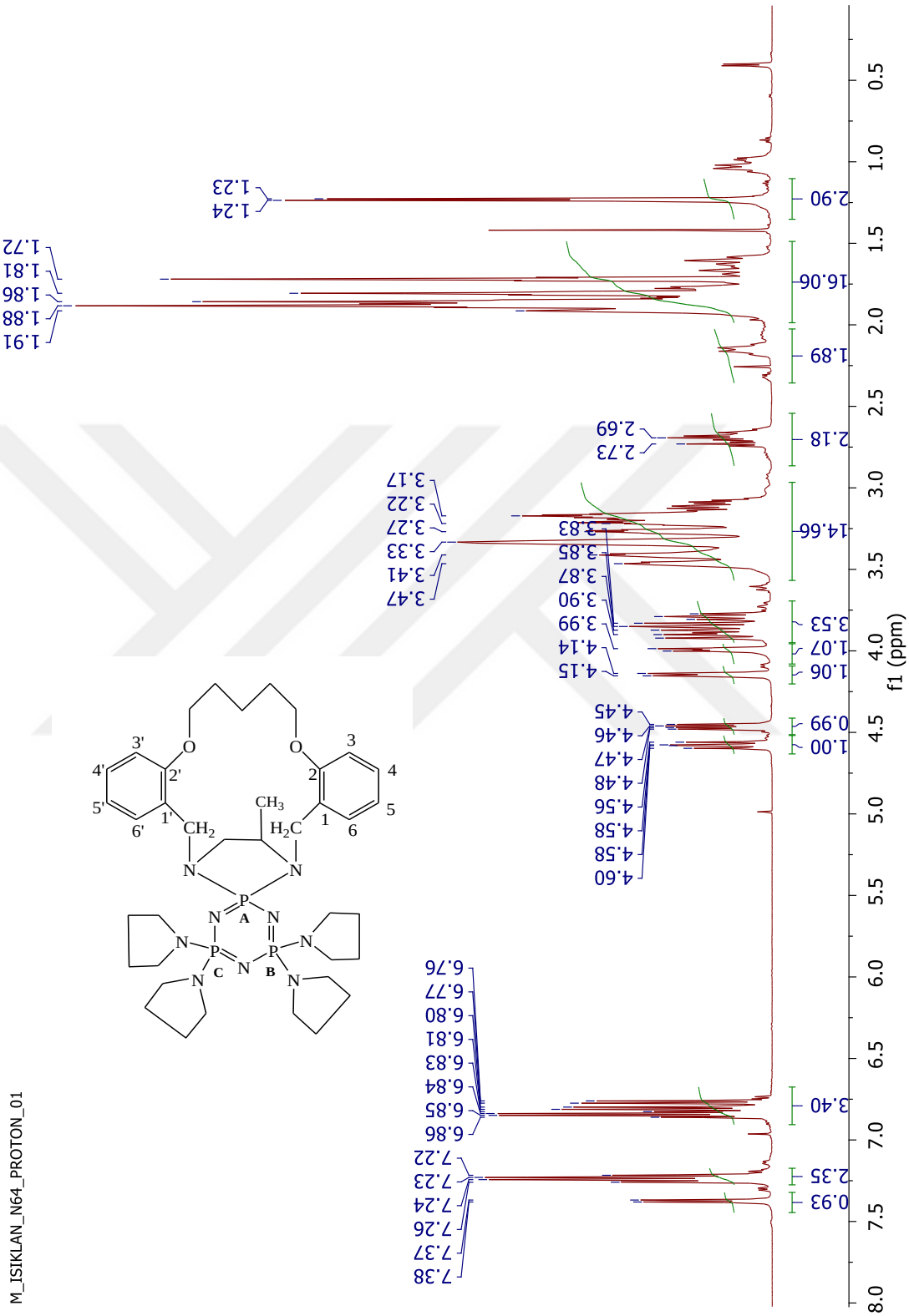

Bileşik **11**'in $^{13}$C-NMR Spektrumu



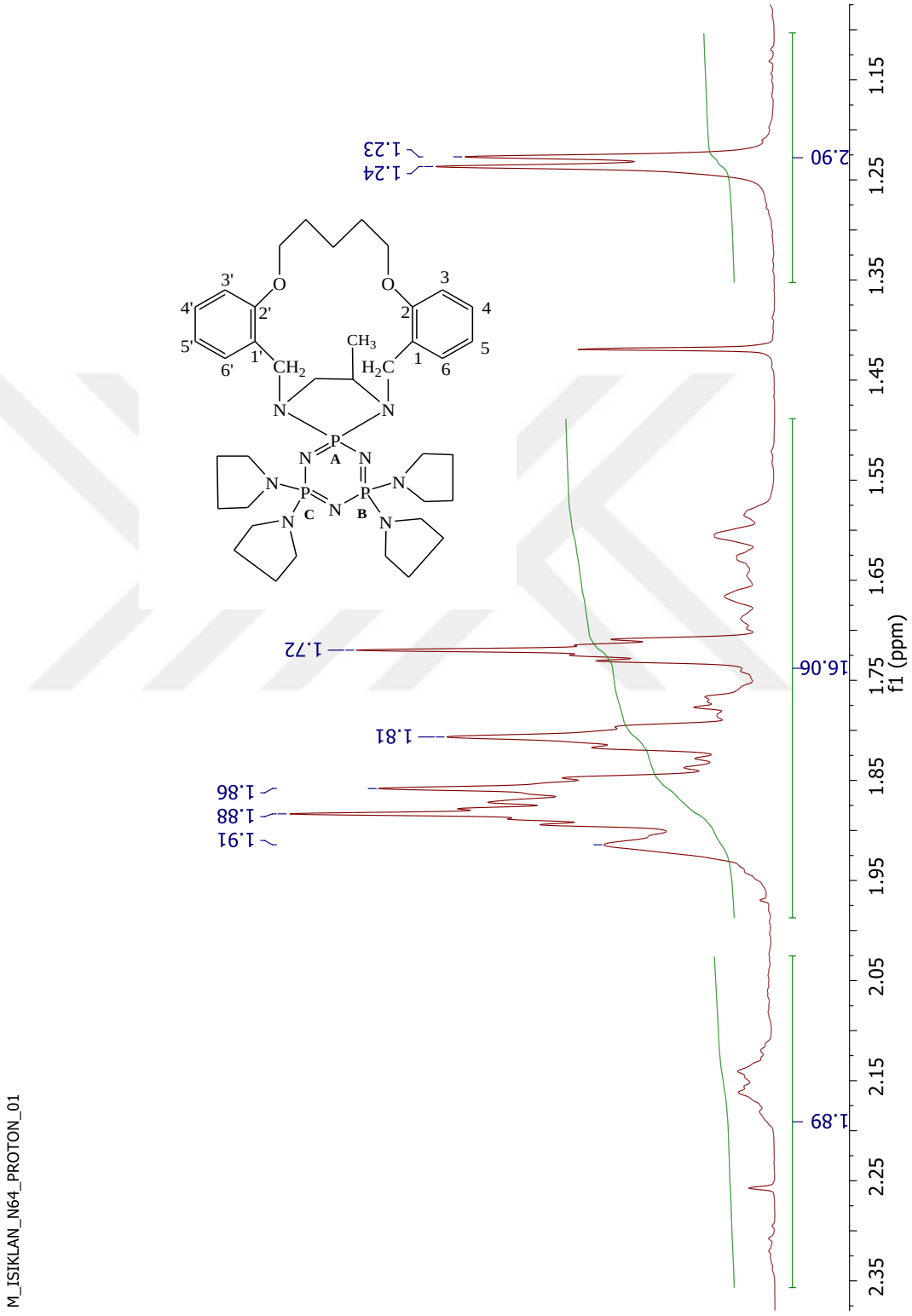

