T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİRAN KÖPRÜLÜ SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE STEREOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ŞULE ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2008

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPİRAN KÖPRÜLÜ SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE STEREOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ŞULE ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç.Dr.AYLİN USLU

GEBZE
2008

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Spiran Köprülü Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi ve Stereokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

YAZAR ADI: Şule ŞAHİN

Karbosiklik spiran bileşiklerinin yapıları ve stereokimyasal özellikleri yıllardır ayrıntılı olarak incelenmektedir. Fosfazen bileşiklerinin stereokimyasal özelliklerinin incelenmesi ise son yıllarda önem kazanmıştır. Bu tezde spiran ve fosfazen birimlerini bir arada bulunduran farklı sayıda eşdeğer kiral merkez içeren spiran köprülü fosfazen türevlerinin stereokimyasal özellikleri sistematik olarak incelendi.

Bu çalışmada; tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen bileşiğinin $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ (I) türevleri bir, iki, üç ve dört eşdeğer kiral merkez içeren spiranların stereojenik özelliklerinin incelenmesi için kullanıldı. (I) bileşiğinde iki iç halka karbosiklik ve simetriktir, iki dış halka ise fosfor atomlarının substitüsyonu sonucu kiral merkezler oluşturabilen siklofosfazen halkalarıdır. Bu amaçla, (I) bileşiğinin 3-amino-1-propanol ile (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:4) mol oranında reaksiyonlarından yola çıkarak bir, iki, üç ve dört kiral merkezli tri-spiran türevleri elde edildi. Ayrıca, teorik olarak oluşması beklenen üç ve dört kiral merkezli türevleri elde etmek amacıyla; saf olarak elde edilen iki kiral merkezli üç diastereoizomerin de ayrı ayrı bir ve iki mol oranında 3-amino-1-propanol ile reaksiyonları yapıldı. Bu reaksiyonları incelemekteki amaç, her bir diastereoizomerden yola çıkılarak yapılan reaksiyonlarda oluşan ürün sayısının, (I) bileşiğinin 3-amino-1-propanol ile yapılan reaksiyonlarına kıyasla daha az olması ve ürünlerin konfigürasyonlarının belirlenmesi amacıyla incelenen reaksiyon karışımı ^{31}P NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumlarının basitleşmesidir. Yapılan reaksiyonlar ^{31}P NMR kullanılarak incelendi ve bu reaksiyonlardan izole edilebilen türevlerin yapıları; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^{1}H NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca bu bileşiklerin stereojenik özelliklerinin incelenmesi için, kiral çözünme ajanı (CSA) ilave edilmiş ^{31}P NMR çalışmaları yapıldı.

Bütün bu çalışmalar sonucunda, bir ve iki kiral merkezli reaksiyonların ve bu reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin teorik olarak beklenildiği gibi olduğu görüldü. Üç ve dört kiral merkezli reaksiyonların incelenmesi sonucu ise, her bir siklofosfazen halkasına iki propanolamino grubu bağlandığında teorik olarak beklenmeyen bazı ürünlerin oluştuğu da gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasında; bir, iki, üç ve dört eşdeğer kiral merkezli tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen türevlerinin stereokimyasal özellikleri ilk defa sistematik olarak incelenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS:The Syntesis of Spirane Bridge Cyclophosphazene Compounds and Investigation of Their Stereogenic Properties

AUTHOR: Şule ŞAHİN

The stereogenic properties and structure of carbocyclic spiranes have been established for a number of years. The stereogenic properties of substituted phosphazane compounds have only beeen investigated in recent years. In this thesis, stereogenic properties of spirane bridge phosphazene derivatives which include spirane and phospazene units together and have different numbers of equivalent chiral centres were investigated systematically.

In this study derivatives of tri-spirane pentaerythritoxy-cyclophosphazene compound $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ (I) have been used to investigate the stereogenic properties of spiranes combined with one, two, three and four conventional centres of chirality. In compound (I) two inner rings are carbocyclic and symmetrical and the two outer rings are cyclotriphosphazenes, whose substitution gives rice to chiral molecules. To this and, tri-spirane derivatives with one, two, three and four chiral centre were synthesised from the reactions of compound (I) with 3-amino-1-propanol in (1:1), (1:2), (1:3) and (1:4) mole ratios. Furthermore, each three compounds with two chiral centres were reacted with one and two mole 3-amino-1-propanol separately to obtain three and four chiral centres derivatives. The aim to investigate these reactions is to form less product than the reaction of (I) with 3-amino-1-propanol and to obtain simple ^{31}P NMR spectra to determine the configurations of products. The reactions were investigated via ^{31}P NMR and the structures of the derivatives which could be isoleted from these reactions were determined by elemental analysis, mass spectrometer, ^{31}P and ^{1}H NMR results. In addition, the stereogenic properties of compounds were investigated ^{31}P NMR studies added CSA.

Through the all of this studies it was found that the reactions for one and two chiral centres and the products which isolated from these reactions are compatible with theoretical studies. It was found that when two propanolamino groups substituted the one cyclophosphazene ring, unexpected products formed while three and four chiral centres compounds were investigating .

In this thesis study; the stereogenic properties of tri-spirane pentaerythritoxy-cyclophosphazene derivatives with one, two, three and four chiral centres were investigated systematically, at the first time.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışma sırasında gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen tez danışmanım Sayın Doç.Dr.Aylin USLU'ya en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen GYTE Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, Araştırma Görevlilerine ve tezime katkılarından dolayı Prof.Dr. Adem KILIÇ ve Prof.Dr. David B. Davies'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman desteklerini gördüğüm sevgili aileme tez aşamam boyunca da desteklerini esirgemedikleri ve beni teşvik ettikleri için saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Ayrıca manevi olarak desteklerini gördüğüm sevgili arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLOLAR DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	4
2.3. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri	6
2.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası	6
2.4. Kiral Merkezi Olmadan Kiral Olabilen Moleküller	7
2.4.1..Spiranlar	11
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	13
3.1. Kiral Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Teknikler	13
3.2. Siklofosfazenlerin Kiral Özelliklerinin İncelenmesi	14
3.3. Spiran Köprülü Siklofosfazenlerin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	18
4. MATERYAL VE YÖNTEM	26
4.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	26
4.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Aletler	27
5. DENEYSEL BÖLÜM	28
5.1. Genel İşlemler	28
5.1.1. Kuru THF Hazırlanması	28
5.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Hazırlanması	28
5.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (trimer) Saflaştırılması	28
5.2. Deneyler	29

5.2.1. Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:1) Mol Oranında Reaksiyonu 29
5.2.2. Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:2) Mol Oranında Reaksiyonu 30
5.2.3. Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:3) Mol Oranında Reaksiyonu 31
5.2.4. Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:4) Mol Oranında Reaksiyonu 32
5.2.5. İki Kiral Merkezli Spiran Türevlerinden Üç Kiral Merkezli Sprian Türevleri Elde Etmek İçin Dönüşüm Reaksiyonları 33
5.2.6. İki Kiral Merkezli Spiran Türevlerinden Dört Kiral Merkezli Sprian Türevleri Elde Etmek İçin Dönüşüm Reaksiyonları 34
5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi 35
5.3.1. (II) Bileşiğinin Yapı Analizi 35
5.3.2. (IV) Bileşiğinin Yapı Analizi 37
5.3.3. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) Bileşiklerinin Yapı Analizleri 40
5.3.4. (XI), (XII), (XIII), (XIV) ve (XV) Bileşiklerinin Yapı Analizleri 51
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 62
6.1. Spiran Köprülü Siklofosfazanlerin Olası Kiral Konfigürasyonları 62
6.1.1. Akiral Spiran Bileşiği 62
6.1.2. Bir Kiral Merkezli Türev 64
6.1.3. İki Kiral Merkezli Türevler 64
6.1.4. Üç Kiral Merkezli Türevler 66
6.1.5. Dört Kiral Merkezli Türevler 74
KAYNAKLAR 81
ÖZGEÇMİŞ 83
EKLER 84

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EI	Elektron Impact
FAB	Fast Atom Bombardment
APLC	Atmosferik-Basınç Kimyasal İyonizasyon
NMR	Nükleer Magnetik Resonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DCM	Diklormetan
CSA	Kiral çözünme ajanı
CSR	Kiral kaydırma reaktifi
COSY	Correlation Spectroscopy

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL **SAYFA**

2.1. Siklik trimer 3
2.2. Siklik tetramer 3
2.3. Polimer 3
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı 6
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası 7
2.6. Kiral Eksen 8
2.7. Kiral eksene sahip moleküller 8
2.8. Heliksen 9
2.9. Kiral eksenli moleküllerin konfigürasyonlarının tanımlanması 9
2.10. Kiral düzleme sahip moleküller 10
2.11. Spiran çeşitleri 11
2.12. Spiran örnekleri 11
3.1. NMR kaydırma reaktifleri 14
3.2. Cis- ve trans- fosfazen türevi bileşikler 15
3.3. Gem-disubstitüe cis- ve trans- fosfazen türevi bileşikler 16
3.4. Köprülü fosfazen türevi bileşikler 16
3.5. Gem-disubstitüe ve tek kiral merkezli fosfazen türevleri 18
3.6. Spiran köprülü siklofosfazen bileşiği 19
3.7. Spiran köprülü siklofosfazen türevleri 19
3.8. (2), (3), (4a) ve (4b) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları 20
3.9. 1,3-propandiol substitüe spiran köprülü siklofosfazen türevleri 21
3.10. (5c) ve (5d) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları 21
3.11. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevleri 22
3.12. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevlerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları 23
3.13. Dört kiral merkezli spiran köprülü fosfazen türevleri 24
3.14. (6a), (6b), (6c) ve (6d) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları 25
5.1. (II) bileşiğinin yapısı 35
5.2. (II) bileşiğinin tek kristal X-ışını ile belirlenmiş yapısı 37

5.3. (IV) bileşiğinin yapısı 37
5.4. (III) bileşiğinin tek kristal X-ışını ile belirlenmiş yapısı 40
5.5. (V) bileşiğinin tek kristal X-ışını ile belirlenmiş yapısı 40
5.6. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin yapısı 41
5.7. (XI), (XII), (XIII), (XIV) ve (XV) bileşiklerinin yapısı 51
5.8. (XIII) bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile çözülmüş yapısı 60
6.1. Tri-spiran 63
6.2 Mono-spiran 63
6.3. Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapılar 69
6.4. Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapılar 77

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO **SAYFA**

2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri 5
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g) 5
3.1. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevleri 22
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 26
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar 27
5.1. (II) bileşiğinin mikro analiz değerleri 35
5.2. (V) bileşiğinin mikro analiz değerleri 38
5.3. (I), (II), (III), (IV) ve (V) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri ve CSA ilavesinin etkileri 39
5.4. (I), (II), (III), (IV) ve (V) bileşiklerinin ^{1}H NMR parametreleri 39
5.5. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri 50
5.6. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^{1}H NMR parametreleri 50
5.7. (XI), (XI), (XII), (XIII) ve (XIV) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri 61
5.8. (X), (XI), (XII), (XIII) ve (XIV) bileşiklerinin ^{1}H NMR parametreleri 61
6.1. Spiran köprülü fosfazen bileşiğinin 1→2, 2→3, 3→4'e geçişte izomerlerinin teorik olarak stereokimyası 63
6.2. Sentezlenen bileşikler tablosu 79

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

SPEKTRUM **SAYFA**

5.1. (II) bileşiğine ait ^{31}P NMR spektrumları 36
5.2. (IV) bileşiğine ait proton ^{31}P NMR spektrumları 38
5.3. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait kütle spektrumu 41
5.4. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 42
5.5. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait ^{31}P-3^{1}P Cosy NMR spektrumu 43
5.6. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 43
5.7. (VIII) bileşiğine ait kütle spektrumu 44
5.8. (VIII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 45
5.9. (VIII) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 45
5.10. (IX) bileşiğine ait kütle spektrumu 46
5.11. (IX) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 47
5.12. (X) bileşiğine ait kütle spektrumu 47
5.13. (X) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 48
5.14. (X) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 49
5.15. (XI) Bileşiğine ait kütle spektrumu 51
5.16. (XI) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 52
5.17. (XII) bileşiğine ait kütle spektrumu 53
5.18. (XII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 54
5.19. (XII) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 54
5.20. (XIII) bileşiğine ait kütle spektrumu 55
5.21. (XIII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 56
5.22. (XIV) bileşiğine ait kütle spektrumu 56
5.23. (XIV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 57
5.24. (XIV) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 58
5.25. (XV) Bileşiğine ait kütle spektrumu 58
5.26. (XV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 59
5.27. (XV) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu 60
6.1. (III), (IV) ve (V) bileşiklerine 1mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları 70

6.2. (III) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (VIII) bileşiklerinin A_2 bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 71

6.3. (III) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (VIII) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 71

6.4. (IV) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI, VII) bileşiklerinin A_2 bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 72

6.5. (IV) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (X) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 72

6.6. (V) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve(VI,VII) ve (X) bileşiklerininA$_2$ bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 73

6.7. (V) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (X) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları 73

6.8. (III), (IV) ve (V) bileşiklerine iki mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları 78

1.GİRİŞ

Moleküllerin stereojenik özellikleri kimyada çok önemlidir ve özellikle biyokimya, farmakoloji, kataliz alanlarında önem teşkil eder. Karbon ve metal atomları içeren moleküllerin kiralitesi eksenel, merkezi ve düzlemsel olarak tanımlanabilir Karbosiklik spiranlar; allenler, alkilidensikloalkanlar ve substitüe bifeniller gibi eksenel kiralite gösteren moleküller grubunun bir parçasıdır ve bunların stereojenik özellikleri uzun yıllardır incelenmektedir. Kararlı yapıları nedeniyle, spiranlara çeşitli fonksiyonel grupların bağlanması ve bundan dolayı da spiran türevlerinin stereojenik özelliklerinin incelenmesi ve anlaşılması önem kazanmıştır.

İki iç halkanın karbosiklik ve simetrik, iki dış halkanın ise siklofosfazen olduğu lineer kiral karbosiklik tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ (I) türevlerinin konfigürasyonlarının incelenmesinden ilginç sonuçlar elde edilmiştir [Coles, et al ;2004]. Bu bileşiklerde siklofosfazen halkalarında bulunan fosfor atomlarının sübstitüsyonu sonucu kiral moleküller oluşabilmektedir. Tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen (I) türevlerinin kiralitesi sadece spiran sisteminden kaynaklanmaz, aynı zamanda fosfazen halkasındaki her bir dört koordinasyonlu P(V) atomu da kiral merkez olabilmektedir. Yapılan çalışmalarda kiral merkezi olmadığı halde kirallik gösteren, bazı tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen (I) bileşiklerinin stereojenik özellikleri de incelenmiştir [Uslu, et al ;2005].

Bu tez çalışmasındaki amaç, spiran ve fosfazen birimlerini bir arada bulunduran spiran köprülü fosfazen türevlerinin stereokimyasal özelliklerini sistematik olarak incelemektir. Bunun için (I) bileşiği ile 3-amino-1-propanol'ün (1:1), (1:2), (1:3) ve (1:4) mol oranında reaksiyonları gerçekleştirildi ve bu reaksiyonlardan izole edilebilen bir, iki, üç ve dört kiral merkezli diastereoizomerlerin stereokimyasal özellikleri incelendi. Fosfazen halkalarının 3-amino-1-propanol ile substitüsyonu sonucu oluşan her bir spiro $P[NH(CH_2)_3O]$

grubundaki fosfor atomu potansiyel bir kiral merkezdir. Literatürde yapılan çalışmalarda disubstitüe türevlerin spirandan gelen kiralitesi ve dört kiral merkez içeren türevlerin stereojenik özellikleri incelenmiş olup, bir ve üç kiral merkezli bileşiklerin stereojenik olarak incelenmesi ilk defa bu tez çalışmasında yapılmıştır. Bu tez çalışmasında; bir, iki, üç ve dört eşdeğer kiral merkezli tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen türevlerinin stereokimyasal özellikleri de ilk defa sistematik olarak incelenmiştir.

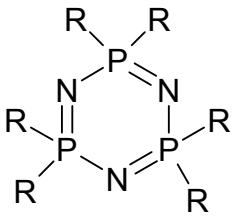
Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; elementel analiz, NMR (^{1}H, ^{31}P) ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Bu bileşiklerin CSA (Chiral Solvating Agents) ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumları ve X-ışını kırınım tekniklerinden elde edilen veriler incelenerek stereojenik özellikleri belirlenmeye çalışıldı.

.

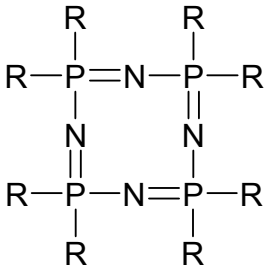
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

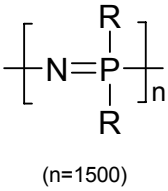
Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Siklik trimer (Şekil 2.1), siklik tetramer (Şekil 2.2), ve yüksek polimerler (Şekil 2.3), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir.



Şekil 2.1. Siklik trimer



Şekil 2.2. Siklik tetramer



Şekil 2.3. Polimer

Siklik trimer ve tetramer ve bir çok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktir. Bu türevlerin hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfora bağlı R grupları çeşitli organik gruplar olabilir. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur.

Fosfazen bileşiklerinde dört koordinasyonlu fosfor atomunun karbon atomu gibi optikçe aktiflik gösterebileceğinden ilk olarak 1962 yılında yayımlanan bir çalışmada bahsedilmiştir. Ancak 2000'li yıllara kadar bu konuda detaylı bir araştırma yapılmamış ve fosfazenlerin kiral özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır [Shaw ;1962].

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler, $(NPCl_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi suretiyle 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır [Liebig, 1834] , [Rose, 1834]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [Stokes 1899]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı, $(NPCl_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonucu olarak ortaya çıkarılmıştır [Brockway and Bright, 1943].

Diğer fiziksel teknikler, fosfazenlerin yapı araştırmaları için güçlü aletler olmuşturlar. Infrared ve raman spektroskopisi 1954'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır ve UV, NMR, NQR, elektron spin resonans, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer birçok teknik fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında halen kullanılmaktadır.

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmiş ve hatta bu yöntemler bugün bile, bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (2.1).

$$nNH_4Cl \quad + \quad nPCl_5 \xrightarrow[120\text{-}150^{o}C]{\text{diklorbenzen}} (NPCl_2)_n \quad + \quad 4nHCl \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı oluşur. Halkalı bileşikler; $(PNCl_2)_3$ (%40), $(PNCl_2)_4$ (%20), $(PNCl_2)_5$ (%20), $(PNCl_2)_6$ (%15) ve $(PNCl_2)_6$ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmezler. Böylece halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2) [Audrieth, Steinmann, 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943]

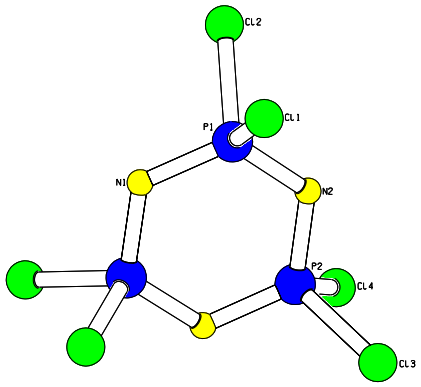
Tablo 2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

	Yoğunluk	**M.p, °C**	**Kristal Yapısı**
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

	Eter	**Diokzan**	**Benzen**	**Toluen**	**Ksilen**	**Alkanlar**	**CCl_4**	**CS_2**
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, herbir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.4) [Meyer and Lotmar, 1936].



Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

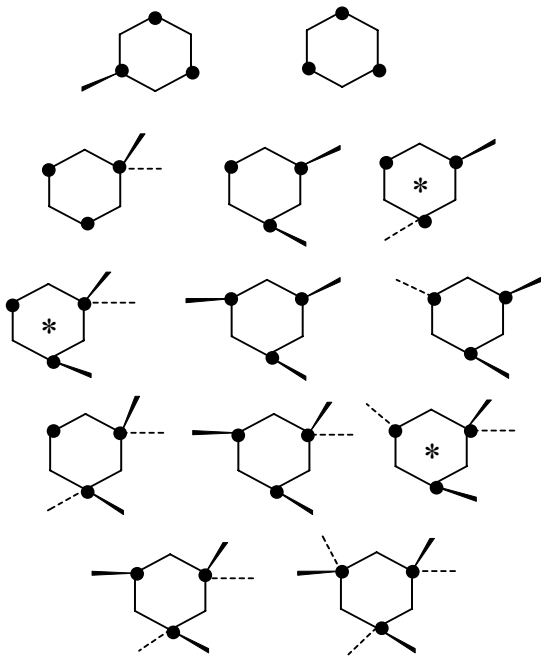
Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da iki koordinatlı, üç değerliklidir.

2.3. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri

Siklofosfazenlerde (NPXY)n fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerliklidir. Dört koordinasyonlu fosfor atomu da karbon atomu gibi kiral merkez olabildiğinden, fosfazen bileşikleri potansiyel kiral bileşiklerdir.

2.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası

Trimer halkasındaki mevcut klor atomlarının ikinci bir substitüent ile yerdeğiştirmesi sonucu oluşabilecek izomerler Şekil 2.5'de gösterilmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci sübstitüentlerin pozisyonları düz gösterir. Cis- ve trans izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir. [Shaw, 1962]



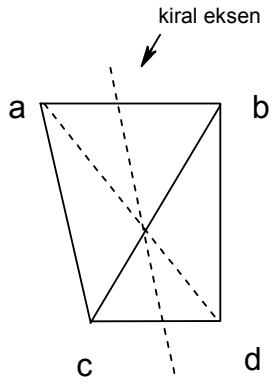
Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

2.4. Kiral Merkezi Olmayan Kiral Moleküller

Kiralite; kiral elementin boyutuna bağlı olarak merkezi, eksenel ve düzlemsel kiralite şeklinde tanımlanabilir. Atropiizomerliğin bir türü eksenel kiralite olarak bilinir. Bu kiralite çoğunlukla, C-C bağı etrafındaki dönmenin olmamasından kaynaklanır.

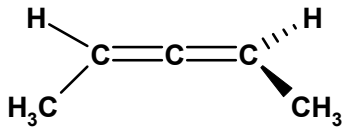
Bir molekülün kiral olabilmesi için gerekli ve yeterli şart, molekülün kendi ayna görüntüsü ile çakışmamasıdır. Molekülde bir kiral merkezin olması kiralitenin olması için yeterli şarttır fakat, zorunlu şart değildir. Burada tartışılacak olan molekül sınıfları; kiral merkezi olmadığı halde kiral olabilen moleküller, yani allenler; çift sayıda çift bağ içeren kümeler; alkilidensikloalkanlar; spiranlar; atropiizomerler (bifeniller ve benzer bileşiklerde kiralitenin tek bağ etrafında dönme engelinden kaynaklandığı); heliksenlerdir ve bunlar düzlemsel kiralite içerirler.

Allenler, alkilidensikloalkanlar, bifeniller bir kiral eksene sahiptirler. Eğer bir tetrahedronu, S_4 ekseni boyunca gerdirirsek simetrisi bozulur ve bir D_{2d} simetrisinin iskeletine döner (Şekil 2.6).

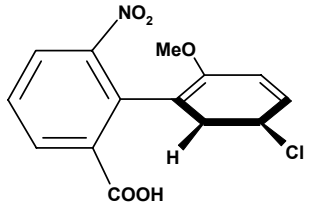


Şekil 2.6 Kiral Eksen

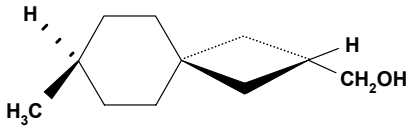
Uygun substitüsyon ile iskeletin uzun ekseni kiral ekseni meydana getirir. Şekil 2.6'da gösterilen iskeletin tetrahedronla karşılaştırıldığındaki düşük simetrisinden dolayı; iskeleti kiral yapmak için dört farklı sübstitüente gerek yoktur; zorunlu ve yeterli şart kiralite için a≠ b ve c≠d olmasıdır. a=c ve b=d olduğunda iskelet kiralite sağlar, örneğin abC=C=Cab şeklinde.



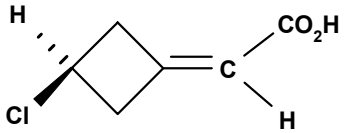
Allen



Bifenil

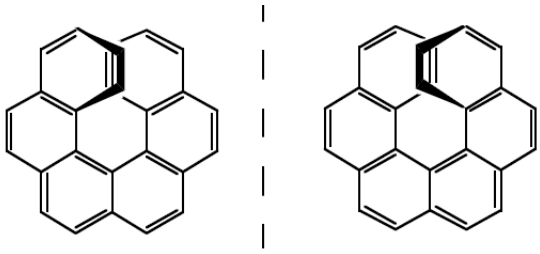


Spiran



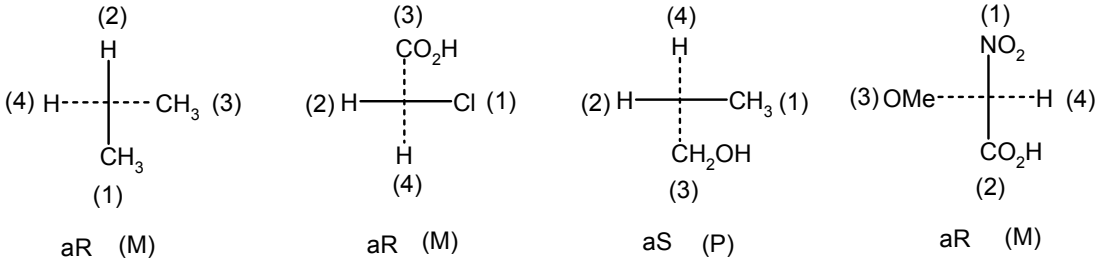
Alkilidendesikloalkan

Şekil 2.7. Kiral eksene sahip moleküller



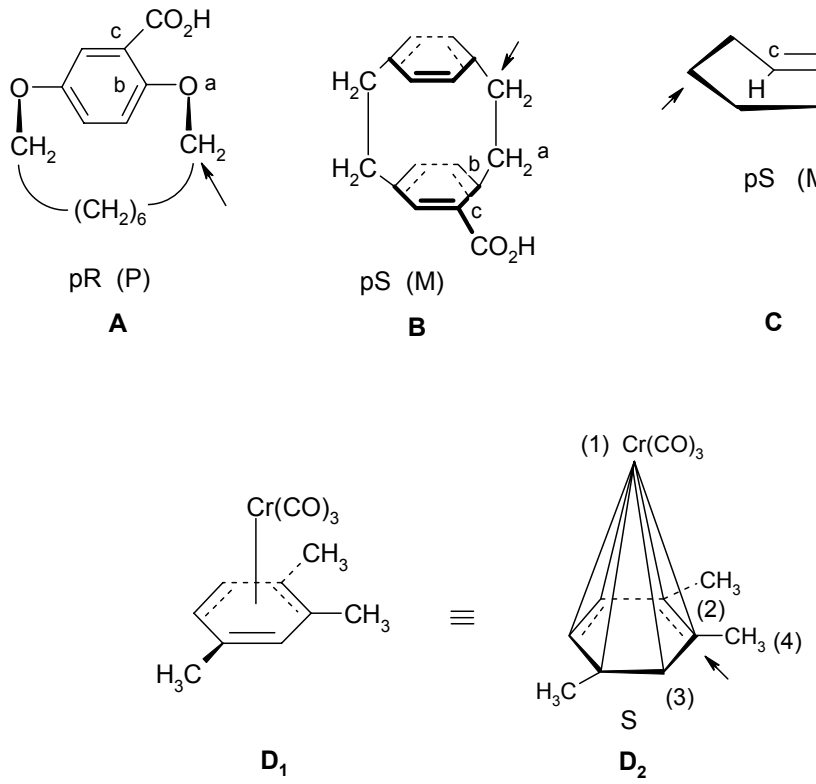
Şekil.2.8. Heliksen

Bir kiral eksene sahip olan molekülün kiralitesinin varlığını özelleştirmek için geleneksel bir dizi kurala ihtiyaç vardır. Moleküllerin konfigürasyonlarını bulmak için uygulanan kural aşağıda gösterilmiştir. Yakın gruplar uzak grupların önündedir. Bu kuralın Şekil 2.7'de gösterilen moleküllere uygulanışı Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Moleküllere sol taraftan bakılmıştır. Buna göre bulunan konfigurasyonlar aşağıda belirtilmiştir. Moleküle sağ taraftan bakıldığında da aynı konfigurasyon bulunur.



Şekil.2.9. Kiral eksenli moleküllerin konfigürasyonlarının tanımlanması

Kiral eksenli moleküller heliksenler olarak da gösterilebilir ve konfigurasyonları P ve M olarak ifede edilebilir. Bu düzlem için iskeletin önündeki ve arkasındaki öncelikli ligantlar (ligant 1 ve 3) göz önüne alınır (Şekil 2.8). Eğer öndeki öncelikli ligant 1'den arkadaki öncelikli ligant 3'e dönme saat yönündeyse konfigürasyon P, saat yönünün tersinde ise M'dir.



Şekil 2.10. Kiral düzleme sahip moleküller

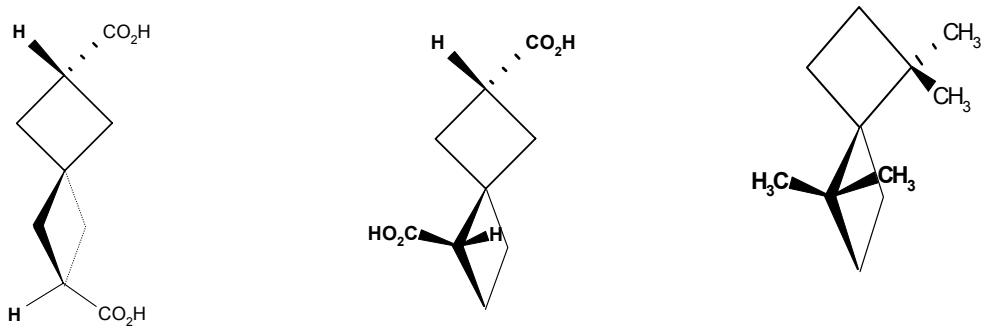
Şekil 2.10'da kiral düzlemli moleküller gösterilmiştir. Kiral düzlemin tanımlanması kiral merkez ve kiral eksenden daha kolaydır. Düzlem, moleküldeki atomların çoğunu kapsayan bir düzlemdir, fakat her atomu kapsamayabilir. Kiralite aslında kiral düzlemde olmayan bir liganda bağlıdır. Bundan dolayı ansa bileşik A'nın kiral düzlemi benzen halkasıdır, aynı şey bileşik D için de geçerlidir, bileşik B'de daha çok substitüe olmuş alttaki benzen halkası kiral düzlemi içine alır, C bileşiğinde kiral düzlem çifte bağdır. Düzlemsel kiral moleküllerde kiraliteyi belirlemek için; düzlem dışında fakat düzleme komşu bir atom seçilir. Bu atom bazen pilot atom diye adlandırılır, Şekil 2.10'da okla gösterilmiştir. Komşu üç atom a, b ve c düzlemde saat yönünde bir sıra izliyorsa konfigürasyon pR, saat yönünün tersine bir sıra izliyorsa pS olarak adlandırılır (p: düzlemsel kiralite).

Düzlemsel kiralite de eksenel kiralite gibi heliksel şekilde ifade edilebilir. Heliksi belirlemek için pilot atom ve diğer atomlar a, b ve c kullanılır. Şekil 2.10'dan da görüldüğü gibi eksenel kiralitenin tersine pR P'ye ve pS M'ye karşılık gelmektedir [E.L. Eliel, 1994].

