T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ARİL-ALKİL DİAMİNOFOSFİNİK ASİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cahit ÖREK

Anabilim Dalı: Kimya

Programı: Organik Kimya

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Metin KOPARIR

AĞUSTOS–2012

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI ARİL-ALKİL DİAMİNOFOSFİNİK ASİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cahit ÖREK

(091117130)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17 Temmuz 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 3 Ağustos 2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Metin KOPARIR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ahmet CANSIZ (F.Ü)

Doç. Dr. Cengiz TATAR (F.Ü)

AĞUSTOS–2012

ÖNSÖZ

Aminofosfinik asitler, biyolojik süreçlerdeki rollerinin anlaşılmasıyla birlikte gün geçtikçe önem kazanmıştır. Farmakolojik olarak aktif bileşikler olduğu kanıtlanmasına rağmen geniş çapta araştırılan aminofosfonik asitlere nazaran daha az çalışma konusu olmuştur. Bu kapsamda sentezlemiş olduğumuz maddelerin farklı disiplinlerde yeni araştırma konuları oluşturacağını düşünmekteyiz.

Bu çalışmanın seçimi, planlanması, yürütülmesi ve hazırlanmasında bana her konuda yardımcı olan, çalışmalarım süresince benden her türlü anlayış ve ilgiyi esirgemeyen, bilgi, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, kendisiyle çalışma fırsatına sahip olduğum için kendimi şanslı hissettiğim, bilim adamı sıfatı ve kişiliğiyle her zaman kendime örnek alacağım değerli hocam Sayın Doç. Dr. Metin KOPARIR' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ahmet CANSIZ, Doç. Dr. Mustafa KARATEPE ve Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER 'e teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda emeği geçen, dostluklarını esirgemeyen Osman ŞAP, Demet ERCAN, Abdurrazak SÖYLEMEZ ve M. Fatih CANSIZ' a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmama FF.11.17 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklara katlanarak bugünlere getiren Anne ve Babama teşekkürü bir borç bilirim.

Cahit ÖREK

Ağustos–2012

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

SAYFA NO

ÖNSÖZ ii
ÖZET vii
SUMMARY. viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
TABLOLARIN DİZİNİ xiv
SEMBOLLER DİZİNİ xv
1. GİRİŞ 1
1.1. Schiff Bazları 1
1.1.1. Schiff Bazların Özellikleri 1
1.1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması 3
1.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları 6
1.1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler 7
1.1.4.1. Tautomerleşme 7
1.1.4.2. Fotokromik ve Termokromik Özellikleri 9
1.1.4.2. Hidrojen Bağı 11
1.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi 12
1.2. Organofosfor Kimyası 13
1.2.1. Organofosfor Kimyası İle İlgili Genel Bilgiler 13
1.2.2. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılmaları (IUPAC) 14
1.3. Aminoalkilfosfinik Asitler 16
1.3.1. Aminoalkilfosfinik Asitlerin Hazırlanışı 16
1.3.1.1. Michaelis-Arbuzov Reaksiyonu Üzerinden 16
1.3.1.2. P-H grubunun C=N Bağına Katılması Üzerinden 17
1.3.1.3. Hipofosforöz Asit ve Fosfonöz Asitin Mannich Tipi Reaksiyonu Üzerinden 18
1.3.2. Aminofosfinik Asitlerin Biyolojik Aktiviteleri 18
2. MATERYAL VE METOT 20
2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler 20
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler 20
2.2.1. Reaktifler 20

2.2.2. Çözücüler 21
2.3. Deneysel Kısım …. 21
2.3.1. 2,2'-[Etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1a) 21
2.3.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin'in Sentezi (1b) 22
2.3.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin'in Sentezi (1c) 22
2.3.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in Sentezi (1d) 23
2.3.5. 2,2'-[Propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1e) 24
2.3.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1f) 25
2.3.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Sentezi (1g) 25
2.3.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1h) 26
2.3.9. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1i) 27
2.3.10. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1j) 28
2.3.11. 2,2-Dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Sentezi (1k) 28
2.3.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2a) 29
2.3.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2b) 30
2.3.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in Sentezi (2c) 31
2.3.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2d) 31
2.3.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2e) 32
2.3.17. Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in Sentezi (2f) 33
2.3.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit) in Sentezi (2g) 33
2.3.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit) in Sentezi (2h) 34

2.3.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]} bis(fosfinik asit) in Sentezi (2i) 35
3. BULGULAR 36
3.1. 2,2'-[Etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1a) 36
3.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1b) 37
3.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1c) . 39
3.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1d) . 41
3.5. 2,2'-[Propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1e) .. 42
3.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1f) 44
3.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1g) 46
3.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1h) 47
3.9. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1i) 49
3.10. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1j) 51
3.11. 2,2-Dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1k) 52
3.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2a) 54
3.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2b) 56
3.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2c) 57
3.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2d) 59
3.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2e) 61
3.17. {Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2f) 63

3.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})
bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2g) 64
3.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})
bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2h) 66
3.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}
bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2i) 69
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 72
4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Analizi 72
4.1.1. FT-IR Analizi 72
4.1.2. NMR Analizi 73
4.2. Sentezlenen Aminofosfinik Asitlerin Analizi 75
4.2.1. FT-IR Analizi 75
4.2.2. NMR Analizi 76
KAYNAKLAR 80
ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

İki aşamalı olarak planlan bu çalışmanın ilk aşamasında dört adet aromatik aldehit ile üç adet diamin etkileştirilerek toplamda onbir bis-Schiff bazı sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. İkinci aşamada, sentezlenmiş olan bis-Schiff bazları ile H_3PO_2 (hipofosföröz asit) etkileştirilerek dokuz adet bis-aminofosfinik asit elde edilmiştir. Elde edilen yapılar ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{31}P-NMR ve FT-IR teknikleriyle aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Organofosfor Bileşikler, Aminofosfinik Asitler, Schiff Bazları

SUMMARY

Synthesis and characterization of some derivatives of aryl-alkyl diaminophosphinic acid.

In the first stage of this work which was planned in two stages, eleven bis-Schiff base compounds were synthesized by using four aromatic aldehydes and three diamine. In the second stage of this study nine bis-aminophosphinic acid were synthesized by using H_3PO_2 (hypophosphorus acid) with bis-Schiff base. The structures of all the synthesized compounds were characterized by using ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{31}P-NMR and FT-IR Spectroscopy techniques.

Keywords: Organophosphorus Compounds, Aminophosphinic acid, Schiff base

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon 2
Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon gösterimi 4
Şekil 1.3. İmin oluşum mekanizması 4
Şekil 1.4. Schiff baz türevlerinin asimetrik alkilasyona ait genel reaksiyon 7
Şekil 1.5. o-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar 8
Şekil 1.6. İmin-enamin tautomerizmi 9
Şekil 1.7. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizmde üç özel moleküler yapıları 10
Şekil 1.8. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları 11
Şekil 1.9. (a) 1-Aminoalkilfosfinik asitlere ait genel yapı (b) 1-Aminoalkilfosfonik asitlere ait genel yapı 16
Şekil 1.10. Michaelis-Arbuzov reaksiyonuna ait genel reaksiyon şeması 17
Şekil 1.11. P-H grubunun C=N bağına katılmasına ait reaksiyon şeması 17
Şekil 1.12. Aminoalkilfosfinik asitin hipofosforöz asitin Mannich tipi reaksiyonu ile eldesi 18
Şekil 2.1. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1a) oluşum reaksiyonu 21
Şekil 2.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in (1b) oluşum reaksiyonu 22
Şekil 2.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in (1c) oluşum reaksiyonu 23
Şekil 2.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in (1d) oluşum reaksiyonu 24
Şekil 2.5. 2,2'-[propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1e) oluşum reaksiyonu 24
Şekil 2.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1f) sentez reaksiyonu 25
Şekil 2.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in (1g) sentez reaksiyonu 26
Şekil 2.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1h) sentez reaksiyonu 27

Şekil 2.9. 2,2-dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1i) sentez reaksiyonu 27
Şekil 2.10. 2,2-dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1j) sentez reaksiyonu 28
Şekil 2.11. 2,2-dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in (1k) sentez reaksiyonu 29
Şekil 2.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2a) sentez reaksiyonu 30
Şekil 2.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2b) sentez reaksiyonu 30
Şekil 2.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in (2c) sentez reaksiyonu 31
Şekil 2.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2d) sentez reaksiyonu 32
Şekil 2.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2e) sentez reaksiyonu 32
Şekil 2.17. {Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in (2f) sentez reaksiyonu 33
Şekil 2.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit) in (2g) sentez reaksiyonu 34
Şekil 2.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]}) bis(fosfinik asit) in (2h) sentez reaksiyonu 34
Şekil 2.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]} bis(fosfinik asit) in (2i) sentez reaksiyonu 35
Şekil 3.1. 1a' nın FT-IR spektrumu 36
Şekil 3.2. 1a' nın ^{1}H-NMR spektrumu 36
Şekil 3.3. 1a' nın ^{13}C-NMR spektrumu 37
Şekil 3.4. 1b' nin FT-IR spektrumu 38
Şekil 3.5. 1b' nin ^{1}H-NMR spektrumu 38
Şekil 3.6. 1b' nin ^{13}C-NMR spektrumu 38
Şekil 3.7. 1c' nin FT-IR spektrumu 39
Şekil 3.8. 1c' nin ^{1}H-NMR spektrumu 40
Şekil 3.9. 1c' nin ^{13}C-NMR spektrumu 40

Şekil 3.10. 1d' nin FT-IR spektrumu 41
Şekil 3.11. 1d' nin ^{1}H-NMR spektrumu 41
Şekil 3.12. 1d' nin ^{13}C-NMR spektrumu 42
Şekil 3.13. 1e' nin FT-IR spektrumu 43
Şekil 3.14. 1e' nin ^{1}H-NMR spektrumu 43
Şekil 3.15. 1e' nin ^{13}C-NMR spektrumu 43
Şekil 3.16. 1f' nin FT-IR spektrumu 44
Şekil 3.17. 1f' nin ^{1}H-NMR spektrumu 45
Şekil 3.18. 1f' nin ^{13}C-NMR spektrumu 45
Şekil 3.19. 1g' nin FT-IR spektrumu 46
Şekil 3.20. 1g' nin ^{1}H-NMR spektrumu 46
Şekil 3.21. 1g' nin ^{13}C-NMR spektrumu 47
Şekil 3.22. 1h' nin FT-IR spektrumu 48
Şekil 3.23. 1h' nin ^{1}H-NMR spektrumu 48
Şekil 3.24. 1h' nin ^{13}C-NMR spektrumu 48
Şekil 3.25. 1i' nin FT-IR spektrumu 49
Şekil 3.26. 1i' nin ^{1}H-NMR spektrumu 50
Şekil 3.27. 1i' nin ^{13}C-NMR spektrumu 50
Şekil 3.28. 1j' nin FT-IR spektrumu 51
Şekil 3.29. 1j' nin ^{1}H-NMR spektrumu 51
Şekil 3.30. 1j' nin ^{13}C-NMR spektrumu 52
Şekil 3.31. 1k' nin FT-IR spektrumu 53
Şekil 3.32. 1k' nin ^{1}H-NMR spektrumu 53
Şekil 3.33. 1k' nın ^{13}C-NMR spektrumu 53
Şekil 3.34. 2a' nın FT-IR spektrumu 54
Şekil 3.35. 2a' nın ^{1}H-NMR spektrumu 55
Şekil 3.36. 2a' nın ^{13}C-NMR spektrumu 55
Şekil 3.37. 2b' nin FT-IR spektrumu 56
Şekil 3.38. 2b' nın ^{1}H-NMR spektrumu 56
Şekil 3.39. 2b' nın ^{13}C-NMR spektrumu 57
Şekil 3.40. 2c' nin FT-IR spektrumu 58
Şekil 3.41. 2c' nin ^{1}H-NMR spektrumu 58
Şekil 3.42. 2c' nin ^{13}C-NMR spektrumu 58

Şekil 3.43. 2d' nin FT-IR spektrumu 59
Şekil 3.44. 2d' nin ^{1}H-NMR spektrumu 60
Şekil 3.45. 2d' nin ^{13}C-NMR spektrumu 60
Şekil 3.46. 2e' nin FT-IR spektrumu 61
Şekil 3.47. 2e' nin 1H-NMR spektrumu 61
Şekil 3.48. 2e' nin ^{13}C-NMR spektrumu 62
Şekil 3.49. 2e' nin DTA grafiği 62
Şekil 3.50. 2f' nin FT-IR spektrumu 63
Şekil 3.51. 2f' nin ^{1}H-NMR spektrumu 63
Şekil 3.52. 2f' nin ^{13}C-NMR spektrumu 64
Şekil 3.53. 2g' nin FT-IR spektrumu 65
Şekil 3.54. 2g' nin ^{1}H-NMR spektrumu 65
Şekil 3.55. 2g' nin ^{13}C-NMR spektrumu 65
Şekil 3.55. 2g' nin ^{31}P-NMR spektrumu 66
Şekil 3.56. 2h' nin FT-IR spektrumu 67
Şekil 3.57. 2h' nin ^{1}H-NMR spektrumu 67
Şekil 3.58. 2h' nin ^{13}C-NMR spektrumu 67
Şekil 3.59. 2h' nin ^{31}P-NMR spektrumu 68
Şekil 3.60. 2h' nin DTA grafiği 68
Şekil 3.61. 2i' nin FT-IR spektrumu 69
Şekil 3.62. 2i' nin ^{1}H-NMR spektrumu 69
Şekil 3.63. 2i' nin ^{13}C-NMR spektrumu 70
Şekil 3.64. 2i' nin ^{31}P-NMR spektrumu 70
Şekil 3.65. 2i' nin DTA grafiği 70
Şekil 4.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel mekanizma 72
Şekil 4.2. Fenolün rezonans sınır formülü 73
Şekil 4.3. Anisolün rezonans sınır formülü 74
Şekil 4.4. Nitrobenzenin rezonans sınır formülü 74
Şekil 4.5. Aminofosfinik asitlerin oluşumuna ait genel mekanizma 75
Şekil 4.6. 2a-i maddelerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik pikleri 76
Şekil 4.7. –PH protonuna ait yarılma 77
Şekil 4.8. Oluşacak ürünün olası konfigürasyonları 78
Şekil 4.9. Kiral karbonlara ait pikler. 78

Şekil 4.10. Simetrik fosforlara ait pikler. 79

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Bazı organofosfor bileşiklerinin adlandırılması 14
Tablo 1.2. Fosfor kimyasında ana asitler ve asit türevlerinin adlandırılması 15
Tablo 1.3. Bazı Organofosfor bileşiklerinin adlandırılması 15

SEMBOLLER DİZİNİ

DMF : Dimetil Formamid

DMSO : Dimetil Sülfoksit

DTA : Differansiyel Termal Analiz

ESR : Elektron Spin Rezonans

HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

MDA : Malondialdehit

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

RNA : Ribonükleik asit

SOD : Süperoksit dismutaz

TGA : Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Günümüzde; organik sentezlerde geniş antimikrobiyal ve biyolojik aktiviteye sahip polifonksiyonel bileşiklerin sentezi önemli bir alan oluşturmaktadır Organofosforlu bileşikler sahip oldukları biyolojik ve fiziksel özelliklerinin yanında sentetik ara ürün olarak da kullanılmasından dolayı endüstriyel, tarımsal ve tıbbi kimya alanlarında geniş bir uygulama alanı bulmuştur [1].

α-Aminofosfonik ve -fosfinik asitler, α-aminokarboksilik asitlerin fosfor analoglarıdır ve bu yüzden de önemli biyolojik öneme sahiptirler [2]. Birçok doğal ve sentetik aminofosfinik asit, enzim inhibitörü (HIV-proteaz [3], renin [4], PTPases [5]) ve antibiyotik [6] gibi çeşitli biyolojik özellik gösterir. Farmakolojik olarak aktif olmaları kanıtlanmalarına rağmen, geniş bir şekilde araştırılan α-aminofosfonik asitlerin aksine α-aminofosfinik asitler ile ilgili rapor edilen daha az çalışma vardır.

Bu açıdan bakıldığında sentezlediğimiz bu maddelerin, tıpta ve farmakolojide yeni çalışma alanları oluşturacağı kanaatindeyiz.

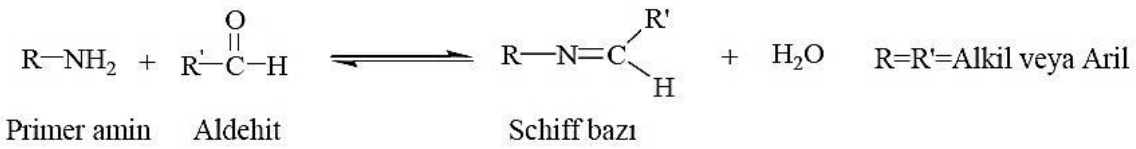
1.1. Schiff Bazları

1.1.1 Schiff Bazların Özellikleri

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1860'da Alman kimyager Huge Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1932 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır [7,8].

Schiff bazları genellikle, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonu ile oluşmaktadır (Şekil 1.1.). Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının etkisi kadar kullanılan aldehit miktarının da önemli olduğu bulunmuştur. Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β diketonlar, fenoller, pridoksal, o-

hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil pridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve pürüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise diaminler, alkil aminler, aminoasitlerdir.



Şekil 1.1. Schiff baz oluşumuna ait genel reaksiyon

R' ve R grubu bir aromatik ya da alifatik grup olabilir. Etkin konjuge sisteme sahip olan aromatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları daha kararlı ve hidrolize karşı dirençli iken, alifatik aldehitlerden oluşan Schiff bazları hızlı bir şekilde polimerleşebilir ve kararsızdır [9]. Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde, asitlerin etkisi ile hemen hidroliz olurlar. Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. *Orto* ve *para* metoksi sübtitüentli diaril ketiminler de rezonans yapılarından dolayı oldukça yavaş hidrolizlenir.

Schiff bazları kolayca hidroliz olabildiklerinden, sentezleri sırasında susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su ise azeotrop bir karışım oluşturabileceği bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıklarda bile uygun bir çözücü ortamında aminlerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarında aldehitte para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin bulunması reaksiyon hızını arttırırken, amin gibi elektron verici sübstitüenlerin bulunması reaksiyon hızını azalttığı anlaşılmıştır.

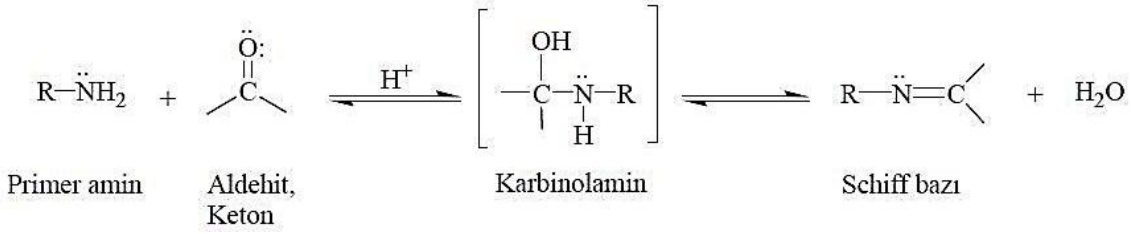
Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip, Schiff bazılarını oluştururken bu işlem ketonlarda o kadar kolay değildir. Ketonlardan Schiff bazları elde etmek için yüksek sıcaklık, uygun pH aralığı, uzun reaksiyon süresi, katalizör seçimi ve

ortamda oluşan su ile azeotrop karışım oluşturabilecek uygun bir çözücünün seçilmesi gerekmektedir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Aldolize olmayan aldehit ve ketonlar ancak asidik ortamda aminlerle kondenzasyon yapabilirler. Ultraviyole ışınlarının aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Ultraviyole ışığının eser miktardaki aldehiti karboksilli asite yükseltgediği bulunmuştur.

Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. -CH=N- grup içeren bu tür bileşikler, 'dikey' bir form karbon-azot çift bağ etrafında dış düzeyde dönüşüm ile fotokimyasal olarak ve 'doğrusal' bir geçiş hali boyunca iç düzeyde azot ters çevirme ile termal olarak; iki farklı yolla *syn-anti* izomerizasyona uğrayabilir. Kiral imin tipi bileşiklerde, -CH=N- fonksiyonunun en yakınındaki asimetrik bir merkez de, uyarılmış foto dönüşüme karşı bir yönelme beklenilebilir. Bu nedenle, fotoizomerizasyon, tek yönlü moleküler hareket oluşturan kiral imin bileşiklerde termal izomerizasyonu takip eder. Genellikle, imin tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir. Bu tür bileşiklerin oluşumunda amin ve karbonil grubu karşılıklı olarak bir değişime uğradıkları için yapısal dinamiklilik kazanırlar. Bu nedenle imin tipi bileşikler çift dinamik, yapısal ve hareketsel aletlerdir [10].