Bileşik **11**'in HSQC Spektrumu



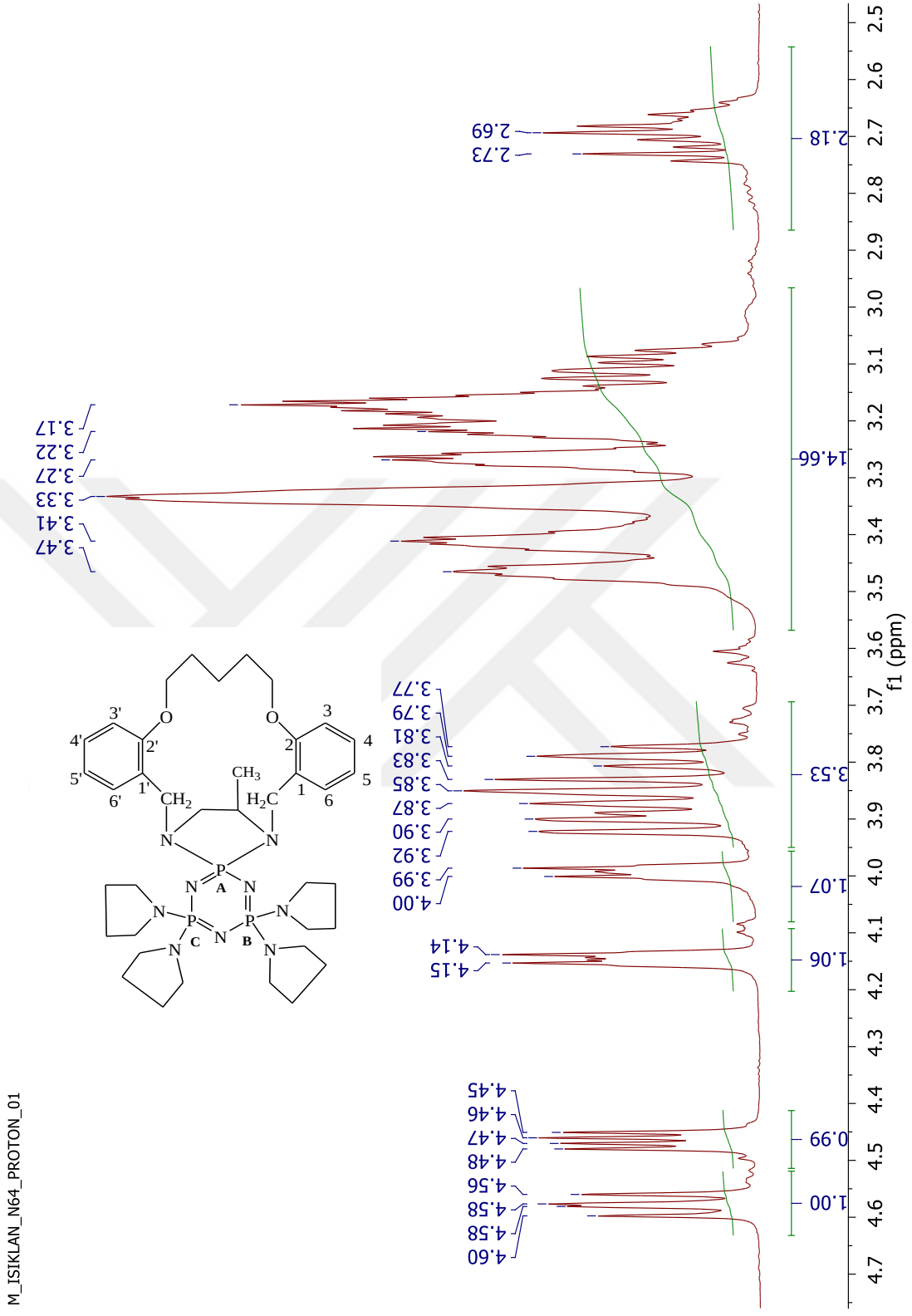

Bileşik **12**'nin $^{31}$P-NMR