2.4.1.Spiranlar

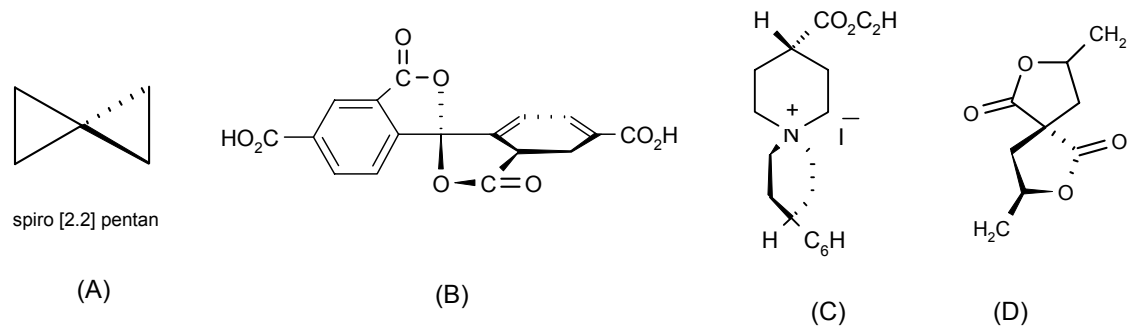
Spiran adı Latince '*spira'* dan gelmektedir ve ikiz veya halka dizilişli yaprak anlamındadır. Spiranlar düzlemsel değildir, spiranların kiralliğine neden olan da düzlemsel olmamalarıdır.

Kiral spiranlara bakılarak üç tür sınıflandırma yapılabilir (Şekil 2.11). A; allenler gibi aksiyel kiralite gösterenler, B; aksiyelden çok, merkezi kiralite gösterenler, C; kiral merkezi var sayılan aksiyel kiralite gösterenler. [E.L. Eliel, 1994].



A: Eksenel kiralite B:Kiral merkez C: Kiral merkez gibi sayılan eksenel kiralite

Şekil 2.11 Spiran çeşitleri



Şekil 2.12. Spiran örnekleri

En gergin doymuş spiran, spiro[2.2]pentan (A) 1896'da Gustavson tarafından sentezlenmiştir. Spiranlarda kiralite ilk olarak Aschan (1902) tarafından tanımlanmış, Mills ve Nodder tarafından (1920) spirodikarbosilik asitin (B) çözülmesiyle ispat edilmiştir. Bu bileşik Şekil 2.8'de ki C tipinde kiralite gösterir; merkezdeki karbon atomu kiral merkez olarak tanımlanabilir. Fakat A tipinde kiralite gösteren bir bileşik (C) beş yıl sonra bulundu. Bu bileşikte ilginç olan, bileşiğin spiro merkezinin karbon atomu yerine kuaterner azot atomu olmasıdır. Bileşik (D), bir spiro merkez ve iki kiral merkeze sahip olmasından dolayı ilginçtir. Bu bileşiğin üç diastereomerik rasemat izomeri vardır.

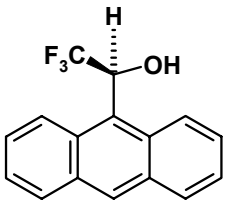
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Kiral Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Teknikler

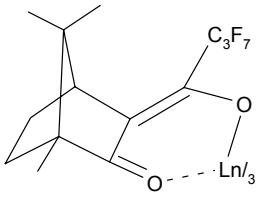
1. X-ışını kırınımı tekniği: X-ışını kırınımı bize iki tipte stereokimyasal bilgi sağlar; a) kiral merkezlerin (molekül içi ve molekül dışı) bağıl konfigürasyonları belirlenebilir, b) mutlak konfigürasyon tayin edilebilir (X-ışınının dalga boyu kristaldeki atomlardan birinin iç-kabuk elektronunun absorbsiyonuna yakın seçilirse). 1951 yılına kadar bir çok kiral maddenin konfigürasyonal korelasyonu (bağıl konfigürasyon) biliniyordu, fakat mutlak konfigürasyonu bilinmiyordu. Konfigurasyon ilişkilendirilmesi için (+) ve (-) gliseraldehit kullanılmaktaydı. Bu zamana kadarki X-ışını çalışmalarında veriler sadece atomlar arası uzaklığa bağlı olarak elde edildiğinden enantiyomerler için aynı veriler elde ediliyordu ve biri diğerinden ayırt edilemiyordu. Bu sorun atomlardan birinin absorbsiyon sınırına yakın dalga boyunda X-ışınları kullanılarak giderildi. Bu şekilde X-ışını verilerinde oluşan küçük faz değişiklikleri ile mutlak konfigürasyonlar belirlenebildi [E.L. Eliel, 1994].

2. CSA (Chiral Solvating Agent) veya **CSR (Chiral Shift Reagent) ilave edilmiş ^{31}P NMR spektroskopisi:** CSR (Chiral shift reagent) ve CSA (Chiral solvating agent)'lar NMR spektroskopisinde molekülün kiral özelliklerini karakterize etmek için kullanılan kaydırma reaktifleridir. Genellikle molekülün bağıl kiralitesini verir. NMR kaydırma reaktifleri karmaşık olan NMR spektrumlarını basite indirgeyip yorumlanmasını kolaylaştırmak için kullanılır. Aynı zamanda NMR kaydırma reaktifleri kullanılarak maddelerin mutlak konfigürasyonu da belirlenebilir. Yapılan bazı çalışmalarda oluşan bu komplekslerdeki R ve S enantiyomerler için bazı grupların NMR sinyallerinin daha yüksek veya daha düşük alana kaydığı görülmüştür. Her iki kaydırma reaktifinde de kiral molekül ile kiral ligand arasında denge kompleksleşmesi söz konusudur. Bu kompleksleşme sonucu enantiyomerler, diastreomerlere dönüşür ve bu da NMR spektrumunun farklanmasıyla sonuçlanır. Genel olarak rasemik karışımların NMR sinyalleri eşit miktarda ikiye ayrılırken,

mezo bileşiklerin NMR sinyallerinde farklılık gözlenmez. [E.L. Eliel; 1994][Doktora tezi,Yeşilot; 2003].



(S)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9'-anthryl)ethanol



$Eu(hfc)_3$

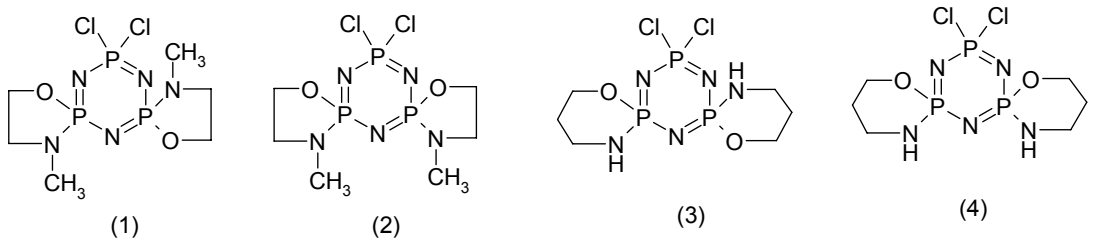
Şekil 3.1. NMR kaydırma reaktifleri

3.HPLC ve GC: Stereoizomerlerin tamamen ayrımını sağlayan metot kromatografik tekniklerdir. Kromarografik tekniklerden bir tanesinde ilk olarak enantiomer karışımları diastereomerik türevlere dönüştürülür, daha sonra HPLC ve GC ile analiz yapılır. İkinci bir yöntemde ise enantiomerlerin kiral durgun fazda ayrımı sağlanır, bu yöntem hem HPLC hem de GC uygulanabilir. HPLC 'de akiral durgun faz ile kiral mobil faz kullanılarak da enantiomerik analiz yapılabilir. HPLC'de kiral kolonlar kullanılarak mezo ve rasemik formların belirlenmesi sağlanır. Mezo formlar tek pik olarak gözlenirken, rasemik formlar iki ayrı pik olarak gözlenir. Stereoizomerlerin ayrımında tüm bu tekniklerin dayandığı temel, çözünürlükleri, kararlılıkları, adsorbsiyon karakteristikleri farklı geçici veya kararlı diastereomer türevlerine dönüşümüdür.

3.2 Siklofosfazenlerin Kiral Özelliklerinin İncelenmesi

Siklotrifosfazatrienin(1), 3-amino-1-propanol veya N-metiletanolamin ile reaksiyonundan oluşan di –spiro türevler cis- ve trans- geometrik izomerleri olup bunlar sırasıyla mezo ve rasemik bileşiklerdir. Cis- yapıda olan bileşiklerin bir simetri düzlemi olduğundan bu bileşikler mezodur. Tüm bileşiklerin stereojenik özellikleri CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR sinyallerinde cis-mezo bileşiklerde yarılma gözlenmemiş, trans- rasemik

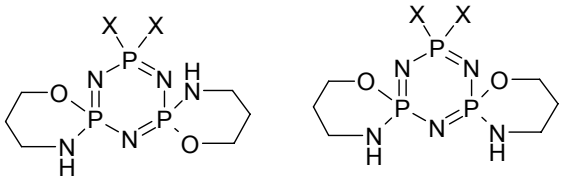
bileşiklerde ise sinyallerin ikiye yarıldığı gözlenmiştir. CSA sonuçları her iki cis-izomerin mezo (2,4) ve her iki trans- izomerin rasemik (1,3) olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 3.2. Cis- ve trans- fosfazen türevi bileşikler

Yukarıda gösterilen bileşiklere HPLC tekniği uygulandığında rasemik bileşiklerin birebir oranında iki pik olarak, mezo bileşiklerin ise tek pik olarak ayrıldığı görülmüştür. Bu bileşiklerin stereojenik özellikleri X-ışını kırınımı yöntemiyle de incelenmiştir[S. J. Coles, D. B. Davies, 2004]. (1), (2) ve (4) bileşiklerinin yapıları X-ışını kırınımı ile tam olarak aydınlatılmışken, (3) bileşiğinin yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu bileşiğin yapısı da CSA ve HPLC çalışmalarından sonra kesinlik kazanmıştır, [S. Beşli, D. B. Davies, 2006].

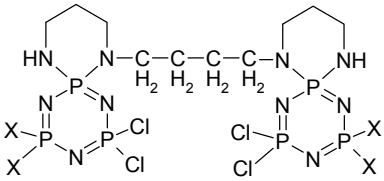
Gem-disübstitüe siklofosfazenlerin $N_3P_3Cl_4X_2$ (X=Ph, SPh, PhNH, PhO), 3-amino-1-propanol ile reaksiyonundan oluşacak dispiro türevlerin sırasıyla trans ve cis izomerler, dolayısıyla rasemik ve mezo olması beklenir. Tüm bileşiklerin streojenik özellikleri CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bileşiklere HPLC tekniği uygulandığında rasemik bileşiklerin birebir oranında iki pik olarak, mezo bileşiklerin ise tek pik olarak ayrıldığı görülmüştür. Bu çalışma sonucunda siklofosfazenlerin cis ve trans izomerlerinin stereojenik özelliklerini belirlemede kiral HPLC tekniğinin ^{31}P NMR/CSA tekniğinden daha kullanışlı olduğu vurgulanmıştır [Yeşilot, Coşut; 2007].



X	trans	cis
Cl	1a	1b
Ph	2a	2b
SPh	3a	3b
PhNH	4a	4b
PhO	5a	5b

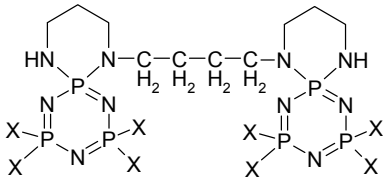
Şekil 3.3. Gem-disubstitüe cis- ve trans- fosfazen türevi bileşikler

Yapılan bir diğer çalışmada ise bilinenden farklı olarak bazı köprülü siklofosfazen türevlerinde, mezo bileşiklerin CSA veya CSR ilavesi ile NMR spektrumunda yarılmalar gözlenmiş ve anormal davranış şu şekilde açıklanmıştır.



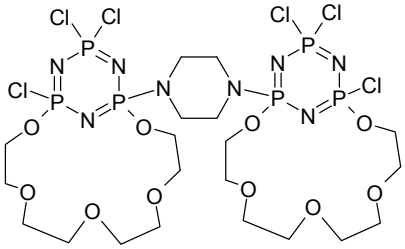
(mezo + rasemat)

X: Ph (1a), t-Bu-NH (1b), O-$(CH_2)_3$-O (1c)

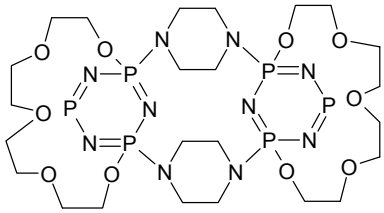


(akiral)

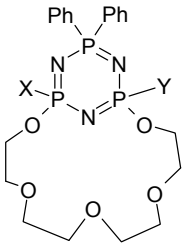
X: Ph (2a), t-Bu-NH (2b), O-$(CH_2)_3$-O (2c),Cl (2d)



3(mezo + rasemat)



4(mezo + mezo)



X	Y	
5a Cl	Cl	mezo
5b NHPh	NHPh	mezo
5c OPh	OPh	mezo
5d OPh	NHPh	rasemat

Şekil 3.4. Köprülü fosfazen türevi bileşikler

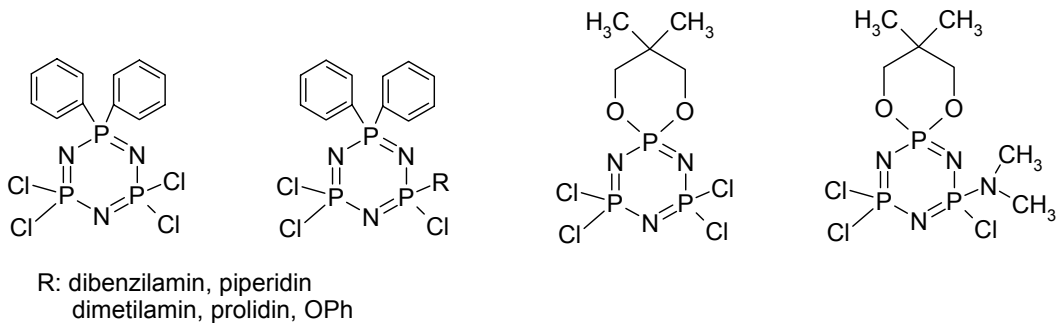
Yukarıda belirtilen bileşiklerden tek köprülü spermin türevi bileşikler 1a-c'nin rasemik ve mezo formlarının her ikisinin de CSA ilavesi ile NMR sinyallerinde ikiye yarılıldığı gözlenmiştir. Spermin köprülü akiral 2a-2d bileşiklerinde ise beklenildiği gibi CSA ilave edilmiş NMR spektrumlarında bir değişiklik gözlenmemiştir. Piperazin köprülü fosfazen türevi 3 bileşiğinin rasemik ve mezo formlarının her ikisinde de hem CSR, hem CSA ilave edilmiş NMR sinyallerinde yarılmalar gözlenmiştir. Çift köprülü piperazin türevi bileşik 4'ün ise CSA veya CSR ilavesiyle NMR sinyallerinde değişiklik gözlenmemiştir. Bu anormal davranış ise akiral uzay grupları tarafından ayrılan kiral merkezleri olan moleküller ile kiral ligand arasındaki denge kompleksleşme tepkimeleri ile açıklanmıştır.

$$M_R\text{-}M_R + L_R \rightarrow L_R.M_R\text{-}M_R + M_R\text{-}M_R.L_R + L_R.M_R\text{-}M_R.L_R$$
$$M_S\text{-}M_S + L_R \rightarrow L_R.M_S\text{-}M_S + M_S\text{-}M_S.L_R + L_R.M_S\text{-}M_S.L_R \qquad (3.1)$$
$$M_R\text{-}M_S + L_R \rightarrow L_R.M_R\text{-}M_S + M_R\text{-}M_S.L_R + L_R.M_R\text{-}M_S.L_R$$

(L: Kiral ligant, M: Kiral molekül)

Denge tepkimelerinden (3.1) görüldüğü gibi beş veya yedi bağdan ayrılmış iki kiral merkezi olan tek köprülü siklofosfazen bileşiklerinin rasemik formunun $M_R.L_R$ ve $M_S.L_R$ diastreomerlerinin kimyasal kaymasının farklı olması beklenir ve bu deneysel olarak ta gözlenmiştir. Mezo formunda ise her bir fosfazen halkası tek başına davrandığından $M_R.L_R$ ve $M_S.L_R$ kompleksleri diastreomerdir ve bu bileşiklerin mezo formlarının NMR sinyalleri de CSA veya CSR ilavesiyle yarıldığı gözlenmiştir. [Beşli, Coles et. al, 2003].

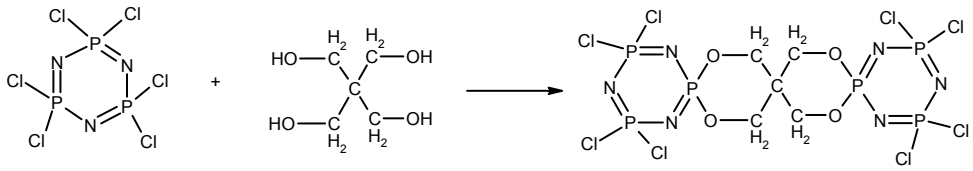
Bir diğer çalışmada ise bir kiral merkezli siklofosfazen bileşiklerinin stereojenik özellikleri incelenmiştir. Gem-disubstitüe siklofosfazen bileşiklerinin mono-substitüsyonu sonucu bir kiral merkezli siklofosfazen türevleri elde edilmiş (Şekil.3.5) ve bu bileşiklerinin kiral konfigurasyonları incelenmiştir. Bu çalışmada bir kiral merkez içeren siklofosfazen türevlerinin rasematlar olduğu doğrulanmış ve bu çeşit moleküllerin kiral özellikleri CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektroskopisi ve uygun olduğu takdirde X-ışını kırınımı teknikleri ile aydınlatılabileceği desteklenmiştir [Beşli, Coles et. al, 2004].



Şekil 3.5. Gem-disubstitüe ve tek kiral merkezli fosfazen türevleri

3.3. Spiran Köprülü Siklofosfazenlerin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi

Pentaeritritol ile trimerin reaksiyonundan iki iç halkanın karbosiklik ve iki dış halkanın siklofosfazen olduğu köprülü lineer tri-spiran bileşiği (3.1) ilk defa 1991 yılında sentezlenmiştir [Shaw; 1991]. Fakat, bu bileşiğin türevlerinin kiral özellikleri hakkında herhangi bir çalışma 2004 yılına kadar yapılmamıştır.

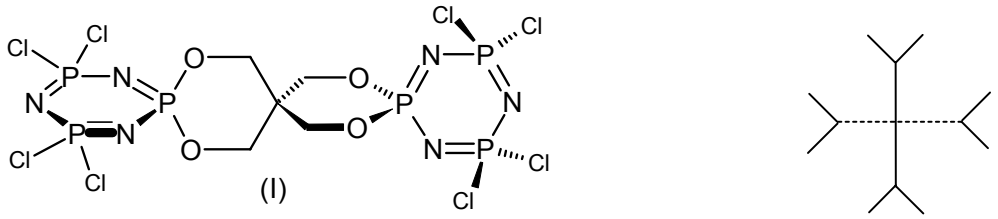


(3.1)

2004 yılında yapılan bu literatürde, çeşitli substitüsyonlar sonucu kiral moleküller oluşturabilen lineer tri-spiranların sterojenik özellikleri incelenmiştir. Spiran köprülü siklofosfazen bileşiğinin kiralitesinin sadece spiran sisteminden kaynaklanmadığı, aynı zamanda fosfazen halkasındaki dört koordinasyonlu P(V) atomunun da kiral merkez olabilmektedir[Uslu A. 2004].

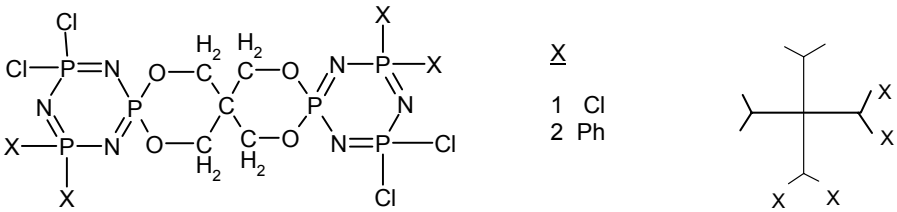
Spirosiklik bileşik $(N_3P_3Cl_4)(OCH_2)_2C(CH_2O)_2(N_3P_3Cl_4)$ (I) bir simetri düzlemine sahiptir ve bu nedenle akiraldir. Bu bileşiğin substitüe edilmiş türevlerinin, çeşitli kiral konfigurasyon izomerleri verebileceği moleküler modellerle gösterilmiştir. (I) bileşiğinin çubuk diyagramı şeklinde, içte bulunan organofosfat halkaları gösterimin basitleştirilmesi için ihmal edilmiştir. Birbirine ortagonal olan

dıştaki siklofosfazen halkaları halkayla aynı düzlemde olacak şekilde gösterilmiştir. Kesikli yatay çizgi ile düzleme yatay siklofosfazen halkası gösterilmiştir ve arkada kalmaktadır. Düz çizgi ile gösterilen kısım ise dikey siklofosfazen halkasını ifade eder ve ön tarafta durmaktadır.



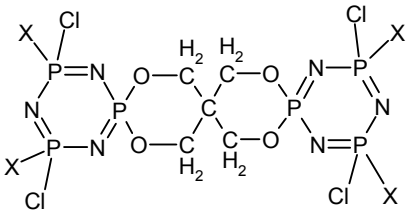
Şekil 3.6. Spiran köprülü siklofosfazen bileşiği

Bu literatürde; $(N_3P_3Cl_2X_2)(OCH_2)_2C(CH_2O)_2(N_3P_3Cl_2X_2)$ genel formülündeki disübstitüe türevler, X geminal (2) veya cis-non-geminal (3) olduğunda bir rasemat verir ve sübstitüentler trans-non-geminal (4a ve 4b) olduğunda ise ikisi de rasemat olan bir çift konfigurasyon izomeri verir.



X

1 Cl
2 Ph

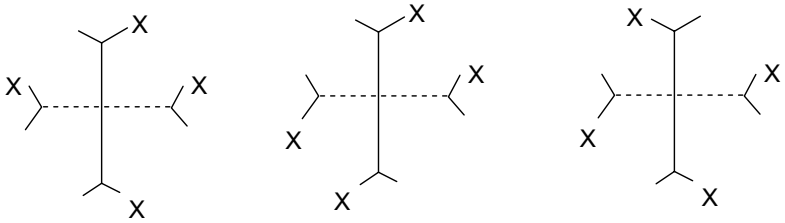


X

3 NMe_2 (*cis*)

4a $N(CH_2Ph)_2$(*trans-syn*)

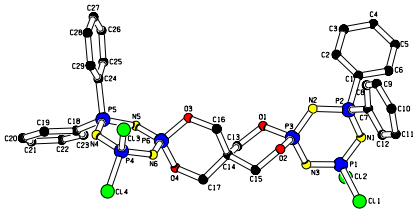
4b $N(CH_2Ph)_2$(*trans-anti*)



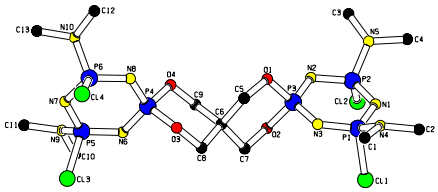
(3) (4a) (4b)

Şekil 3.7. Spiran köprülü siklofosfazen türevleri

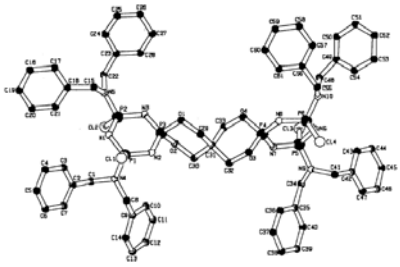
Bu bileşiklerin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR incelemelerinde de beklenildiği gibi akiral olan tri-spiran bileşiğinin NMR spektrumunda yarılma gözlenmezken, rasemat olan diğer türevlerin NMR spektrumunda piklerin 1:1 oranında ikiye yarıldığı gözlenmiştir.



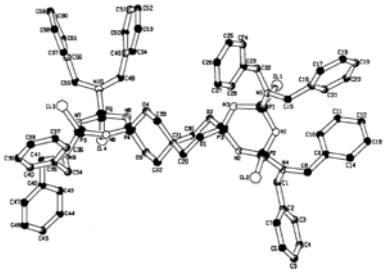
(2)



(3)



(4a)



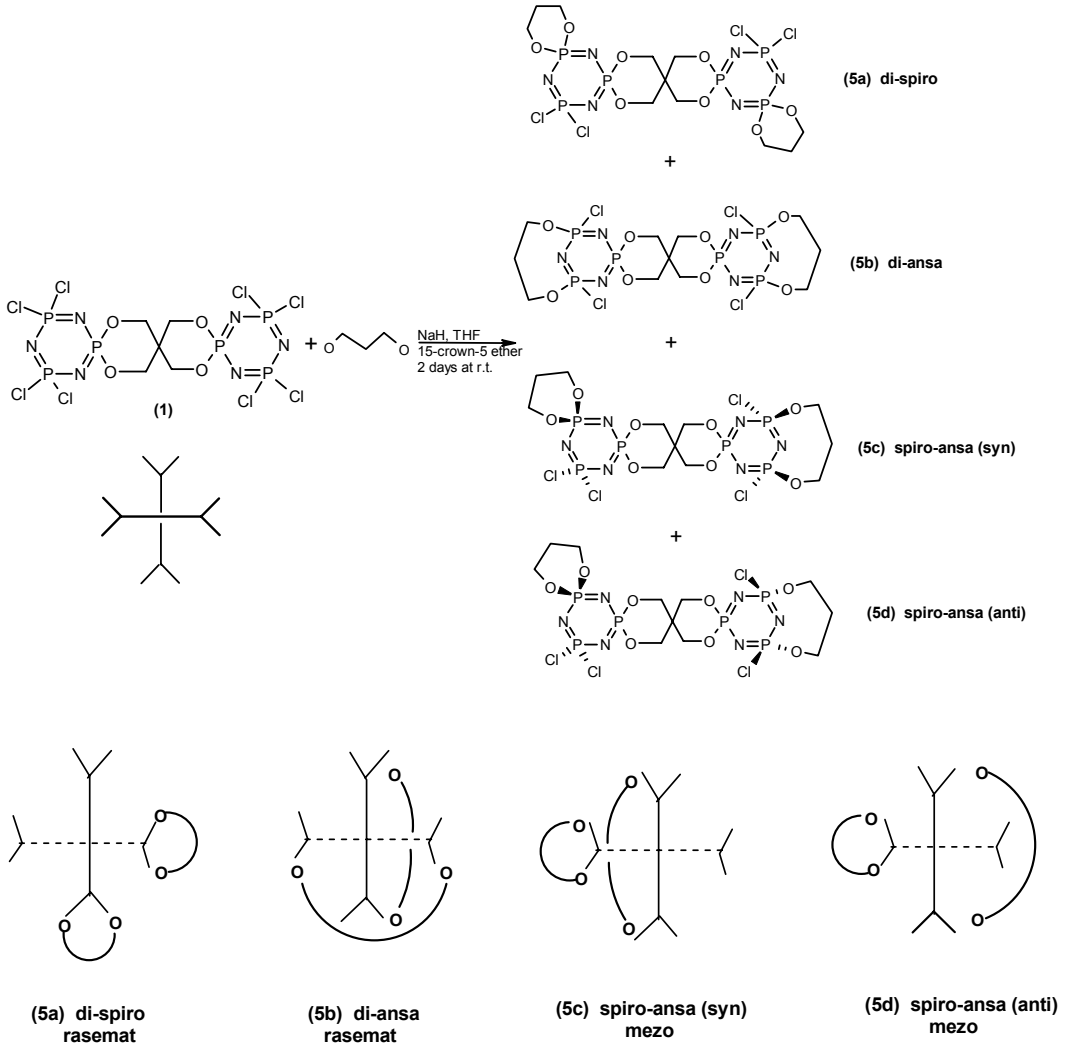
(4b)

Şekil 3.8. (2), (3), (4a) ve (4b) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları

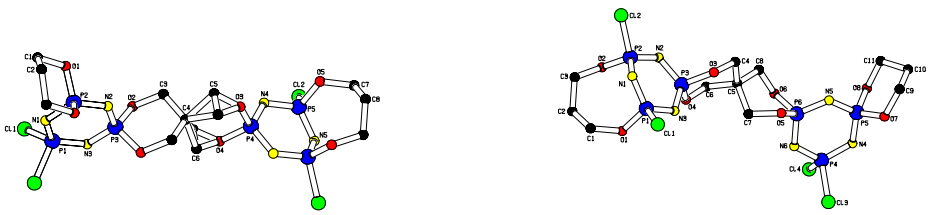
Daha sonra yapılan bir çalışmada spiran köprülü bileşiğin (I), 1,3-propandiol ile reaksiyonu incelenmiş ve dört izomerik di-substitüe spiro ve ansa türevi izole edilmiştir (Şekil 3.8) [Uslu et al; 2005]. Bu bileşiklerden ikisi (geminal veya cis non-geminal olanlar) kiral bileşik olurken, diğer iki türev (bir halkada geminal bağlı ve diğer halkada cis non-geminal bağlı olanlar) bu sistemlere yeni bir kiralite penceresi açan mezo diastereoizomerlerdir.

Di-monospiro (bis-geminal) ve di-monoansa (non-geminal) bileşiklerinin ^{31}P NMR sinyalleri CSA ile kompleksleşmeye bağlı olarak kimyasal kaymada değişiklik gösterir ve tüm sinyallerin bileşiklerin rasemat olmasına bağlı olarak ikiye yarıldığı görülmüştür. Diğer iki bileşiğe CSA ilave edilmesi de kimyasal kaymalarda değişikliğe yol açmış fakat sinyallerde bir ayrım gözlenmemiştir. Sonuçlar bu iki

molekülün de mezo olduğunu göstermiştir, çünkü CSA ilavesi ^{31}P NMR spektrumu piklerinde yarılmaya neden olmamıştır.



Şekil 3.9. 1,3-propandiol substitüe spiran köprülü siklofosfazen türevleri

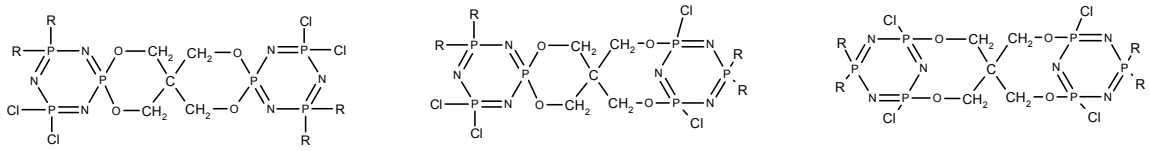


(5c) syn (5d)anti

Şekil 3.10. (5c) ve (5d) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları

2006 yılında yapılan bir çalışmada pentaeritritolün $N_3P_3Cl_6$ ve gem-disubstitüe siklofosfazenler $N_3P_3R_2Cl_4$ [R= Ph, $NHBu^t$, veya $(OCH_2CF_2CF_2CH_2O)_{0.5}$] ile reaksiyonları yapılmış ve spiro-spiro, spiro-ansa, ansa-ansa bağlı bir seri pentaeritritol köprülü türevler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin stereojenik özellikleri X-ışını kırınımı ve CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. [Coles et al; 2006].

Spiro-spiro ve spiro-ansa köprülü gem-disubstitüe siklofosfazenlerin rasemat ve kiral olduğu (R=Cl hariç) bulunmuştur. Ansa-ansa köprülü siklofosfazen ilk defa karakterize edilmiş ve mezo olduğu görülmüştür.