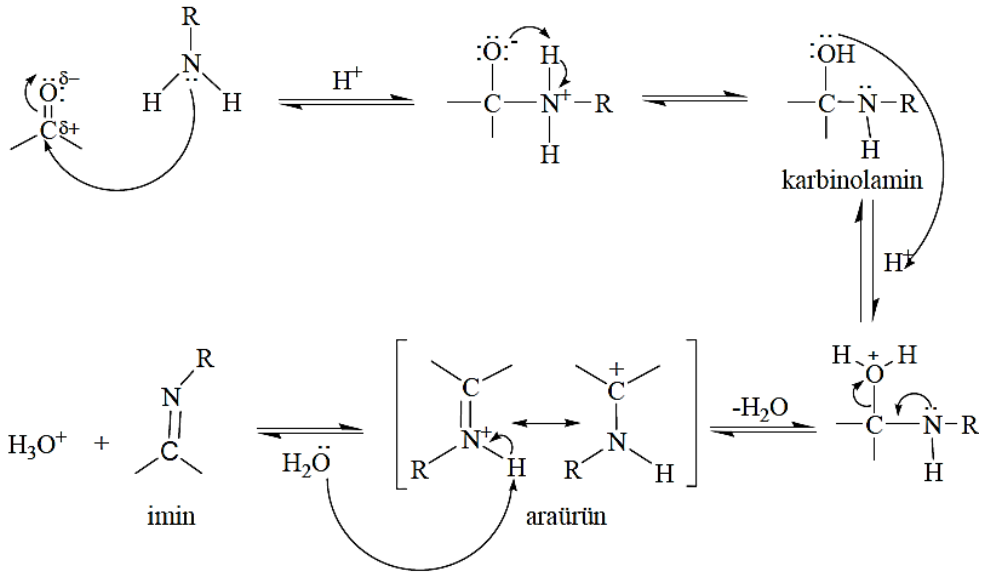
1.1.2. Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile (RNH_2) tepkime vererek iminler (RCH=NR veya R_2C=NR) diye adlandırılan karbon-azot ikili bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar (Şekil 1.2.). Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu reaksiyon sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzerdir. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir. Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur.



Şekil 1.2. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon gösterimi

İmin oluşumu, pH'a bağımlı bir reaksiyondur; çok düşük ve çok yüksek pH'da reaksiyon yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 1.3.'de görüldüğü gibi, önerilen mekanizma bir karbinolamin ara ürünü varlığında gerçekleşmektedir. İmin oluşmasının mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamakta, nükleofilik amin kısmi elektronca yoksun karbonil karbonuna katılır, oksijen azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamin ara ürünü oluşur.



Şekil 1.3. İmin oluşum mekanizması

Mekanizmanın ikinci basamağında, karbinolamindeki, -OH grubu asit tarafından protonlanarak, zayıf bir ayrılan grubu (-OH grubu) iyi bir ayrılan gruba ($-^{+}OH_2$ grubu) çevirir. Suyun ayrılması ile azotta pozitif yük ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda imin oluşmaktadır [11].

Reaksiyonda hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise reaksiyon daha yavaş ilerler, çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkendir. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak daha yavaş yürür, çünkü hidronyum iyonu derişimi azalması ile protonlanmış aminoalkol derişimi azalmaktadır [12]. Uygun pH'da (pH=3-5) aminin bir kısmı protonlanmıştır, ancak nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin ve su ayrılması gerçekleşmesi için gerekli asit de vardır.

Pesek ve Frost, sulu çözeltide aminoasit veya amin bileşikleri ile basit aldehitlerden Schiff bazlarının oluşum sabitini aşağıda verilen (Eşitlik (1.1)) göre:

$$K_{app} = \frac{K_a + [H^+]}{K_a} K_f \qquad (1.1.)$$

K_f= iminin gerçek oluşum sabiti,

K_a= protonlanmış aminin iyonlaşma sabiti,

K_{app}= belli pH da görünen oluşum sabiti,

olarak tanımlamışlardır. Gerçek K_f değerleri (10-100), aminoasit veya aminler ile aromatik aldehitlerden oluşan iminler için bildirilmiştir. Eşitlik (1.1)' e göre aminler den oluşan Schiff bazlarının net yükü olmayacağı ve suda sınırlı çözünürlüğe sahip olduğu tahmin edilmektedir. Schiff bazlarının sınırlı çözünürlüklerini NMR çalışmalarında gözlemlenmiş ve spektrum elde etmek için bu tür bileşikleri $CDCl_3$ içinde ekstrakte etmenin gerekli olduğu bulunmuştur.

İminlerin sentezi için kullanılan bazı metotlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltide en iyi şartlar altında dengenin yönü genellikle amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir. Bu

nedenle, iminler bazı uygun susuz çözücülerde ya da sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için aletlere ya da herhangi bir kurutucu maddenin kullanımına gerek kalmamaktadır [13].

İmin oluşumu, birçok biyokimyasal reaksiyonda da meydana gelmektedir, çünkü enzimler genellikle bir aldehit veya keton ile olan reaksiyonlarında $–NH_2$ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, biyokimyasal bir reaksiyon olan görme süreci sırasında ara ürün olarak oluştuğundan dolayı önemlidir [12].

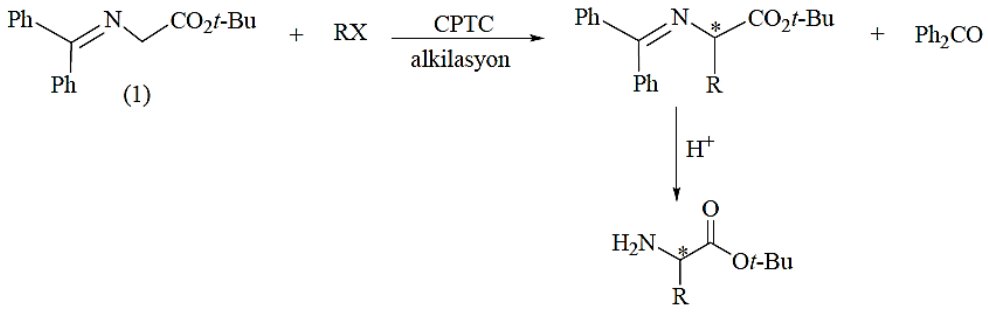
1.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

Doymamış karakterli olduklarından, küçük moleküllü aldehitlerin Schiff bazları polimerizasyona uğrar ve siklik trimer bileşiklerini meydana getirirler.

Schiff bazları yani azometin bileşikleri kararlı iminlerdir. Bunlar $LiAlH_4$ ile etanol ortamında indirgendiklerinde sekonder aminler meydana getirirler. α,β-Doymamış ketonlar ise aminler veya amonyakla azometin bileşikleri vermezler. Fakat çift bağa katılma sonucu β-amino ketonları verirler. α-Bromoketonlar alkil aminlerle α-hidroksiiminleri verirler. Burada reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden gider. α-Aminoasitler den oluşan Schiff bazları yeteri kadar kararlı olmadıklarından dolayı izole edilemezler. Ancak α-aminoasitlerin salisilaldehit veya benzer aldehitlerlerle oluşturdukları Schiff bazları, şelat bağları nedeniyle kararlı olduklarından dolayı izole edilebilmektedirler.

İlk defa Jencks tarafından Schiff bazlarının hidrolizi incelenmiştir [14,15]. 365 nm UV ışığında Schiff bazlarının ilk hidrolizi rapor edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan çözücüye bağlı olarak hidroliz derecesi önemli derecede değişmektedir [16]. Hidroliz bazik ya da asidik şartlarda ve katalitik hidrojenasyon ile gerçekleşebilmektedir [17]. Buna rağmen, bu metotlar ile çok fonksiyonlu Schiff bazı bileşiklerin hidrolizi yapıldığında ise yan reaksiyonlar oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle Schiff bazlarının uygun hidrolizi için yeni metotların geliştirilmesi önemli araştırma konularındandır [16].

tert-Butil benzofenon Schiff bazı türevlerinin (1), Şekil 1.4.'de gösterildiği gibi, asimetrik alkilasyonu doğal veya yapay aminoasitlerin enantiyoseçici olarak sentezinde başarılı bir şekilde kullanıldığı için önemlidir [18,19].



Şekil 1.4. Schiff baz türevlerinin asimetrik alkilasyona ait genel reaksiyon

1.1.4. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler

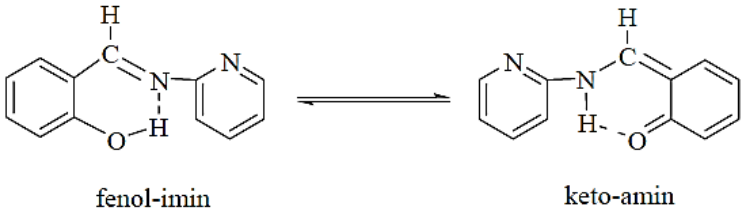
Literatürde aromatik Schiff bazlarının uygulamaları en iyi bilenen ve çok rastlanan çalışmalardandır. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir. Tautomerik proton transferinin mekanizma araştırmaları kadar tautomerik dengeyi belirleyen faktörlerin teorik ve deneysel çalışmaları üzerine önemli araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca Schiff bazı bileşiklerinin fotokromik ve termokromik özellikleri, geçiş metalleri ile kompleksleri ve polimerleşme gibi özellikleri önemli çalışma konularıdır.

1.1.4.1. Tautomerleşme

Tautomerizm, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen ve dengede olan izomerlere denir. [12]. Tautomerik dönüşüm,

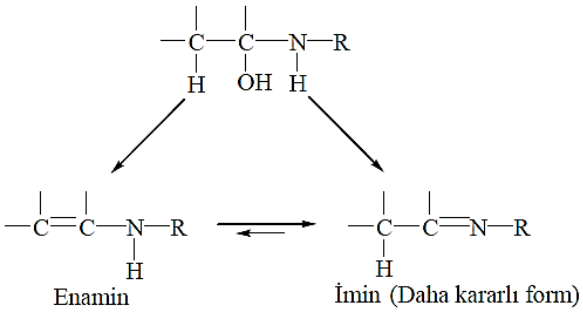
kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Schiff bazların tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynarlar [20].

Schiff bazlarının bazıları keto-enol tautomerizm gibi proton transferinin söz konusu olduğu tautomerik özellik göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur [21]. Schiff bazlarda enol-imin ve keto-amin tautomerizmi, bileşiklerin biyolojik aktiflik göstermeleri ve biyolojik sistemlerde önemli rol oynamalarına sebep olur [22,23]. Bu tür bileşiklerin tautomerik formlarına örnek Şekil 1.5. ’da gösterilmektir [24].



Şekil 1.5. *o*-Hidroksi grup içeren Schiff bazlarından görülen tautomerik yapılar

Schiff bazı olarak bilinen bazı imin bileşikleri Şekil 1.6’ da gösterildiği gibi, imin-enamin tautomer dengesine sahiptirler. Karbonil bileşikleri α-hidrojeni taşıyorsa primer aminlerle reaksiyonunda ilk katılma ürünü bir imin olan, karbon-azot çift bağı içeren bileşik oluşturmak için dehidrasyona uğrarlar. Tercih edilen ürün enaminden ziyade imindir.



Şekil 1.6. İmin-enamin tautomerizmi

Enamin, yalnızca azot atomunda hidrojen olmadığı zaman kararlıdır ($R_2C=CR-NR_2$). Aksi takdirde, imin formu daha baskındır. Enamin başlangıçta oluşsa bile, hızlı bir şekilde daha kararlı imin formuna dönüşerek tautomerleşirler [25].

Orto konumunda -OH grubu bulunan Schiff bazları çözeltide molekül içi hidrojen bağı oluşumuna bağlı olan polar ve apolar çözücülerde, keto-amin (O···H–N) ve enol-imin (O–H···N) arasında tautomerik dengenin varlığı görülmüştür [26]. Katı halde, NMR çalışmalarına dayanan, ketoamin ve enol-imin her iki formda kristal halde gösterilmelerine rağmen [27], çözücü polaritelerine bağlı olan naftaldimin türevlerde keto-amin formu baskın iken, salisilaldimin türevlerde enol-imin formunun baskın olduğu bulunmuştur [28]. Bu tür bileşiklerde imino grubun imin azotu ve *orto* pozisyonunda -OH grubu arasında kısa hidrojen bağları bulunması ile açıklanmaktadır [29]. Aynı zamanda bu bağlar kristal halde X-ray analiz yöntem ile de belirlenmiştir. Bazı örneklerde fenol grubunda ki hidrojen, imin azotuna tamamıyla transfer edilmiştir. Diğer bir deyişle, enol-imin ⇌ keto-amin dengesinde üstün taraf keto-amin halidir [24]. Bu tautomerik formların oluşumu Schiff bazlarının hidrojen bağı oluşturma yeteneklerine ve çözücü polaritesine çok bağlıdır [30].

1.1.4.2. Fotokromik ve Termokromik Özellikleri

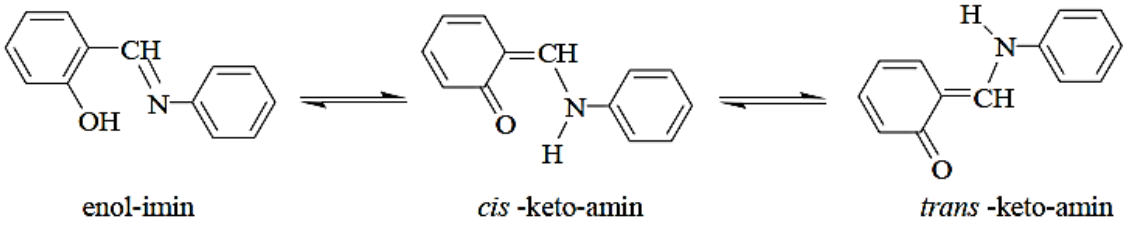
Proton tautomerizmi, Schiff bazlarının elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Bu özellikler

kristal halde aromatik Schiff bazları için yaygın bir şekilde çalışılmış [31,32] ve özellikle π-elektron dağılımı olmak üzere molekülde önemli yapısal değişikliklere neden olduğu bildirilmiştir [33,34].

Fotokromik davranış, bileşiklerin farklı moleküler ya da elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulunduklarında ya da farklı dalga boyunda ışımaya maruz kaldıklarında ise orjinal renklerini yeniden kazanırlar [35].

Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve löko boyalar termokromiklerin iki tipidir. En ünlü termokromik kullanım alanı 1970'li yıllardaki sıvı kristaller olmuştur [36]. Genel olarak termokromik moleküller düzlemsel sistemler iken, fotokromik moleküller ise düzlemsel olmayan sistemlerdir [37,38].

Termokromik bileşiklerde renk değişimi (Şekil 1.7.) -CH=N- bağına bağlı cis ya da trans olabilen keto-amin ve enol-imin tautomer yapıda molekül içi proton transferi ile oluşan –OH ve –NH formları arasında tautomerik bir dengenin olmasından dolayıdır. Bu tür maddeler UV ışığı ile ışınlama yaparak cis-trans izomerizasyonu sonucu fotokromizme sebep olabilirler [39,40].



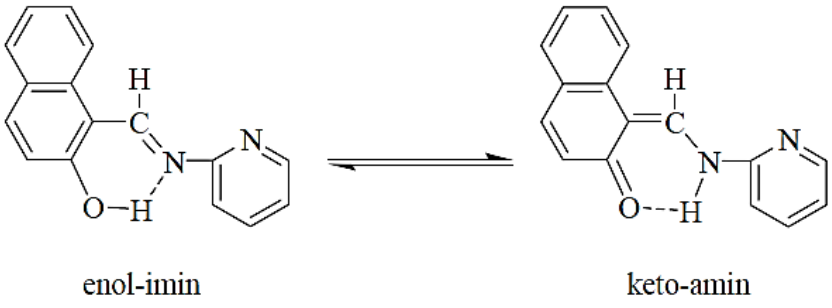
Şekil 1.7. Anilinlerin fotokromizm ve termokromizmde üç özel moleküler yapıları

Orto-Hidroksi substitüentli aromatik Schiff bazları ısı (termokromizim) ya da ışınlama (fotokromizm) ile dönüşümlü renk değişimlerine neden olan çok ilginç karakteristik özelliklere sahip maddelerdir [41].

1.1.4.3. Hidrojen Bağı

Schiff bazlarının ilginç fiziksel ve biyolojik özelliklere sahip olması proton transfer denge ve molekül içi hidrojen bağı göstermelerine bağlıdır. Molekül içi hidrojen bağının çok spefisik sistemlerde kullanılmasının avantajı termodinamik kararlılığı ve gelişmiş yapılar olmasıdır [42]. Hidrojen bağı çeşitleri molekülün stereokimyasına ve imino (N) atomundaki substitüente bağlı değildir, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. Aromatik halkadaki substitüentler, konformasyon ve hidrojen bağ enerjisini etkiler [43]. Schiff bazlarının çoğunun yapıları katı halde bilinirken, çözeltide fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için araştırmalar devam etmektedir [42].

Orto konumunda -OH grubu içeren aromatik aldehitlerden sentezlenen Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H···N veya O···H-N) oluşmaktadır. X-ray kristallografisi yöntemi ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O···H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur (Şekil 1.8.). Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak da bileşik keto-amin formuna kaymaktadır [44].



Şekil 1.8. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur [43]. Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR spektroskopi yöntemleri ile bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmiştir [45].

1.1.5. Schiff Bazlarının Biyolojik Önemi

Schiff bazları biyolojik yönden bazı önemli özelliklerinden dolayı çok fazla araştırılmaktadır. Literatür de bazı Schiff bazların, ateş düşürücü, antialevlendirici, antitumör, antibakteriyel ve antifungal gibi biyolojik aktiflik gösterdiği bildirilmiştir [46].

Schiff bazı oluşumu ve özelliklerinin çalışmaları, bazı biyolojik aktif bileşiklerin, cefaloporfirin, penisilin ya da azotlu bileşiklerin ve poliazosikliklerin sentezinde önemli biyolojik ve kimyasal yöntemlerde kullanımlarından dolayı büyük bir öneme sahiptir [47].

Schiff bazları bazı metabolik yöntemlerde içermektedir. Bu nedenle bu tür bileşiklerin fizikokimyasal çalışmaları biyolojik sistemlerin daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunabilir. Salisiliden ve 2-hidroksinaftalidinaminler ve komplekslerinin bazıları doğal ve biyolojik aktiviteler de gösterdiği bildirilmiştir [48].

Schiff bazlarının bir amino ya da karbonil grup substratı ile bir enzimin etkileşimini içeren enzimatik reaksiyonlarının bir çoğunda önemli ara ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir. Rodopsin, bakteriyorodopsin ve halorodopsinde retinal molekül, lizinin NH_2 ucuna peptid bağı vasıtasıyla bağlanırken, ara ürün olarak Schiff bazını oluşturmaktadır. Aynı zamanda Schiff bazları triptofan, transaminaz, transketolaz gibi birçok enzimde de gözlenmiştir [9]. Schiff bazları aracılığıyla en önemli enzimatik reaksiyonlardan biri pridoksal fosfat (PLP) ile aminoasitlerin transaminasyonudur. Ayrıca çeşitli enzimatik reaksiyonlarda önemli bir role sahip olan Schiff bazları göz-görüş biyokimyası ve bağlayıcı dokular oluşumunda ara ürünlerdir [49].