Spektrumu



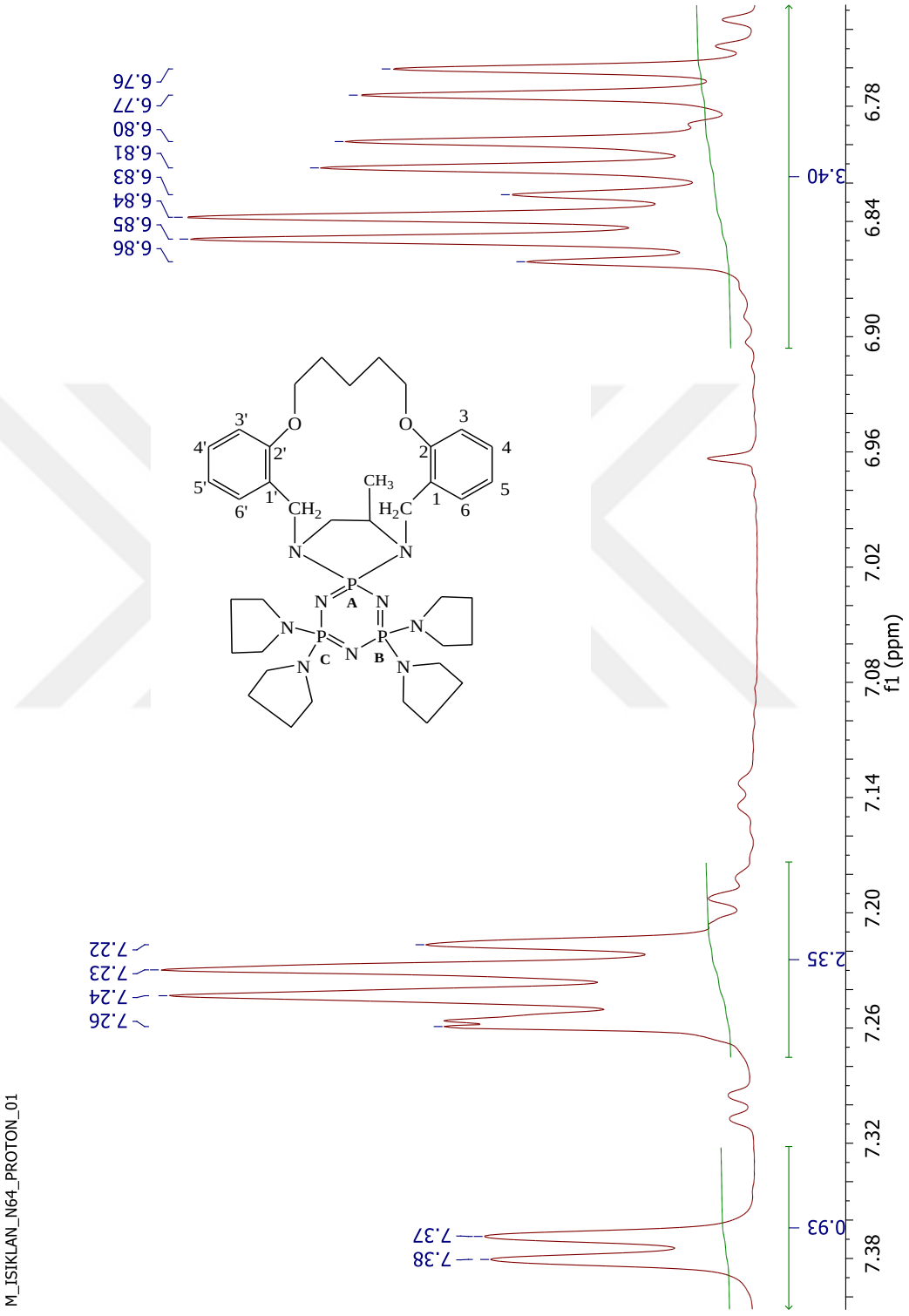

Bileşik **12**'nin $^{1}$H-NMR Spektrumu