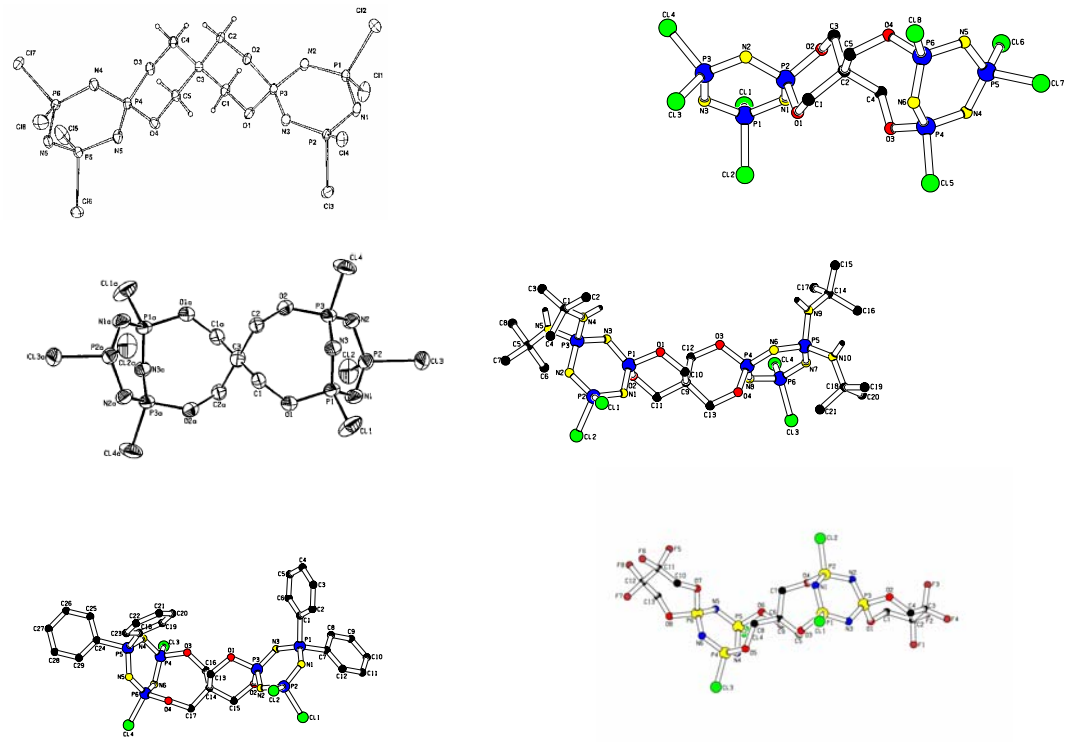
spiro-spiro spiro-ansa ansa-ansa

Şekil 3.11. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevleri

Tablo 3.1. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevleri

R	**Spiro-spiro**	**Spiro-ansa**	**Ansa-ansa**
Cl	+ akiral	+ mezo	+ mezo
Ph	+ rasemat	+ rasemat	-
$NHBu^t$	+ rasemat	+ rasemat	-
$(OCH2CF2CF2CH2O)_{0.5}$	+ rasemat	+ rasemat	+ mezo

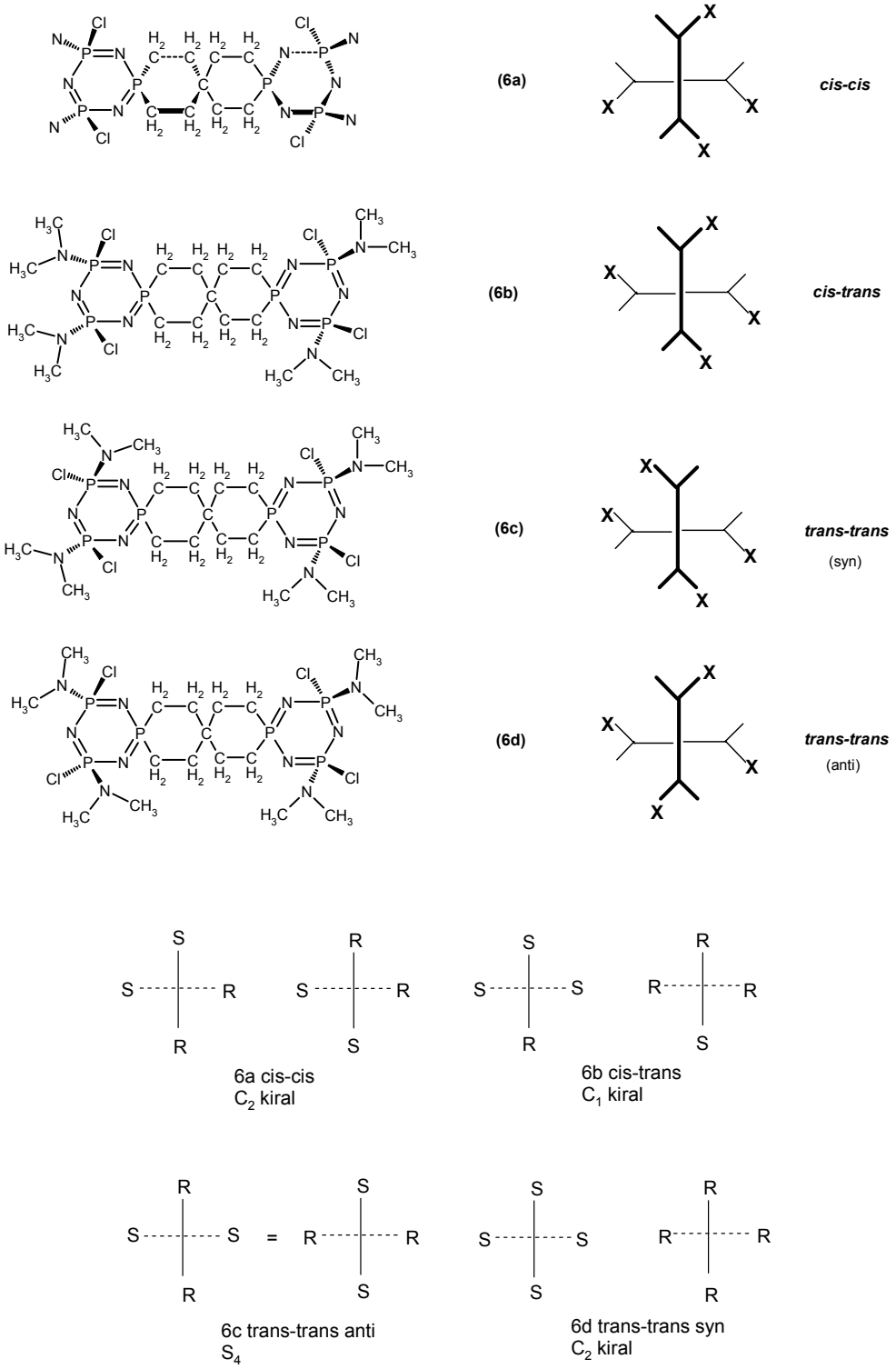
CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR ve X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen sonuçlar Tablo.3.1'de verilmiştir. Tabloda R grubuna bağlı olarak oluşan spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa türevler ve bu türevlerin stereojenik özellikleri belirtilmiştir.



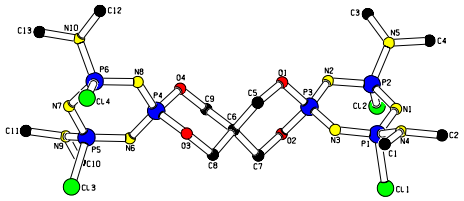
Şekil 3.12. Spiro-spiro, spiro-ansa ve ansa-ansa fosfazen türevlerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları

Başka bir çalışmada da tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen bileşiğinin türevleri, dört eşdeğer kiral merkezli spiranların stereojenik özelliklerini incelemek için kullanılmıştır [Coles et al; 2007]. Dört eşdeğer kiral merkezli spiranlar elde etmek için tri-spiran bileşiği ile dimetilaminin 1:8 mol oranında reaksiyonu incelenmiş ve bu reaksiyondan non-geminal di-substitue cis ve trans konfigurasyonda olan ürünler oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.9). Diastereoizomer olan bu dört izomer *cis–cis, cis–trans* ve iki *trans–trans* türevlerdir.

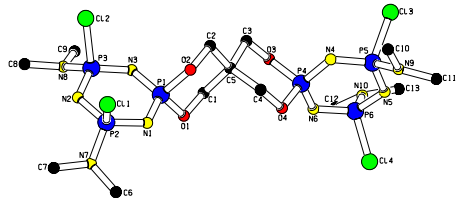
Elde edilen bu izomerlerin stereojenik özellikleri, CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrometresi ve X-ışını kırınım teknikleriyle aydınlatılmıştır. Cis-cis ve cis trans izomerler ABX spin sistemi verirken, trans–trans olan iki izomer AX_2 spin sistemi vermektedir. Bu bileşiklerin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumlarında da yarılmalar gözlenmiştir.



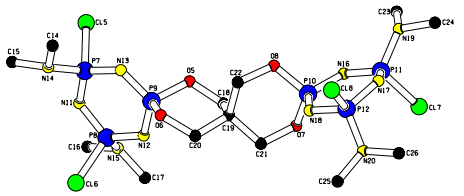
Şekil 3.13. Dört kiral merkezli spiran köprülü fosfazen türevleri



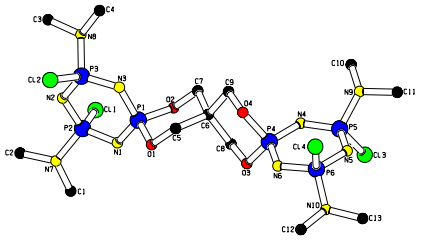
(6a) cis-cis



(6b) cis-trans



(6c) trans-trans anti



(6d) trans-trans syn

Şekil 3.14. (6a), (6b), (6c) ve (6d) bileşiklerinin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapıları

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Madde adı	**Üretici Firma**	**Katalog No**	**Özellik**
Diklormetan	Merck	822277	Sentez için
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114	Sentez için
Etilasetat	Merck	822277	Sentez için
Petroleteri	J.C.Baker	8115	Sentez için
Hekzan	Merck	1.04368	Sentez için
Trimer	Fluka	79562	Sentez için
3-amino-1-propanol	Merck	09290	Sentez için
Pentaeritritol	Merck	8.07331	Sentez için
Trietilamin	Merck	808352	Sentez için
Pridin	Merck	1.07462	Sentez için
Silikajel	Merck	1.07734	0.063-0200 mm
Silikajel	Merck	1.09385	0.063-0400 mm
Ninhidrin	Merck	1.06762	Analiz için
Hidroklorik asit	Merck	1.00319	Analiz için
2-propanol	Merck	8.18766	Analiz için
Sodyumhidrür	Merck	814552	Sentez için

4.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Aletler

Tablo.4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi [a,b]	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	Agilent-1100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Polarize Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işını Diffraktometresi	Enraf Nonious Kapa CCD	Southampton Üniversitesi

[a]202.38 MHz ^{31}P NMR ölçümleri $CDCl_3$ içerisinde 298 K.

[b]CSA: (S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol veya (R)-(-)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Bütün deneyler, kullanılan maddelerin havanın oksijeninden ve neminden etkilenmesini önlemek amacıyla kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon sırasında kullanılan çözücüler kurutularak kullanıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka ve kolon kromatoğrafisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

5.1.1. Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF %27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon gazı verilerek saklandı. Vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Hazırlanması

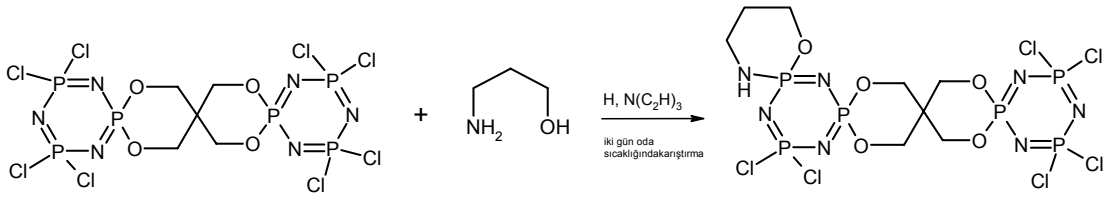
0,3 g ninhidrin 95 ml 2-propanol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

5.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (trimer) Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

5.2. Deneyler

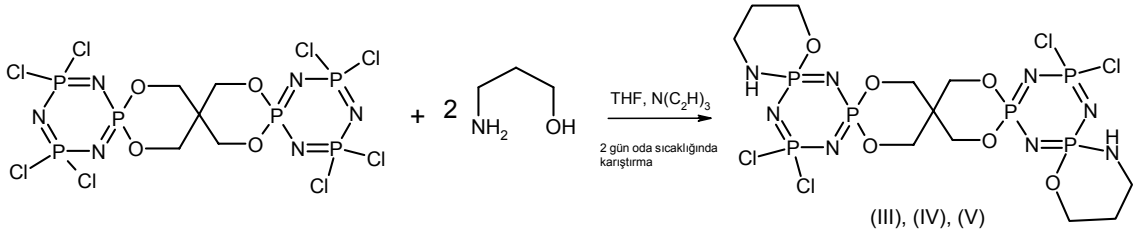
5.2.1. Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:1) Mol Oranında Reaksiyonu



(II)

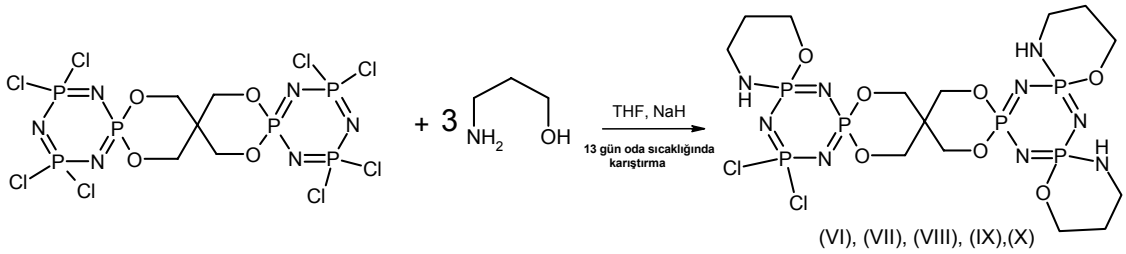
$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ (0.4 g, 0.584 mmol) 100 ml'lik reaksiyon balonunda, argon atmosferinde 40 ml kuru THF ile çözüldü. Karışıma 20 ml THF de çözülmüş trietilamin (0.12 g, 1.168 mmol) eklendi. 20 ml THF de çözülmüş 3-amino-1-propanol (0.044 g, 0.584 mmol) karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı ve mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışıma diklormetan:etilasetat (3:2) çözücü sisteminde kolon kromatografisi uygulanarak bir katı ürün (II) elde edildi. (II) bileşiği Diklormetan:THF (1:1) sisteminde kristallendirildi (0.1 g; 25 %; en: 253°C). Bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle, ^{31}P NMR ve ^{1}H NMR spektroskopisi ve X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.2 Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:2) Mol Oranında Reaksiyonu



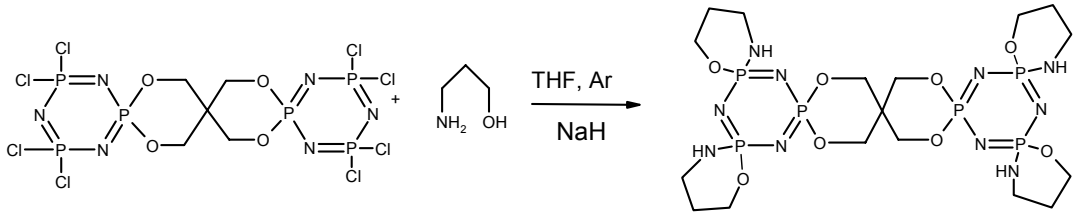
$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ (2 g, 2.919 mmol) 250 ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde 80 ml kuru THF ile çözüldü. Karışıma 20 ml THF de çözülmüş trietilamin (1.2 g, 11.68 mmol) eklendi. 40 ml THF de çözülmüş 3-amino-1-propanol (0.44 g, 5.84 mmol) karışıma damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında iki gün karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Karışıma etilasetat:hekzan (3:2) çözücü sisteminde kolon kromatoğrafisi uygulanarak üç katı ürün (III), (IV) ve(V) elde edildi. Bu ürünlerden ikisinin yapısı (III) ve (V), daha önce (yüksek lisans tezi; Şule ŞAHİN) aydınlatılmıştır. Diklormetan:THF (1:1) sisteminde kristallendirilen (IV) bileşiğinin (0.8 g; 40 %; en: 164°C) yapısı elementel analiz, kütle, ^{31}P NMR ve ^{1}H NMR spektroskopisi yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5.2.3 Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:3) Mol Oranında Reaksiyonu



$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ (3.5 g, 5.11 mmol) 250ml'lik reaksiyon balonunda 50 ml kuru THF ile çözüldü. Karışıma 30 ml THF de çözülmüş NaH (1.23 g, 30.66 mmol) ilave edildi. 30 ml THF de çözülmüş 3-amino-1-propanol (1.15 g, 15.33mmol) karışıma damla damla eklendi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatoğrafisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında on üç gün karıştırıldı. Karışım G4 filtre ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına etilasetat:hekzan (4:1) çözücü sisteminde, adsorban olarak da (70-320 mesh) (90 g) silikajel kullanılarak kolon kromatoğrafisi tekniği uygulandı. İlk olarak kolondan reaksiyon karışımında gözlenen iki kiral merkezli (III, IV, V) bileşikleri alyrıldı. Daha sonra THF: Etilasetat (2:1) kolon sistemiyle (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) beş ürün izole edildi. Elde edilen ürünlerden (VI, VII); (0.40 g; 11.35 %), (VIII); (0.08 g; 2.28 %; en:165-166°C), (IX); (0.056 g; 1.16 %; 185-188°C bozunuyor), ve (X); (0.064 g; 1.18 %; en: >255°C), bileşiklerinin yapısı; kütle spektrometresi, H^1 NMR, ^{31}P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı.

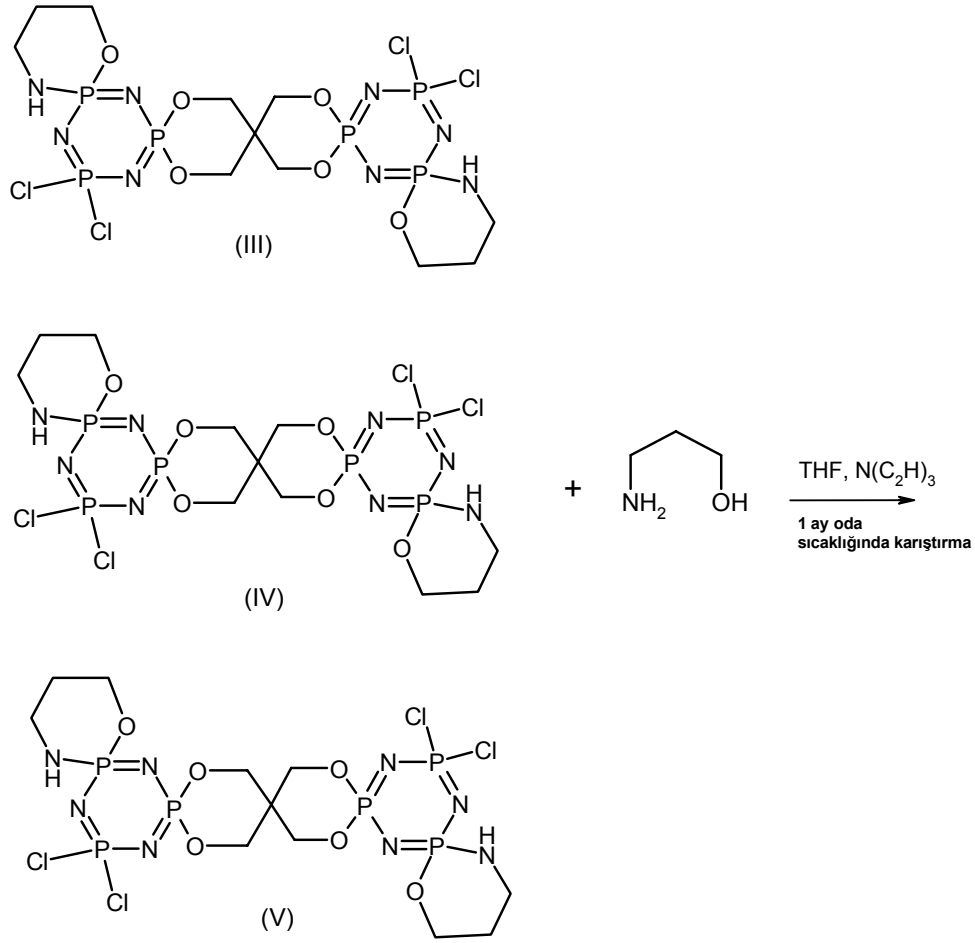
5.2.4 Spiran Köprülü Fosfazen Türevi İle 3-Amino-1-Propanol'ün (1:4) Oranında Reaksiyonu



(XI), (XII), (XIII), (XIVI), (XV)

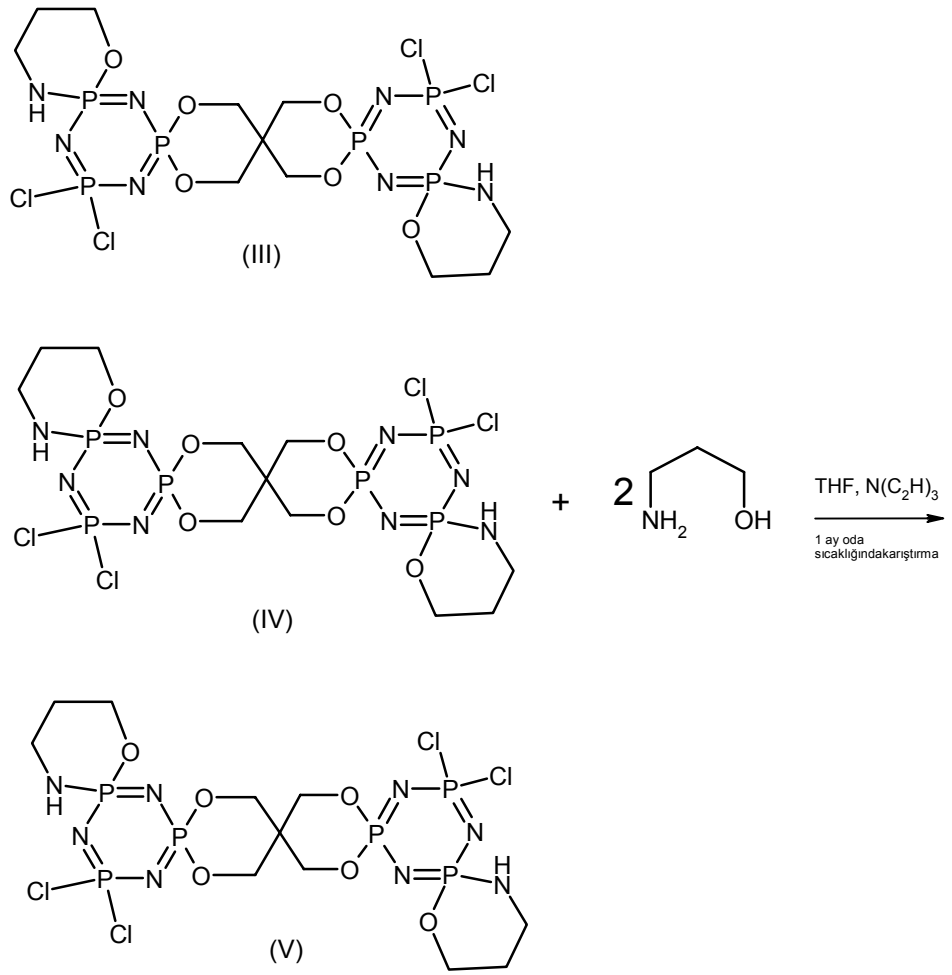
250ml'lik reaksiyon balonunda argon atmosferinde, $[N_3P_3Cl_4]_2[C(CH_2O)_4]$ bileşiği (4g, 5.84 mmol) 50ml THF de çözüldü. 50 ml tetrahidrofuranda çözülmüş NaH (1.87 g, 46.7mmol) reaksiyon balonuna eklendi. Daha sonra karışıma 3-amino-1-propanol (1.75g, 23.35 mmol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç gün süreyle karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi ile kontrol edildi. Karışım G4 filtre ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına THF:Diklormetan (5:1) çözücü sisteminde kolon kromatoğrafisi tekniği uygulandı. Kolon kromotoğrafisi ile beş ürün izole edildi. Elde edilen bileşikler sırasıyla (XI); (0.15 g; 3,7 %; yağımsı), (XII); (0.18 g; 4.4 %; en: >255°C), (XIII); (0.14 g; 3.5 %; yağımsı), (XIV); (0.52 g; 12.8 %; en: 178-180°C'de bozunuyor) ve (XV); (0.30 g; 7.4 %; en: >255°C), şeklindedir. Bu bileşiklerden üçünün yapıları, kütle spektrometresi, ^{31}P NMR, ^{1}H NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatılmaya çalışıldı. (XV) bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldı.

5.2.5 İki Kiral Merkezli Spiran Türevlerinden Üç Kiral Merkezli Spiran Türevleri Elde Etmek İçin Dönüşüm Reaksiyonları



İki kiral merkezli (III), (IV) ve (V) (0.05 g, 0.073 mmol) bileşikleri 100ml'lik reaksiyon balonlarında 10 ml kuru THF ile çözüldü. Karışımlara 10 ml THF de çözülmüş trietilamin (0.015 g, 0.145 mmol) ilave edildi. 10 ml THF de çözülmüş 3-amino-1-propanol (0.0054 g, 5.84 mmol) karışımlara damla damla eklendi. Reaksiyon karışımları oda sıcaklığında bir ay karıştırıldı. Karışımların ^{31}P NMR spektroskopisi verileriyle dönüşümleri yorumlandı.

5.2.6 İki Kiral Merkezli Spiran Türevlerinden Dört Kiral Merkezli Spiran Türevleri Elde Etmek İçin Dönüşüm Reaksiyonları

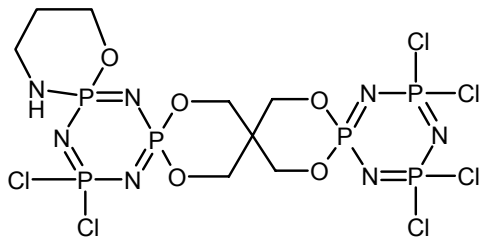


İki kiral merkezli (III), (IV) ve (V) (0.055 g, 0.08 mmol) bileşikleri 100ml'lik reaksiyon balonlarında 10 ml kuru THF ile çözüldü. Karışımlara 10 ml THF de çözülmüş trietilamin (0.032 g, 0.32 mmol) ilave edildi. 10 ml THF de çözülmüş 3-amino-1-propanol (0.012 g, 0.16 mmol) karışımlara damla damla eklendi. Reaksiyon karışımları oda sıcaklığında bir ay karıştırıldı. Karışımların ^{31}P NMR spektroskopisi verileriyle dönüşümleri yorumlandı.

5.3 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

5.3.1 (II) Bileşiğinin Yapı Analizi

$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ (I) bileşiği ile bir mol propanolaminin reaksiyonu sonucu elde edilen ürün (II) e.n:253 °C olan kristal yapılı bileşiktir (Şekil 5.1).

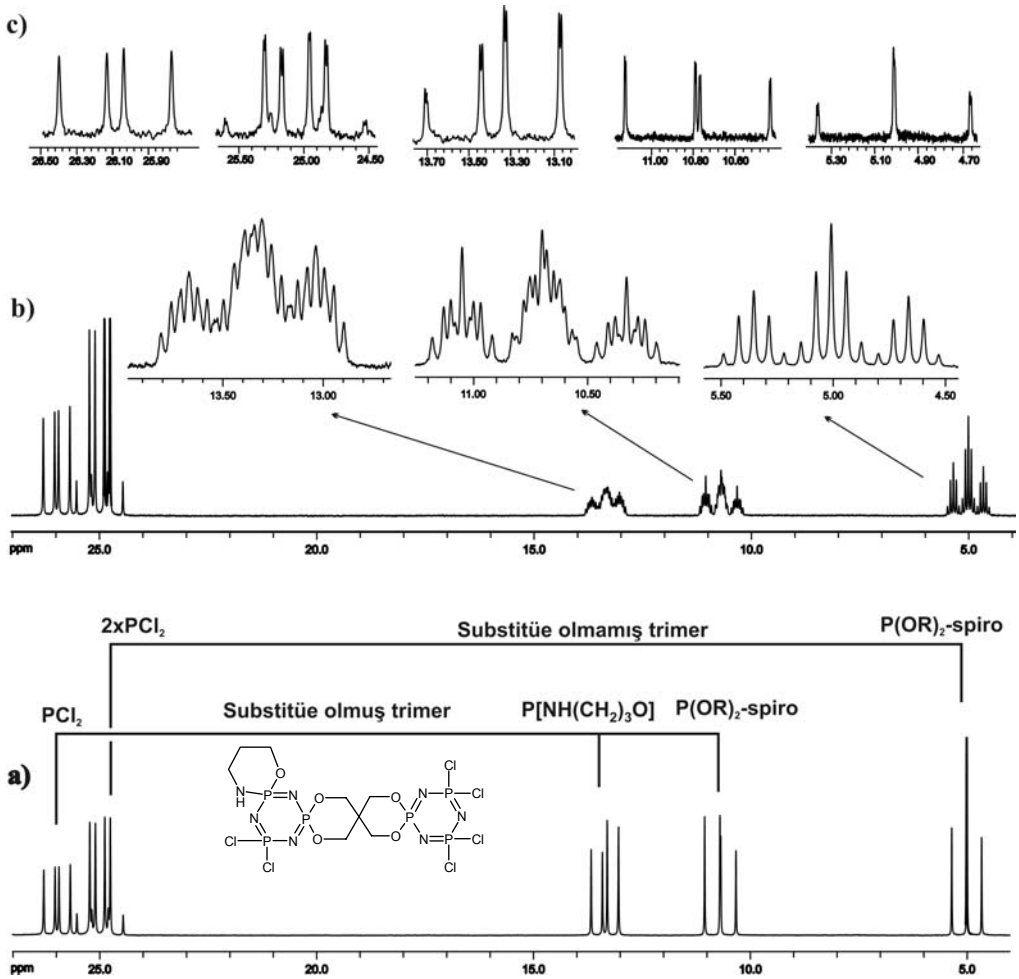


Şekil 5.1. (II) bileşiğinin yapısı

(II) bileşiğinin elementel analiz ve APCl tekniği ile alınmış kütle spektroskopisi sonucu elde edilen veriler Tablo 5.1'de verilmiştir ve hesaplanan değerlerle uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.1. (II) bileşiğinin mikro analiz değerleri

	% C	**% N**	**% H**	**M.A**
Hesaplanan	13.97	14.25	2.20	685
Bulunan	13.88	14.14	2. 17	686.1 (M+1)

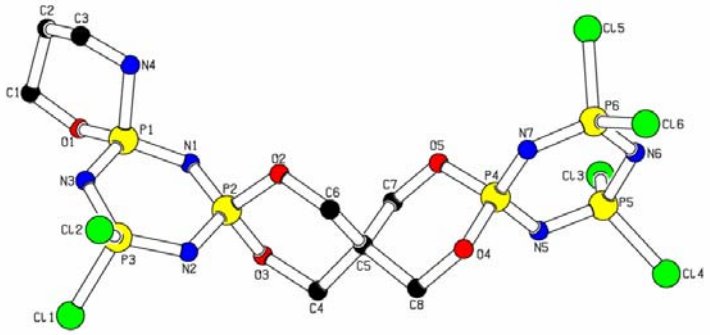


Spektrum 5.1. a) (II) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
b) (II) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu
c) (II) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bu bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; substitue olmamış bölgenin ABX spin sistemi, substitue olmuş bölgenin ise AMX spin sistemi oluşturduğu görülmektedir. Bileşiğin ^{31}P NMR verileri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Ayrıca bileşiğin ^{1}H NMR verilerinden elde edilen değerlerde Tablo 5.4 'te verilmiştir.