1.2. Organofosfor Kimyası

1.2.1. Organofosfor Kimyası İle İlgili Genel Bilgiler

Organofosfor kimyası, inorganik fosforlu asitlerin organik türevleri veya fosforkarbon bağı içeren çok sayıda kararlı fonksiyonel grupların varlığına dayanır. Çok geniş ve şimdilik oldukça aktif olan bu alana, akademik ve endüstriyel kimyacılar yoğun ilgi duymaktadırlar. Organofosfor bileşiklerinin çok sayıda ticari uygulama alanının olması ve bu bileşiklerin fosforsuz organik bileşiklerin sentezinde reaktif olarak kullanılmaları, organofosfor kimyası üzerine olan ilgiyi canlı tutmaktadır. Organik kimyanın çoğunda olduğu gibi organofosfor kimyasındaki çalışmalar da on dokuzuncu yüzyılda başlamıştır. İlk birkaç sentez P. E. Thenard ve özellikle A. W. von Hofmann tarafından yapılmıştır. Fakat öncül olan çalışma 1874-1916 yılları arasında Almanya Rostock Üniversitesi'nden Karl Arnold August Michaelis laboratuvarında yapılmıştır. Ayrıca, Rusya'da Aleksander Ermingel'dovich Arbuzov okulunda yapılan çalışmalar fosfor kimyasının gelişmesinde büyük bir öneme sahiptir. Fosfor kimyası ile ilgili aktiviteler uluslararası düzeydedir. Bu konuda öne çıkan iki ülke ise Almanya ve Rusya'dır. II. Dünya savaşı sonraki dönemde bazı fosforik ve fosfonik asit esterlerinin güçlü insektisidal etkilerinin keşfi bu alandaki önemli gelişmelerin başlangıcı olmuştur.1970'lere kadar yaklaşık 100.000 organofosfor bileşiği bulunmuş ancak, sözü edilen bu bileşiklerin çoğu II. Dünya savaşı sonrası dönemde bulunmuştur. Daha sonraki dönemde organofosfor bileşiklerinin aktiviteleri üzerine olan çalışmalar hızla devam etmiş ve bunun sonucunda da çok sayıda kullanım alanı keşfedilmiştir. Bu kullanım alanlarını şöyle özetleyebiliriz;

- Bitki büyüme düzenleyicileri ve herbisit, insektisit içeren zirai kimyasallar,
- Kemik hastalıkları tedavisi için kullanılan reaktifler ve antikanser, antibakteriyel ve antiviral reaktifler içeren tıbbi bileşikler,
- Birçok endüstriyel işlemde (oksohidroformilasyon, olefin hidrojenasyonu, Reppe olefin polimerizasyonu, asimetrik sentez, vb) kullanılan katalizörlerin hazırlanmasında ve de optikçe aktif fosfin ligandlarını içeren metal katalizörleri biçiminde asimetrik sentezde,
- Kumaş ve plastiklerde yanmayı geciktirici,

- Plastik endüstrisinde plastikleştirme ve kararlılaştırma reaktifi,
- Maden cevherlerinden metal tuzlarının özellikle uranyumun seçici ekstraktanı,
- Petrol ürünlerinde katkı maddesi,
- Korozyon önleyici

1.2.2. Organofosfor Bileşiklerinin Adlandırılmaları (IUPAC)

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

Fosfonyum tuzları da sübstitüentlerin alfabetik sırayla söylenmesiyle basit bir şekilde adlandırılır. Trialkilfosfino öneki kullanılabilir. Fosfonyum tuzları, heteroatomları ile aynı şekilde adlandırılırlar.

Fosfor kimyasındaki ana asitlerin adlandırılması, bağlı olan karbon sayısına (bir C-P bağı–on, iki C-P bağı –in takısı ile belirtilir) ve oksidasyon basamağına (yüksek oksidasyon basamağında –ik, düşük oksidasyon basamağında –öz takısı) bağlı olarak ifade edilir. Bazı organofosfor bileşiklerinin adlandırılması Tablo 1.1.' de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı organofosfor bileşiklerinin adlandırılması

Kimyasal Formül	Adı
$MeP(O)(OH)_2$	Metil fosfonik asit
$Me_2P(O)(OH)$	Dimetil fosfinik asit
$MeP(OH)_2$	Metil fosfonöz asit
$Me_2P(OH)$	Dimetil fosfinöz asit
$MeP(O)Cl_2$	Metil fosfonik diklorür
$MeP(O)(OR)_2$	Dialkil metilfosfonat
$MeP(O)(NHR)_2$	Metilfosfonik di(alkil)amit
$MePCl_2$	Metilfosfonöz diklorür veya diklorometil fosfin
$MeP(OR)_2$	Dialkil metilfosfonit
$Me_2P(OR)$	Alkil dimetilfosfinit
$MeP(NHR)_2$	Metil fosfonöz, bis alkil amit veya metil bis(alkil amino)fosfin

Asitlerin birçok türevi sübstitüentlerin bir karışımı ile bilinmektedir. Bu nedenden ötürü gerekli olan yerlere alfabetik sırayla son ekler getirilir. Yaygın olarak bilinen son eklere amit veya amido-, hidrazid(o), flor(o), klor(o), brom(o), siyano, tiyo, seleno vb örnek verilebilir. Bunlar oksidasyon basamağı takısının tam öncesinde ismin içinde yer alır [50]. Tablo 1.2.' de ana asit ve asit türevlerine ait bazı örnekler verilmiştir.

Tablo 1.2. Fosfor kimyasında ana asitler ve asit türevlerinin adlandırılması

Kimyasal Formülü	**Adı**
MeP(O)Cl(OR)	Alkilmetil Fosfonoklorat
$Me_2P(O)(OR)(NR_2)$	O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonoamidat
MeP(OR)(NHR)	O-alkil(N,N-dialkil)metilfosfonoamidit
MePCl(SEt)	Etil metilfosfonokloroztiyoit
$P(O)(OMe)_2Cl$	Dimetil Fosforoklorat
$P(O)(OMe)Cl_2$	Metil Fosforodiklorat
$P(OMe)Cl_2$	Metil Fosforodikloridit
$P(O)(OMe)(RHN)_2$	O-metil (N,N'-dialkil)fosforodiamidat
P(O)Cl(OMe)(RHN)	O-metil (alkilamino)fosforamidoklorat
P(S)BrCl(OMe)	O-metil tiyofosforobromokloridat

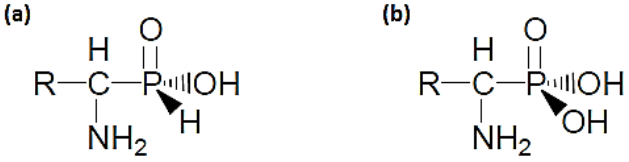
Beş koordinasyonlu PH_5 ve türevleri olan yapılar fosforan diye adlandırılırlar ve sübstitüentleri alfabetik sırayla verilir [51]. Organofosfor bileşiklerinin adlandırılmasına yönelik örnekler Tablo 1.3.' de şematize edilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı Organofosfor bileşiklerinin adlandırılması

$P(OH)_2R$ Fosfonöz asit	$OP(OH)_2R$ Fosfonik asit	$P(OH)_3$ Fosforöz asit	$OP(OH)_3$ Fosforik asit
P(OH)(OR')R Monoalkil fosfonit	OP(OH)(OR')R Monoalkil fosfonat	$P(OH)_2OR'$ Monoalkil fosfit	$OP(OH)_2OR'$ Monoalkil fosfat
$P(OR')_2R$ Dialkil fosfonit	$OP(OR')_2R$ Dialkil fosfonat	$P(OH)(OR')_2$ Dialkil fosfit	$OP(OH)(OR')_2$ Dialkil fosfat
		P(OR') Trialkil fosfit	$OP(OR')_3$ Trialkil fosfat
PR_3 Fosfin	OPR_3 Fosfin oksit	$P(OH)R_2$ Fosfinöz asit	$OP(OH)R_2$ Fosfinik asit
		$P(OR')R_2$ Alkil fosfinit	$OP(OR')R_2$ Alkil fosfinat

1.3. Aminoalkilfosfinik Asitler

Aminoalkilfosfinik asitler, 1-amino karboksilik asitlerin fosfinik asit analoglarıdır ve sergiledikleri ilginç ve yararlı özelliklerinden dolayı önemli bileşiklerdir. α-Aminofosfinik asitlerin farmakolojik olarak aktif olmaları kanıtlanmasına rağmen geniş bir şekilde araştırılmış olan 1-aminoalkilfosfonik asit türevlerine nazaran daha az çalışması vardır. α-fonksiyonel fosfinik asitler arasında α-aminoalkilfosfinik asit türevleri antibakteriyel herbisit ve antimantar faaliyetler gibi potansiyel biyolojik aktivitelere sahiptirler [52,53,54]. Şekil 1.9' da 1-aminoalkilfosfonik ve 1-aminoalkilfosfinik asitlere ait genel yapı gösterilmiştir.

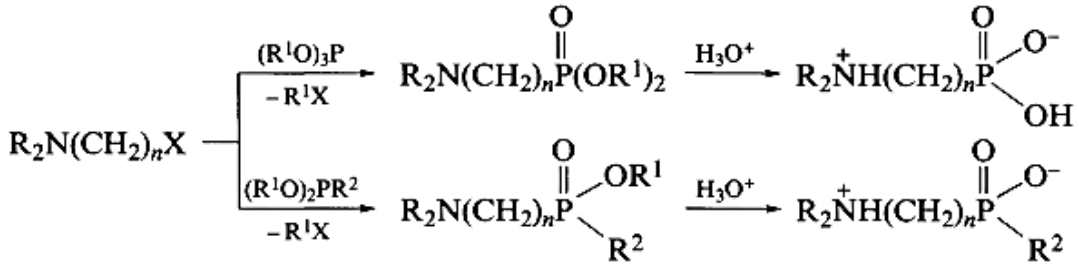


Şekil 1.9. (a) 1-Aminoalkilfosfinik asitlere ait genel yapı (b) 1-Aminoalkilfosfonik asitlere ait genel yapı

1.3.1. Aminoalkilfosfinik Asitlerin Hazırlanışı

1.3.1.1. Michaelis-Arbuzov Reaksiyonu Üzerinden

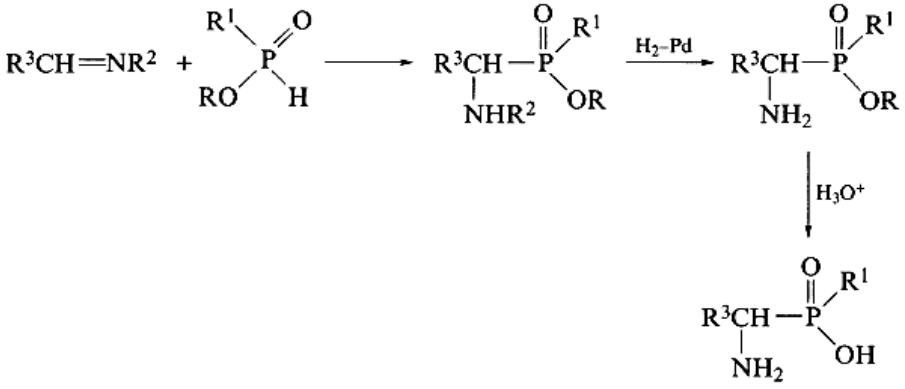
Prensip olarak bir fosfor(III) esteri ile ω-haloalkilaminin etkileşmesinden (ω-aminoalkil)fosfinik diesteri veya bir fosfinik asit analoğu oluşur (Şekil 1.10.). Michaelis-Arbuzov kalıbına uygun örnekler yaygın bir şekilde rapor edilmesine rağmen reaksiyonun başarısı azotun nispi nükleofilik gücüne ve fosfor(III) merkezinin halojenle yer değiştirmesine bağlıdır.



Şekil 1.10. Michaelis-Arbuzov reaksiyonuna ait genel reaksiyon şeması

1.3.1.2. P-H grubunun C=N Bağına Katılması Üzerinden

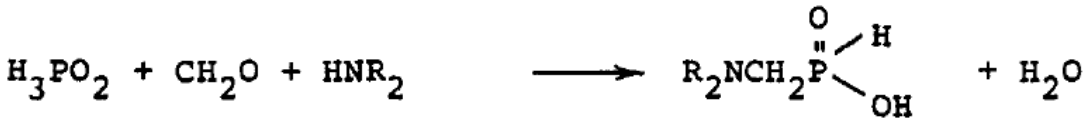
Aminoalkil fosfonik ve fosfinik asit sentezi için en yaygın olarak kullanılan reaksiyonlardan biri Şekil 1.11.' de gösterildiği gibi iminlerdeki C=N bağına bir hidrojenfosfonatın veya hidrojenfosfinat esterinin katılmasıdır. Bu reaksiyon sonucunda N-sübstitüte α-aminoalkilfosfinik asitler oluşur. Pratikte bu katılma işlemi reaktiflerin beraber ısıtılmasıyla oluşur ve bir baz katalizörü olarak kullanılan trimetilamin varlığında işlemler kolaylaşmaktadır.



Şekil 1.11. P-H grubunun C=N bağına katılmasına ait reaksiyon şeması

1.3.1.3. Hipofosforöz Asit ve Fosfonöz Asitin Mannich Tipi Reaksiyonu Üzerinden

Fosforöz asitin Mannich tipi reaksiyonları kapsamlı bir şekilde araştırılmasına rağmen hipofosforöz ve fosfonöz asitin reaksiyonları çok fazla bilinmemektedir. Hipofosforöz asitin formaldehit ve sekonder aminlerle olan reaksiyonu, ortam koşullarına bağlı olarak fosfonöz veya fosfinik asitleri verirler (Şekil 1.12.).



Şekil 1.12. Aminoalkilfosfinik asitin hipofosforöz asitin Mannich tipi reaksiyonu ile eldesi

1.3.2. Aminofosfinik Asitlerin Biyolojik Aktiviteleri

Fosfinik asitler, biyolojik süreçlerdeki rollerinin anlaşılması ile birlikte gittikçe artan bir öneme sahip olmuştur. [55]. Son yıllarda α-sübstitüte fosforil türevlerinin sentezi, (fosfonik ve fosfinik asitler) enzim inhibitörü, antimetabolit ve antibiyotik [56] gibi, geniş bir biyolojik uygulama alanına sahip olmalarından dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Fosfinik asitler arasında α-aminoalkilfosfinik türevleri, antibakteriyel [56], herbisit [57] ve antimantar [58] gibi özelliklerinden dolayı potansiyel bir biyolojik öneme sahiptirler.

Bununla beraber fosfinik fonksiyonel grubun, peptit hidrolizinin geçiş halini taklit etmesi ve fosfinik asit türevlerinin simetrik doğasından dolayı, C2 eksenli simetriye sahip olan HIV-proteaz homodimeri için, bağlayıcı olarak yararlı olması beklenmektedir [59].

Proteolitik enzimler, peptit substratlarından bir amid bağının koparılmasından sorumludur ve bu nedenle de ilaç tasarımında ve geliştirmesinde en dikkat çekici hedeflerin başında bulunduğu bir grubu temsil eder. [60,61]. Yüksek derecede seçici ve

güçlü proteaz inhibitörlerinin keşfi sürekli bir sorun olmuştur. Fosfinik kısmın (–PO_2–CH_2–), peptit bağının hidrolizindeki yüksek enerjili tetrahedral geçiş halini taklit etmesi, fosfinat yalancıpeptitlerinin proteolitik enzimlerin güçlü bir inaktivatörü olarak önemli derecede ilgi çekmesini sağlamıştır [62-64].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, beherler, erlenmayerler, büretler, kılcal borular ve deney tüpleri
- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L.180
- IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrofotometre
- ^{1}H-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektrometre
- ^{13}C-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektrometre
- ^{31}P-NMR spektrumlarının alınması için Bruker 400 MHz NMR spektrometre
- DTA ölçümleri için SHIMADZU marka DTA-50 termobalans
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M50 model etüv
- Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp)
- Magnetik ve mekanik karıştırıcılar
- 100 ve 360 °C' lik termometreler
- Otomatik pipetler
- Desikatör

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2.2.1. Reaktifler

2-hidroksibenzaldehit, 4-metoksibenzaldehit, 4-nitrobenzaldehit, tiyofen-2-karbaldehit, etan-1,2-diamin, propan-1,3-diamin, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, H_2SO_4 ve H_3PO_2.

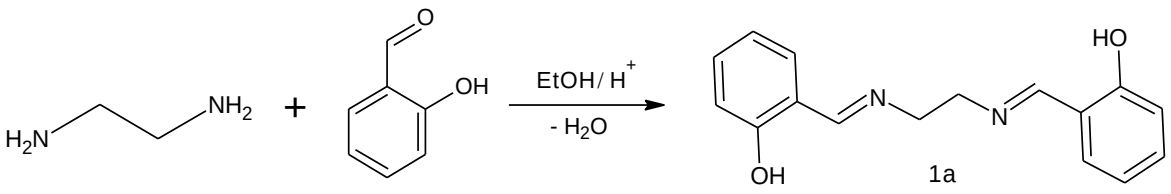
2.2.2. Çözücüler

Etil alkol, asetonitril, dietil eter, aseton, dioksan, metanol, DMF, DMSO, CCl_4, kloroform ve NMR spektrumları için DMSO-d_6, $CDCl_3$, NaOD ve D_2O.

2.3. Deneysel Kısım

2.3.1. 2,2'-[Etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1a)

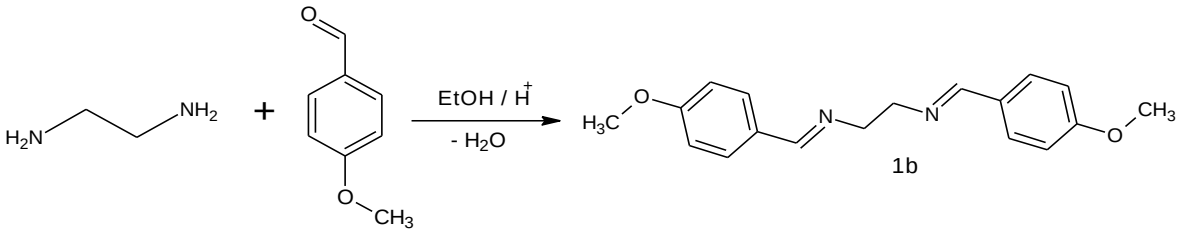
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (5.22 ml) 2-hidroksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (1.71 ml) etan-1,2-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 2 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.1.' de verilmiştir. $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (M.A = 268.310 gr/mol), verim = %75, e.n: 117-119 °C.



Şekil 2.1. 2,2'-[etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1a) oluşum reaksiyonu

2.3.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin'in Sentezi (1b)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (6.07 ml) 4-metoksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (1.71 ml) etan-1,2-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 2 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.2.' de verilmiştir. $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (M.A = 296.360 gr/mol), verim = %78, e.n: 102-103 °C.

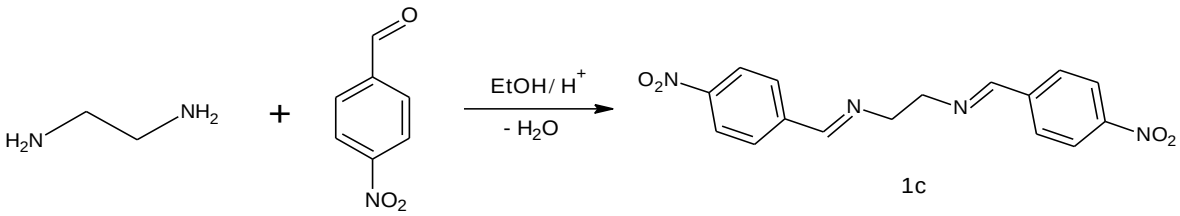


Şekil 2.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in (1b) oluşum reaksiyonu

2.3.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin'in Sentezi (1c)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (7.56 gr) 4-nitrobenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (1.71 ml) etan-1,2-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon

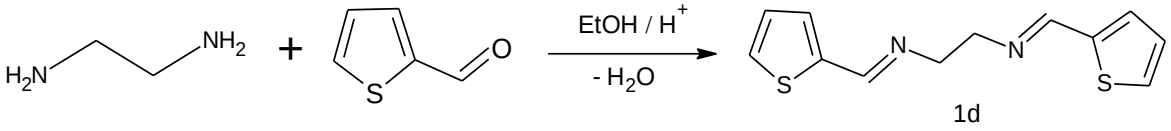
ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen kırmızı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.3.' de verilmiştir. $C_{16}H_{14}N_4O_4$ (M.A = 326.308 gr/mol), verim = %48, e.n: 197-199 °C.



Şekil 2.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in (1c) oluşum reaksiyonu

2.3.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in Sentezi (1d)

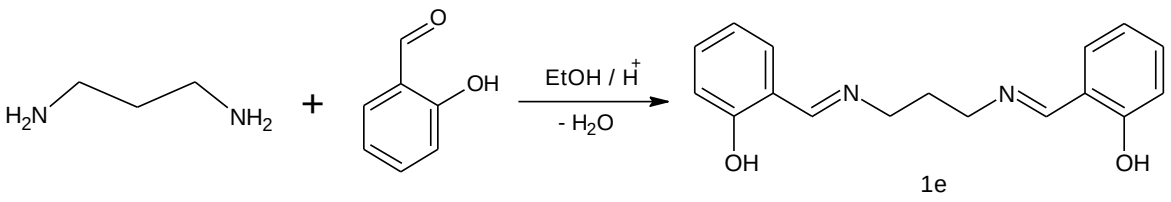
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (4.60 ml) tiyofen-2-karbaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (1.71 ml) etan-1,2-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 2 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.4.' de verilmiştir. $C_{12}H_{12}N_2S_2$ (M.A = 248.367 gr/mol), verim = %72, e.n: 90-92 °C.