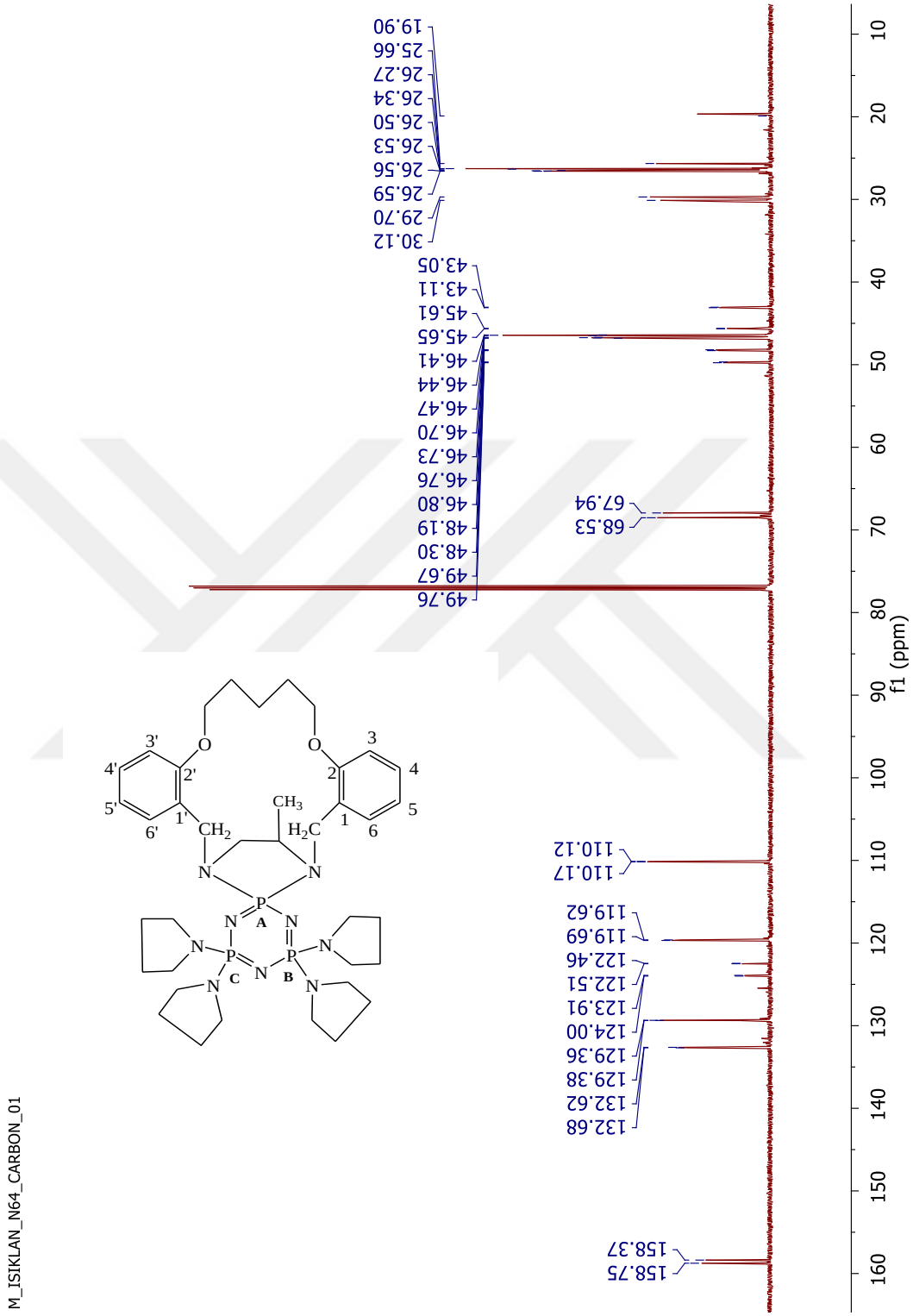

Bileşik **12**'nin $^{1}$H-NMR Spektrumu




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




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




Bileşik **12**'nin $^{13}$C-NMR Spektrumu