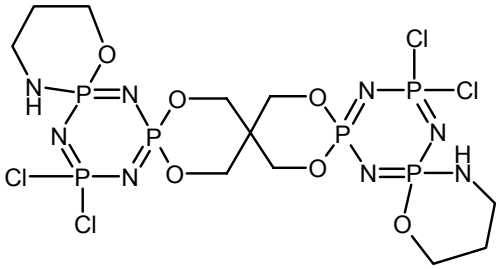
Bu bileşiğin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı Şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.2. (II) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı

5.3.2 (IV) Bileşiğinin Yapı Analizi

$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ bileşiği ile iki mol propanolaminin reaksiyonu sonucu oluşan üç üründen ikisinin yapısı daha önce aydınlatılmıştır [yüksek lisans tezi; Şule ŞAHİN]. Yapısı yeni aydınlatılan (IV) bileşiği 164 °C'de bozunan kristal yapılı bileşiktir (Şekil 5.3).

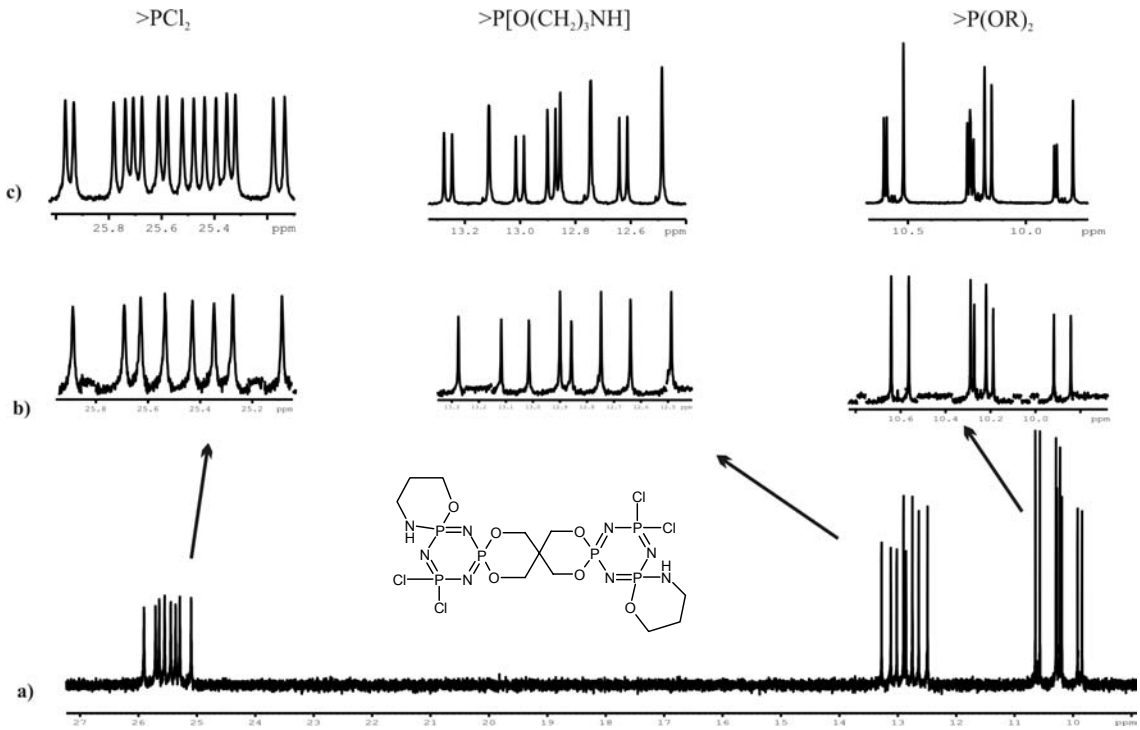


Şekil 5.3. (IV) bileşiğinin yapısı

(IV) bileşiğinin elementel analiz ve FAB tekniği ile alınmış kütle spektroskopisi sonucu elde edilen değerler Tablo 5.2'de verilmiştir. Hesaplanan değerlerle elde edilen veriler uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.2. (IV) bileşiğinin mikro analiz değerleri

	% C	% N	% H	M.A
Hesaplanan	19.15	16.24	3.21	688
Bulunan	19.11	16.16	3.18	688.5



Spektrum 5.2. a) (IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu
b) (IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunun genişletilmiş hali
c) (IV) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Bu bileşiğin (IV) ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; diğer iki üründen (III) ve (V) farklı olarak iki ABX spin sistemi oluşturduğu görülmektedir. Buda iki fosfazen halkasının farklanmasından kaynaklanmaktadır. Bir fosfazen halkasının spin sistemi (III), diğer fosfazen halkasının spin sistemide (V) bileşiği ile aynı değerlerdedir. (III), (IV) ve (V) bileşiklerinin ^{31}P NMR verileri Tablo 5.3'de verilmiştir.

Tablo 5.3. (I), (II), (III), (IV) ve (V) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri ve CSA ilavesinin etkileri

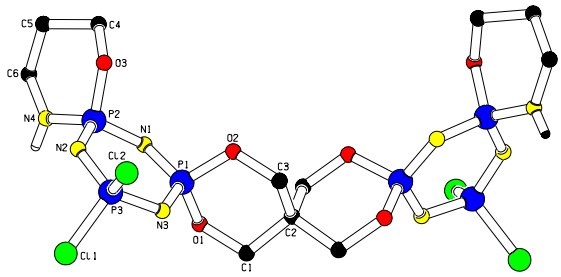
Bileşik	NH grubuna durumu	P(OO) köprü 1	PCl_2 2	PX_2 3	X_2	$^2J(PP)$/Hz 1,2; 1,3; 2,3
i) ^{31}P NMR parametreleri (ppm)						
(I)		4.5	24.6			69.9
(II)		5.06 10.81	25.19 26.07	24.88 13.39	Cl $NH(CH_2)_3O$	70.5; 69.0; 60.1 71.1; 75.6; 52.4
(III)	anti	10.28	25.62	12.81	$NH(CH_2)_3O$	71.5; 74.8; 52.6
(IV)	anti syn	10.31 10.23	25.60 25.40	12.80 12.96	$NH(CH_2)_3O$ $NH(CH_2)_3O$	71.6; 74.8; 52.6 69.7; 76.1; 52.8
(V)	syn	10.25	25.41	12.94	$NH(CH_2)_3O$	69.8; 76.0; 52.8
ii) CSA ilavesiyle kimyasal kaymadaki değişim						
(I)		-12	18			
(II)		-27 -9	11 25	6 -10	Cl $NH(CH_2)_3O$	
(III)	anti	-36	36	-5	$NH(CH_2)_3O$	
(IV)	anti syn	-33 -32	30 36	-2 -10	$NH(CH_2)_3O$ $NH(CH_2)_3O$	
(V)	syn	-31	30	-8	$NH(CH_2)_3O$	
iii) CSA ilavesiyle sinyallerin ayılması						
(II)		5 5	11 c	17 10	Cl $NH(CH_2)_3O$	
(III)	anti	9	22	23	$NH(CH_2)_3O$	
(IV)	anti syn	9 -	23 28	- 21	$NH(CH_2)_3O$ $NH(CH_2)_3O$	
(V)	syn	15	32	4	$NH(CH_2)_3O$	

Ayrıca bileşiğin ^1H NMR verilerinden elde edilen değerlerde Tablo 5.4 'te verilmiştir.

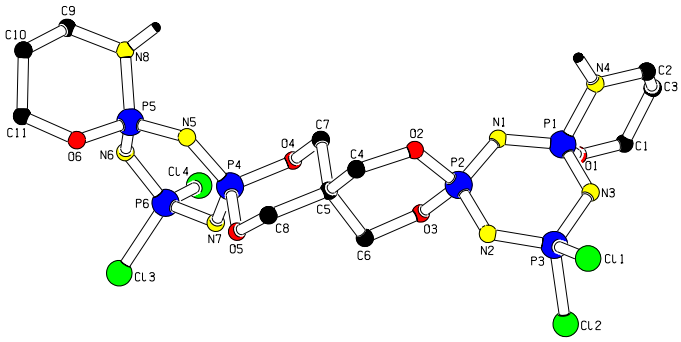
Tablo 5.4. (I), (II), (III), (IV) ve (V) bileşiklerinin ^1H NMR parametreleri

Bileşik	OCH_2(köprü)	OCH_2(spiro)	NCH_2(spiro)	CCH_2(spiro)	NH
(I)	4.4				
(II)	4.5	4.3-4.5	3.3-3.5	1.8-2.0	2.7
(III)	4.45	4.2-4.5	3.3-3.5	1.8-2.0	2.7
(IV)	4.4-4.5	4.2-4.5	3.3-3.5	1.8-2.0	2.7
(V)	4.5	4.2-4.5	3.3-3.5	1.8-2.0	2.7

(III) ve (V) bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı Şekil 5.4 e Şekil 5.5'de görülmektedir



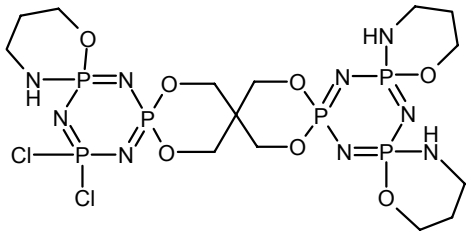
Şekil 5.4. (III) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı



Şekil 5.5. (V) bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı

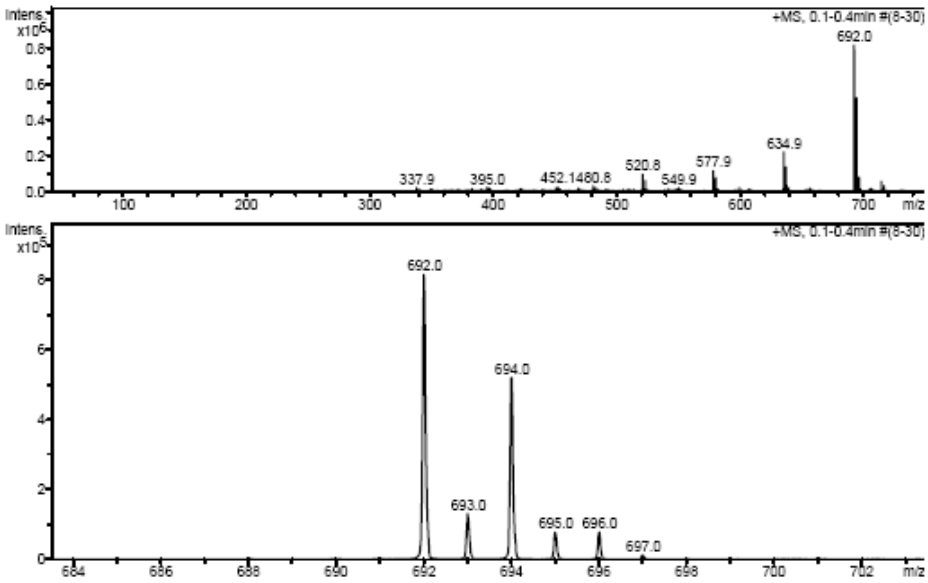
5.3.3 (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) Bileşiklerinin Yapı Analizleri

$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ bileşiği ile üç mol 3-amino-1-propanol'un reaksiyonu sonucu elde edilen beş üründen dördünün yapısı Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. (VI), (VII), (VIII), ve (X) bileşiklerinin yapısı

(VI) ve (VII) bileşiklerinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 692.0 m/z (%100) olarak görülmektedir (Spektrum 5.3) ve beklenen değerle uyum göstermektedir. Spektrumların klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir.



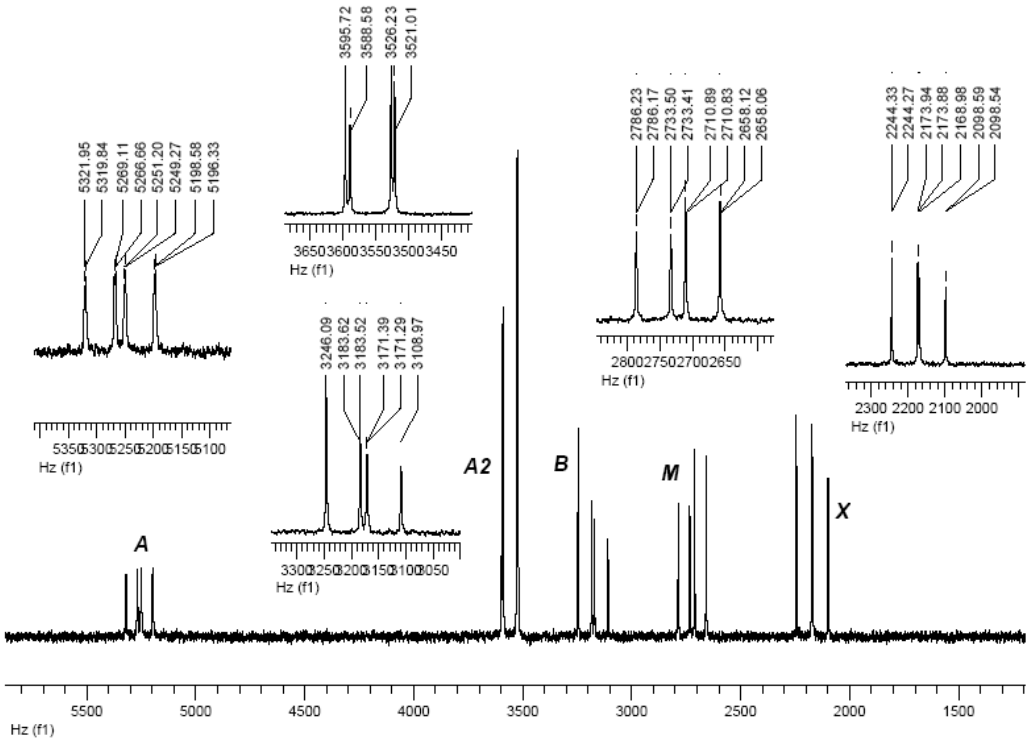
Spektrum 5.3. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (VI) ve (VII) numaralı bileşiklerinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (VI) ve(VII) bileşikleri için A_2B ve AMX olmak üzere iki spin sistemi görülmektedir. Burada görülen A_2B ve AMX spin sistemindeki piklerin ikili olmasından dolayı burada iki izomer bir aradadır. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve A_2B spin sisteminin B kısmıdır. δ= 17,5 ppm'deki dörtlü pik A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmıdır ve P(O-NH) fosfor

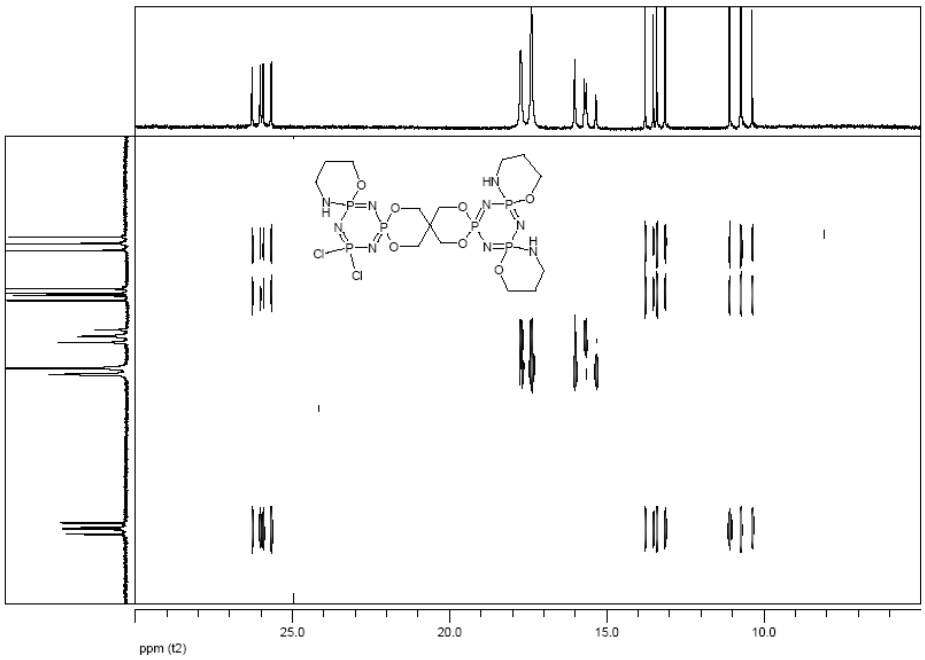
atomlarına aittir. δ= 10-11 deki pikler AMX spin sisteminin X kısmıdır P(O-O) fosfor atomuna aittir. δ= 13-14 ppm'deki pikler AMX spin sisteminin M kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomuna aittir. δ= 25-26 ppm deki pikler PCl_2 atomuna aittir ve AMX spin sisteminin A kısmıdır (Spektrum 5.4).

^{31}P NMR spektrumunda gözlenen pik çokluğunun iki maddeden dolayı mı yoksa uzaktan P-P eşleşmesinden dolayı mı oluğunu anlamak için bu bileşin ^{31}P-^{31}P cosy NMR spektrumu incelenmiştir (Spektrum 5.5). Spektrumdan görüldüğü gibi eşleşmeler sadece komşu fosforlardan kaynaklanmaktadır. Uzaktan eşleşmelerin gözlenmemesi sebebiyle iki izomerin bir arada bulunduğu söylenebilir.

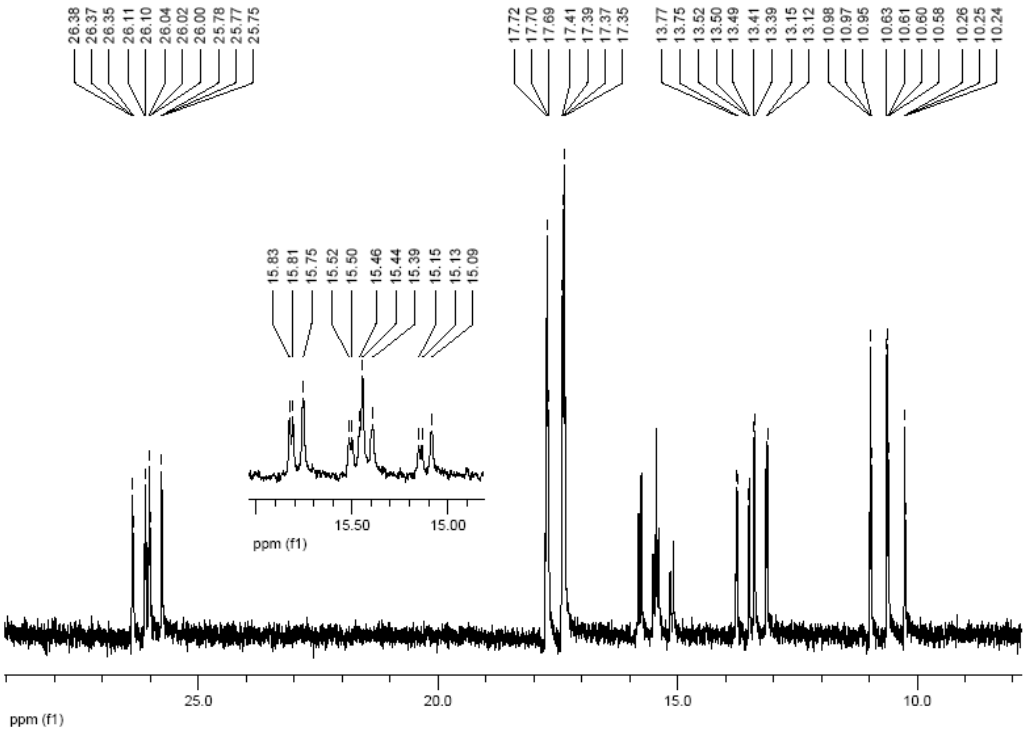
Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesi ile piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum 5.6).



Spektrum 5.4. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



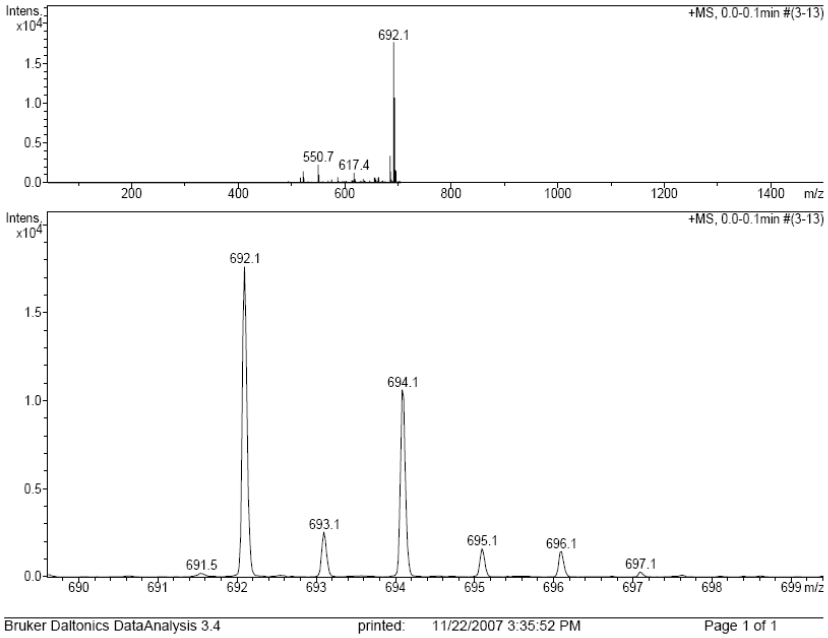
Spektrum 5.5. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait ^{31}P-^{31}P cosy NMR spektrumu



Spektrum 5.6. (VI) ve (VII) bileşiklerine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

(VIII) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 692.1 m/z (%100) olarak görülmektedir ve

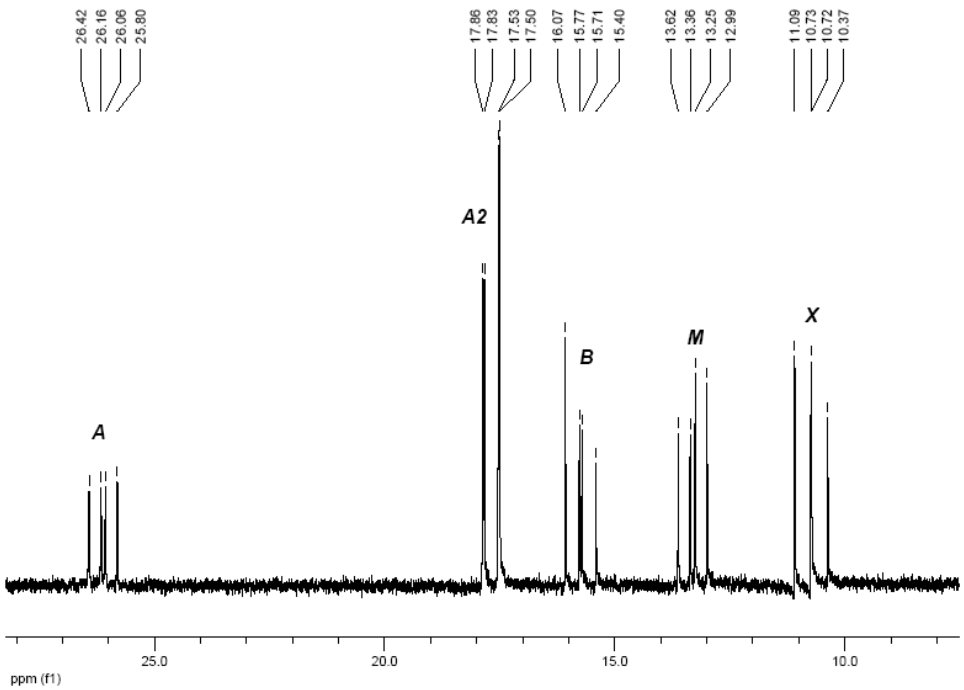
beklenen değerle uyum göstermektedir. Spektrumların klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.7).



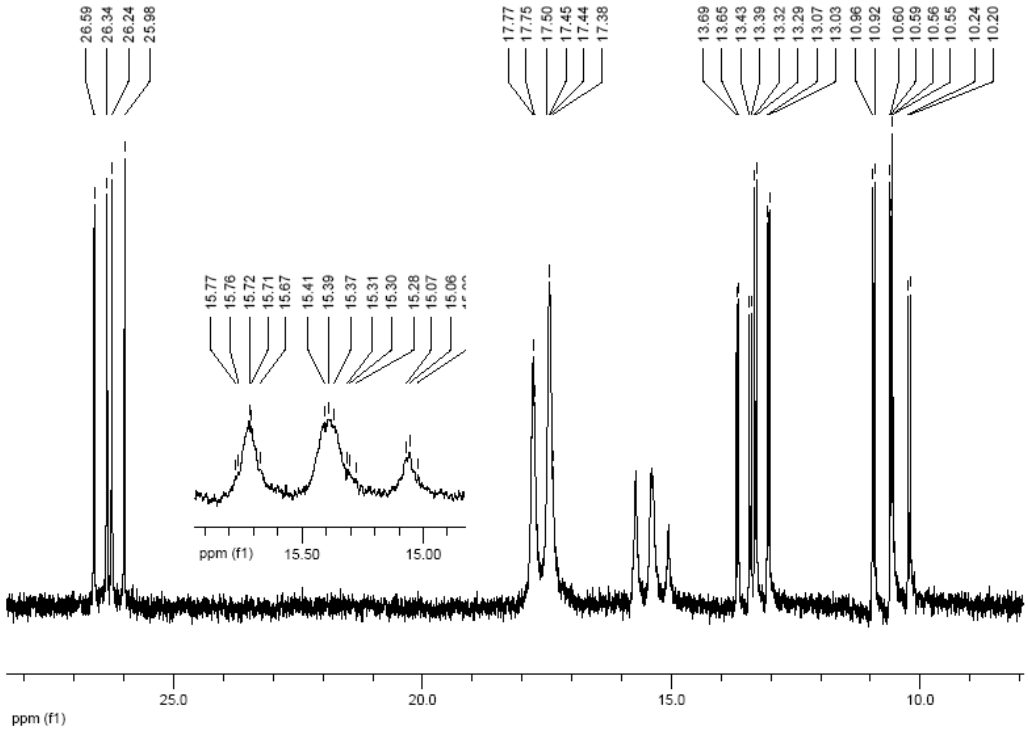
Spektrum 5.7. (VIII) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (VIII) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (VIII) bileşiği için A_2B ve AMX olmak üzere iki spin sistemi görülmektedir. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve A_2B spin sisteminin B kısmıdır. δ= 17,5 ppm'deki dörtlü pik A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. δ= 10-11 eki pikler AMX spin sisteminin X kısmıdır ve P(O-O) fosfor atomuna aittir. δ= 13-14 ppm'deki pikler AMX spin sisteminin M kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomuna aittir. δ= 25-26 ppm deki pikler PCl_2 atomuna aittir ve AMX spin sisteminin A kısmıdır (Spektrum 5.8).

Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesiyle piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum.5.9).

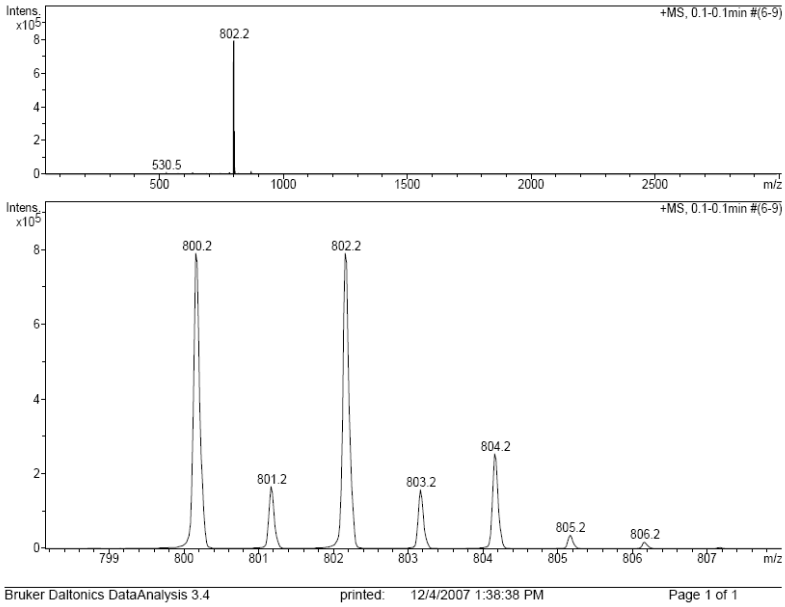


Spektrum 5.8. (VIII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



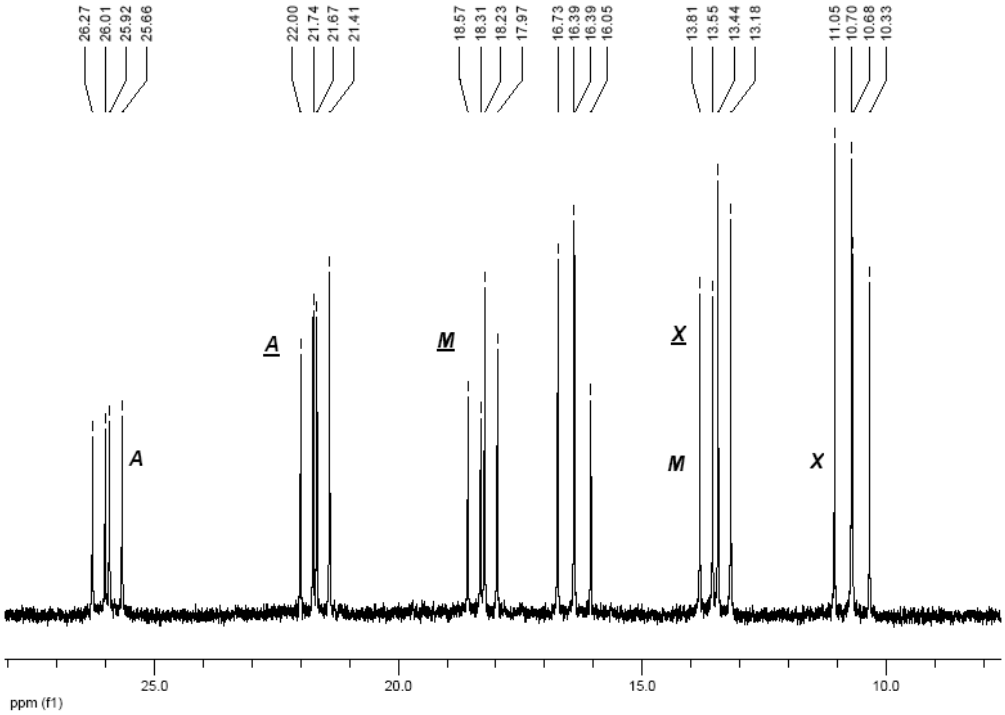
Spektrum 5.9. (VIII) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

(IX) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki olarak 802.2 m/z (%100) görülmektedir ve bu değer moleküle $NH(CH_2)_3O.HCl$ bağlandığını göstermektedir. Spektrumların klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda üç klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.10).