Şekil 2.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in (1d) oluşum reaksiyonu

2.3.5. 2,2'-[Propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1e)

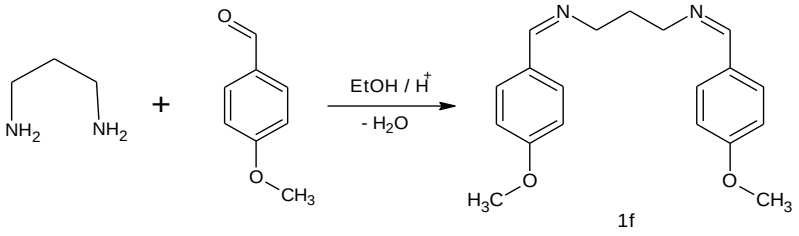
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (5.22 ml) 2-hidroksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (2.10 ml) propan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.5.' de verilmiştir. $C_{17}H_{18}N_2O_2$ (M.A = 282.337 gr/mol), verim = %70, e.n: 55-56 °C.



Şekil 2.5. 2,2'-[propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1e) oluşum reaksiyonu

2.3.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1f)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (6.07 ml) 4-metoksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (2.10 ml) propan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.6.' da verilmiştir. $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (M.A = 310.390 gr/mol), verim = %65, e.n: 63-65 °C.

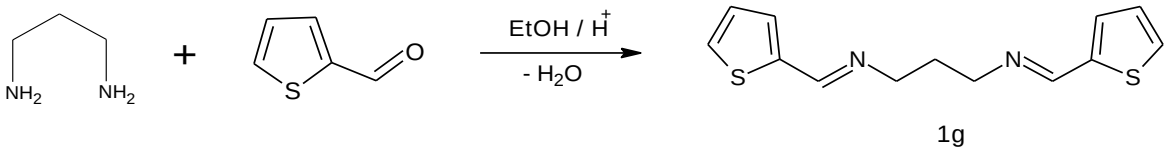


Şekil 2.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1f) sentez reaksiyonu

2.3.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Sentezi (1g)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (4.60 ml) tiyofen-2-karbaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (2.10 ml) propan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve

reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.7.' de verilmiştir. $C_{13}H_{14}N_2S_2$ (M.A = 262.394 gr/mol), verim = %70, e.n: 56-58 °C.

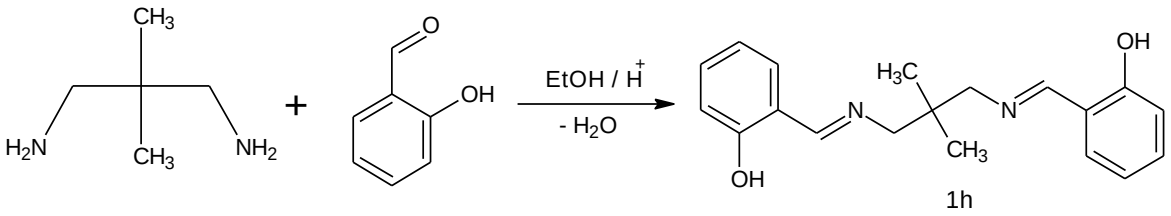


1g

Şekil 2.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in (1g) sentez reaksiyonu

2.3.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün Sentezi (1h)

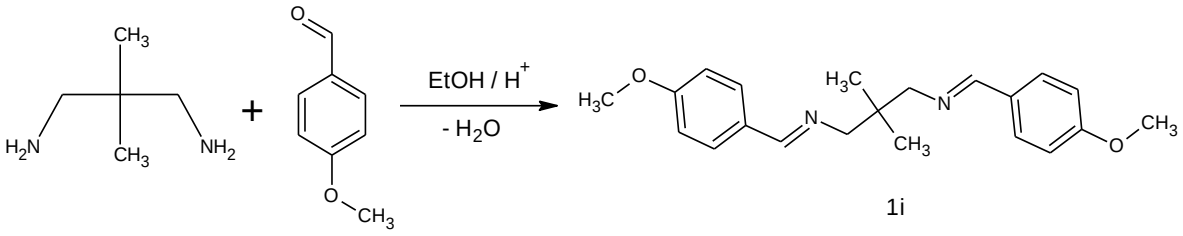
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (5.22 ml) 2-hidroksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (3.20 ml) 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 3 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.8.' de verilmiştir. $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (M.A = 310.390 gr/mol), verim = %75, e.n: 56-58 °C.



Şekil 2.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün (1h) sentez reaksiyonu

2.3.9. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1i)

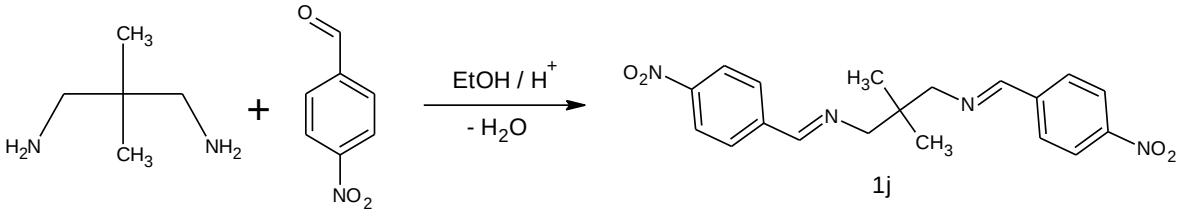
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (6.07 ml) 4-metoksibenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (3.20 ml) 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 4 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen beyaz renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.9.' da verilmiştir. $C_{21}H_{26}N_2O_2$ (M.A = 338.443 gr/mol), verim = %70, e.n: 90-92 °C.



Şekil 2.9. 2,2-dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1i) sentez reaksiyonu

2.3.10. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Sentezi (1j)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (7.56 gr) 4-nitrobenzaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (3.20 ml) 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 4 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen kırmızı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.10.' da verilmiştir. $C_{19}H_{20}N_4O_4$ (M.A = 368.387 gr/mol), verim = %52, e.n: 196-198 °C.

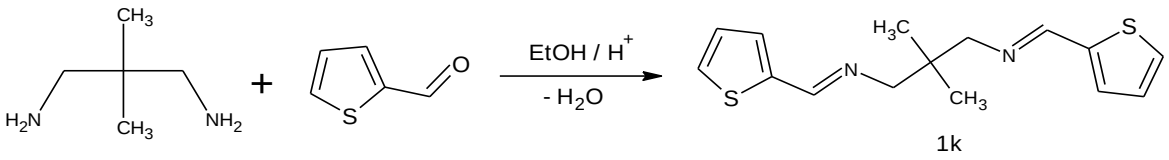


Şekil 2.10. 2,2-dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in (1j) sentez reaksiyonu

2.3.11. 2,2-Dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Sentezi (1k)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 50 mmol (4.60 ml) tiyofen-2-karbaldehit, 50 ml mutlak etil alkol ve katalizör olarak birkaç damla H_2SO_4 eklendi. Karışım bir süre ısıtıldıktan sonra 25 mmol (3.20 ml) 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin' in 10 ml etil alkoldeki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına verilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve

reflaks sıcaklığında 4 saat devam edildi. Aldehitin karbonil piki IR ile takip edildi. Oluşan ürün buz banyosunda soğutulup süzülüp, soğuk su ile yıkandıktan sonra kurutuldu. Elde edilen açık sarı renkli ürün alkol-su karışımında kristallendirildi ve yapısı IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.11.' de verilmiştir. $C_{15}H_{18}N_2S_2$ (M.A = 290.449 gr/mol), verim = %73, e.n: 50-52 °C.

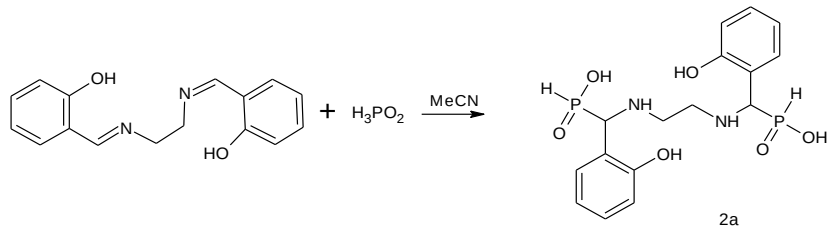


1k

Şekil 2.11. 2,2-dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in (1k) sentez reaksiyonu

2.3.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2a)

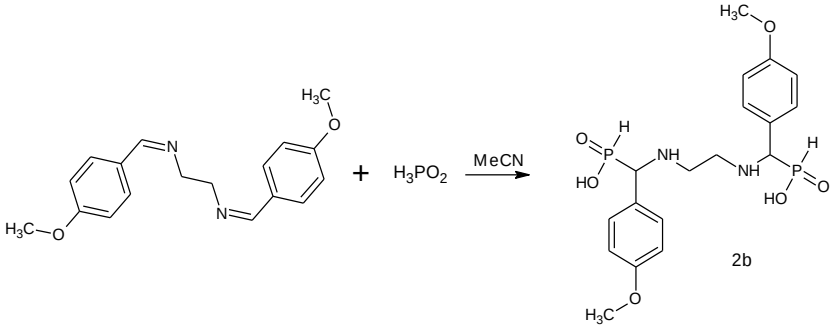
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (5.366 gr) **1a** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.12.' de verilmiştir. $C_{16}H_{22}N_2O_6P_2$ (M.A = 400.303 gr/mol), verim = %40, e.n: 250-252 °C.



Şekil 2.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2a) sentez reaksiyonu

2.3.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2b)

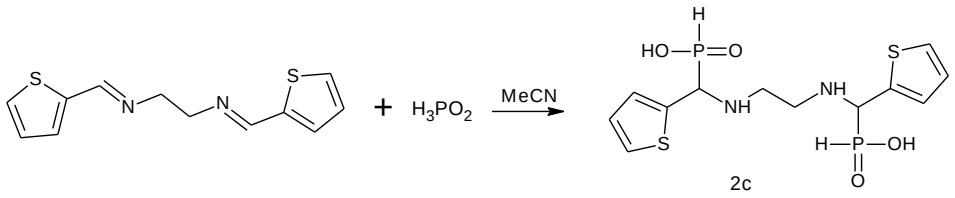
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (5.930 gr) **1b** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.13.' de verilmiştir. $C_{18}H_{26}N_2O_6P_2$ (M.A = 428.356 gr/mol), verim = %45, e.n: 200-203 °C.



Şekil 2.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2b) sentez reaksiyonu

2.3.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in Sentezi (2c)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (4.967 gr) **1d** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.14.' de verilmiştir. $C_{12}H_{18}N_2O_4P_2S_2$ (M.A = 380.360 gr/mol), verim = %43, e.n: 220-222 °C.

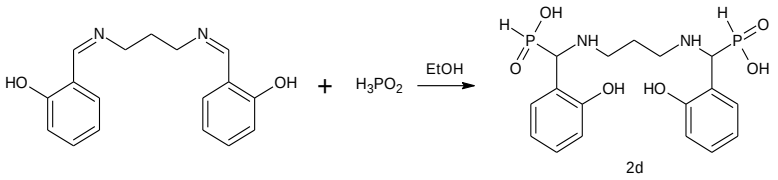


Şekil 2.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in (2c) sentez reaksiyonu

2.3.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2d)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (5.647 gr) **1e** alınıp 50 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik etanoldaki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde

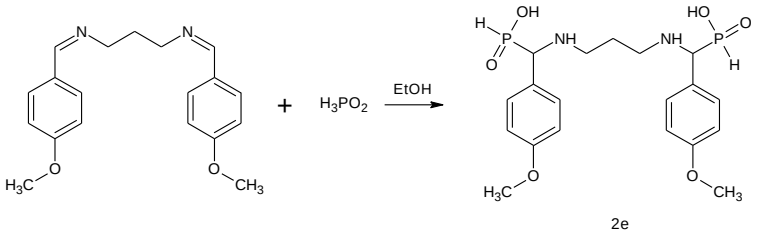
reaksiyonu Şekil 2.15.' de verilmiştir. $C_{17}H_{24}N_2O_6P_2$ (M.A = 414.330 gr/mol), verim = %47, e.n: 217-219 °C.



Şekil 2.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2d) sentez reaksiyonu

2.3.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2e)

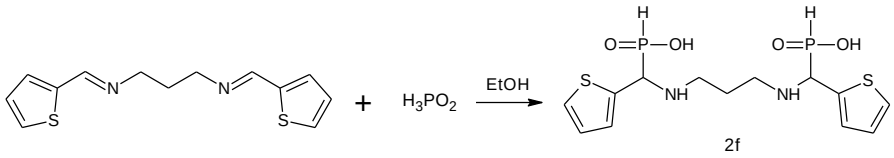
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (6.208 gr) **1f** alınıp 50 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik etanoldaki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.16.' da verilmiştir. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (M.A = 442.383 gr/mol), verim = %45, e.n: 256-258 °C.



Şekil 2.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2e) sentez reaksiyonu

2.3.17. {Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in Sentezi (2f)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (5.248 gr) **1g** alınıp 50 ml etanol içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik etanoldaki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.17.' de verilmiştir. $C_{13}H_{24}N_2O_4P_2S_2$ (M.A = 394.386 gr/mol), verim = %41, e.n: 243-245 °C.

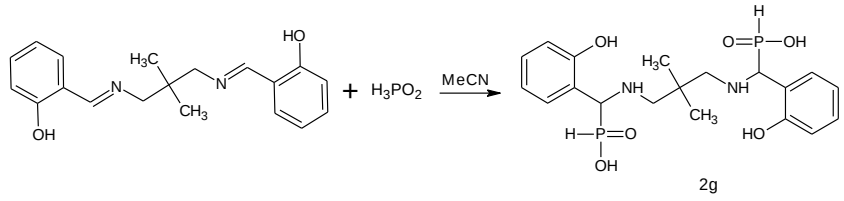


Şekil 2.17. {Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in (2f) sentez reaksiyonu

2.3.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2g)

Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (6.208 gr) **1h** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde

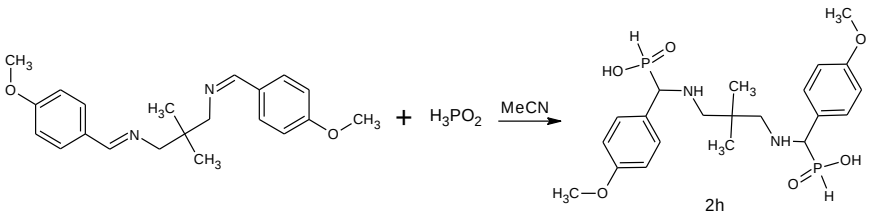
reaksiyonu Şekil 2.18.' de verilmiştir. $C_{19}H_{28}N_2O_6P_2$ (M.A = 442.383 gr/mol), verim = %50, e.n: 200-203 °C.



Şekil 2.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2g) sentez reaksiyonu

2.3.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in Sentezi (2h)

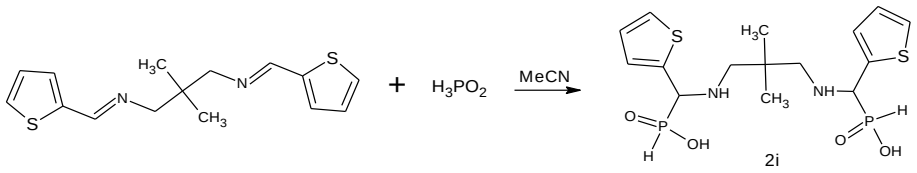
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (6.769 gr) **1i** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.19.' de verilmiştir. $C_{21}H_{32}N_2O_6P_2$ (M.A = 470.436 gr/mol), verim = %45, e.n: 244-246 °C.



Şekil 2.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit) in (2h) sentez reaksiyonu

2.3.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in Sentezi (2i)

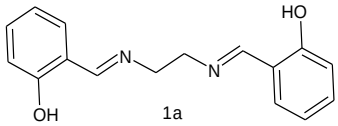
Üç ağızlı 100 ml lik bir deney balonu, termometre, balık ve geri soğutucu ile donatıldı. Reaksiyon balonuna 20 mmol (5.809 gr) **1k** alınıp 50 ml asetonitril içerisinde ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Çözelti üzerine 80 mmol (4.15 ml) %50 lik H_3PO_2 nin 10 ml lik asetonitrildeki çözeltisi damla damla ilave edilerek karıştırıldı. Karıştırma işlemine geri soğutucu altında ve reflaks sıcaklığında 12 saat devam edildi. Elde edilen beyaz renkli ürün süzülüp, önce alkolle sonrada eterle yıkandıktan sonra kurutmaya bırakıldı. Ürünün elde reaksiyonu Şekil 2.20.' de verilmiştir. $C_{15}H_{24}N_2O_4P_2S_2$ (M.A = 422.440 gr/mol), verim = %49, e.n: 217-219 °C.



Şekil 2.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit) in (2i) sentez reaksiyonu

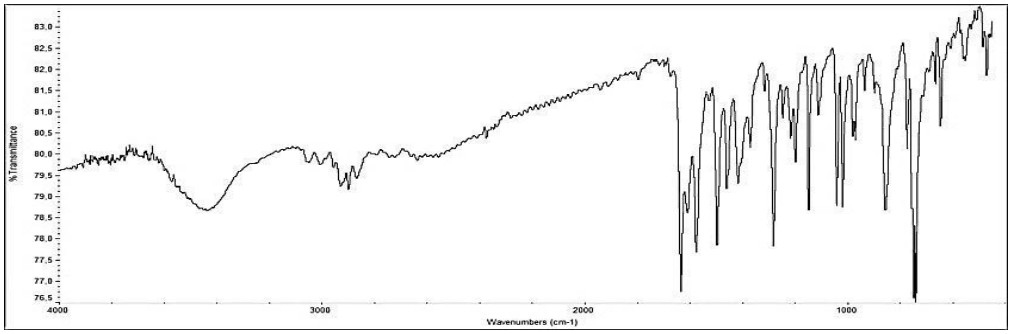
3. BULGULAR

3.1. 2,2'-[Etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1a)

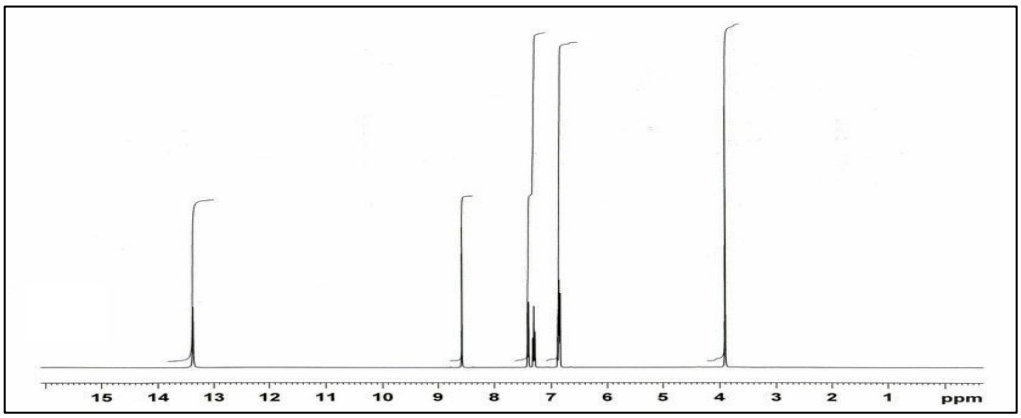


1a

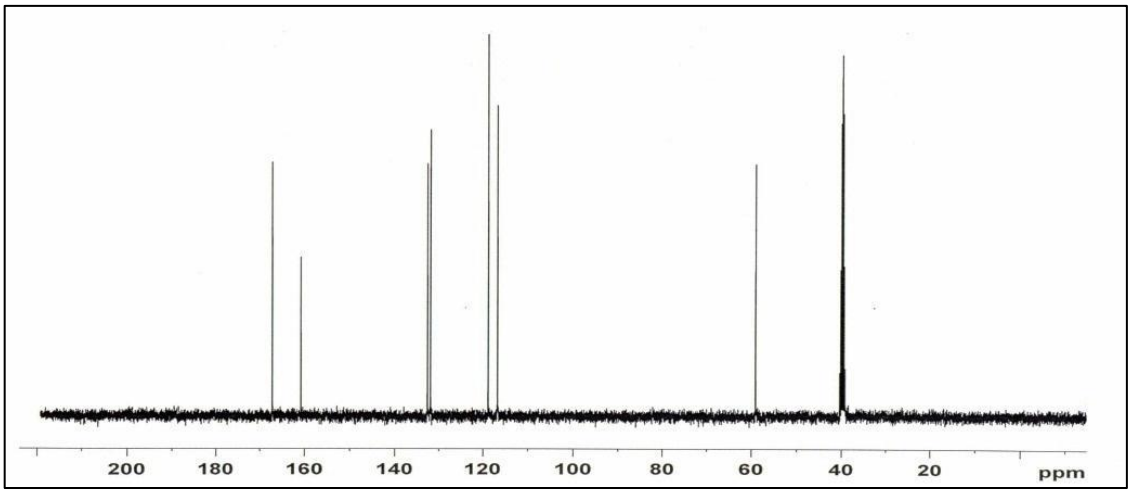
2,2'-[Etan-1,2-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün IR spektrumu Şekil 3.1., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.2. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.3.'de verildi.