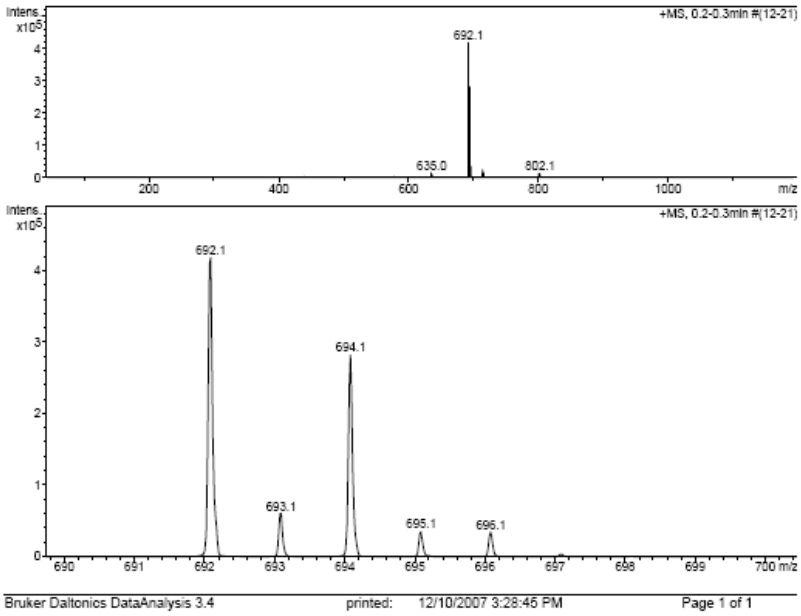
Spektrum 5.10. (IX) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (IX) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (IX) bileşiği için iki tane AMX spin sistemi görülmektedir. δ=10-11 ppm'deki dörtlü pik P(O-O) fosfor atomuna aittir, P(O-NH) ve PCl_2 atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır. δ= 13-14 ppm'deki dörtlü pik P(O-NH) fosfor atomuna aittir, P(O-O) ve PCl_2 atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır. δ= 16-17 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir, diğer iki P(O-NH) atomundan dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır. δ= 18-19 ppm'deki dörtlü pik P(O-NH) fosfor atomuna aittir, P(O-O) ve P(O-NH) atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır. δ= 21-22 ppm'deki dörtlü pik P(O-NH) fosfor atomuna aittir, P(O-O) ve P(O-NH) atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır. Burada iki P(O-NH) fosfor atomu farklanmıştır. δ= 25-26 ppm deki pikler PCl_2 atomuna aittir, P(O-O) ve P(O-NH) atomlarından dolayı ikinin ikilisi şeklinde dörde yarılmıştır (Spektrum 5.11).



Spektrum 5.11. (IX) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

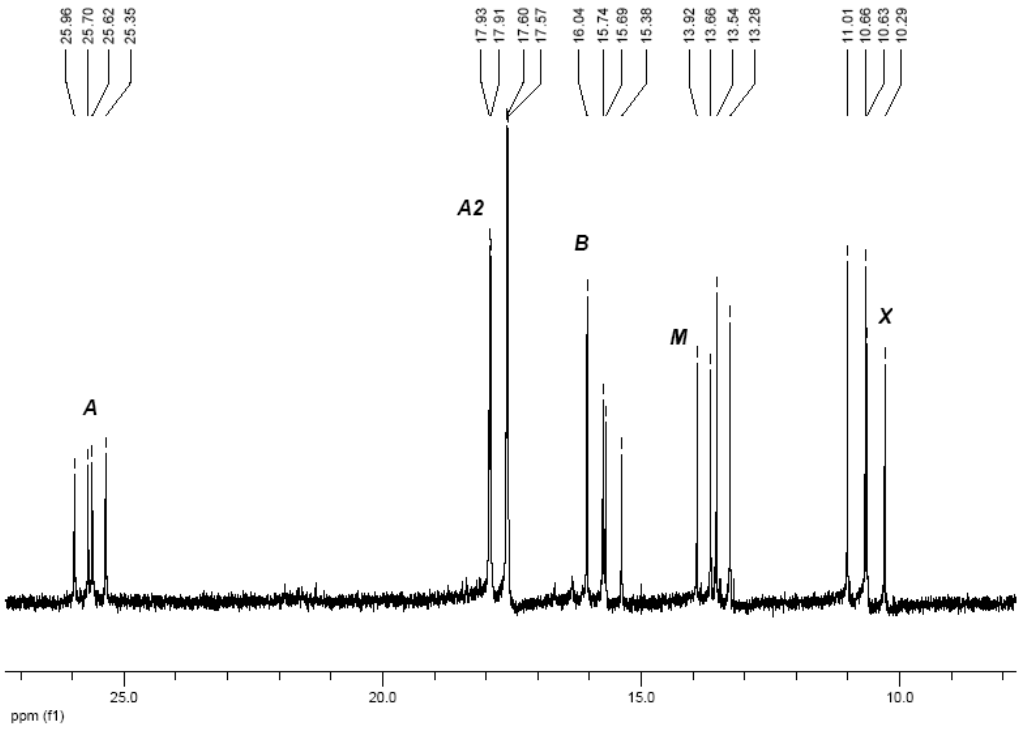
(X) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 692.1 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle uyum göstermektedir. Spektrumların klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda iki klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.12).



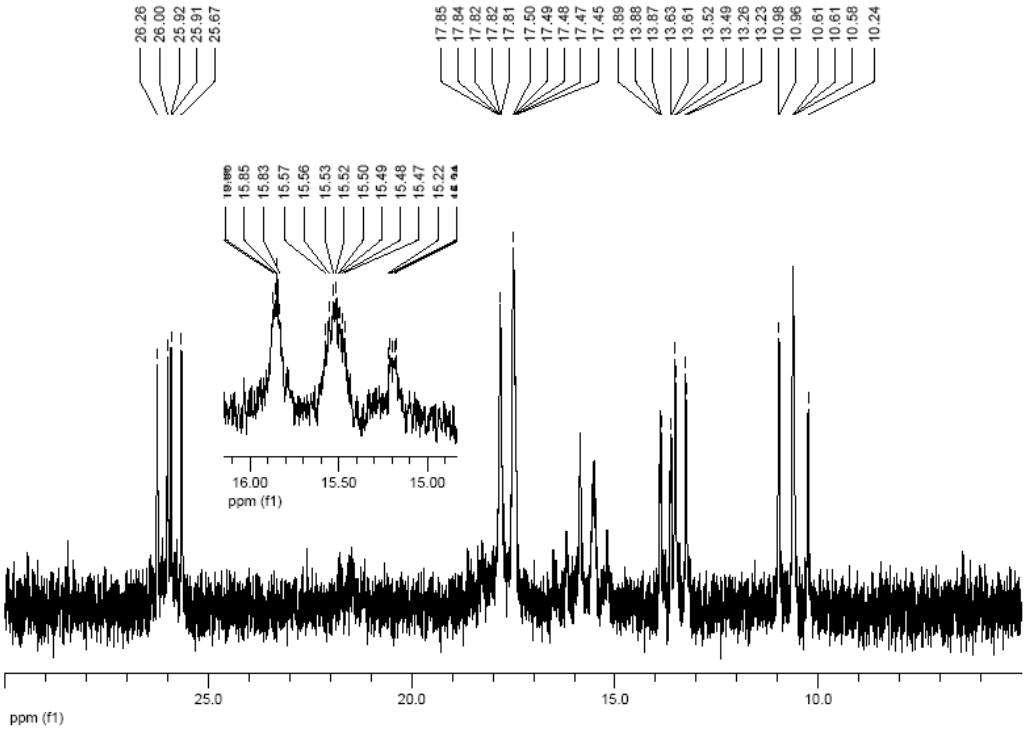
Spektrum 5.12. (X) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (X) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (X) bileşiği için A_2B ve AMX olmak üzere iki spin sistemi görülmektedir. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve A_2B spin sisteminin B kısmıdır. δ= 17,5 ppm'deki dörtlü pik A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. δ= 10-11 eki pikler AMX spin sisteminin X kısmıdır ve P(O-O) fosfor atomuna aittir. δ= 13-14 ppm'deki pikler AMX spin sisteminin M kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomuna aittir. δ= 25-26 ppm deki pikler PCl_2 atomuna aittir ve AMX spin sisteminin A kısmıdır (Spektrum 5.13).

Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesi iel piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum.5.14).



Spektrum 5.13. (X) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum 5.14. (X) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

(VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^{31}P NMR ve CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR verileri Tablo 5.5'da verilmiştir.

(VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^{1}H NMR verileri Tablo 5.6'da verilmiştir. Bu tablodan ^{31}P NMR'ı farklanan (IX) bileşiğinin ^{1}H NMR'ında da farklılıklar olduğu görülmektedir.

Tablo 5.5. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri

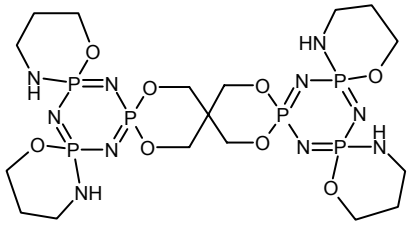
Bileşik	P(OO) köprü 1	PX_2 2	P(OO) köprü 3	PX_2 4 4'	PCl_2 5	X_2	$^2J(PP)$/Hz 1,2; 1,5; 2,5; 3,4 3,4; 3,4'; 4,4'
(VI) (VII)	10.73 10.73	13.45 13.46	15.75 15.74	17.58 17.56	25.99 25.98	$NH(CH_2)_3O$ $NH(CH_2)_3O$	75.3; 70.7; 52.8; 68.8 75.4; 70.5; 52.9; 68.8
(VIII)	10.76	13.35	15.81	17.72	26.15	$NH(CH_2)_3O$	74.3; 71.7; 52.8; 67.6
(IX)	10.56	13.75	16.36	18.30 21.66	25.58	$NH(CH_2)_3O$	75.6; 70.1; 52.8; 69.4; 67.9; 52.8;
(X)	10.65	13.60	15.74	17.74	25.66	$NH(CH_2)_3O$	76.2; 69.3; 52.9; 67.4
ii) (50:1) mol oranında CSA ilavesinin kimyasal kaymadaki değişim (ppb)							
(VI) (VII)	140 130	22 25	240 200	30 35	70 60		
(VIII)	186	-7.4	408	121	134		
(IX)							
(X)	37.7	34.64	203.53	104.2	-288		
iii) (50:1) mol oranında CSA ilavesi ile kimyasal kayma üzerine etkisi (ppb)							
(VI) (VII)	13 15	16 7	20 40	- -	19 13		
(VIII)	41	38	12.5	-	-		
(IX)							
(X)	9	26.5	32	-	-		

Tablo 5.6. (VI), (VII), (VIII), (IX) ve (X) bileşiklerinin ^1H NMR parametreleri

Bileşik	OCH_2(köprü)	OCH_2(spiro)	NCH_2(spiro)	CCH_2(spiro)	NH
(VI) (VII)	4.3- 4.4 4.3- 4.4	4.2-4.3 4.2-4.3	3.2-3.3 3.2-3.3	1.7-1.8 1.7-1.8	2.4 -2.6 2.4-2.6
(VIII)	4.3- 4.4	4.2-4.3	3.2-3.3	1.7-1.8	2.4 2.6
(IX)	4.3- 4.4	4.2-4.3 3-6-3.8	3.0-3.2 3.2-3.4	1.4-1.6 1.6-1.8	2.4 2.7
(X)	4.3- 4.4	4.2-4.3	3.2-3.3	1.7-1.8	2.4 2.6

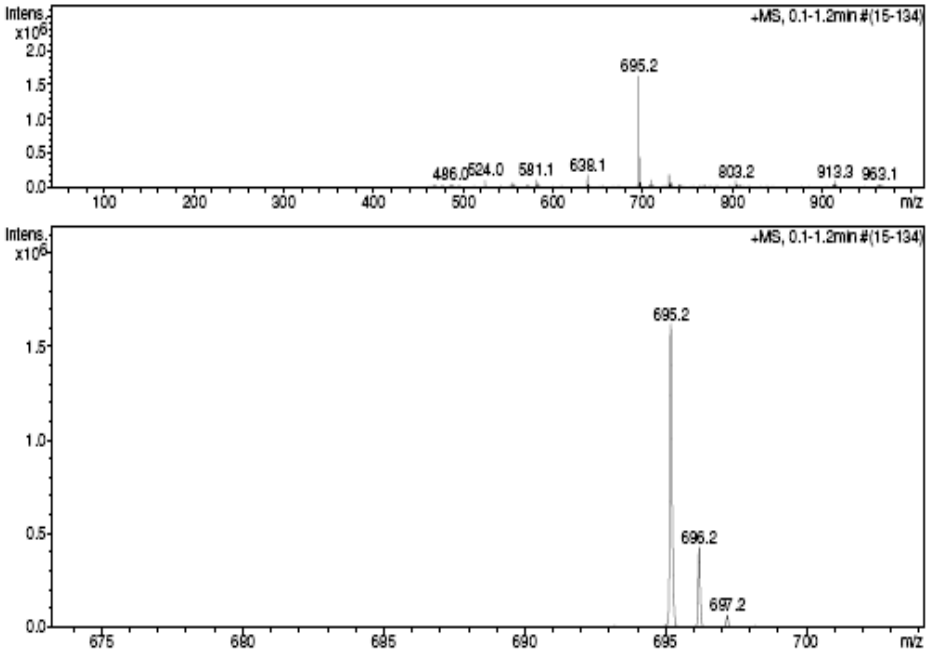
5.3.4. (XI), (XII), (XIII), (XIV) ve (XV) Bileşiklerinin Yapı Analizleri

$N_3P_3Cl_4(OCH_2)_2C(CH_2O)_2N_3P_3Cl_4$ bileşiği ile dört mol 3-amino-1-propanol'un reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerden üçünün yapısı Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



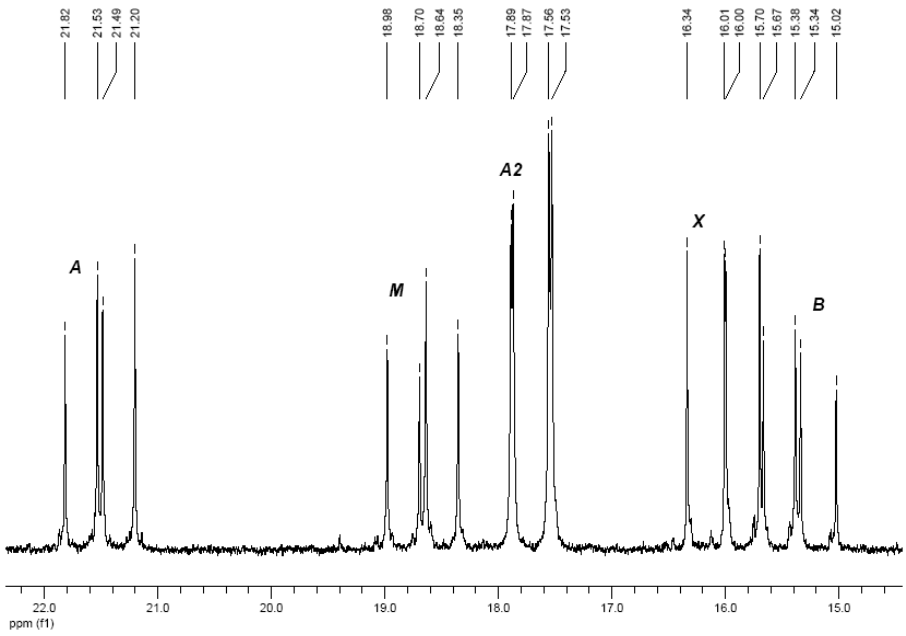
Şekil 5.7. (XII), (XIV) ve (XV) bileşiklerinin yapısı

(XI) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki olarak 803.2 m/z görülmektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda klor atomunun olmadığı görülmektedir (Spektrum 5.15).



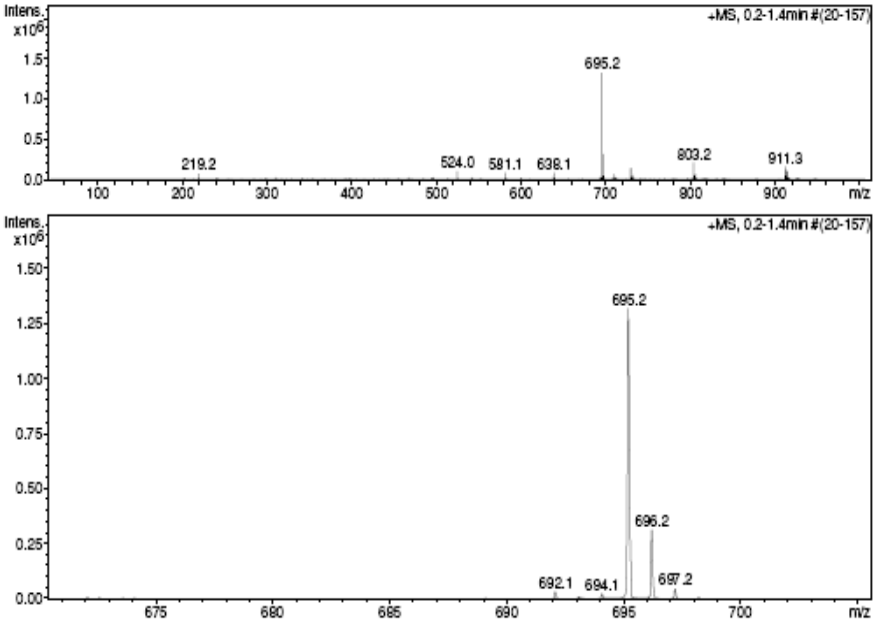
Spektrum 5.15. (XI) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (XI) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (XI) bileşiği için A_2B ve AMX olmak üzere iki spin sistemi görülmektedir. δ= 15.4 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve A_2B spin sisteminin B kısmıdır. δ= 16.0 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve AMX spin sisteminin X kısmıdır. δ= 17.7 ppm'deki dörtlü pik A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomuna aittir. δ= 18.7 ve δ= 21.5 ppm'deki pikler AMX spin sisteminin A ve M kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. Burada fosfazen halkalarından birindeki iki P(O-NH) fosfor atomunun farklandığı görülmektedir (Spektrum 5.16).



Spektrum 5.16. (XI) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

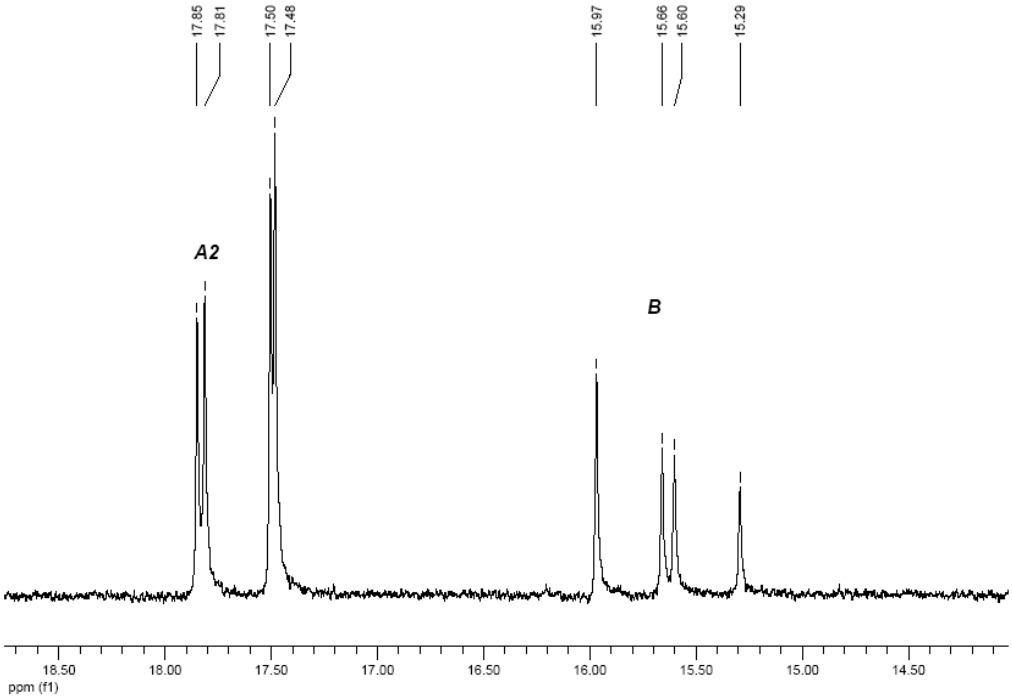
(XII) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 695.2 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda klor atomunun olmadığı görülmektedir (Spektrum 5.17).



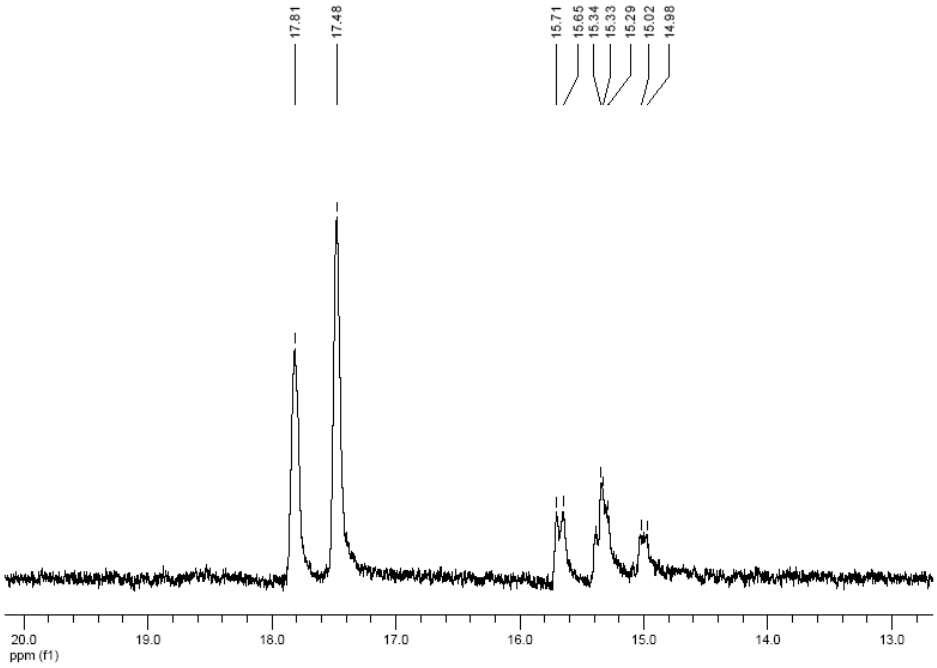
Spektrum 5.17. (XII) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (XII) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (XII) bileşiği için A_2B spin sistemi görülmektedir. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin B kısmını oluşturmaktadır. δ= 17-18 ppm'deki pikler ise P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmını oluşturur. A ve B eşleşme sabiti J_{AB}=69,14 Hz olarak hesaplanmıştır (Spektrum 5.18).

Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesiyle piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum.5.19).

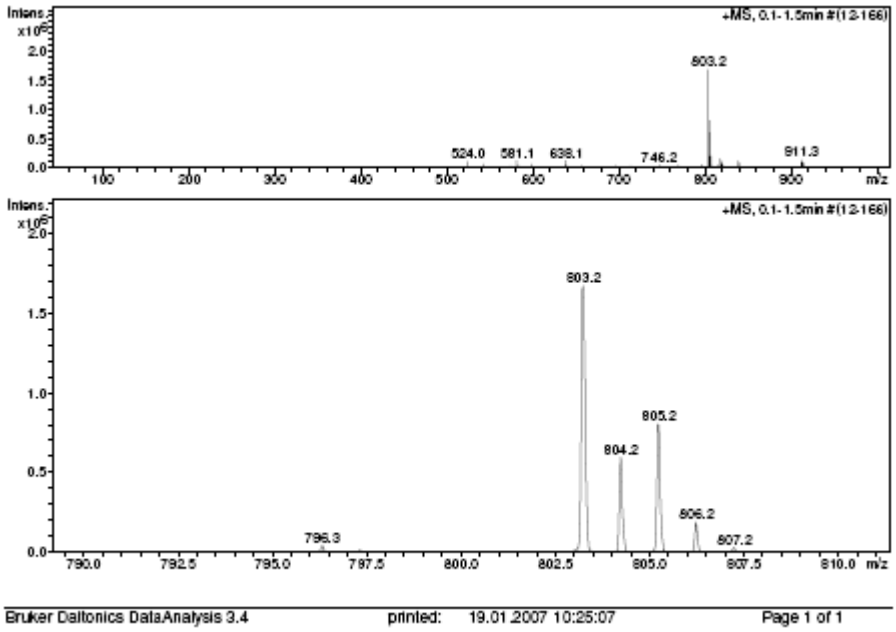


Spektrum 5.18. (XII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



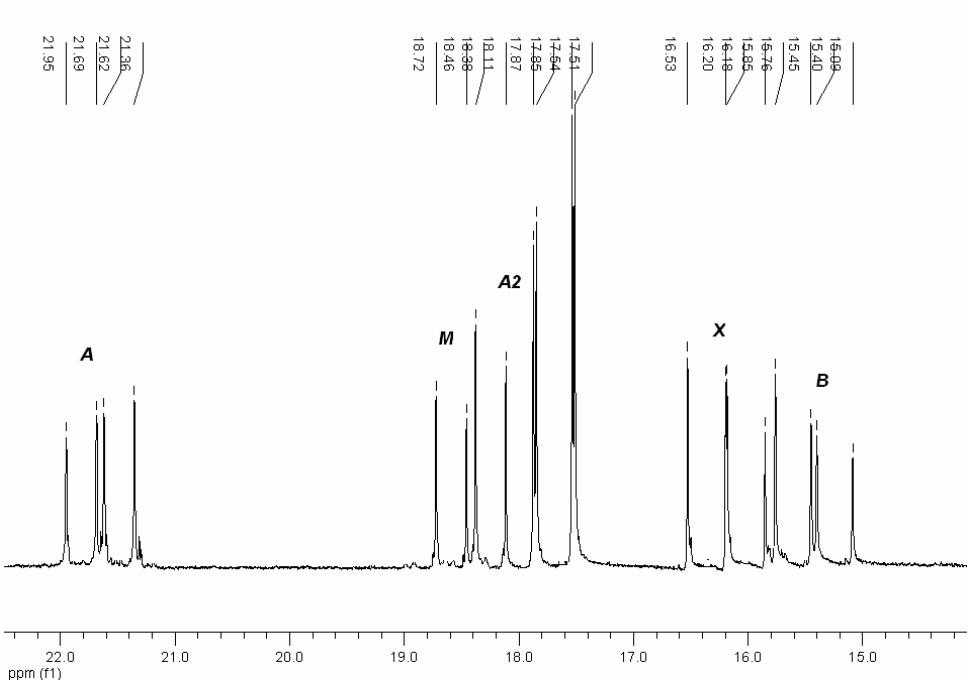
Spektrum 5.19. (XII) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

(XIII) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon pikiolarak 803.2 m/z (%100) görülmektedir ve bu değer moleküle $NH(CH_2)_3O.HCl$ bağlandığını göstermektedir. Spektrumların klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda bir klor atomu olduğu görülmektedir (Spektrum 5.20).



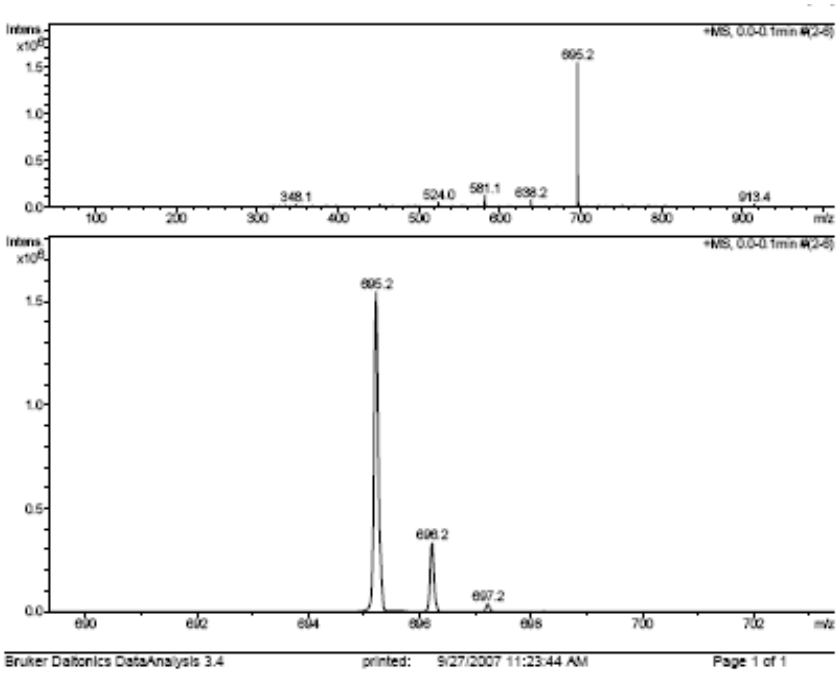
Spektrum 5.20. (XIII) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (XIII) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (XIII) bileşiği için A_2B ve AMX olmak üzere iki spin sistemi görülmektedir. δ= 15.5 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve A_2B spin sisteminin B kısmıdır. δ= 16.2 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomuna aittir ve AMX spin sisteminin X kısmıdır. δ= 17.7 ppm'deki dörtlü pik A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomuna aittir. δ= 18.4 ve δ= 21.6 ppm'deki pikler AMX spin sisteminin A ve M kısmıdır ve P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. Burada fosfazen halkalarından birindeki iki P(O-NH) fosfor atomunun farklandığı görülmektedir (Spektrum 5.21).



Spektrum 5.21. (XIII) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

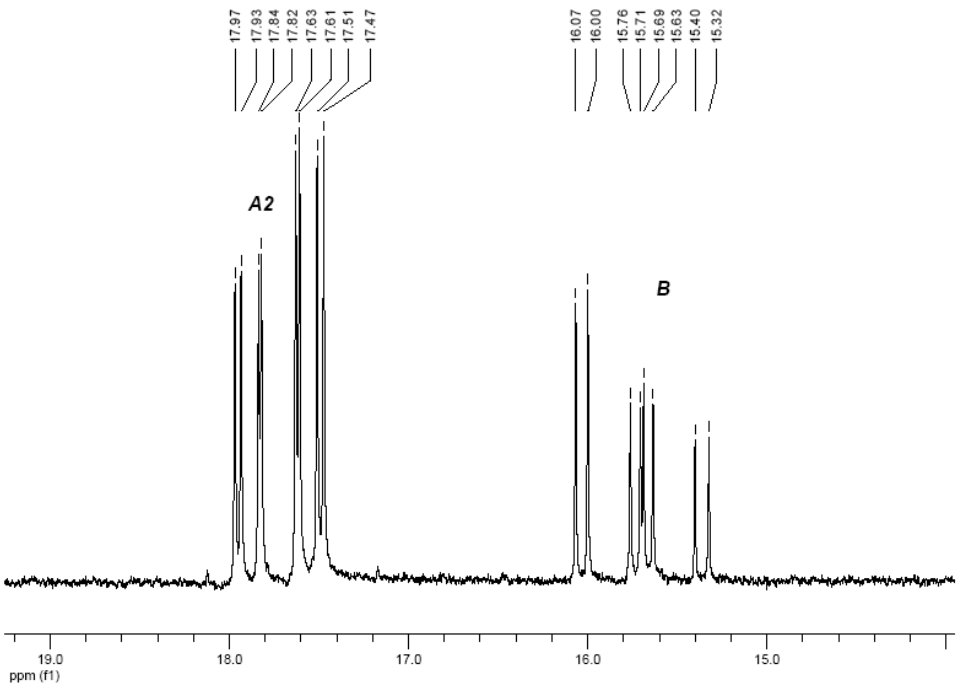
(XIV) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 695.2 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (694) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda klor atomunun olmadığı görülmektedir (Spektrum 5.22).



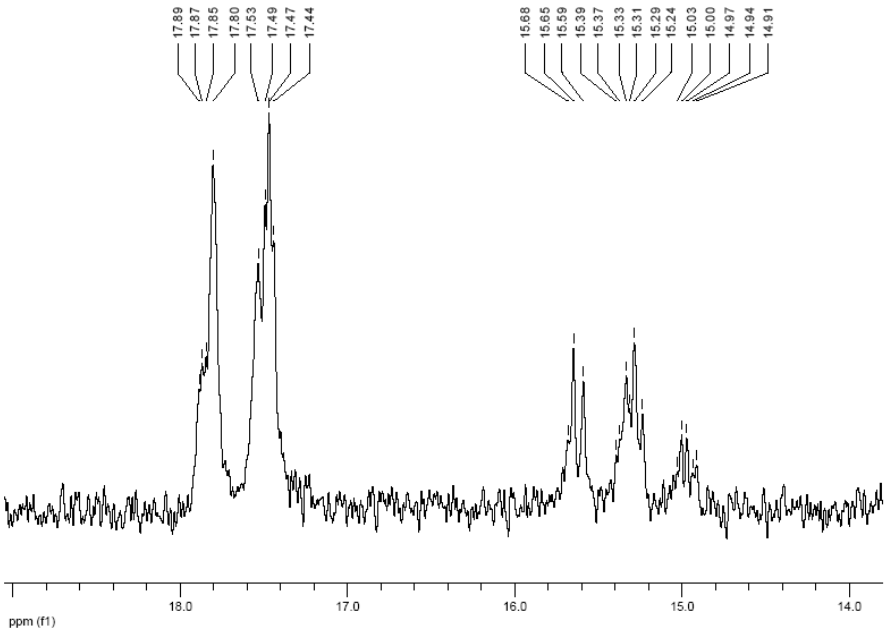
Spektrum 5.22. (XIV) bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (XIV) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (XIV) bileşiği için iki A_2B spin sistemi görülmektedir. Buda iki fosfazen halkasının farklanmasından kaynaklanmaktadır. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin B kısmını oluşturmaktadır. δ= 17-18 ppm'deki pikler ise P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmını oluşturur. A ve B eşleşme sabiti J_{AB}=67,8 ve 67.6 Hz olarak hesaplanmıştır (Spektrum 5.23).

Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesi ile piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum.5.24).

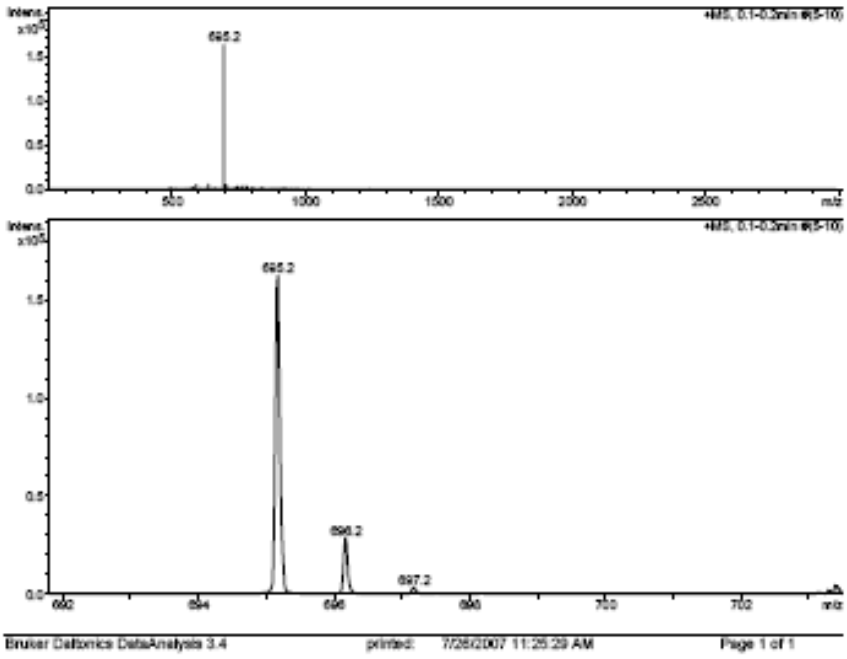


Spektrum 5.23. (XIV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum 5.24. (XIV) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

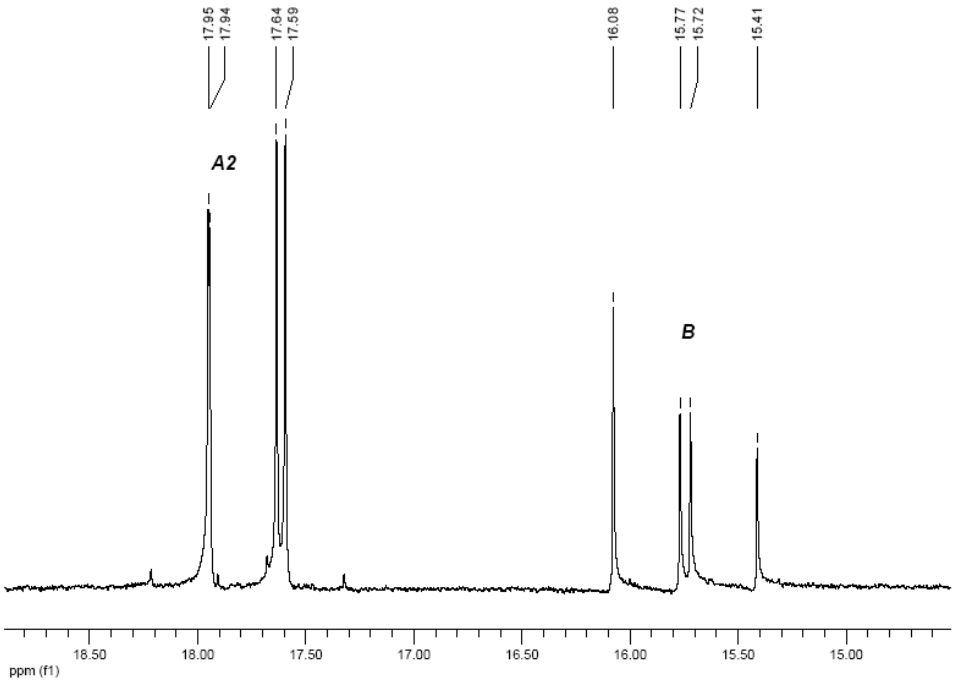
(XV) bileşiğinin Elektron spray tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 695.2 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (694) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop pikleri incelendiğinde yapıda klor atomunun olmadığı görülmektedir (Spektrum 5.25).



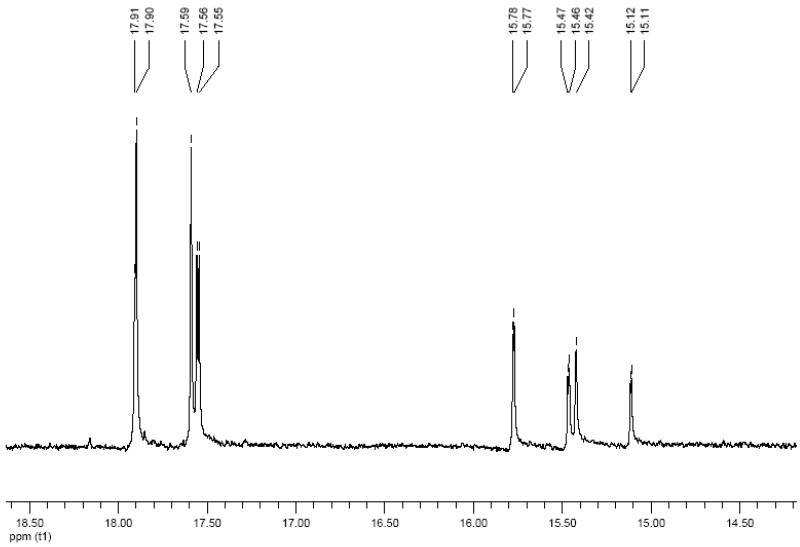
Spektrum 5.25. (XV) Bileşiğine ait kütle spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4'dün kullanıldığı, $CDCl_3$'de 298 ^oK de alınan (XV) numaralı bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; (XV) bileşiği için A_2B spin sistemi görülmektedir. δ= 15-16 ppm'deki pikler P(O-O) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin B kısmını oluşturmaktadır. δ= 17 ppm'deki pikler ise P(O-NH) fosfor atomlarına aittir. A_2B spin sisteminin A_2'lik kısmını oluşturur. A ve B eşleşme sabiti J_{AB}=66,78 Hz olarak hesaplanmıştır (Spektrum 5.26).

Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde CSA ilavesi ile piklerin ikiye yarıldığı görülmektedir (Spektrum.5.27).

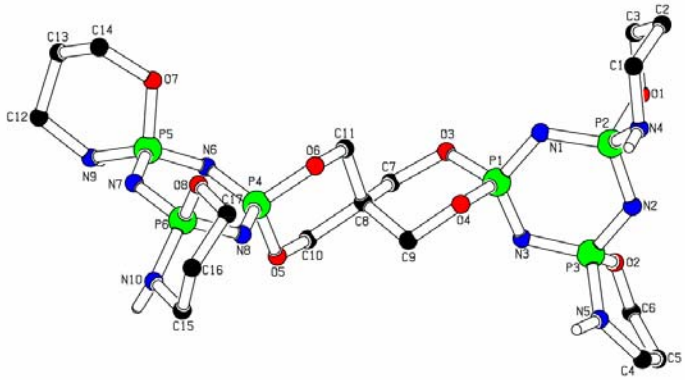


Spektrum 5.26. (XV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



Spektrum 5.27. (XV) bileşiğine ait CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumu

Bu bileşiğin X-ışını kırınımı tekniği ile de aydınlatılmış yapısı Şekil 5.8'de görülmektedir.



Şekil 5.8. (XV) bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı

(XI), (XII), (XIII), (XVI) ve (XV) bileşiklerinin ^{31}P NMR ve CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR verileri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7. (XI), (XII), (XIII), (XVI) ve (XV) bileşiklerinin ^{31}P NMR parametreleri

Bileşik	P(OO) köprü 1	P(OO) köprü 2	PX_2 3	PX_2 4	PCl_2 5	X_2	$^2J(PP)$/Hz 1,4; 1,5; 4,5; 2,3
(XI)	15.38	16.00	17.70	18.66	21.51	$NH(CH_2)_3O$	69.0; 67.0; 57.5; 67.9
(XII)		15.63	17.76			$NH(CH_2)_3O$	68.6
(XIII)	15.45	16.19	17.68	18.42	21.65	$NH(CH_2)_3O$	69.7; 67.1; 53.6; 68.4
(XIV)		15.67 15.76	17.64 17.77			$NH(CH_2)_3O$	66.9 68.5
(XV)		15.78	17.76			$NH(CH_2)_3O$	66.8
ii) (50:1) mol oranında CSA ilavesi ile kimyasal kaymadaki değişim (ppb)							
(XI)							
(XII)		185.8	4.9				
(XIII)							
(XIV)		370 401	4.2 75.2				
(XV)		311	39				
iii) (50:1) mol oranında CSA ilavesinin kimyasal kayma üzerine etkisi (ppb)							
(XI)							
(XII)		47	-				
(XIII)							
(XIV)		-	-				
(XV)		7.4	12.8				

(XI), (XII), (XIII), (XVI) ve (XV) bileşiklerinin ^1H NMR verileri Tablo 5.8'de verilmiştir. Bu tablodan ^{31}P NMR'ı farklanan (XI) ve (XIII) bileşiğinin ^1H NMR'ında da farklılıklar olduğu görülmektedir.

Tablo 5.8. (XI), (XII), (XIII), (XVI) ve (XV) bileşiklerinin ^1H NMR parametreleri

Bileşik	OCH_2(köprü)	OCH_2(spiro)	NCH_2(spiro)	CCH_2(spiro)	NH
(XI)	4.3-4.4	4.2-4.3 4.0-3.8	3.2-3.4 3.4-3.6	1.7-1.9 1.4-1.6	2.5 3.0
(XII)	4.3-4.4	4.2-4.3	3.2-3.4	1.8-1.9	2.5
(XIII)	4.3-4.4	4.2-4.3 4.0-3.8	3.2-3.4 3.4-3.6	1.7-1.9 1.4-1.6	2.5 3.0
(XIV)	4.3-4.4	4.2-4.4	3.3-3.4	1.8-1.9	2.5
(XV)	4.3-4.4	4.2-4.3	3.2-3.4	1.8-1.9	2.5

6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

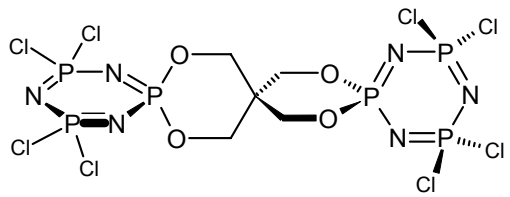
6.1. Spiran Köprülü Siklofosfazenlerin Olası Kiral Konfigürasyonları

Spiran köprülü siklofosfazen türevlerinin bir, iki, üç ve dört kiral merkezli türevlerinin stereojenik özelliklerini incelemek için $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ ile 3-amino-1-propanol'ün bir, iki, üç ve dört mol oranlarında reaksiyonları yapıldı.

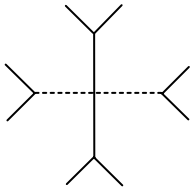
Tablo 6.1'de bir kiral merkezli izomerden başlayarak dört kiral merkezliye kadar oluşabilecek izomer türleri ve oranları teorik olarak gösterilmiştir. 1a,b bir kiral merkezli enantiyomerleri ifade etmektedir. 2a,b,c üç kiral merkezli diastereoizomerleri ve 2a',b',c' de bunların enantiyomerlerini gösterir. Aynı şekilde 3a,b,c,d ve 4a,b,c,d üç ve dört kiral merkezli diastereoizomerleri, 3a',b',c',d' ve 4a',b',c',d' bunların enantiyomerlerini göstermektedir. Bir kiral merkezli bir tane bileşik söz konusudur. İki kiral merkezli türevler için 2a,b,c diastereoizomerlerinin 1:2:1 oranında, üç kiral merkezli türevler için 3a,b,c,d diastereoizomerlerinin 1:1:1:1 oranında, dört kiral merkezli türevler için 4a,b,c,d diastereoizomerlerinin 1:2:4:1 oranında oluşabileceği görülmektedir.

6.1.1. Akiral Spiran Bileşiği

Şekildeki (Şekil 6.1) spirosiklik bileşik (tri-spiran) (I) bir simetri düzlemine sahiptir ve bu nedenle akiraldir. Tri-spiran bileşiği şekildeki gibi mono-spiran formda veya çubuk diyagram olarak gösterilebilir (Şekil 6.2). İçteki organofosfat halkaları ihmal edilir ve dıştaki siklofosfazen halkaları çakışık şekilde gösterilir.

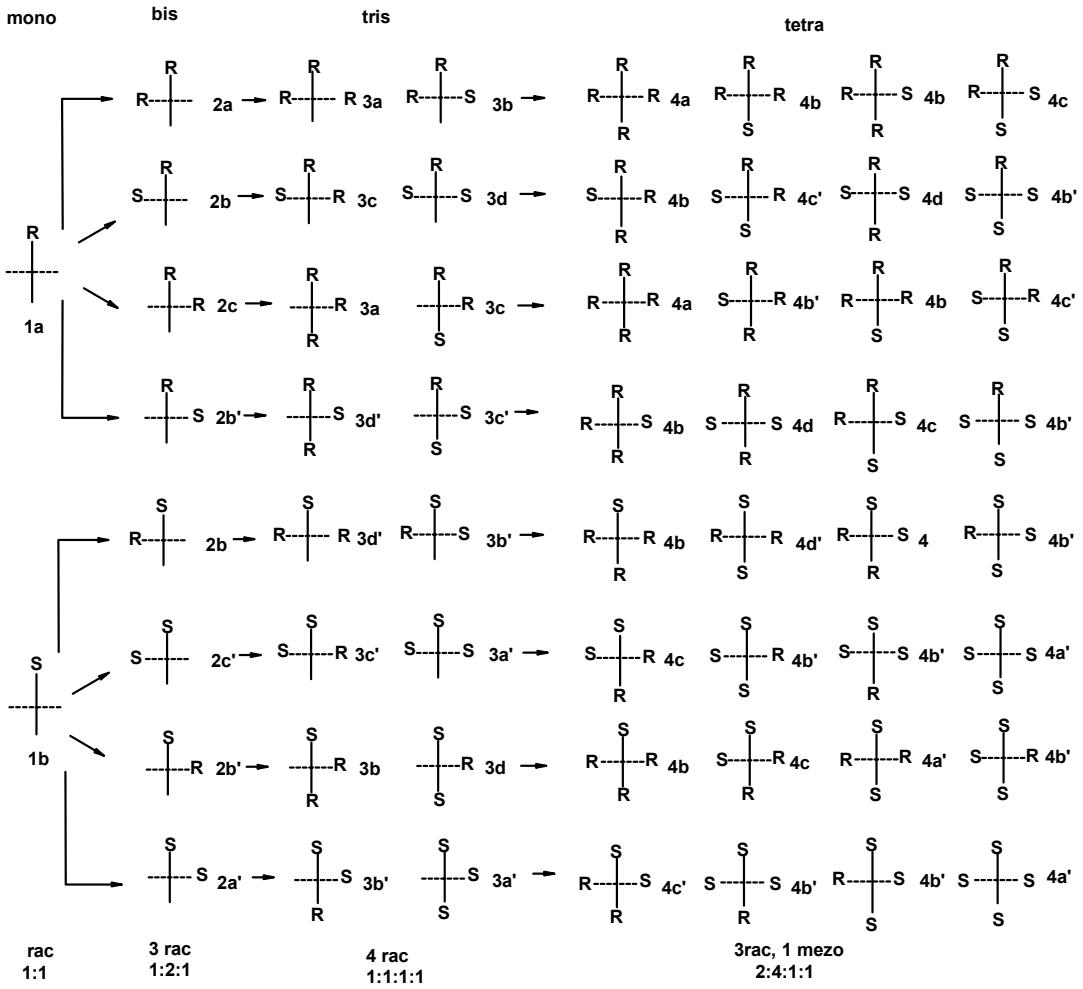


Şekil 6.1 Tri-spiran (I) C_{2v}



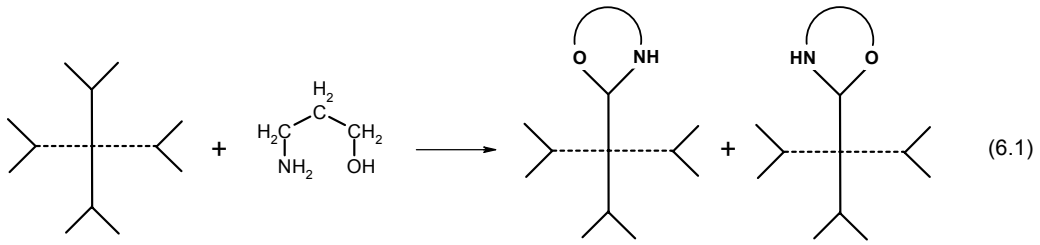
Şekil 6.2 Mono-spiran

Tablo 6.1. Spiran köprülü fosfazen bileşiğinin 1→2, 2→3, 3→4'e geçişte izomerlerinin teorik olarak stereokimyası

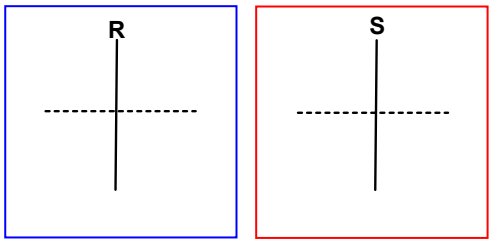


6.1.2 Bir Kiral Merkezli Türev

Akiral (I) bileşiğinin asimetrik dinükleofilik reaktif, 3-amino-1-propanol ile 1:1 mol oranında reaksiyonundan elde edilecek bir kiral merkezli bileşiğin teorik konfigürasyonları ve simetrisi aşağıda belirtilmiştir (6.1).



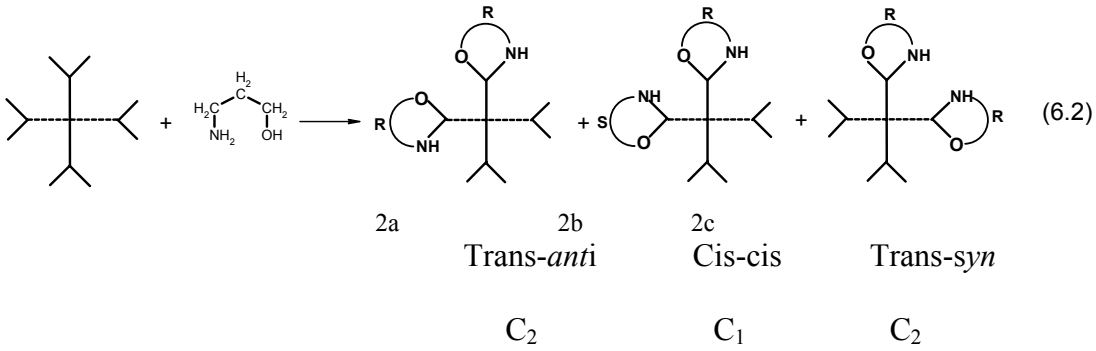
1 R (C_1) 1 S (C_1)

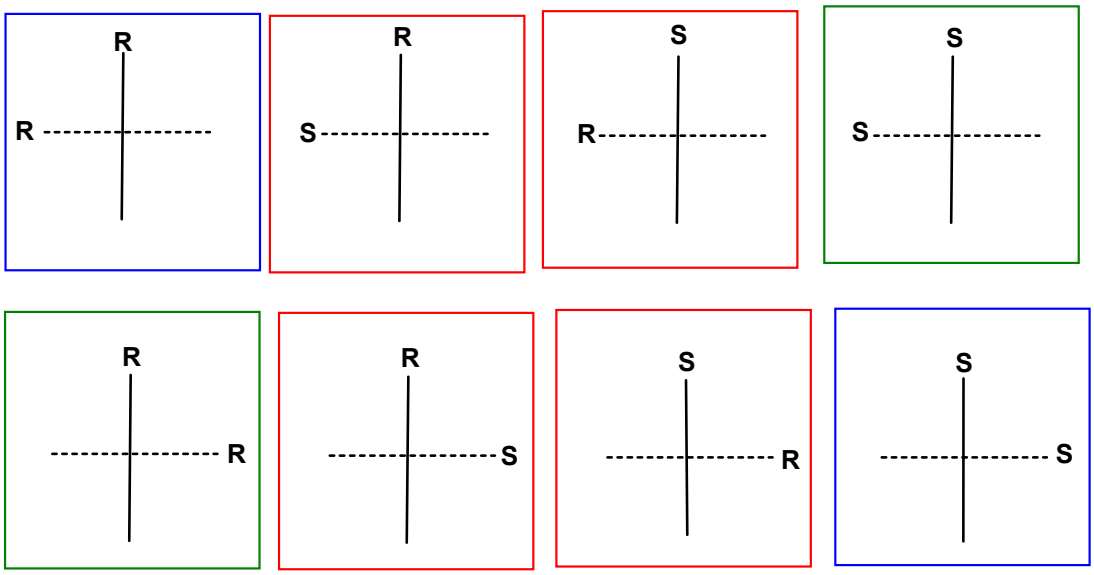


1:1 mol oranındaki reaksiyonda teorik olanla uyumlu olarak; rasemat olan bir (II) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR çalışmaları sonucu piklerinde yarılmalar gözlenmiştir. X-ışını kırınımından elde edilen verilerle de bileşiğin rasemat bir bileşik olduğu doğrulanmış ve yapısı aydınlatılmıştır. Bu verilerden yola çıkılarak (II) bileşiğinin teorik olarak gösterilen 1 bileşiği olduğu görülür.

6.1.3. İki Kiral Merkezli Türevler

Akiral (I) bileşiğinin asimetrik dinükleofilik reaktif, 3-amino-1-propanol ile 1:2 mol oranında reaksiyonundan elde edilen iki kiral merkezli bileşiklerin teorik olarak konfigürasyonları ve simetrileri aşağıda belirtilmiştir (6.2).





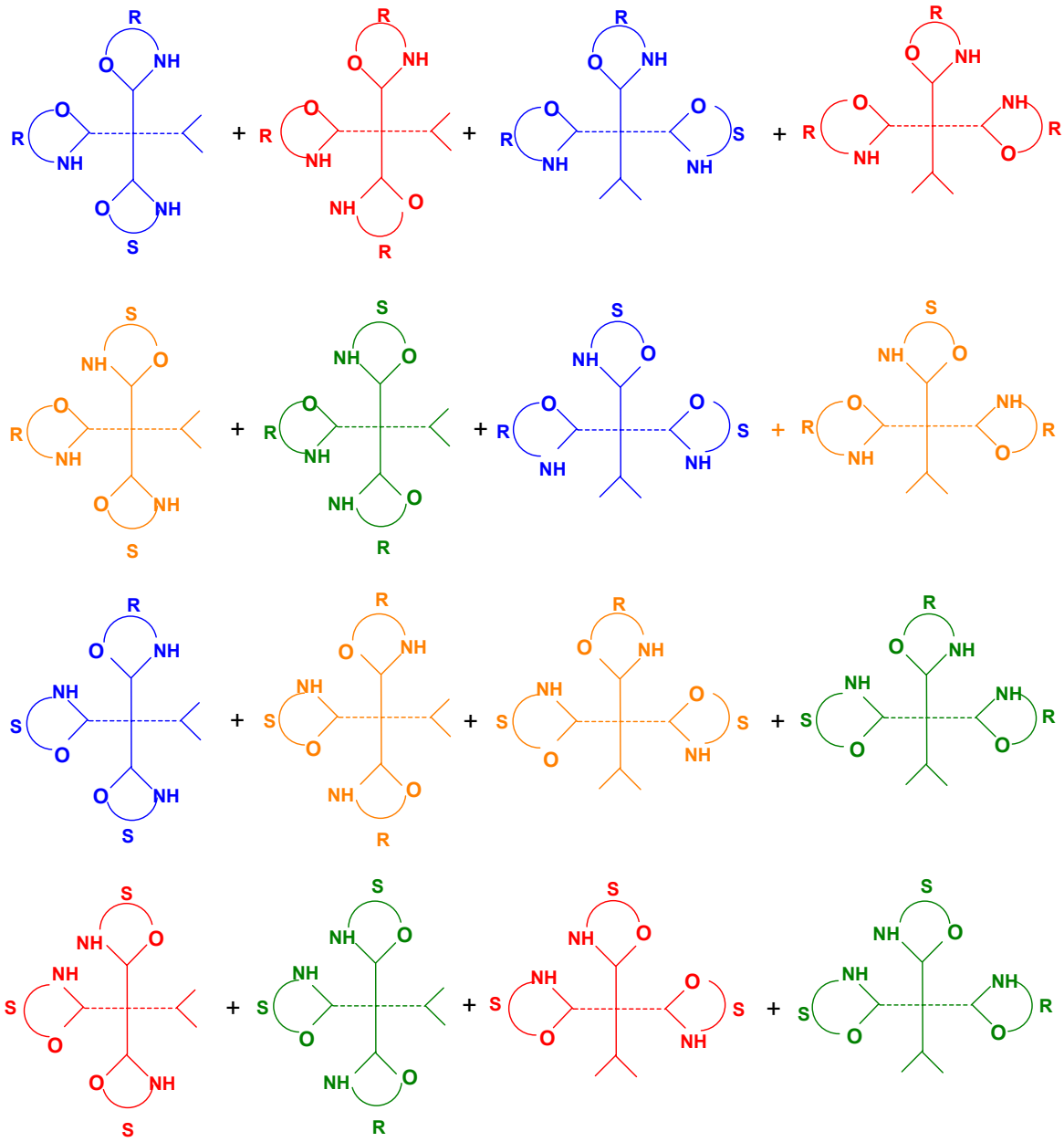
2a, 2b, 2c

1:2 mol oranındaki reaksiyonda ise yine teorik olanla uyumlu olarak 1:2:1 oranın da üç diastereoizomerik türev (III), (IV) ve (V) elde edilmiştir. Bu üç bileşiğin her birinin rasemat olduğu, CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR çalışmaları sonucu piklerin ikiye yarılması ve (III) ve (V) bileşikleri için de X-ışını kırınımından elde edilen verilerle doğrulanmıştır. Bu verilerden yola çıkılarak; (III) bileşiğinin 2a izomeri, (IV) bileşiğinin 2b izomeri ve (V) bileşiğinin de 2c izomeri olduğu görülür.

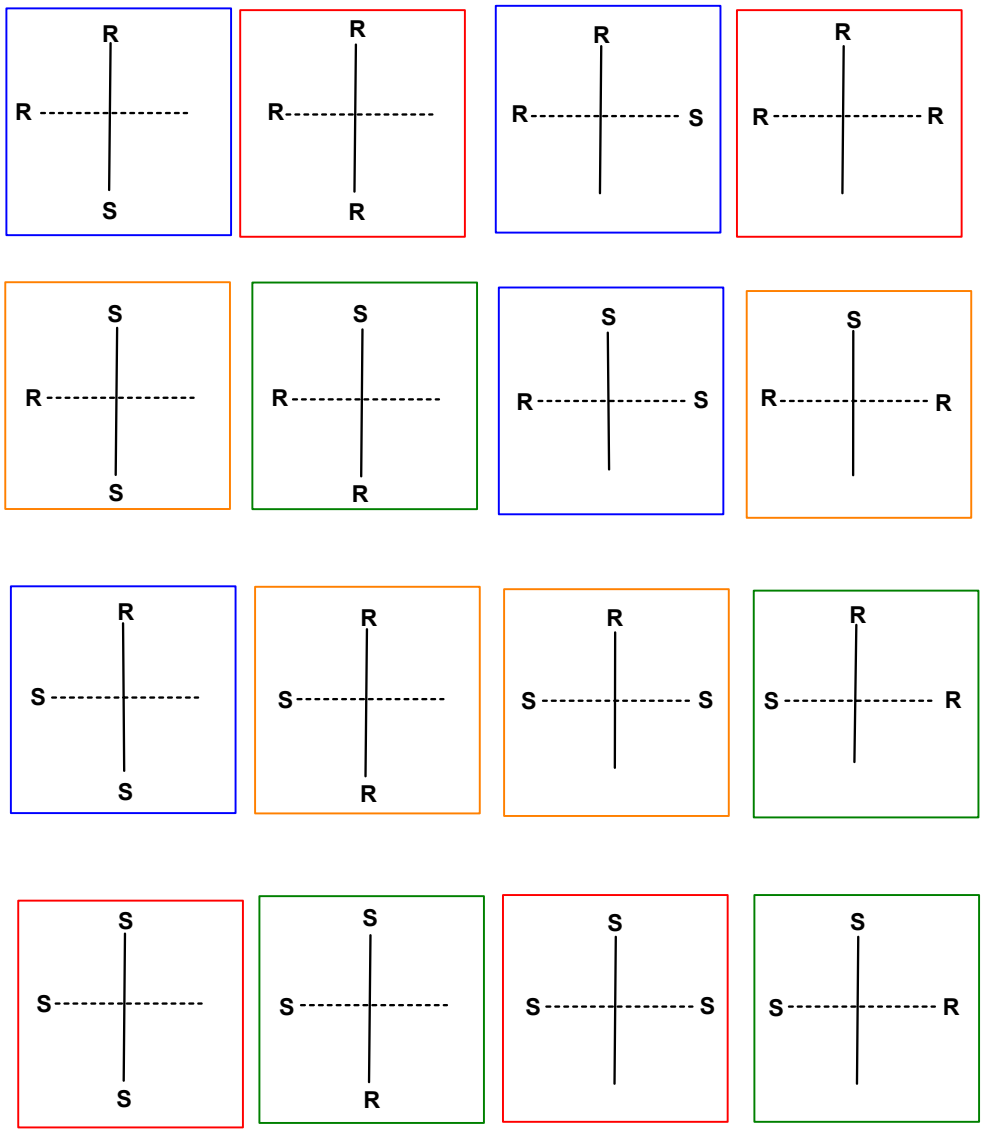
İki kiral merkezli bu seride hem fosfor atomlarının kiral merkez olmasından kaynaklanan, hem de spiran yapısından dolayı bir kiralite de mevcuttur ve bu nedenle iki diastereoizomer yerine üç diastereoizomer oluşmuştur.