Şekil 3.1. 1a' nın FT-IR spektrumu



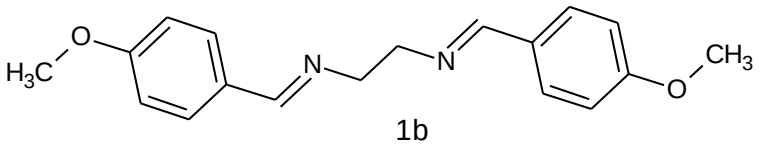
Şekil 3.2. 1a' nın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.3. 1a' nın ^{13}C-NMR spektrumu

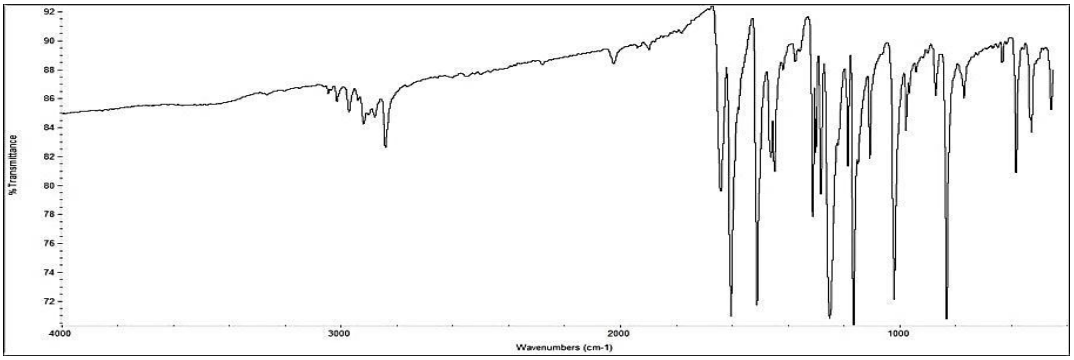
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3436 (─OH), 3006-3050 (─Ar-H), 2868-2929 (─C-H), 1635 (─CH=N). **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 13.38 (s, 2H, 2 × OH), 8.58 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.40 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, 2 × Ar-H), 7.30 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz, 2 × Ar-H), 6.86 (m, 4H, 4 × Ar-H), 3.91 (s, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 167.22, 160.84, 132.64, 131.94, 118.85, 116.74, 59.04.

3.2. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1b)

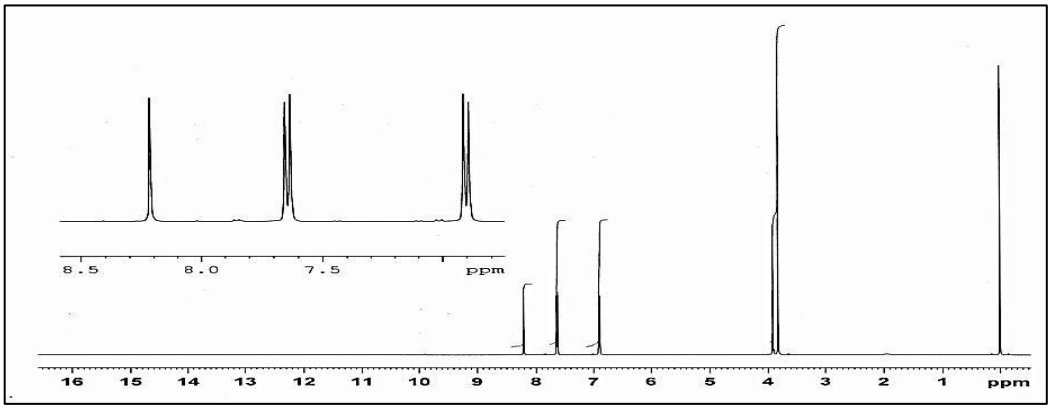


1b

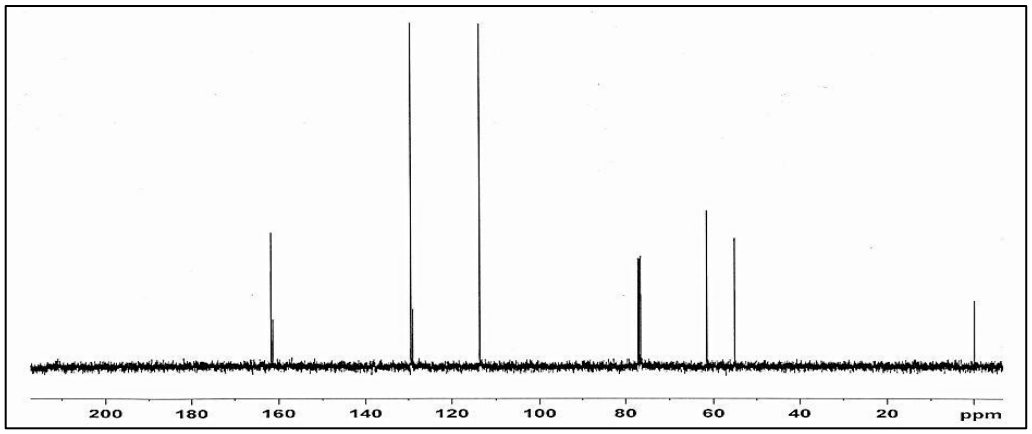
N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.4., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.5. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.6.'da verildi.



Şekil 3.4. 1b' nin FT-IR spektrumu



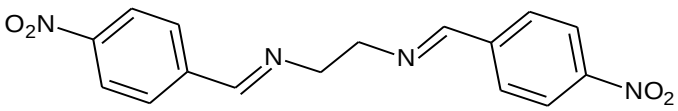
Şekil 3.5. 1b' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.6. 1b' nin ^{13}C-NMR spektrumu

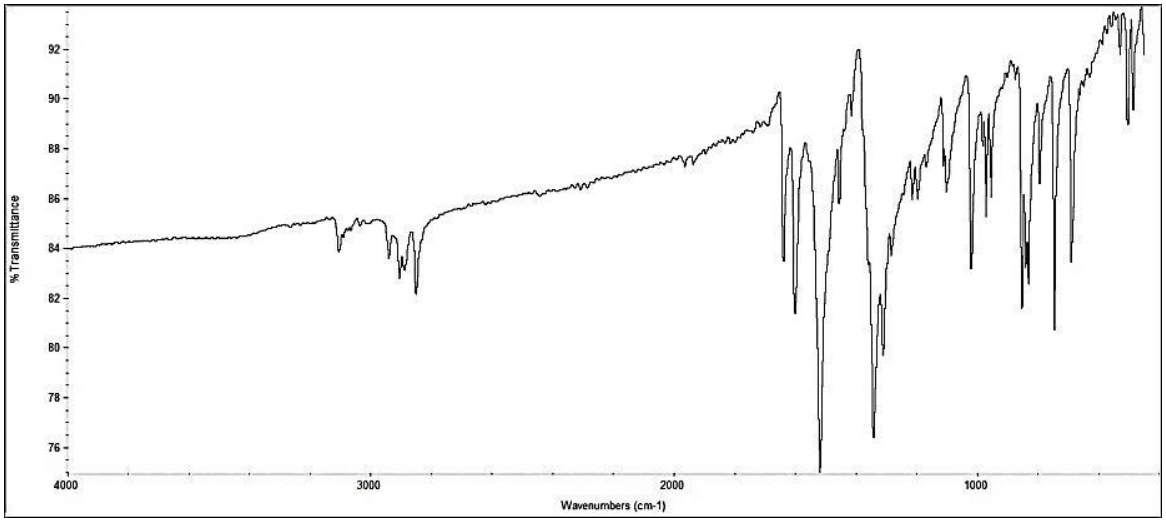
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3014-3046 (─Ar-H), 2841-2971 (─C-H), 1641 (─CH=N), 1251 (─C-O-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 8.21 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.64 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 6.90 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 3.92 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 3.83 (s, 6H, 2 × O-CH_3). **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 161.76, 161.37, 129.45, 128.98, 113.74, 61.56, 55.16.

3.3. N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1c)

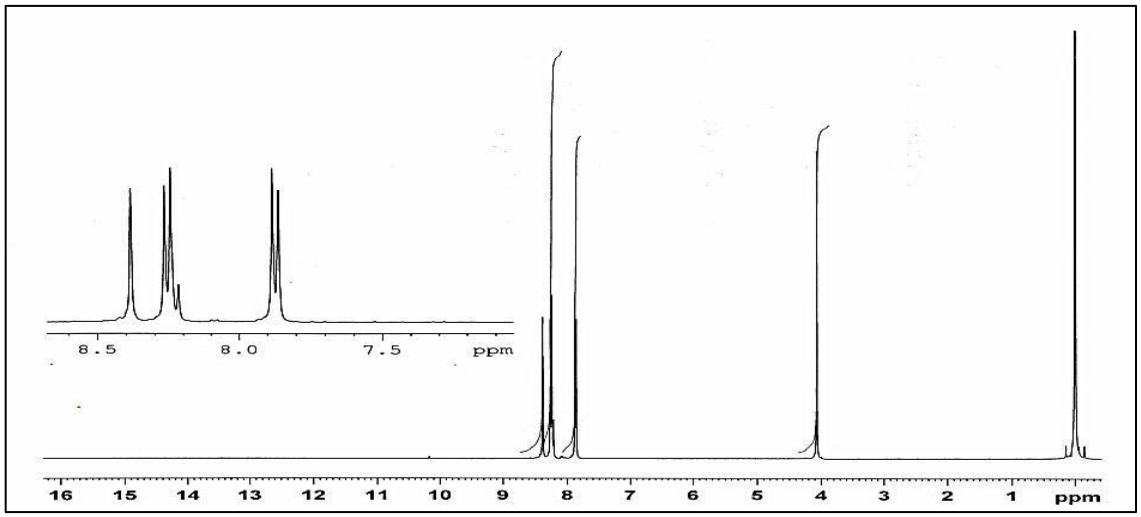


1c

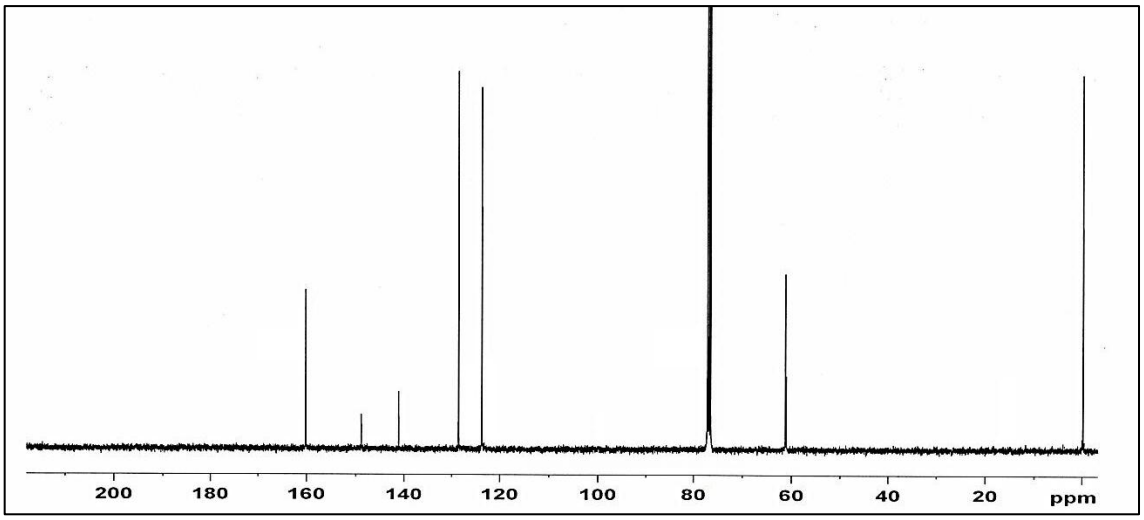
N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]etan-1,2-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.7., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.8. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.9.'da verildi.



Şekil 3.7. 1c' nin FT-IR spektrumu



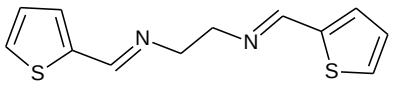
Şekil 3.8. 1c' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.9. 1c' nin ^{13}C-NMR spektrumu

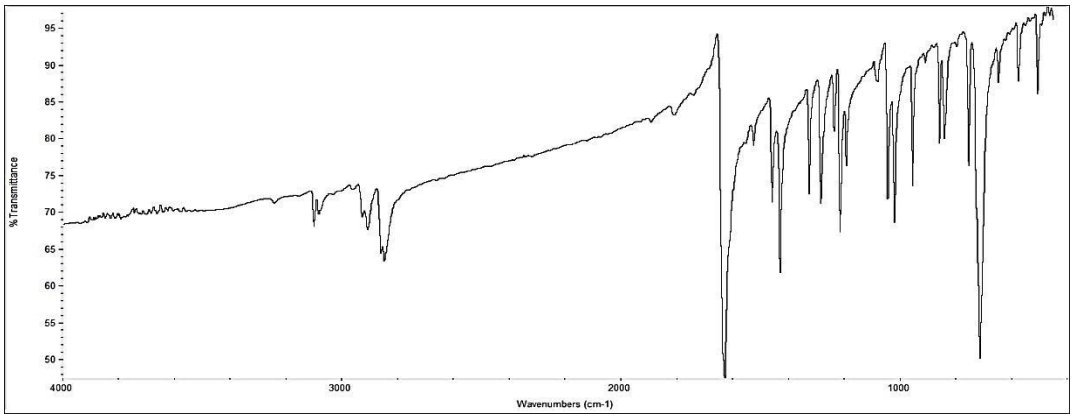
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3105 (─Ar-H), 2850-2941 (─C-H), 1639 (─CH=N), 1341-1519 (─NO_2) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 8.40 (s, 2H, 2 × N=CH), 8.25 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 7.87 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, 4 × Ar-H), 4.07 (s, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 160.21, 148.91, 141.18, 128.58, 123.73, 61.28.

3.4. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in Karakterizasyonu (1d)

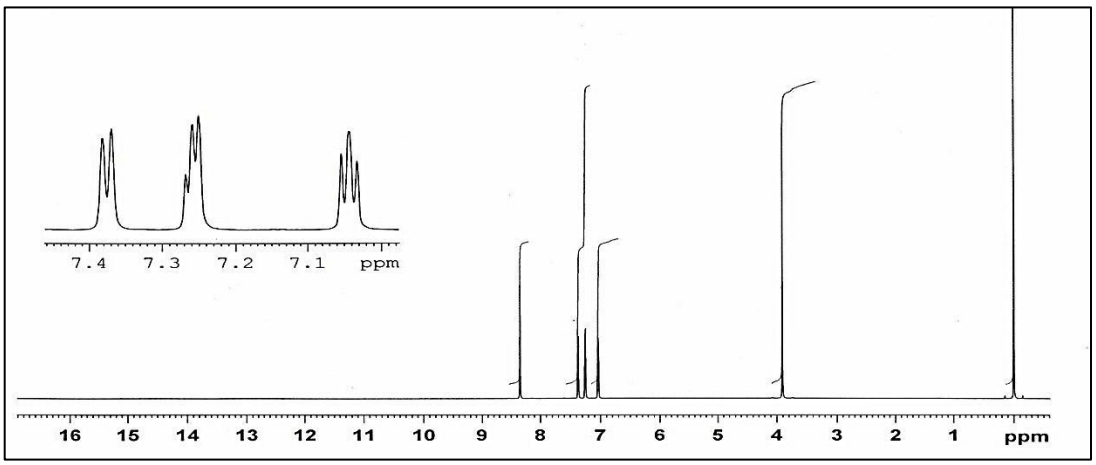


1d

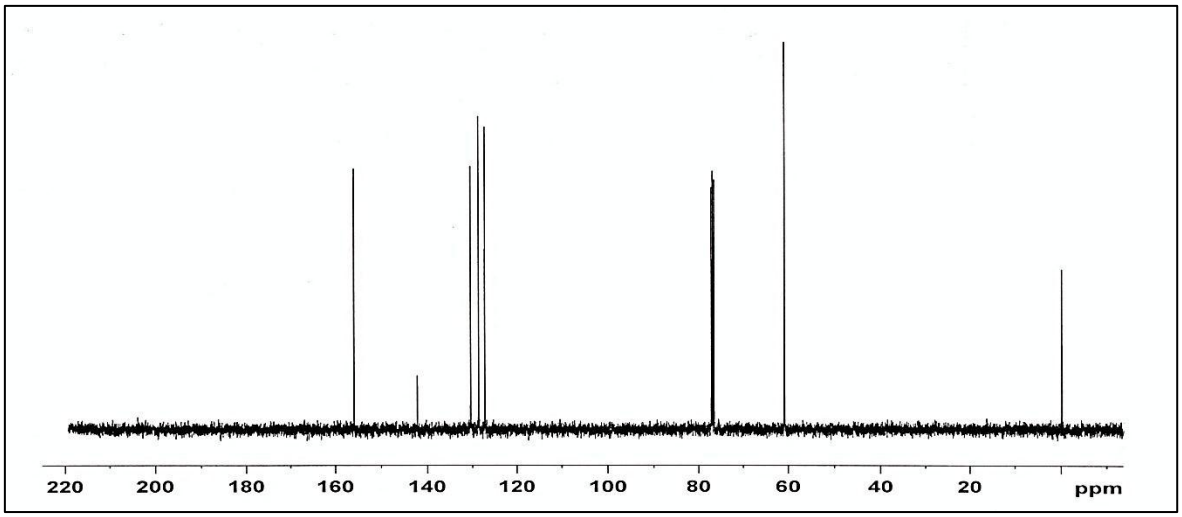
N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)etan-1,2-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.10., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.11. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.12.'de verildi.



Şekil 3.10. 1d' nin FT-IR spektrumu



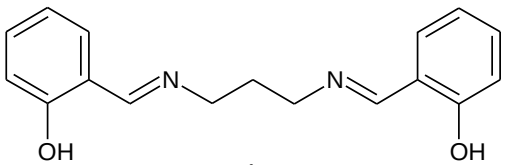
Şekil 3.11. 1d' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.12. 1d' nin ^{13}C-NMR spektrumu

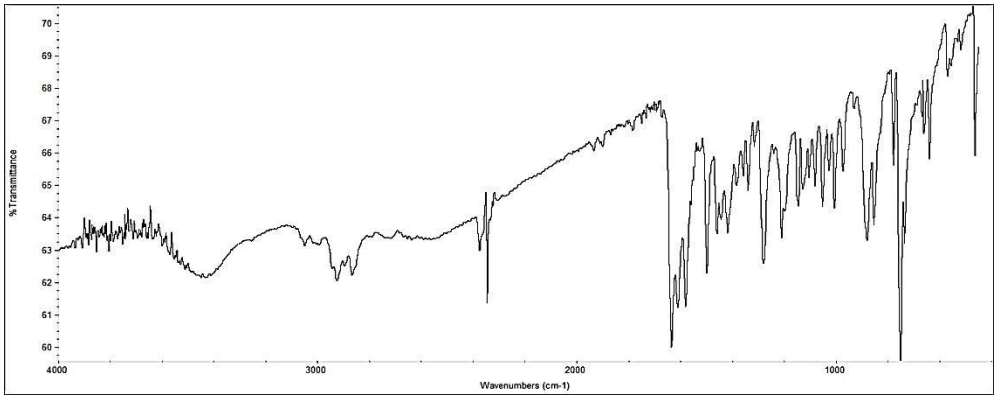
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3082-3099 (─Ar-H), 2847-2926 (─C-H), 1628 (─CH=N), 1525 (─C=C), 576-648 (─C-S-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 8.35 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.37 (d, 2H, *J* = 5.2 Hz, 2 × Ar-H), 7.25 (d, 2H, *J* = 3.2 Hz, 2 × Ar-H), 7.04 (t, 2H, *J* = 4 Hz, 2 × Ar-H), 3.91 (s, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 155.89, 142.15, 130.38, 128.59, 127.17, 60.84.