6.1.4. Üç Kiral Merkezli Türevler

Akiral (I) bileşiğinin asimetrik dinükleofilik reaktif, 3-amino-1-propanol ile 1:3 mol oranında reaksiyonundan oluşabilecek üç kiral merkezli bileşiklerin teorik olarak konfigürasyonları ve simetrileri aşağıda belirtilmiştir (6.3).



(6.3)



1:1:1:1 oranında dört izomer

3a – *trans*- C_1

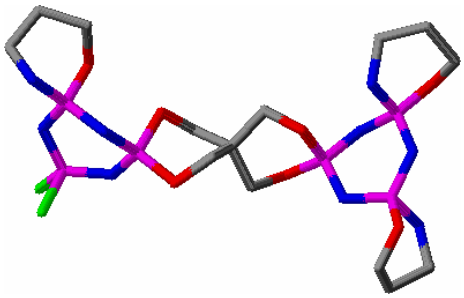
3b – *cis*- C_1

3c – *cis*- C_1

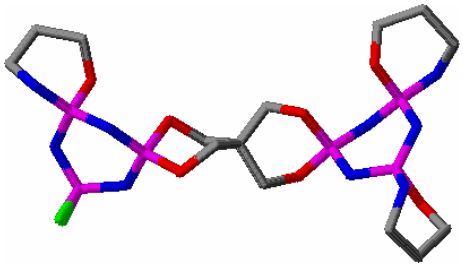
3d – *trans*- C_1

1:3 mol oranındaki reaksiyondan ise; beş ürün (VI), (VII), (VIII), (IX) ve(X) elde edilmiştir. Fakat bu bileşiklerin oranı teorik oranla uyumlu değildir. Bunun nedeni ise; elde edilen (IX) bileşiğinin ve reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumlarından da (Spektrum 5.11 ve Spektrum 6.1) görüleceği gibi beklenenden farklı ürünlerin oluşmasıdır. (IX) bileşiğinin ve reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR

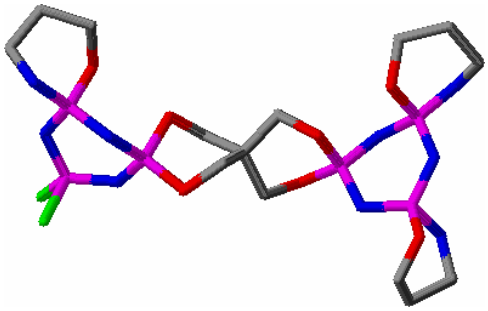
spektrumları incelendiğinde; 3500-3600 ve 3100-3300 Hz bölgesinde A_2B spin sistemini oluşturması beklenen P(O-O) ve P(O-NH) fosfor atomlarından, iki P(O-NH) fosfor atomunun farklanmasından, dolayı A_2B spin sistemi yerine 4300-4400, 3600-3700 ve 3200-3300 Hz bölgelerinde AMX spin sisteminin oluştuğu görülmektedir. Bir fosfazen halkasına iki tane 3-amino-1-propanol grubunun bağlandığı bazı türevlerde, ^{31}P NMR spektrumunda bu iki fosforun farklandığı görülmektedir. (IX) bileşiğinin kütle spektrumunda yapıya $O(CH_2)_3NH.HCl$ grubunun bağlandığı görülmektedir. (VI), (VII), (VIII) ve (X) bileşiklerinin kütle ve ^{31}P NMR verileri beklenenle uyumludur. Bileşiklerinin her birinin rasemat olduğu CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR çalışmaları sonucu doğrulanmıştır. İzomerlerin hangi konfigürasyona olduklarını belirleyebilmek için iki kiral merkezli ürünlere bir mol 3-amino-1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların, reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları (Spektrum 6.1) incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının A_2B bölgeleri seçilmiştir. Çünkü bu bölgede farklanan bileşiklerin pikleri mevcut değildir, sadece teorik olanla uyumlu olan bileşiklerin pikleri mevcuttur. (III) numaralı bileşiğe bir mol 3-amino-1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 6.2 ve Spektrum 6.3) incelendiğinde, teorik olarak beklenildiği gibi (Şekil 6.5) bu reaksiyonda 3a ve 3b izomerleri gözlenmektedir. Eşleşme sabitleri incelendiğinde (VI) veya (VII) bileşiklerinden birinin 3a izomeri ve (VIII) bileşiğinin 3b izomeri olduğu görülür. (IV) numaralı bileşiğe bir mol 3-amino-1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 6.4 ve Spektrum 6.5) incelendiğinde, (Şekil 6.5)'deki 3d izomeri gözlenmektedir. Eşleşme sabitleri incelendiğinde (VI) veya (VII) bileşiklerinden bir diğerinin de 3d izomeri olduğu görülür. (V) numaralı bileşiğe bir mol 3-amino-1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu (Spektrum 6.6 ve Spektrum 6.7) incelendiğinde, teorik olarak beklenildiği gibi (Şekil 6.5) bu reaksiyonda 3a ve 3c izomerleri gözlenmektedir. Eşleşme sabitleri incelendiğinde (X) bileşiğinin 3c izomeri olduğu görülür.



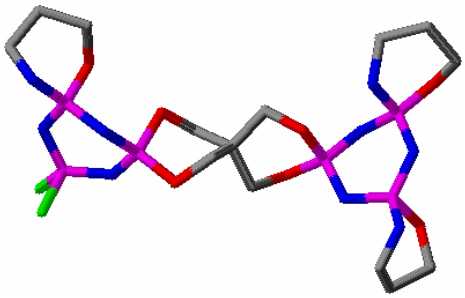
Trans-3d-(VI) veya (VII)



Trans-3a-(VI) veya (VII)



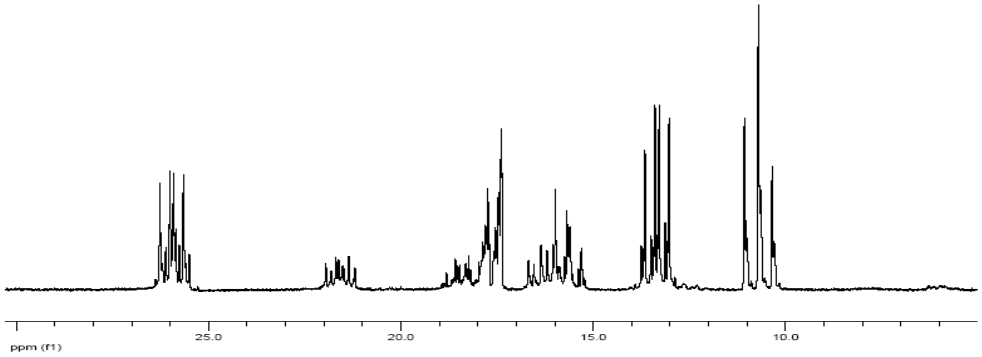
Cis-3c-(X)

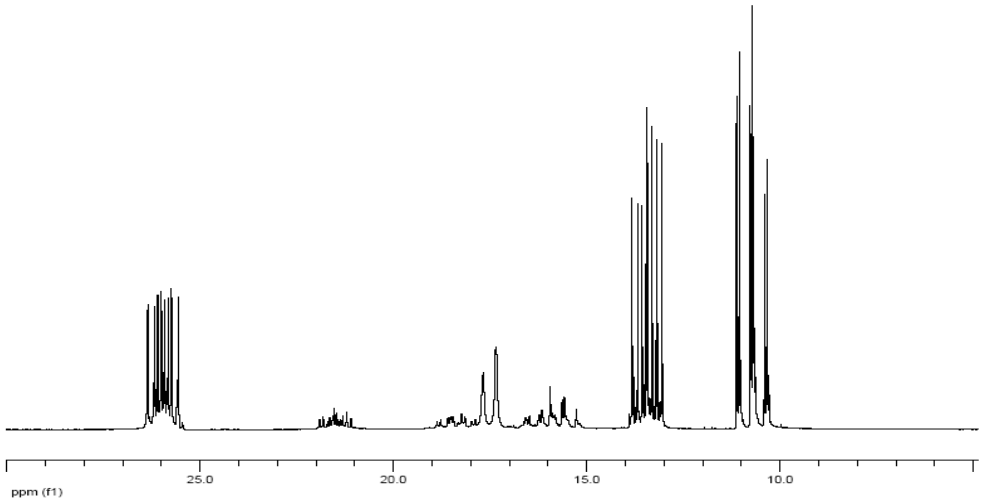


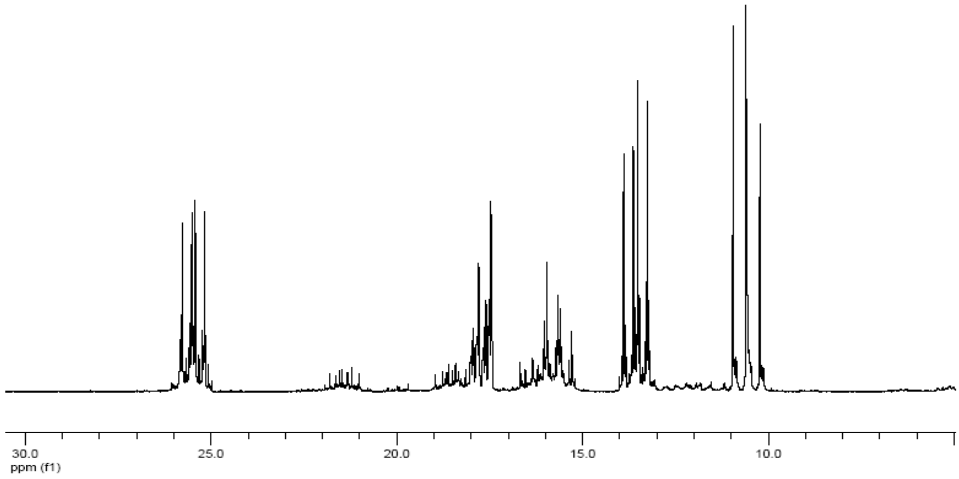
Cis-3b-(VIII)

Şekil.6.3. Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapılar

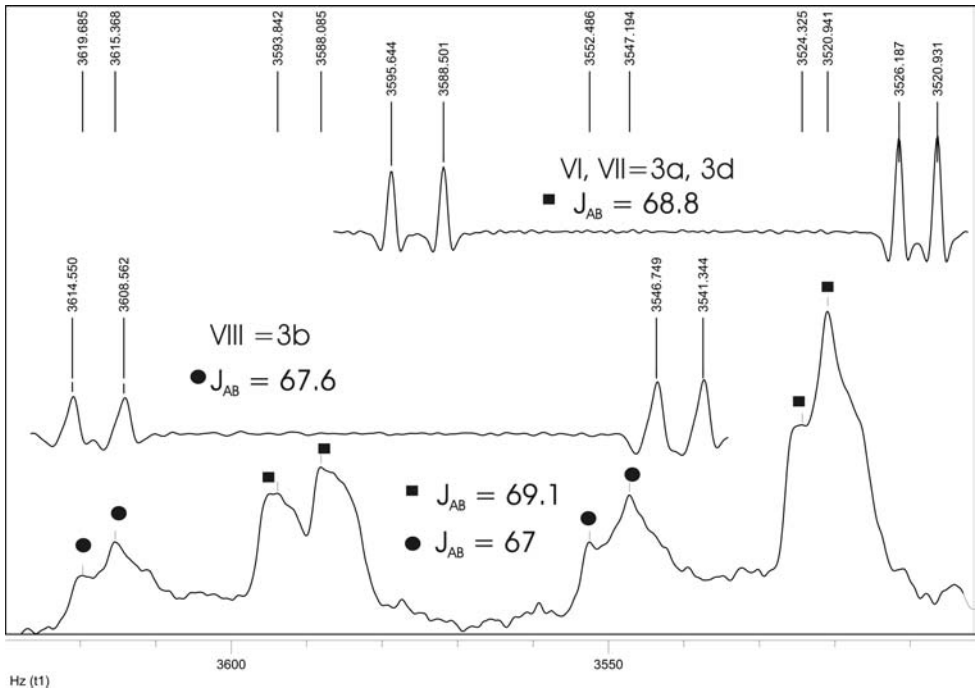
Şekil 6.3'de teorik olarak oluşması beklenen üç kiral merkezli dört izomerin Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapıları görülmektedir (Şekil 6.3).



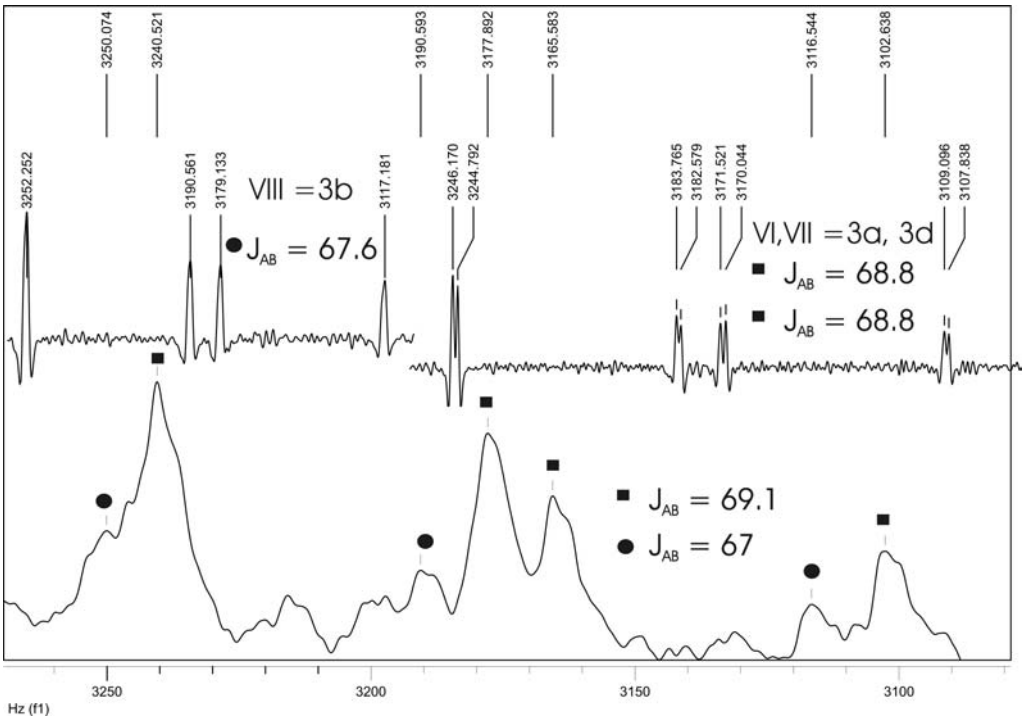




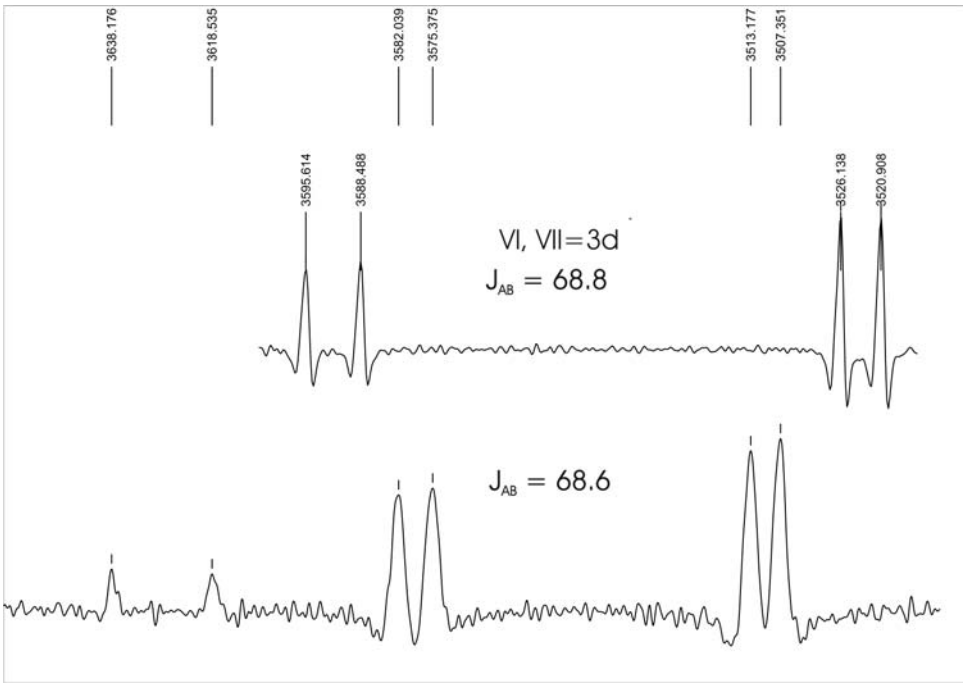
Spektrum 6.1. (III), (IV) ve (V) bileşiklerine 1mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları



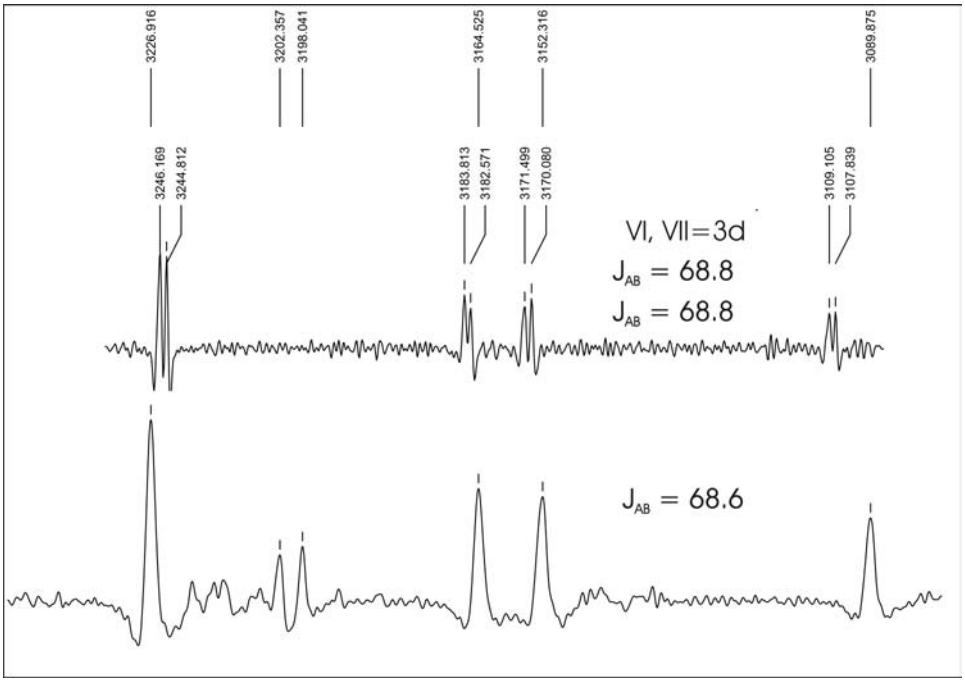
Spektrum 6.2. (III) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (VIII) bileşiklerinin A_2 bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları



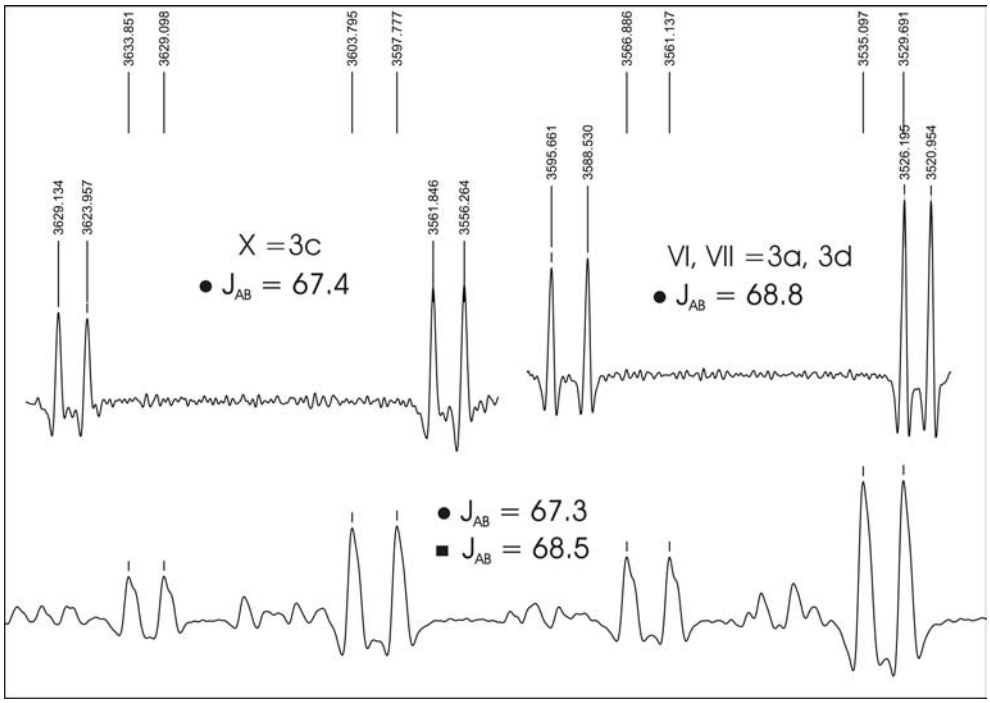
Spektrum 6.3. (III) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI, VII) ve (VIII) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları



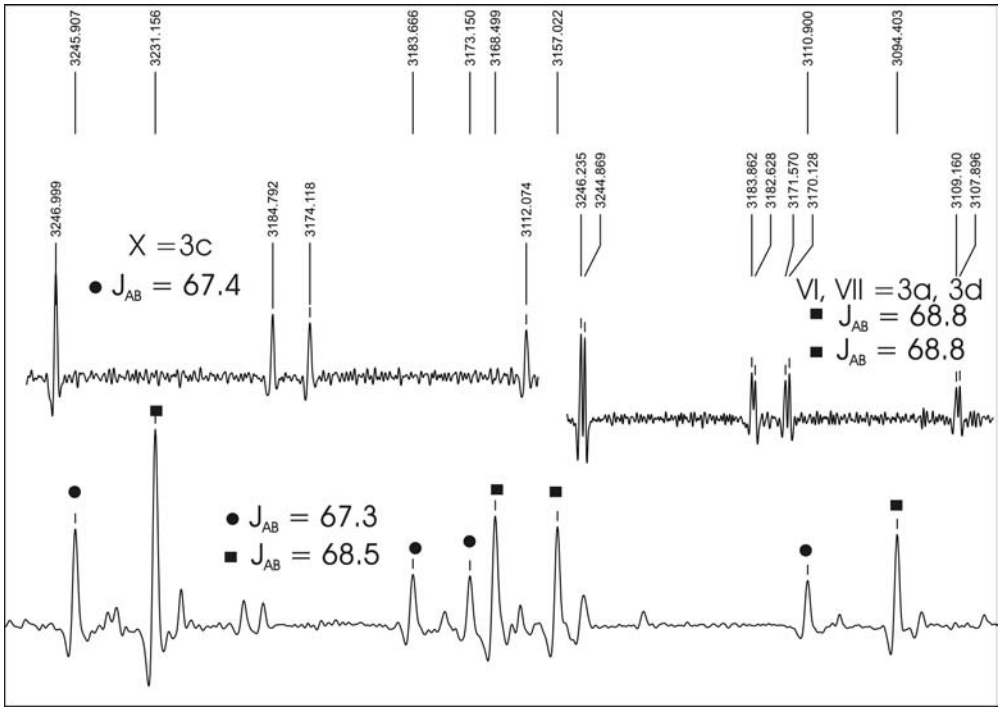
Spektrum 6.4. (IV) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI, VII) bileşiklerinin A_2 bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları



Spektrum 6.5. (IV) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları



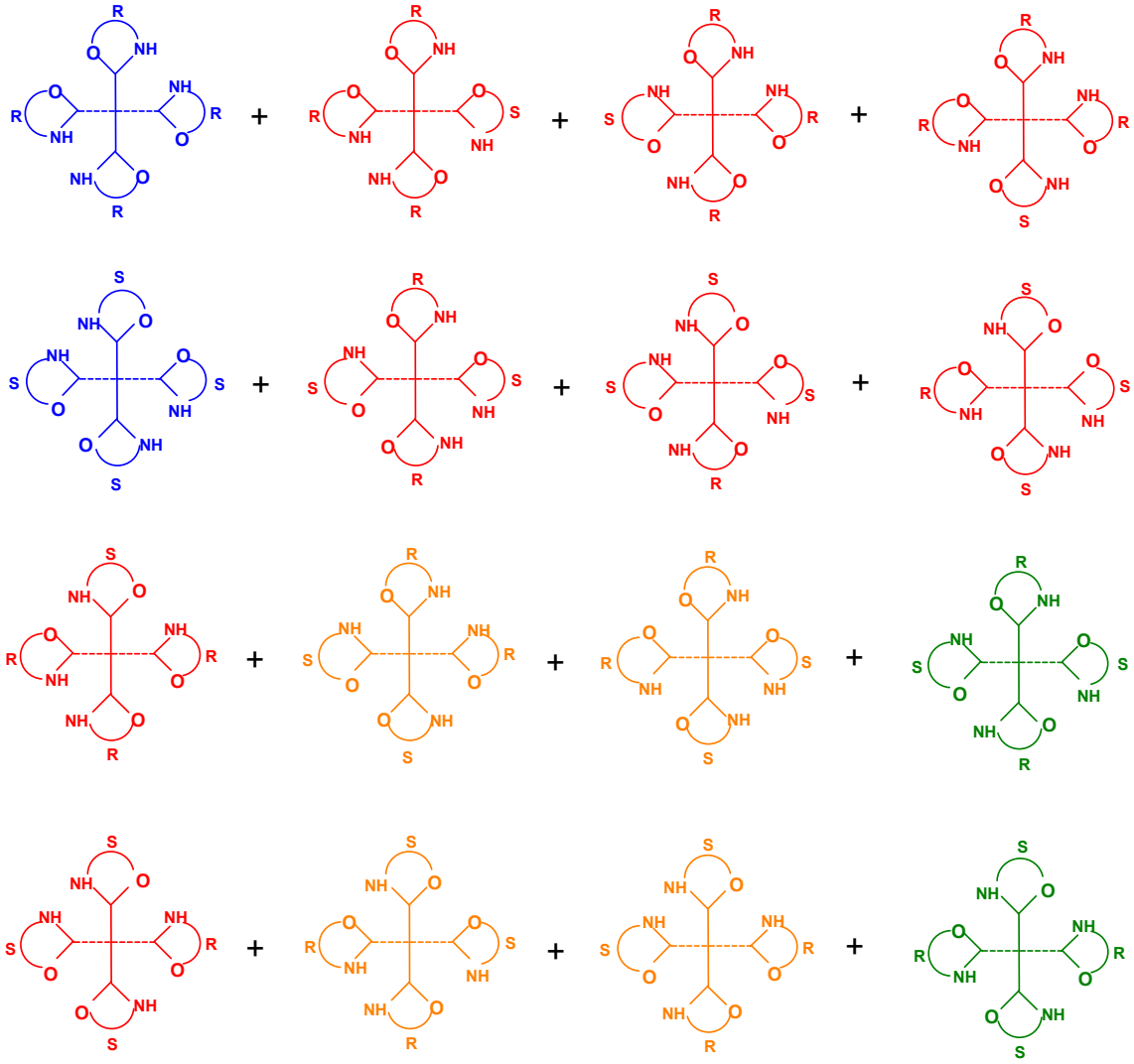
Spektrum 6.6. (V) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (X) bileşiklerinin A_2 bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları



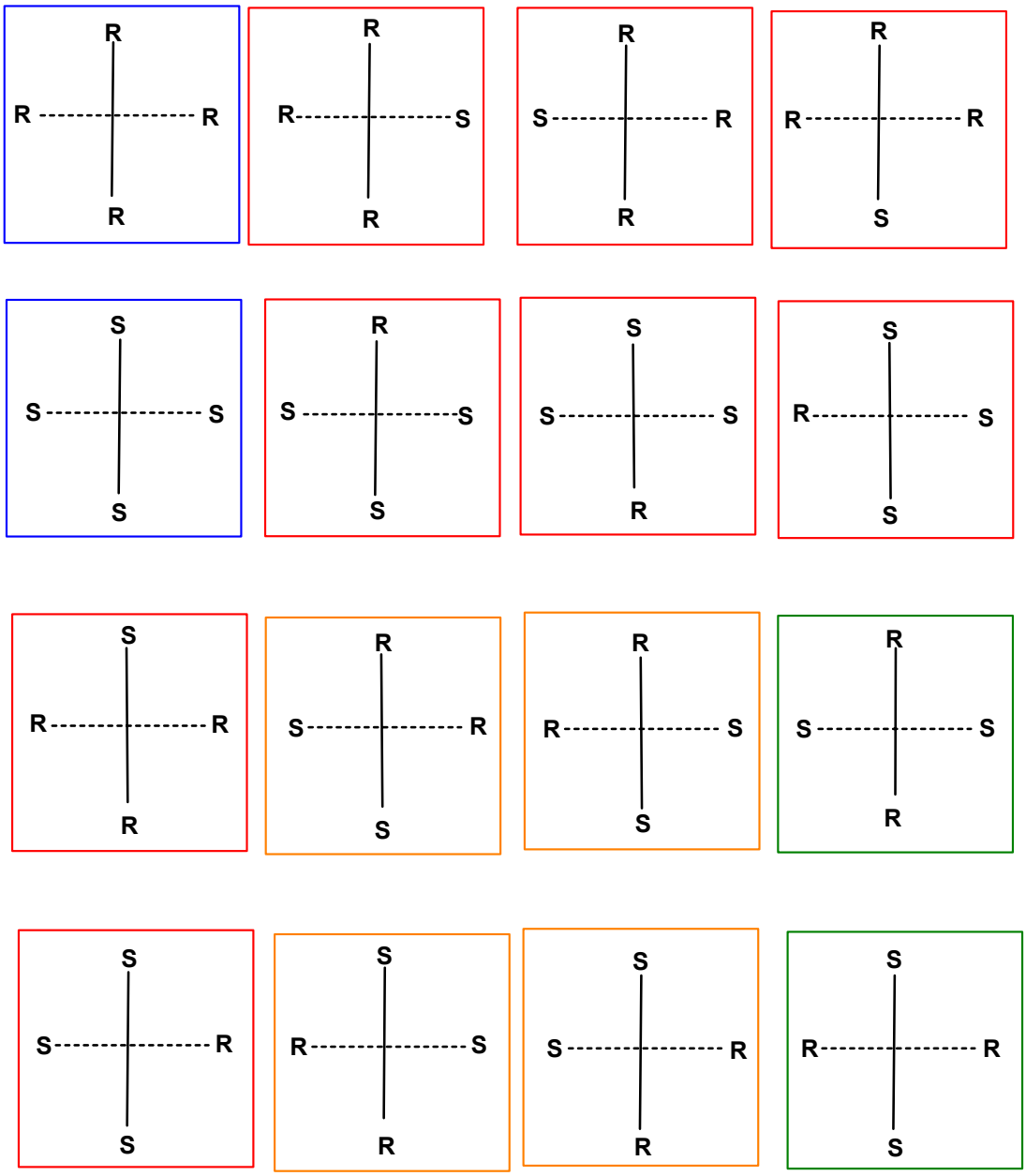
Spektrum 6.7. (V) bileşiğine bir mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyon karışımının ve (VI,VII) ve (X) bileşiklerinin B bölgelerinin genişletilmiş ^{31}P NMR spektrumları

6.1.5. Dört Kiral Merkezli Türevler

Akiral (I) bileşiğinin asimetrik dinükleofilik reaktif, 3-amino-1-propanol ile 1:4 mol oranında reaksiyonundan oluşabilecek dört kiral merkezli bileşiklerin teorik olarak konfigürasyonları ve simetrileri aşağıda belirtilmiştir (6.4).



(6.4)



1: 2: 4: 1 oranında dört izomer

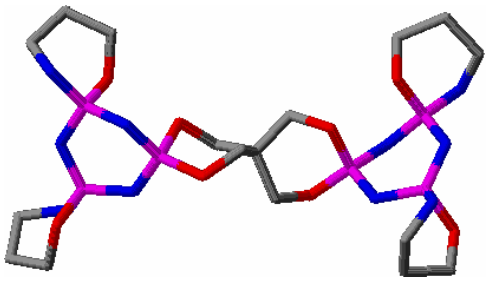
4a - *trans–trans* - C_2, S_4

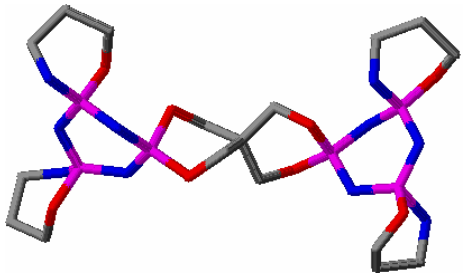
4b - *cis–trans* - C_1

4c - *cis–cis* - C_1

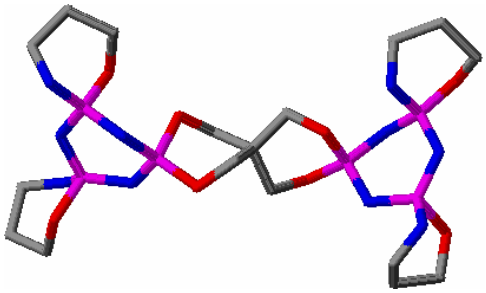
4d - *trans–trans* - C_1

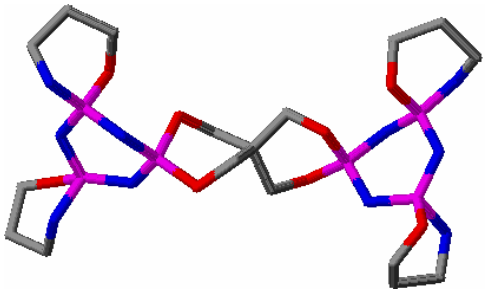
1:4 mol oranındaki reaksiyondan (XI), (XII), (XIII), (XIV) ve (XV) bileşikleri izole edildi. Teorik olarak dört ürün beklenirken, elde edilen beş ürünün teorik orana uymadığı görülmektedir. Elde edilen (XI) ve (XIII) bileşiklerinin ve reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumlarından da (Spektrum 5.16, Spektrum 5.21 ve Spektrum 6.8) beklenenden farklı ürünlerin oluştuğu görülmektedir. (XI) ve (XIII) bileşiklerinin ve reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde; 3500-3600 ve 3100-3300 Hz bölgesinde A_2B spin sistemini oluşturması beklenen P(O-O) ve P(O-NH) fosfor atomlarından, iki P(O-NH) fosfor atomunun farklanmasından, dolayı A_2B spin sistemi yerine 4300-4400, 3700-3800 ve 3200-3300 Hz bölgelerinde AMX spin sisteminin oluştuğu görülmektedir. Bir fosfazen halkasına iki tane 3-amino-1-propanol grubunun bağlandığı bazı türevlerde, ^{31}P NMR spektrumunda bu iki fosforun farklandığı görülmektedir. (XI) ve (XIII) bileşiklerinin kütle spektrumlarında yapıya $O(CH_2)_3NH.HCl$ grubunun bağlandığı görülmektedir. (XII), (XIV) ve (XV) bileşiklerinin rasemat olduğu da CSA ilave edilmiş ^{31}P NMR çalışmaları sonucu piklerin ikiye yarılması ve (XV) bileşiğinin X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen bilgiler ile doğrulanmıştır. İzomerlerin hangi konfigürasyonlarda olduklarının belirlenebilmesi için iki kiral merkezli ürünlere iki mol 3-amino-1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların, reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları (Spektrum 6.8) incelenmiştir. Fakat, spektrumlar yorum yapılamayacak kadar karışıktır. (XV) bileşiğinin 4c izomeri olduğu X-ışını kırınımı verilerinden görülmektedir. Üç kiral merkezli bileşiklerin (VI, VII, VIII ve X) ve [S. J. Coles et. al. 2004] ve [Yesil S. et. al] literatürlerindeki 3-amino-1-propanol türevi bileşiklerin eşleşme sabitleri incelendiğinde, trans olan bileşiklerin eşleşme sabitlerinin cis olan bileşiklerden daha büyük olduğu gözlenmiştir. Dört kiral merkezli bileşiklerin eşleşme sabitleri incelendiğinde; (XV) bileşiğinin eşleşme sabitinin J_{AB}=66.2 Hz olması ve bu bileşiğin cis yapıda olmasına dayanarak, (XII) bileşiğinin J_{AB}=68.6 Hz eşleşme sabiti ile trans olan izomerlerden biri (4a veya 4d) olduğu, (XIV) bileşiğinin ise iki fosfazen halkasının farklanmasından dolayı J_{AB}=66.9 ve J_{AB}=68.5 Hz olarak iki farklı eşleşme sabiti gözlenmesi sebebiyle cis-trans yapıdaki (4b) izomeri olduğu söylenebilir.





4d - trans–trans → (XII) ← **4a**- trans–trans

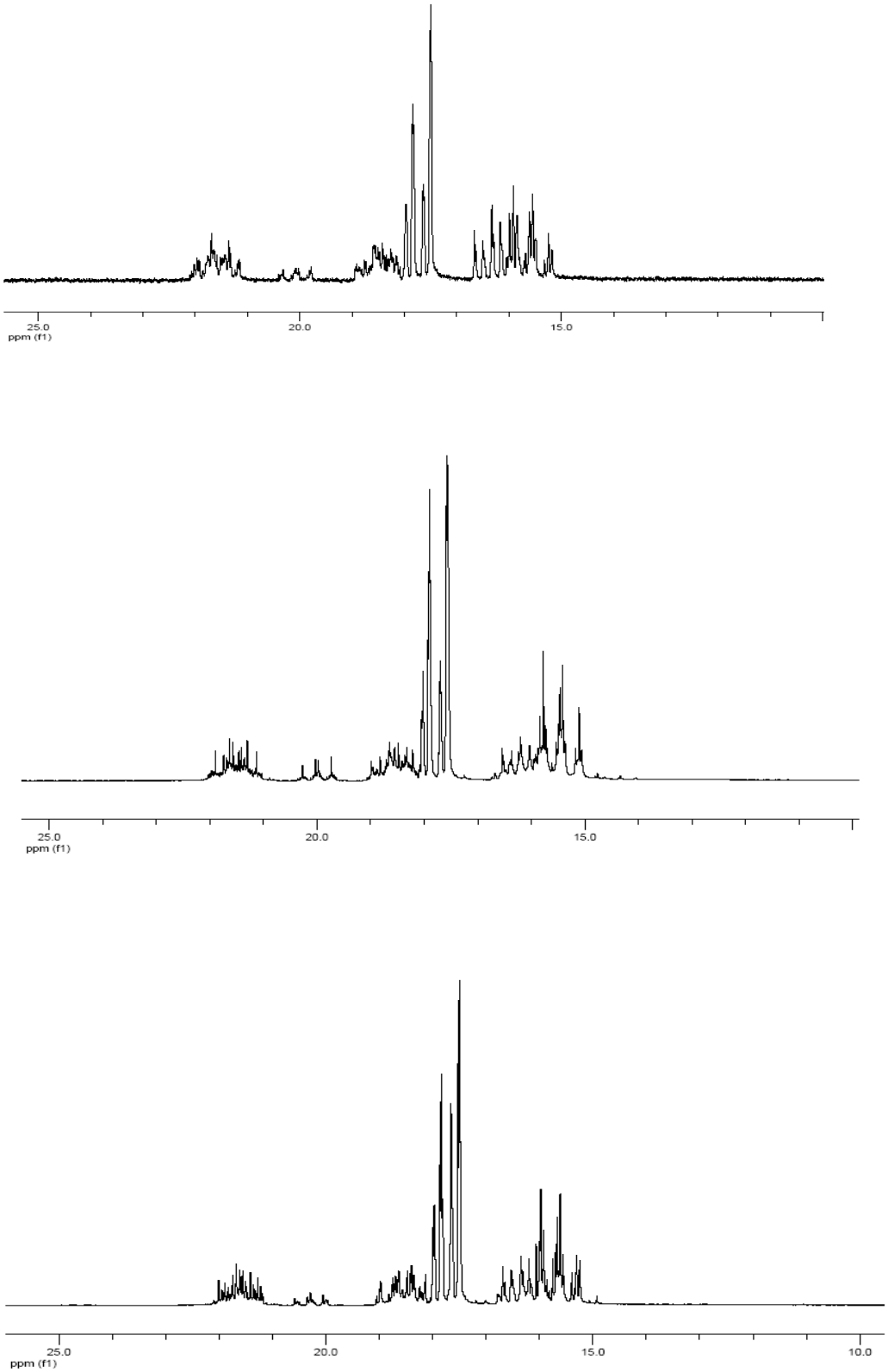




4b – cis -trans–(XIV) **4c** - cis–cis-(XV)

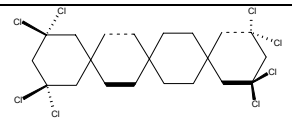
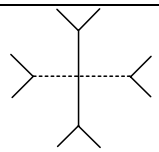
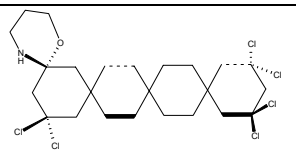
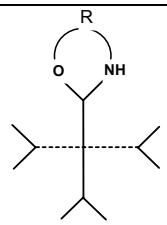
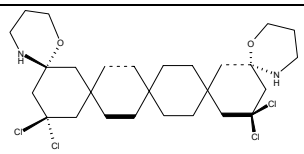
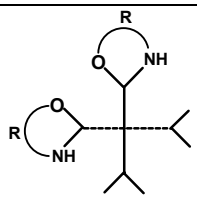
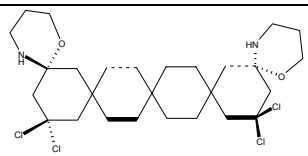
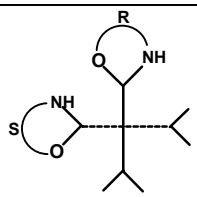
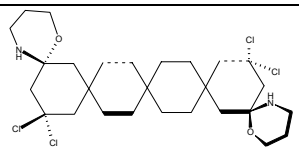
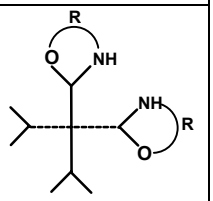
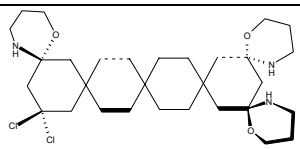
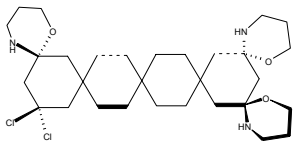
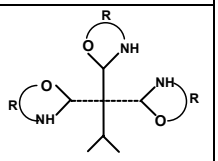
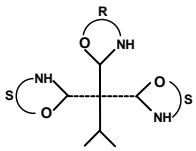
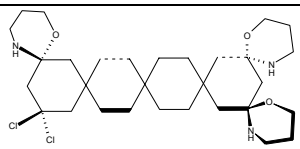
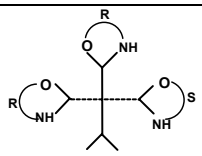
Şekil.6.4. Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapılar

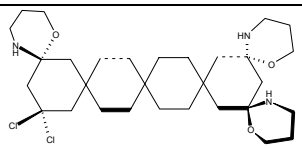
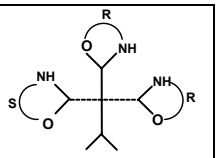
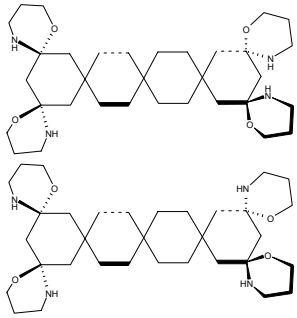
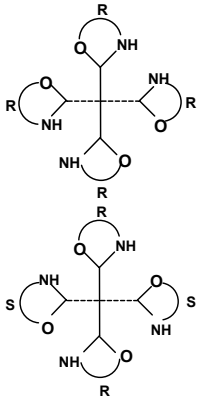
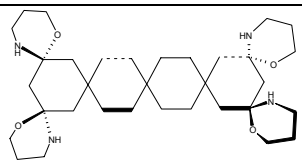
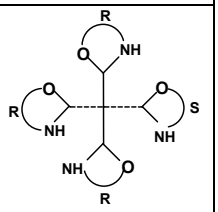
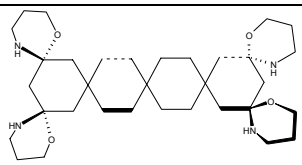
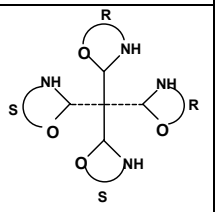
Şekil 6.4'de teorik olarak oluşması beklenen dört kiral merkezli dört izomerin Chem Sketch programı ile simule edilmiş yapıları görülmektedir (Şekil 6.4).



Spektrum 6.8. (III), (IV) ve (V) bileşiklerine 2 mol 3-amino,1-propanol ilave edilerek yapılan reaksiyonların reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR spektrumları

Tablo 6.2. Sentezlenen Bileşikler Tablosu

Sıra No	Bileşik No (İzomer No)	Görünüşü	Kapalı Formülü Molekül Ağırılığı Erime Noktası	Yapısı	Eliel diyagramı şeklinde gösterimi
1	(I)	Beyaz Kristal	$C_5H_8O_4N_6P_6Cl_8$ 685.62 255 °C		
2	(II) 1a	Beyaz Kristal	$C_8H_{15}O_5N_7P_6Cl_6$ 687.79 253 °C		
3	(III) 2a	Beyaz Kristal	$C_{11}H_{22}O_6N_8P_6Cl_4$ 688.0 316 °C bozunuyor		
4	(IV) 2b	Beyaz Katı	$C_{11}H_{22}O_6N_8P_6Cl_4$ 688.0 164 °C		
5	(V) 2c	Beyaz Kristal	$C_{11}H_{22}O_6N_8P_6Cl_4$ 688.0 187 °C bozunuyor		
6	(VI), (VII) 3a, 3d	Beyaz Katı	$C_{14}H_{29}O_7N_9P_6Cl_2$ 692.19	 	 
7	(VIII) 3b	Beyaz Katı	$C_{14}H_{29}O_7N_9P_6Cl_2$ 692.19 165-166 °C		

8	(X) 3c	Beyaz Katı	$C_{14}H_{29}O_7N_9P_6Cl_2$ 692.19 >255°C		
9	(XII) 4a veya 4d	Beyaz Katı	$C_{17}H_{36}O_8N_{10}P_6$ 694.38 >255°C		
10	(XIV) 4b	Beyaz Katı	$C_{17}H_{36}O_8N_{10}P_6$ 694.38 178-180°C bozunuyor		
11	(XV) 4c	Beyaz Kristal	$C_{17}H_{36}O_8N_{10}P_6$ 694.38 >255°C		

KAYNAKLAR

1. S. J. COLES, D. B. DAVIES, R. J. EATON, M. B. HURSTHOUSE, A. KILIÇ, R. A. SHAW AND A. USLU. ***Eur. J. Org. Chem.***, 2004**,** 1881-1886

2. A. USLU, S. J. COLES, D. B. DAVIES, R. J. EATON, M. B. HURSTHOUSE, A. KILIÇ AND R. A. SHAW. ***Eur. J. Inorg. Chem***., 2005**,** 1042-1047

3. ALLCOCK, H.R. ***Phosphorus-Nitrogen Compounds***, New York and London , 1972

4. R.A.SHAW, D. FEAKINS, W. A. LAST, ***Chem. & In.*** 1962, 510-511

5. LIEBIG, J. ***Ann. Chem***., 11, 139, 1834

6. ROSE, H. ***Ann. Chem***., 11, 131, 1834

7. STOKES, H.N. ***Z. Anorg. Chem***., 19, 36, 1899

8.MEYER, K.H.; LOTMAR W.; and PANKOW, G.W. ***Helv. Chim. Acta***., 19, 930, 1936

9. BROCKWAY L.O. and BRIGHT, W.M. ***J. Am. Chem. Soc***., 65, 1551, 1943

10.AUDRIETH F.; SCHİRMER F.B.; STEİNMAN R.; ***J. Am. Chem. Soc.***, 64,2377,1942

11. AUDRIETH F.; TOY A.D.F.; STEİNMAN R.; ***Chem.Rev.*** 32,109,1943

12. WALKER, B. J. ***Organophosphorus Chemistry***, 91, 1972

13. E.L. ELIEL, S.H WILEN, AND L. MANDER, ***Stereochemistry Of Organic Compounds*** Wiley: London 1994

14. SHAW, R.A; AL-MADFA, H.A. ; SHAW, L.S. ***Phosphorus, Sulfur, and Silicon***, 56, 133, 1991

15. YEŞILOT, S; ***Doktora tezi***; GYTE, 2003

16. COLES S.J, DAVIES D.B, EATON R.J, HURTSHOUSE M.B, KILIÇ A, SHAW R.A, USLU A, YEŞILOT S AND ŞAHIN S**,** ***Inorganic Chemistry Communication***, 2004, 7, 657-661.

17. BEŞLI S, DAVIES D.B, KILIÇ A, SHAW R.A, ŞAHIN Ş, USLU A, YEŞILOT S; ***Journal of Chromatography A,*** 2006, 1132, 201-205.

18. YEŞILOT, S; COŞUT B; ***Inorganic Chemistry Communication***, 2007

19. BEŞLI S, COLES S.J, DAVIES D.B, EATON R.J, HURTSHOUSE M.B, KILIÇ A, MAYER T.A, SHAW R.A., ÇIFTÇI G. Y and YEŞILOT S ; ***J. Am. Chem. Soc. ,*** 2003, 125, 16, 4944-4950

20. BEŞLI S, COLES S.J, DAVIES D.B, EATON R.J, HURTSHOUSE M.B, KILIÇ A, SHAW R.A and YEŞILOT S; ***Inorganic Chemistry Communication,*** 2004, 7, 842-846.

21. COLES S.J, DAVIES D.B, EATON R.J, HURTSHOUSE M.B, KILIÇ A, SHAW R.A and USLU A**,** ***Dalton Trans,*** 2006,1-11

22. COLES S.J, DAVIES D.B, EATON R.J, HURTSHOUSE M.B, KILIÇ A, SHAW R.A and USLU A**,** ***Dalton Transactions,*** 2007, 2040-2047

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Of'da doğdu. 1996 yılında Beşikdüzü Anadolu Öğretmen Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı. 2001 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansını tamamladı. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Doktora eğitimine başladı. 2001 yılı Aralık ayından itibarende Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

EK.1. (II) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	**ssf0963a (306-509)**	
Empirical formula	$C_8H_{15}Cl_6N_7O_5P_6$	
Formula weight	687.79	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.89140 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	a = 11.925(15) Å	α = 90°
	b = 14.250(18) Å	β = 101.104(13)°
	c = 14.929(19) Å	γ = 90°
Volume	2489(5) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.835 Mg / m^3	
Absorption coefficient	1.113 mm^{-1}	
$F(000)$	1376	
Crystal	Rod; colourless	
Crystal size	0.04 × 0.005 × 0.005 mm^3	
θ range for data collection	2.18 – 27.50°	
Index ranges	$-12 \le h \le 12$, $-14 \le k \le 14$, $-14 \le l \le 15$	
Reflections collected	10189	
Independent reflections	2882 [R_{int} = 0.0851]	
Completeness to θ = 27.50°	99.3 %	
Absorption correction	Semi–empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9890 and 0.9568	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2882 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.781	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1$ = 0.1830, $wR2$ = 0.4670	
R indices (all data)	$R1$ = 0.2176, $wR2$ = 0.4844	
Largest diff. peak and hole	1.179 and –0.782 e Å^{-3}	

Diffractometer: *Bruker ApexII* area detector (ω scans). **Cell determination:** ApexII **Data collection:** ApexII. **Data reduction and cell refinement**: SAINT, **Absorption correction**: *SADABS*. S**tructure solution**: *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A**46** 467–473). S**tructure refinement**: *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany).

P1-P2 = 2.744, P2-P3 = 2.736, P1-P3 = 2.794, max deviation = 0.123 (N1), P4-P5 = 2.732, P5-P6 = 2.755, P4-P6 = 2.739, max deviation = 0.098 (P4).
Chirality: P1 = R

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–O1	1.29(5)
C1–C2	1.53(5)
C2–C3	1.61(5)
C3–N4	1.23(4)
C4–O3	1.51(3)
C4–C5	1.54(3)
C5–C7	1.50(3)
C5–C6	1.52(3)
C5–C8	1.62(3)
C6–O2	1.44(3)
C7–O5	1.44(3)
C8–O4	1.44(3)
N1–P1	1.560(19)
N1–P2	1.57(2)
N2–P3	1.565(18)
N2–P2	1.615(19)
N3–P3	1.59(2)
N3–P1	1.62(2)
N4–P1	1.73(2)
N5–P5	1.541(18)
N5–P4	1.572(19)
N6–P5	1.60(2)
N6–P6	1.62(2)
N7–P6	1.59(2)
N7–P4	1.57(2)
O1–P1	1.65(2)
O2–P2	1.572(17)
O3–P2	1.599(15)
O4–P4	1.590(17)
O5–P4	1.580(17)
P3–Cl2	1.989(10)
P3–Cl1	2.005(10)
P5–Cl3	2.005(10)
P5–Cl4	2.002(10)
P6–Cl6	1.966(10)
P6–Cl5	2.004(11)
O1–C1–C2	110(3)
C1–C2–C3	110(3)
N4–C3–C2	115(3)
O3–C4–C5	109.1(19)
C7–C5–C4	112(2)
C7–C5–C6	112.3(19)
C4–C5–C6	110.1(19)
C7–C5–C8	107.8(19)
C4–C5–C8	104.4(18)
C6–C5–C8	110(2)
O2–C6–C5	109.1(18)
O5–C7–C5	110.5(19)
O4–C8–C5	108.9(19)
P1–N1–P2	122.4(14)
P3–N2–P2	118.7(11)
P3–N3–P1	121.1(14)
C3–N4–P1	114(2)
P5–N5–P4	122.7(12)
P5–N6–P6	117.7(14)
P6–N7–P4	120.4(12)
C1–O1–P1	123(3)
C6–O2–P2	118.1(14)
C4–O3–P2	117.1(14)
C8–O4–P4	118.2(15)
C7–O5–P4	117.1(15)
N1–P1–N3	115.9(11)
N1–P1–O1	112.8(12)
N3–P1–O1	109.0(12)
N1–P1–N4	108.4(11)
N3–P1–N4	107.5(12)

O1–P1–N4	102.2(11)
N1–P2–O2	109.2(10)
N1–P2–O3	105.3(10)
O2–P2–O3	104.7(9)
N1–P2–N2	118.6(10)
O2–P2–N2	109.2(10)
O3–P2–N2	109.0(9)
N2–P3–N3	120.3(12)
N2–P3–Cl2	110.0(9)
N3–P3–Cl2	108.6(10)
N2–P3–Cl1	106.9(8)
N3–P3–Cl1	108.6(9)
Cl2–P3–Cl1	100.6(5)
N5–P4–O5	112.4(10)
N5–P4–N7	116.9(10)
O5–P4–N7	107.8(11)
N5–P4–O4	108.0(10)
O5–P4–O4	103.6(9)
N7–P4–O4	107.1(11)
N5–P5–N6	119.3(11)
N5–P5–Cl3	109.5(9)
N6–P5–Cl3	108.3(8)
N5–P5–Cl4	111.3(8)
N6–P5–Cl4	105.1(9)
Cl3–P5–Cl4	101.8(4)
N7–P6–N6	119.5(11)
N7–P6–Cl6	108.4(8)
N6–P6–Cl6	106.2(8)
N7–P6–Cl5	110.5(9)
N6–P6–Cl5	109.8(9)
Cl6–P6–Cl5	100.6(5)

EK.2. (XIII) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	**2007src1142 (307-510-4)**	
Empirical formula	$C_{17.50}H_{36.50}Cl_{0.50}N_{10}O_8P_6$	
Formula weight	718.61	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	*P*–1	
Unit cell dimensions	a = 9.6107(3) Å	α = 95.945(2)°
	b = 13.1064(3) Å	β = 108.6670(10)°
	c = 13.7556(4) Å	γ = 103.670(2)°
Volume	1564.51(8) Å^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.525 Mg / m^3	
Absorption coefficient	0.445 mm^{-1}	
F(000)	748	
Crystal	Plate; colourless	
Crystal size	0.10 × 0.03 × 0.01 mm^3	
θ range for data collection	3.19 – 27.50°	
Index ranges	$-12 \le h \le 12$, $-17 \le k \le 16$, $-17 \le l \le 17$	
Reflections collected	32713	
Independent reflections	7129 [R_{int} = 0.0519]	
Completeness to θ = 27.50°	99.2 %	
Absorption correction	Semi–empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9569	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7129 / 0 / 409	
Goodness-of-fit on F^2	1.084	
Final *R* indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	*R1* = 0.1088, *wR2* = 0.2639	
R indices (all data)	*R1* = 0.1308, *wR2* = 0.2806	
Largest diff. peak and hole	1.509 and –0.737 e Å^{-3}	

Diffractometer: *Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement**: *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. **276**: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction**: *SADABS Version 2.10.* (G. M. Sheldrick (2003)) Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. S**tructure solution**: *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A**46** 467–473). S**tructure refinement**: *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** *PLATON* (A.L. Spek, J. Appl. Crystallogr. 2003, 36, 7).

Special details:
0.33% CH_2Cl_2
P1-P2 = 2.763, P2-P3 = 2.789, P1-P3 = 2.760, max deviation = 0.106 (P1).
P4-P5 = 2.755, P5-P6 = 2.772, P4-P6 = 2.780, max deviation = 0.070 (P5).

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°].

C1–N4	1.479(9)	C11–C8–C9	110.4(5)
C1–C2	1.532(9)	C10–C8–C9	109.9(5)
C2–C3	1.503(10)	O4–C9–C8	108.2(5)
C3–O1	1.461(10)	O5–C10–C8	110.2(5)
C4–N5	1.409(16)	O6–C11–C8	111.6(5)
C4–C5	1.46(2)	N9–C12–C13	112.2(9)
C5–C6	1.47(2)	C14–C13–C12	112.7(10)
C6–O2	1.324(13)	C13–C14–O7	107.8(11)
C7–O3	1.453(7)	N10–C15–C16	111.1(8)
C7–C8	1.520(8)	C17–C16–C15	109.9(7)
C8–C11	1.520(9)	O8–C17–C16	111.7(8)
C8–C10	1.541(8)	P1–N1–P2	121.2(3)
C8–C9	1.544(8)	P2–N2–P3	124.3(4)
C9–O4	1.457(7)	P1–N3–P3	120.5(3)
C10–O5	1.454(7)	C1–N4–P2	115.9(5)
C11–O6	1.447(7)	C4–N5–P3	121.0(10)
C12–N9	1.509(13)	P5–N6–P4	120.7(3)
C12–C13	1.54(2)	P5–N7–P6	122.9(4)
C13–C14	1.43(2)	P4–N8–P6	122.4(4)
C14–O7	1.457(13)	C12–N9–P5	115.6(7)
C15–N10	1.403(11)	C15–N10–P6	118.9(5)
C15–C16	1.524(12)	C3–O1–P2	117.2(4)
C16–C17	1.518(11)	C6–O2–P3	128.1(9)
C17–O8	1.388(10)	C7–O3–P1	119.2(4)
N1–P1	1.562(5)	C9–O4–P1	116.6(4)
N1–P2	1.609(5)	C10–O5–P4	118.5(4)
N2–P2	1.568(7)	C11–O6–P4	116.7(4)
N2–P3	1.587(7)	C14–O7–P5	119.4(7)
N3–P1	1.588(6)	C17–O8–P6	119.4(6)
N3–P3	1.590(6)	N1–P1–N3	119.1(3)
N4–P2	1.639(6)	N1–P1–O3	107.8(3)
N5–P3	1.640(8)	N3–P1–O3	110.0(3)
N6–P5	1.583(6)	N1–P1–O4	108.0(3)
N6–P4	1.587(5)	N3–P1–O4	108.7(3)
N7–P5	1.572(6)	O3–P1–O4	101.9(2)
N7–P6	1.583(7)	N2–P2–O1	109.0(3)
N8–P4	1.577(5)	N2–P2–N1	116.1(3)
N8–P6	1.597(7)	O1–P2–N1	107.7(3)
N9–P5	1.622(7)	N2–P2–N4	110.2(3)
N10–P6	1.636(6)	O1–P2–N4	101.8(3)
O1–P2	1.583(5)	N1–P2–N4	111.0(3)
O2–P3	1.580(6)	O2–P3–N2	106.8(4)
O3–P1	1.589(4)	O2–P3–N3	108.9(4)
O4–P1	1.594(4)	N2–P3–N3	116.4(3)
O5–P4	1.592(5)	O2–P3–N5	103.9(4)
O6–P4	1.592(4)	N2–P3–N5	110.9(4)
O7–P5	1.588(7)	N3–P3–N5	109.1(4)
O8–P6	1.584(6)	N8–P4–N6	118.2(3)
C18–Cl2	1.61(3)	N8–P4–O6	108.6(3)
C18–Cl1	1.63(3)	N6–P4–O6	109.7(3)
		N8–P4–O5	107.7(3)
N4–C1–C2	109.8(6)	N6–P4–O5	108.8(3)
C3–C2–C1	111.4(6)	O6–P4–O5	102.7(2)
O1–C3–C2	110.6(6)	N7–P5–N6	117.6(3)
N5–C4–C5	119.1(14)	N7–P5–O7	109.1(4)
C4–C5–C6	118.5(11)	N6–P5–O7	106.0(3)
O2–C6–C5	117.5(13)	N7–P5–N9	107.6(4)
O3–C7–C8	111.6(5)	N6–P5–N9	110.0(4)
C7–C8–C11	110.4(5)	O7–P5–N9	106.1(5)
C7–C8–C10	107.6(5)	N7–P6–O8	107.5(4)
C11–C8–C10	109.1(5)	N7–P6–N8	115.8(3)
C7–C8–C9	109.4(5)	O8–P6–N8	109.4(4)

N7–P6–N10	110.6(4)
O8–P6–N10	102.2(3)
N8–P6–N10	110.3(4)
Cl2–C18–Cl1	110.9(16)