3.5. 2,2'-[Propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1e)

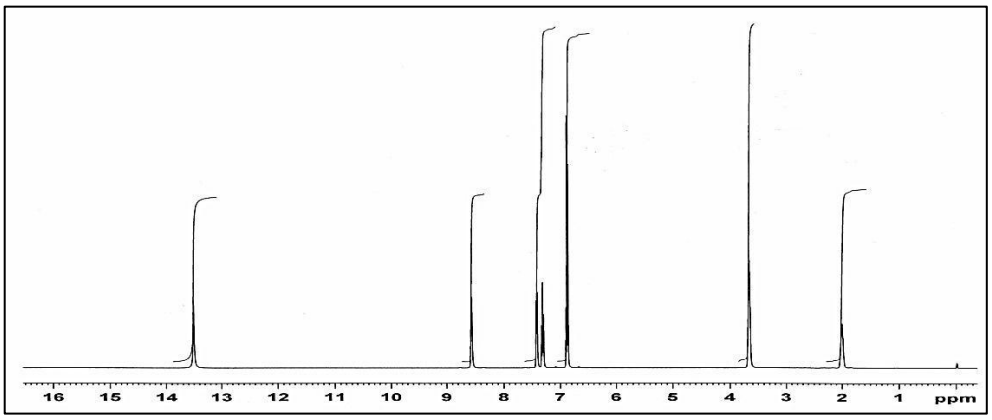


1e

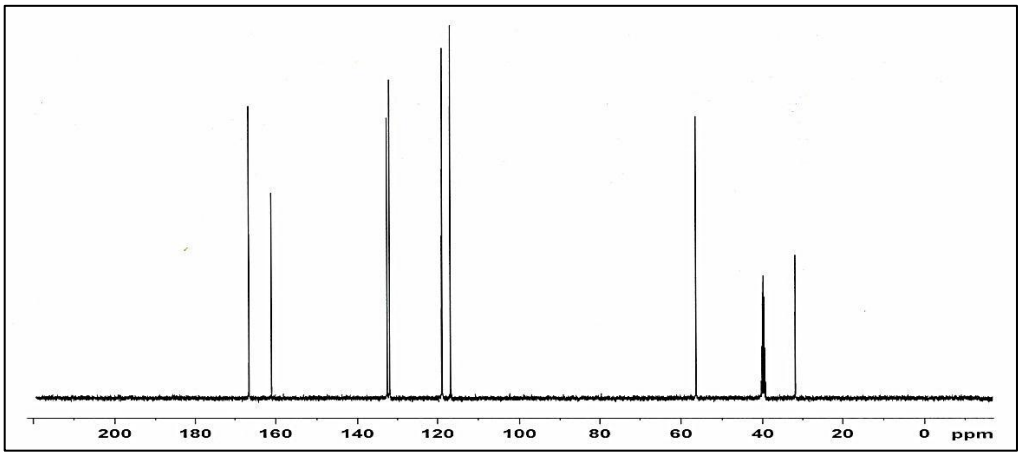
2,2'-[Propan-1,3-diilbis(nitrilometiliden)]difenol' ün IR spektrumu Şekil 3.13., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.14. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.15.'de verildi.



Şekil 3.13. 1e' nin FT-IR spektrumu



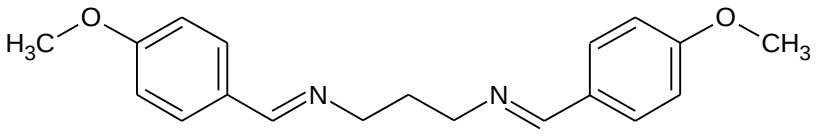
Şekil 3.14. 1e' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.15. 1e' nin ^{13}C-NMR spektrumu

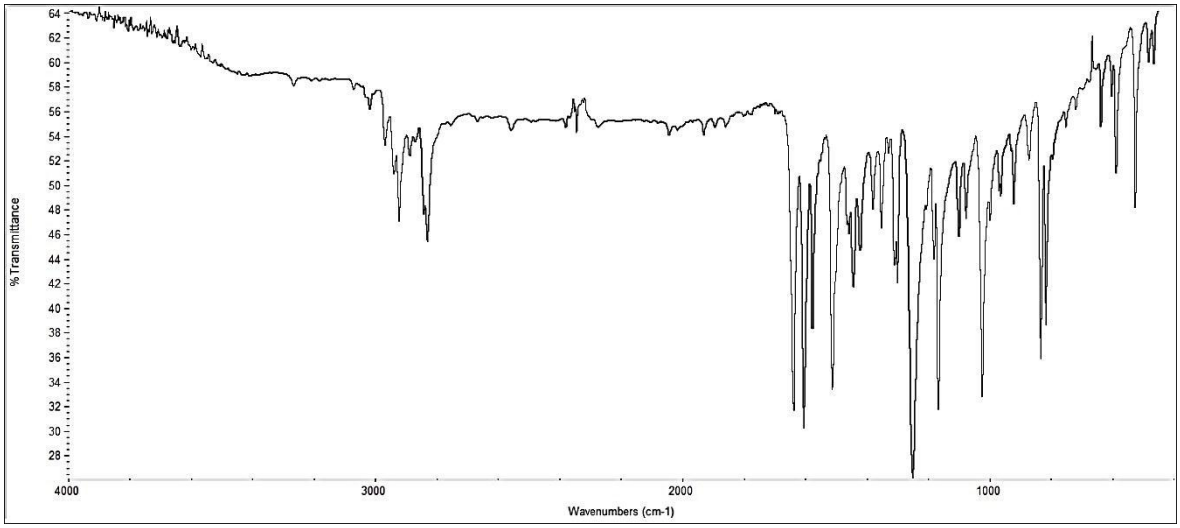
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3449 (─OH), 3000-3050 (─Ar-H), 2867-2925 (─C-H), 1636 (─CH=N), cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 13.50 (s, 2H, 2 × OH), 8.56 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.42 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, 2 × Ar-H), 7.31 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz, 2 × Ar-H), 6.88 (m, 4H, 4 × Ar-H), 3.50 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz, 2 × N-CH_2), 2.0 (p, 2H, *J* = 6.8 Hz, N-CH_2-$\underline{CH_2}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 166.47, 160.94, 132.54, 131.90, 118.91, 118.77, 116.77, 56.30, 31.79.

3.6. N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1f)

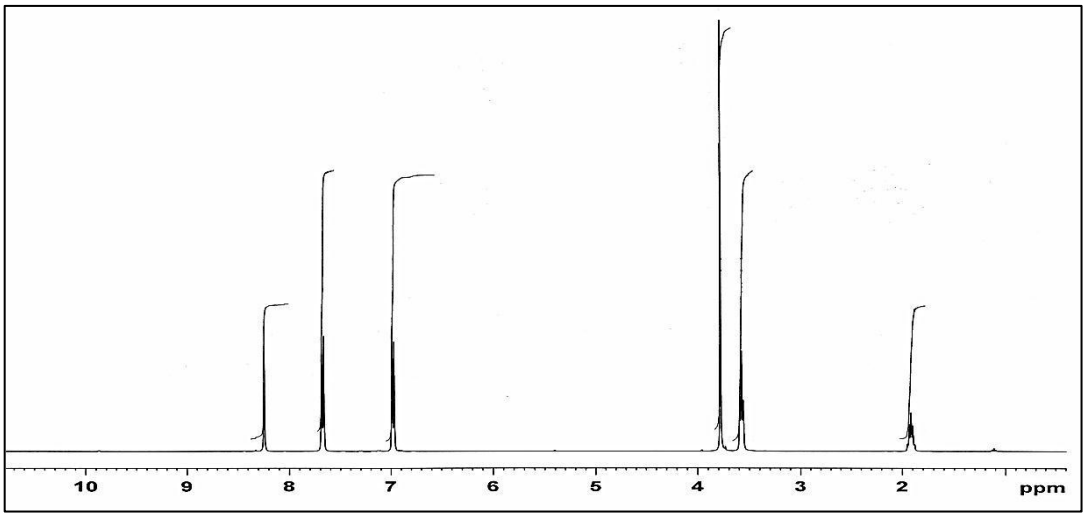


1f

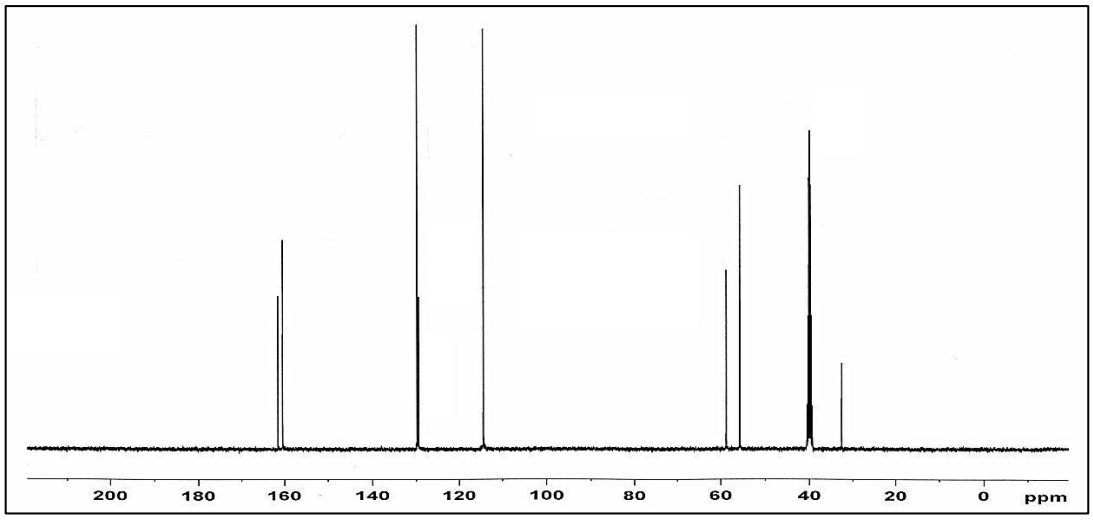
N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.16., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.17. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.18.'de verildi.



Şekil 3.16. 1f' nin FT-IR spektrumu



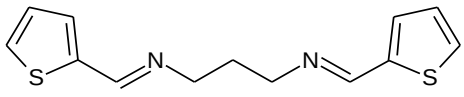
Şekil 3.17. 1f' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.18. 1f' nin ^{13}C-NMR spektrumu

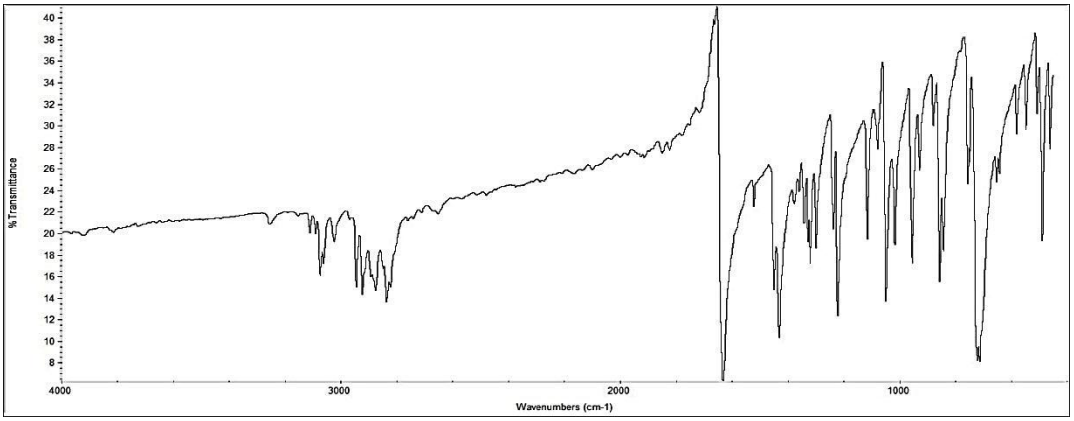
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3018 (─Ar-H), 2831-2969 (─C-H), 1639 (─CH=N), 1251 (─C-O-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 8.24 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.67 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 6.97 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 3.78 (s, 6H, 2 × O-CH_3), 3.58 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz, 2 × N-CH_2), 1.91 (p, 2H, *J* = 6.8 Hz, N-CH_2-$\underline{CH_2}$).**^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 161.57, 160.51, 129.86, 128.11, 114.46, 58.77, 55.70, 32.59.

3.7. N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1g)

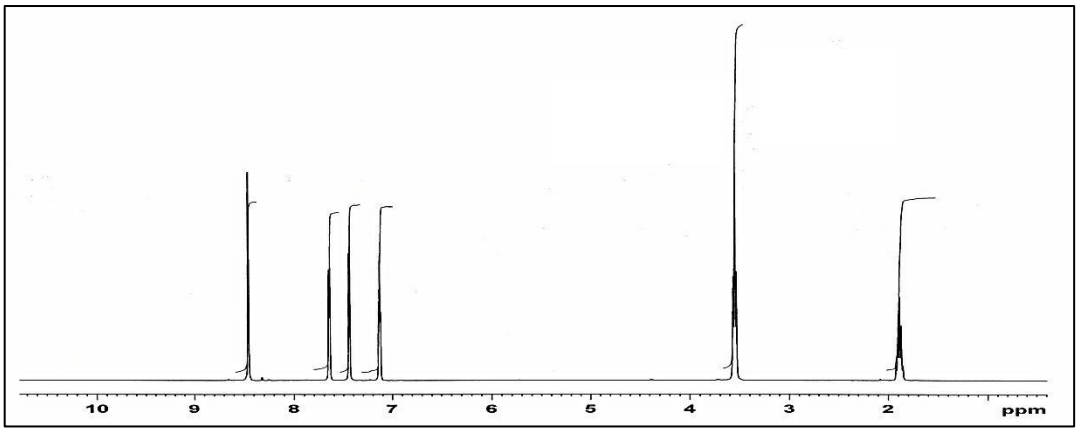


1g

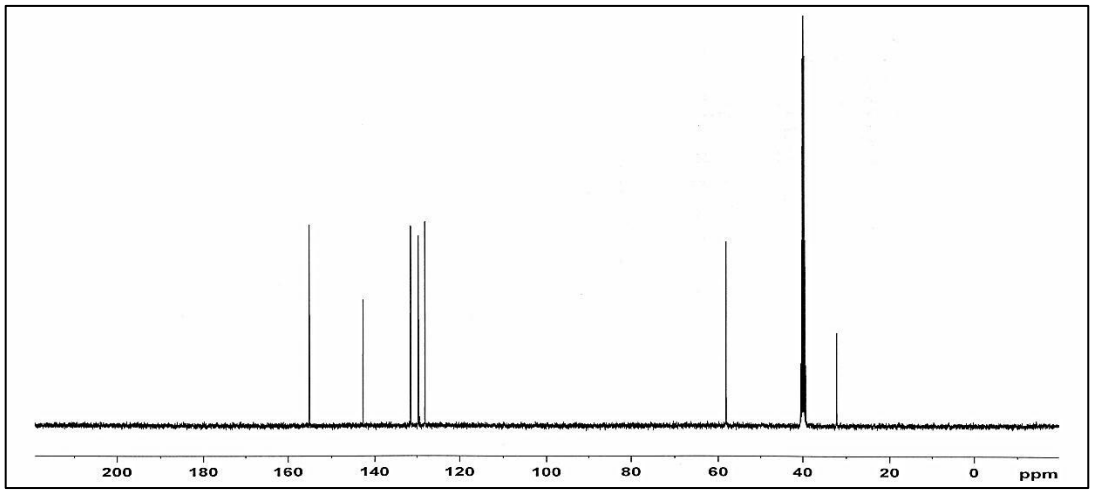
N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.19., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.20. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.21.'de verildi.



Şekil 3.19. 1g' nin FT-IR spektrumu



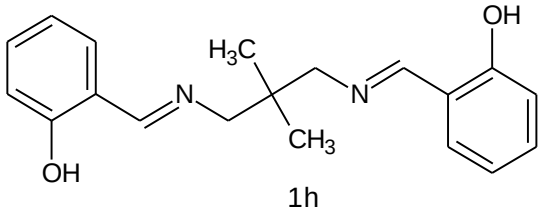
Şekil 3.20. 1g' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.21. 1g' nin ^{13}C-NMR spektrumu

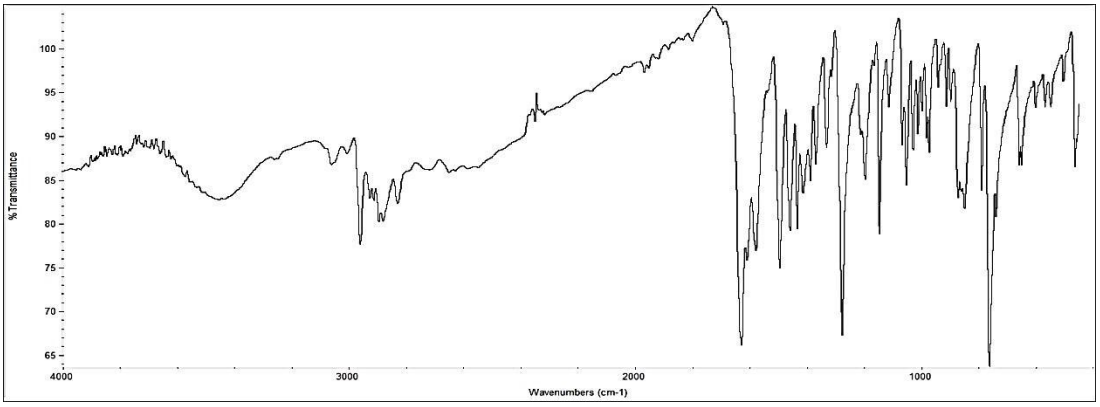
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3024-3112 (─Ar-H), 2836-2945 (─C-H), 1634 (─CH=N), 1523 (─C=C), 581-644 (─C-S-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ, ppm):** 8.45 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.65 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, 2 × Ar-H), 7.44 (d, 2H, *J* = 3.2 Hz, 2 × Ar-H), 7.14 (t, 2H, *J* = 4 Hz, 2 × Ar-H), 3.55 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz, 2 × N-CH_2), 1.91 (p, 2H, *J* = 6.8 Hz, N-CH_2-$\underline{CH_2}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*$_6$, δ, ppm):** 155.19, 142.80, 131.57, 129.59, 128.18, 58.23, 32.22.

3.8. 2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün Karakterizasyonu (1h)

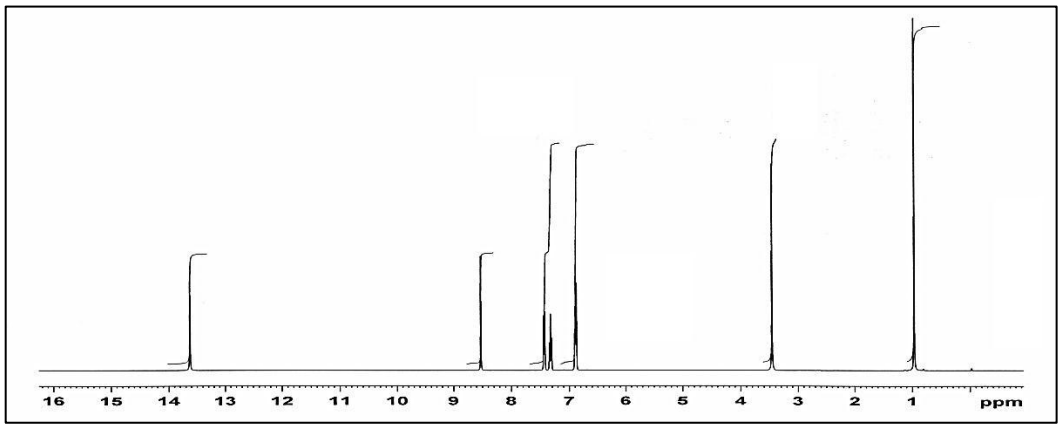


1h

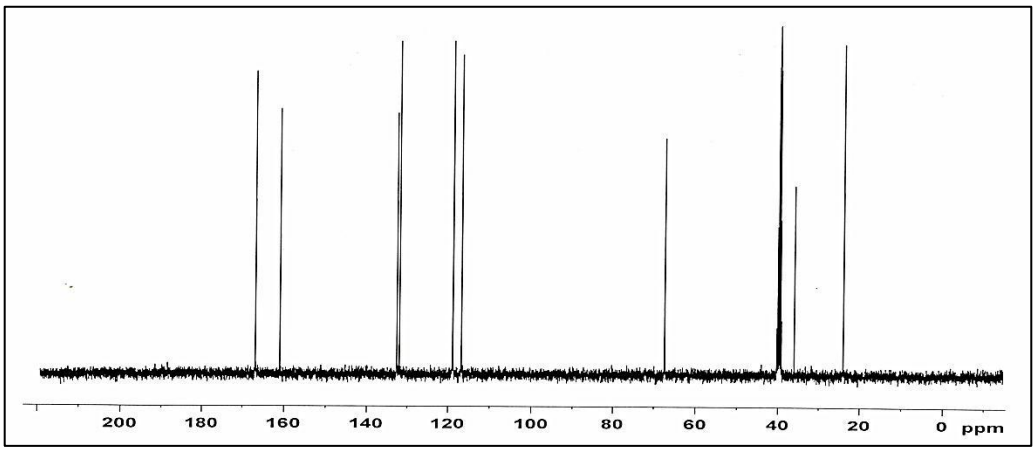
2,2'-[(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis(nitrilometiliden)]difenol' ün IR spektrumu Şekil 3.22., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.23. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.24.'de verildi.



Şekil 3.22. 1h' nin FT-IR spektrumu



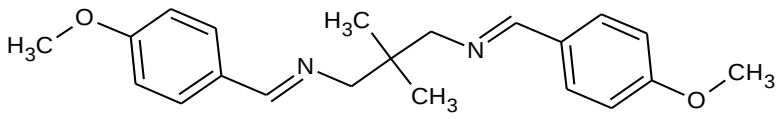
Şekil 3.23. 1h' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.24. 1h' nin ^{13}C-NMR spektrumu

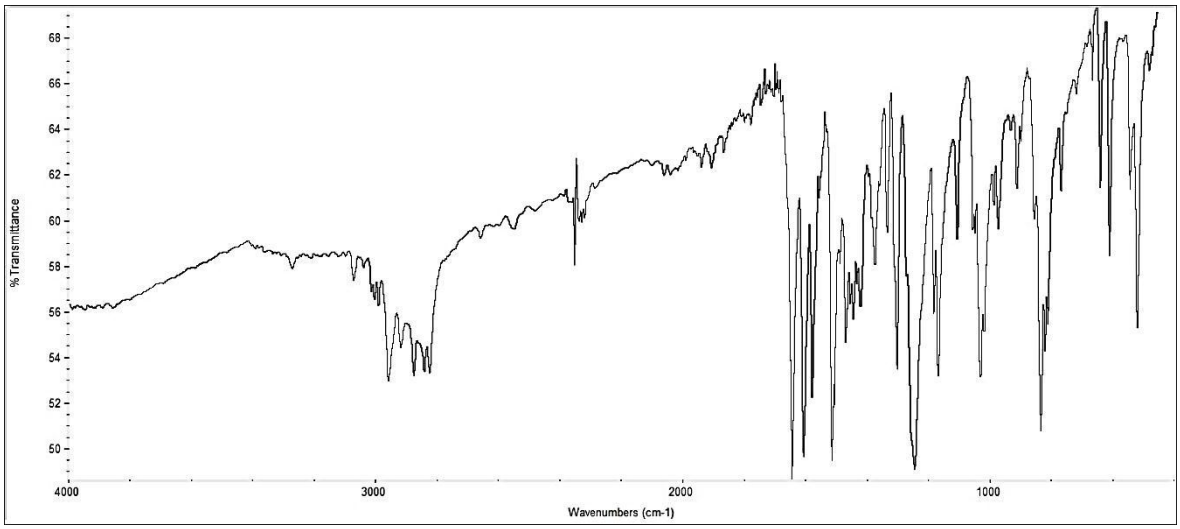
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3454 (─OH), 3007-3062 (─Ar-H), 2831-2962 (─C-H), 1630 (─CH=N) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 13.63 (s, 2H, 2 × OH), 8.52 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.43 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, 2 × Ar-H), 7.30 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, 2 × Ar-H), 6.89 (m, 4H, 4 × Ar-H), 3.46 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 0.97 (s, 6H, 2 × CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 166.88, 160.99, 132.64, 131.98, 118.87, 118.84 116.75, 67.41, 36.05, 23.99.

3.9. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1i)

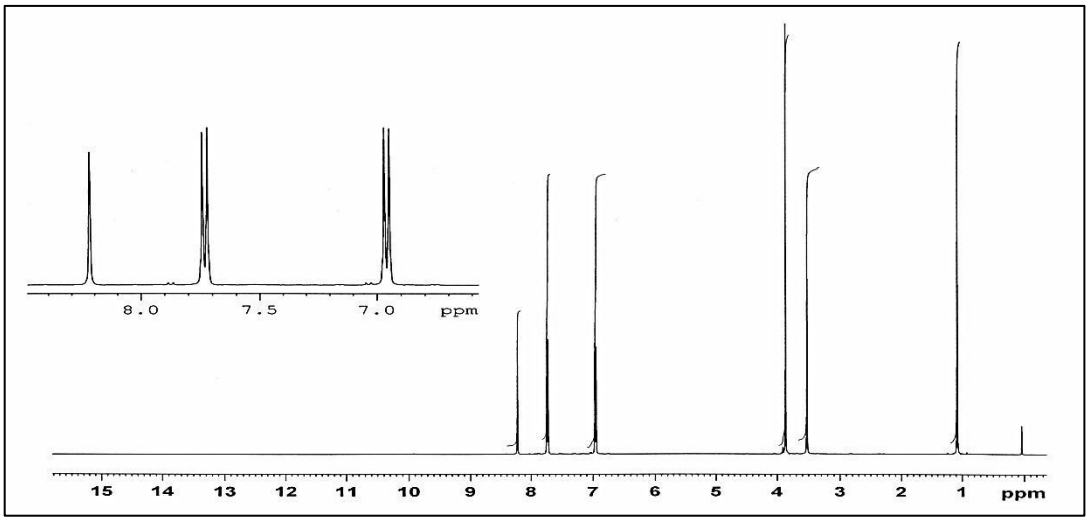


1i

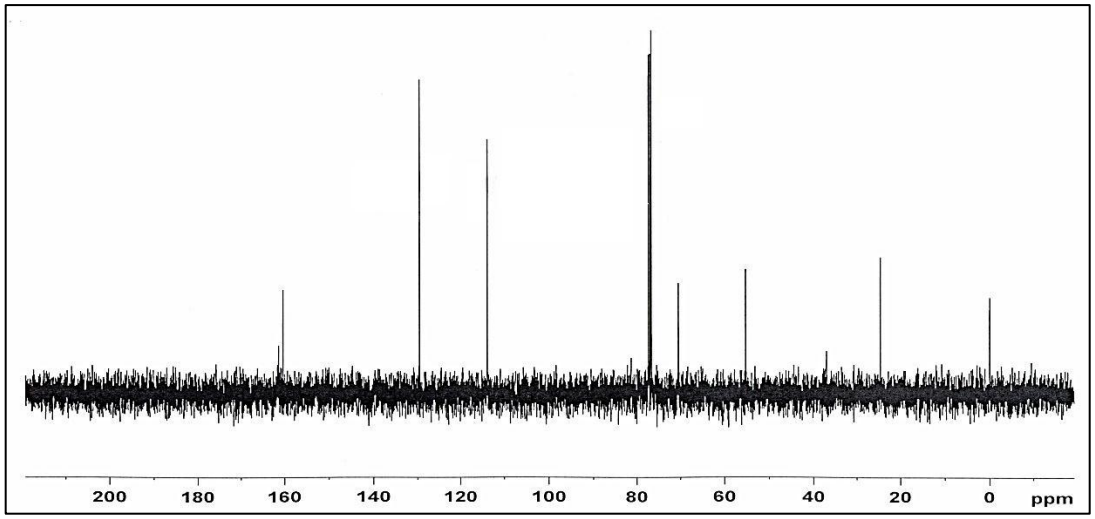
2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-metoksifenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.25., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.26. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.27.'de verildi.



Şekil 3.25. 1i' nin FT-IR spektrumu



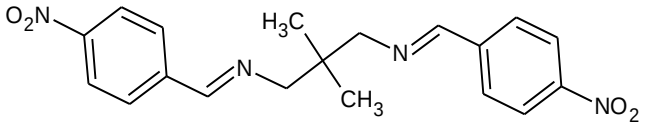
Şekil 3.26. 1i' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.27. 1i' nin ^{13}C-NMR spektrumu

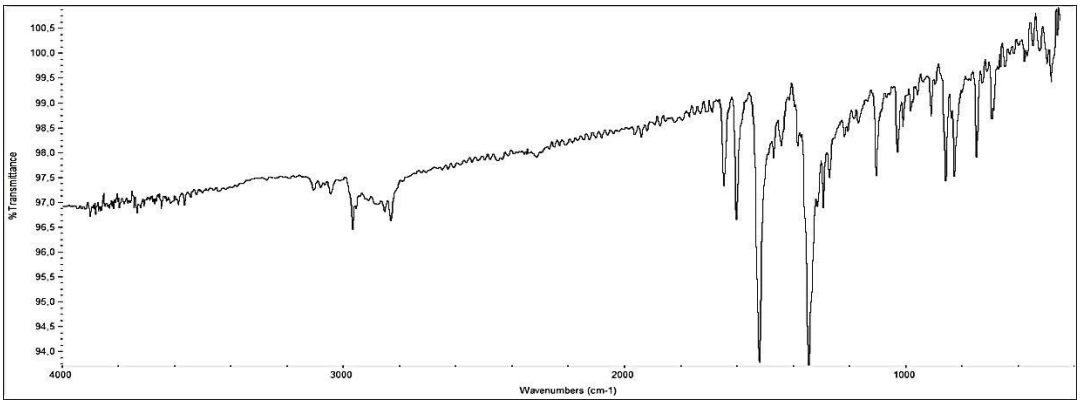
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3003-3072 (─Ar-H), 2824-2990 (─C-H), 1644 (─CH=N), 1245 (─C-O-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 8.22 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.73 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 6.96 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz, 4 × Ar-H), 3.86 (s, 6H, 2 × O-CH_3), 3.52 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 1.09 (s, 6H, 2 × CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ, ppm):** 161.42, 160.40, 129.60, 113.91, 70.53, 55.36, 37.20 24.64.

3.10. 2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1j)

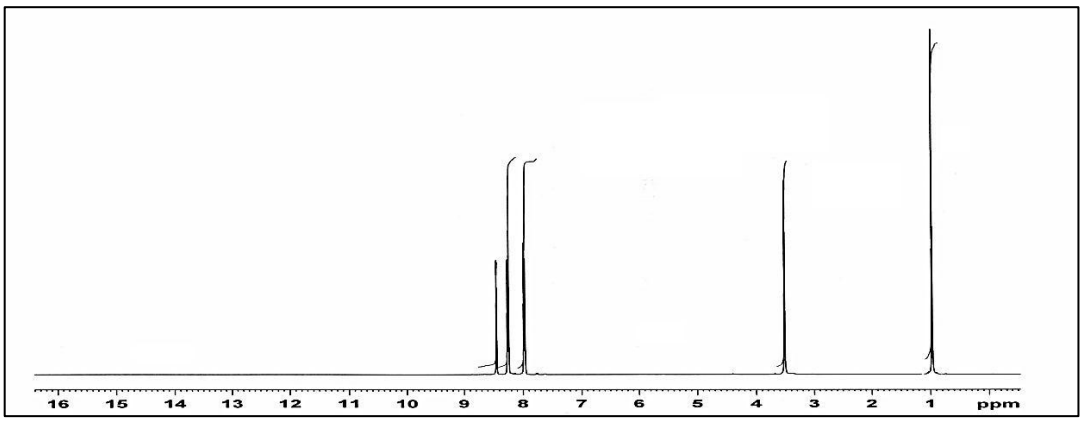


1j

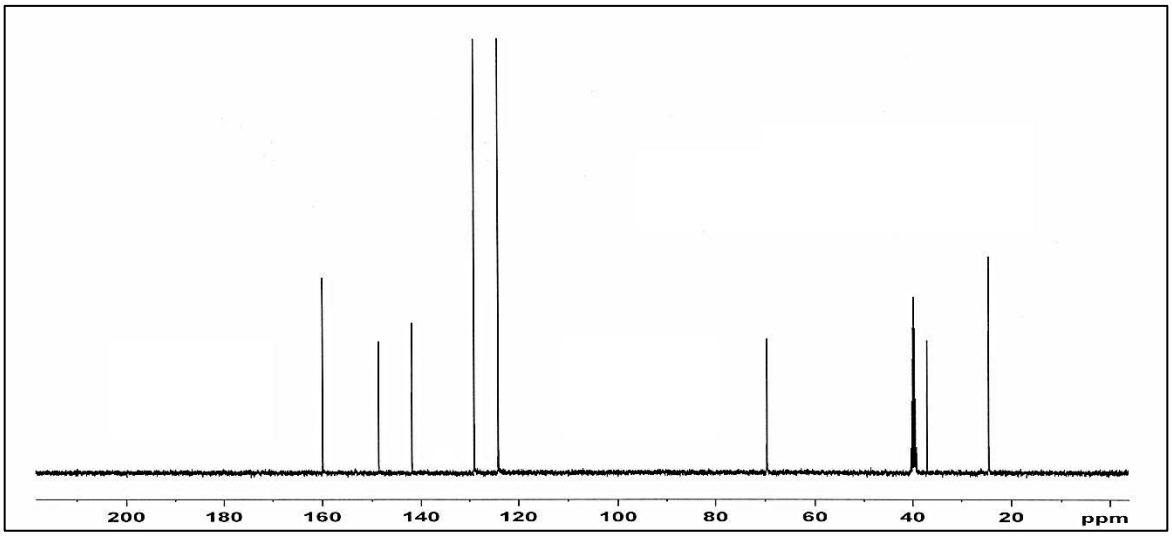
2,2-Dimetil-N,N'-bis[(4-nitrofenil)metiliden]propan-1,3-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.28., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.29. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.30.'de verildi.



Şekil 3.28. 1j' nin FT-IR spektrumu



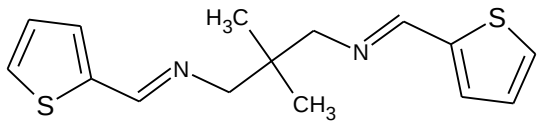
Şekil 3.29. 1j' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.30. 1j' nin ^{13}C-NMR spektrumu

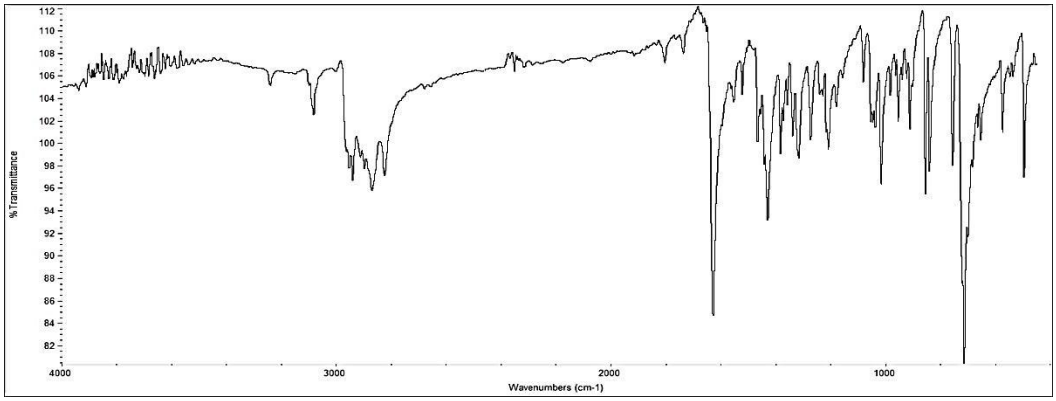
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3044-3105 (─Ar-H), 2831-2966 (─C-H), 1645 (─CH=N), 1344-1520 (─NO_2) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 8.45 (s, 2H, 2 × N=CH), 8.25 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, 4 × Ar-H), 7.97 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz, 4 × Ar-H), 3.51 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 0.97 (s, 6H, 2 × CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 159.97, 148.70, 141.92, 129.08, 124.14, 69.66, 37.04, 24.54.

3.11. 2,2-Dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in Karakterizasyonu (1k)

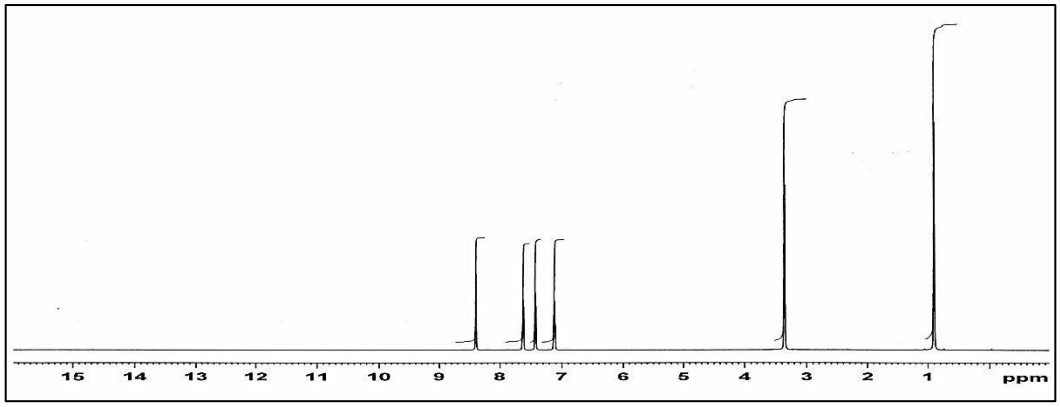


1k

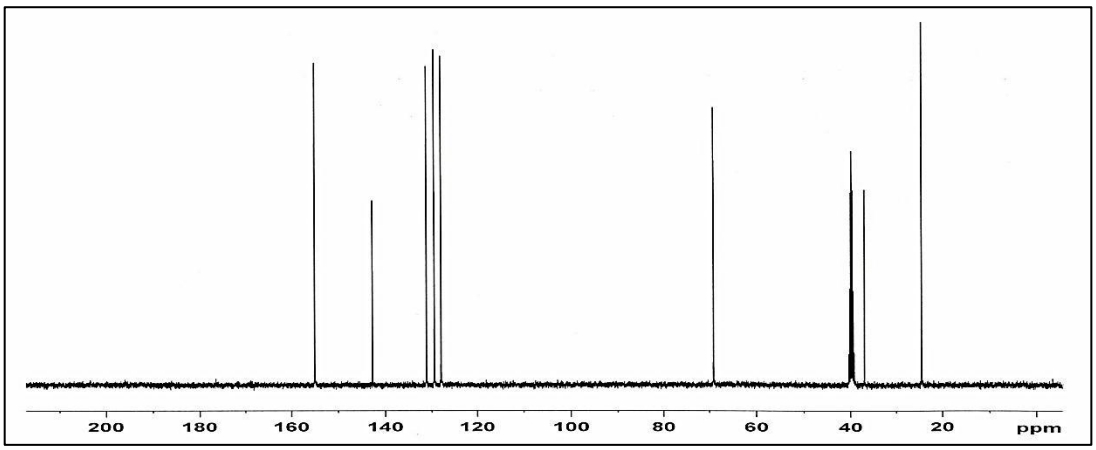
2,2-Dimetil-N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetiliden)propan-1,3-diamin' in IR spektrumu Şekil 3.31., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.32. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.33.'de verildi.



Şekil 3.31. 1k' nin FT-IR spektrumu



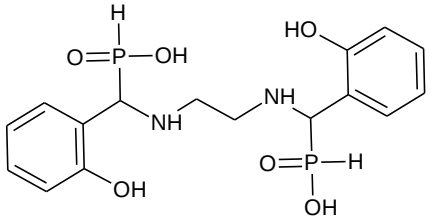
Şekil 3.32. 1k' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.33. 1k' nın ^{13}C-NMR spektrumu

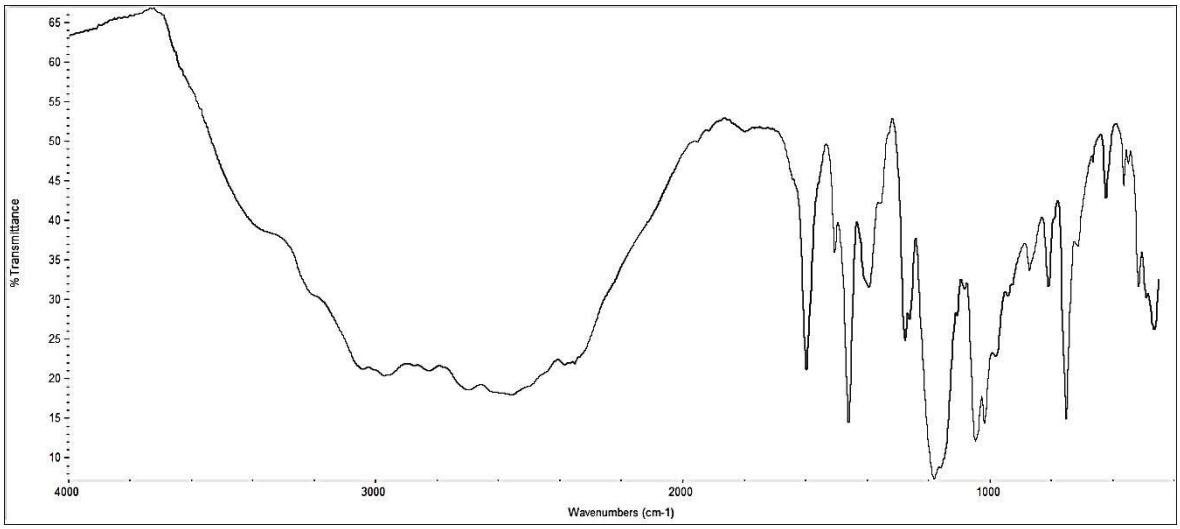
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3083 (─Ar-H), 2824-2953 (─C-H), 1628 (─CH=N), 1554 (─C=C), 575-655 (─C-S-C) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 8.39 (s, 2H, 2 × N=CH), 7.61 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz, 2 × Ar-H), 7.42 (d, 2H, *J* = 2 Hz, 2 × Ar-H), 7.04 (t, 2H, *J* = 4 Hz, 2 × Ar-H), 3.36 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 0.90 (s, 6H, 2 × CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm):** 155.02, 142.78, 131.19, 129.50, 128.00, 69.19, 36.99, 24.48.

3.12. (Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2a)

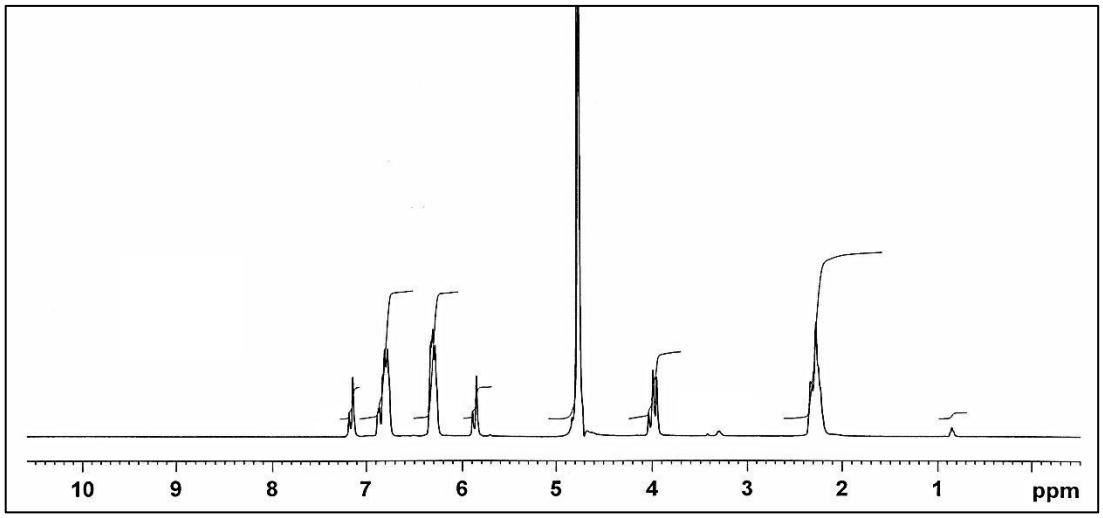


2a

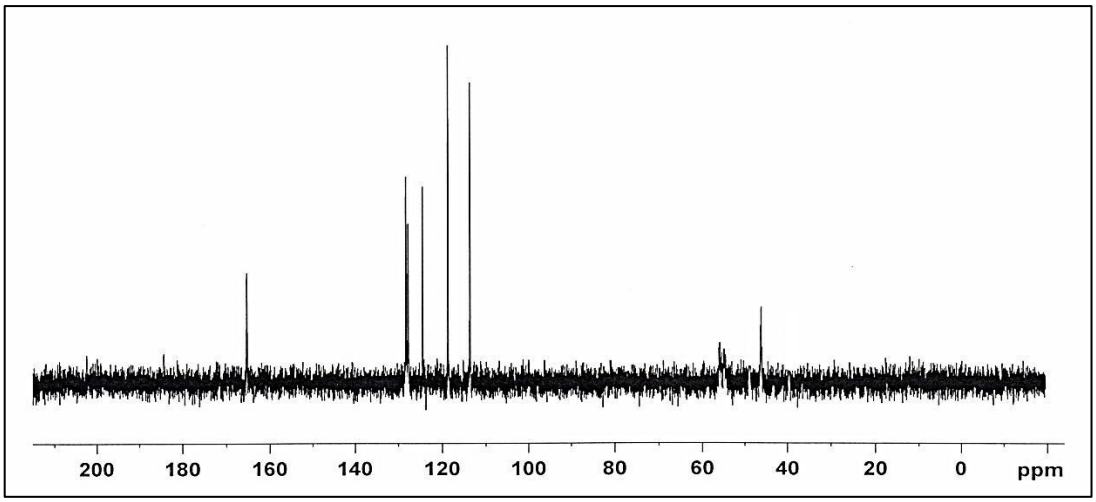
(Etan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.34., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.35. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.36.'da verildi.



Şekil 3.34. 2a' nın FT-IR spektrumu



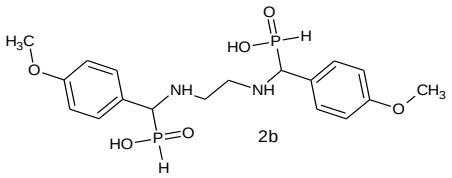
Şekil 3.35. 2a' nın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.36. 2a' nın ^{13}C-NMR spektrumu

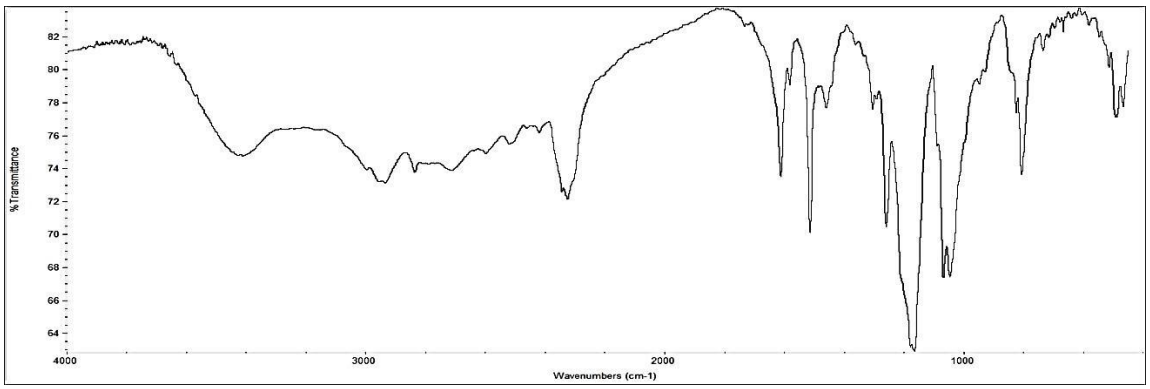
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3400 (─OH), 3215 (─NH), 3041 (─Ar-H), 2825-2971 (─C-H), 2384 (─PH), 1597 (─C=C), 1182 (─P=O), 1017-1042 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 6.82 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.30 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.87 (d, 2H, *J*=514.8 Hz, 2 × PH), 3.99 (m, 2H, 2 × PCH), 2.32 (m, 2H, 2 × NH), 2.71 (m, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 163.33, 128.27, 127.78, 124.49, 118.67, 113.67, 55.92 46.12.

3.13. (Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2b)

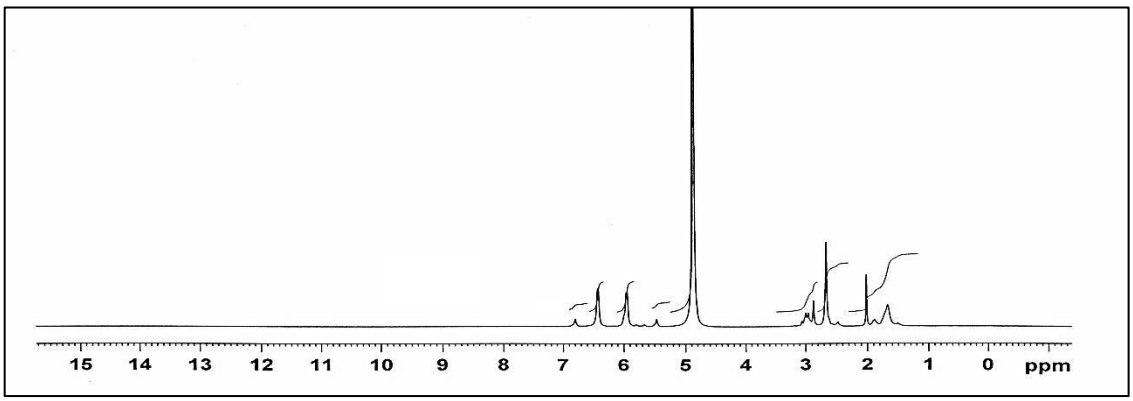


2b

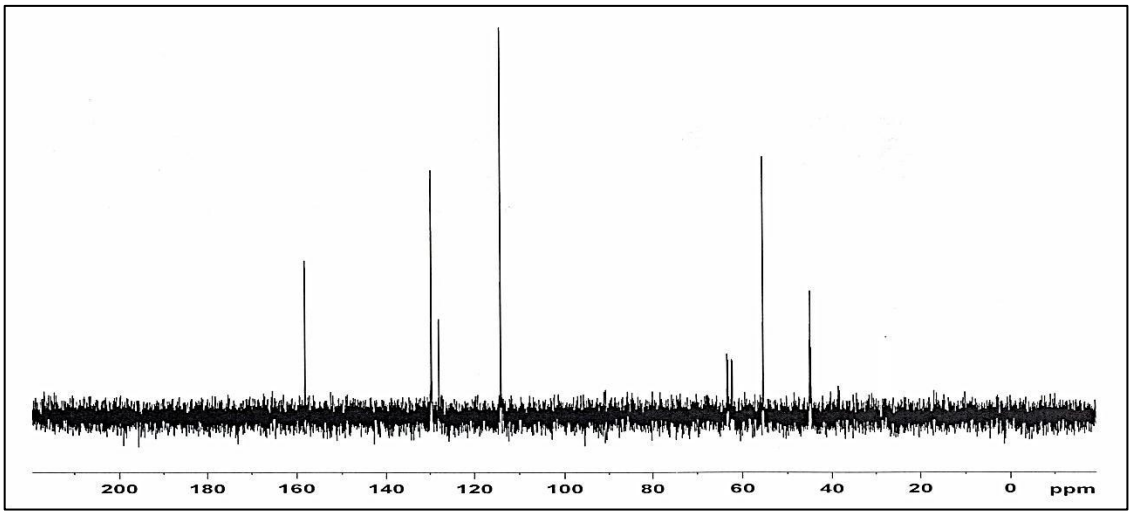
(Etan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.37., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.38. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.39.'da verildi.



Şekil 3.37. 2b' nin FT-IR spektrumu



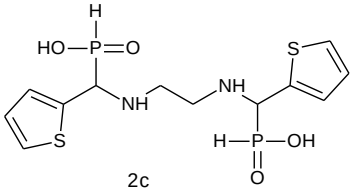
Şekil 3.38. 2b' nın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.39. 2b' nın ^{13}C-NMR spektrumu

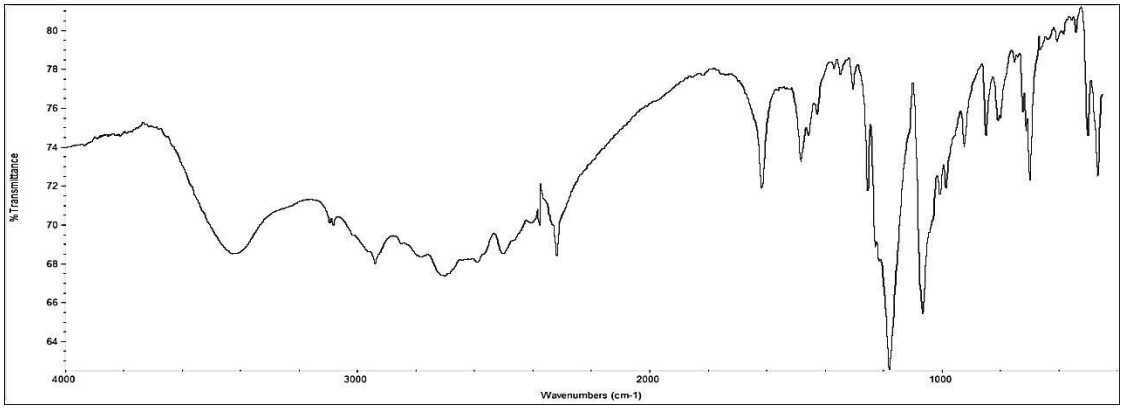
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3411 (─OH), 3266 (─NH), 3078 (─Ar-H), 2836-2997 (─C-H), 2324 (─PH), 1612 (─C=C), 1165 (─P=O), 1046-1069 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 6.58 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.03 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.47 (d, 2H, *J* = 516.4 Hz 2 × PH), 3.01 (m, 2H, 2 × PCH), 2.95 (m, 2H, 2 × NH), 2.87 (s, 6H, 2 × O-CH_3), 2.02 (m, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 158.14, 129.62, 127.92, 114.07, 63.15, 62.35, 55.35, 44.86.

3.14. {Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2c)

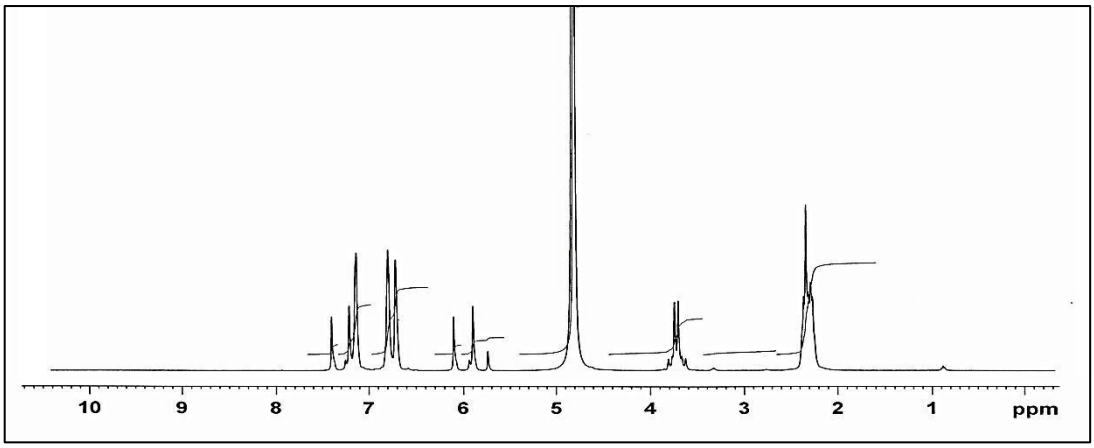


2c

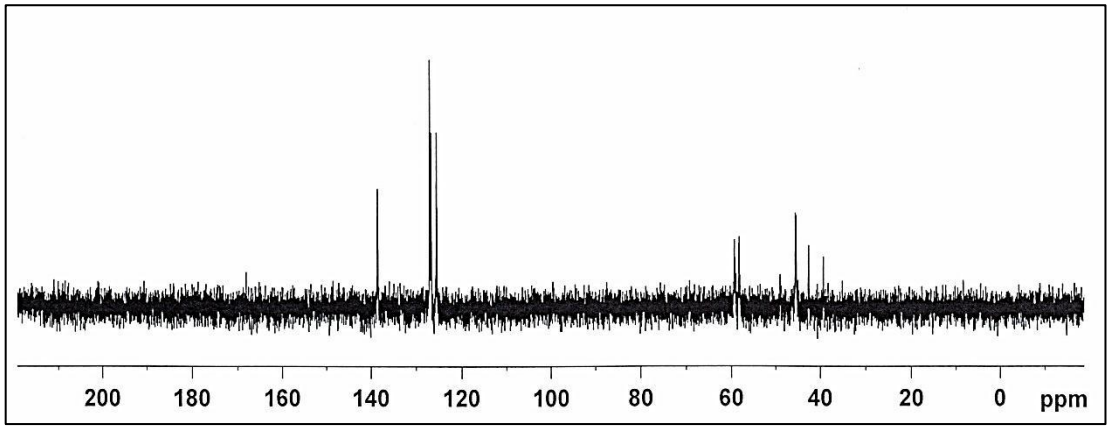
{Etan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.40., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.41. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.42.'de verildi.



Şekil 3.40. 2c' nin FT-IR spektrumu



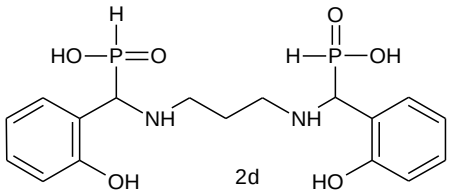
Şekil 3.41. 2c' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.42. 2c' nin ^{13}C-NMR spektrumu

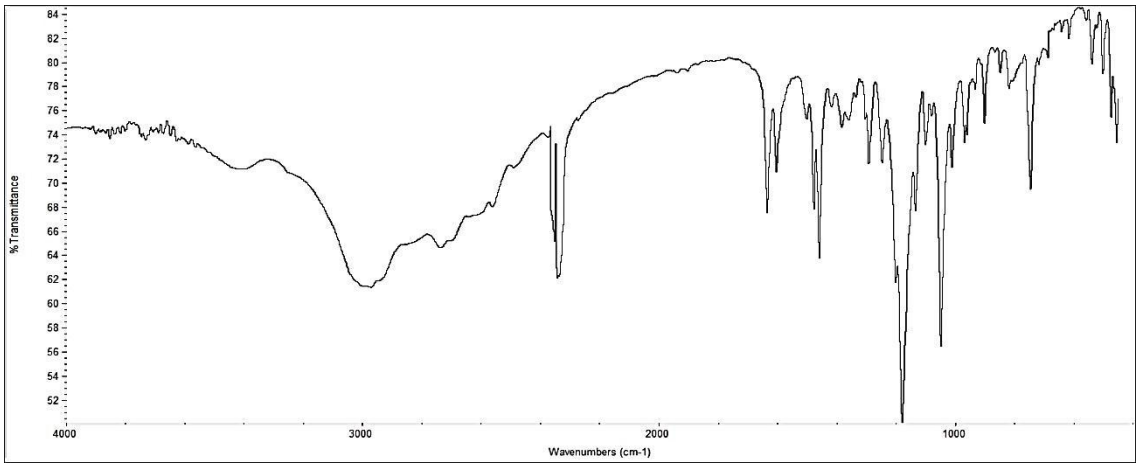
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3437 (─OH), 3241 (─NH), 3082-3095 (─Ar-H), 2940-2963 (─C-H), 2318 (─PH), 1617 (─C=C), 1180 (─P=O), 1066 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 7.10 (s, 2H, 2 × Ar-H), 6.75 (s, 2H, 2 × Ar-H), 6.68 (s, 2H, 2 × Ar-H), 6.06 (d, 2H, *J* = 518.4 Hz 2 × PH), 3.67 (m, 2H, 2 × PCH), 2.29 (m, 2H, 2 × NH), 2.22 (m, 4H, 2 × N-CH_2). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 138.52, 126.73, 125.53, 59.27, 58.20, 45.46, 42.53, 39.25.

3.15. (Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2d)

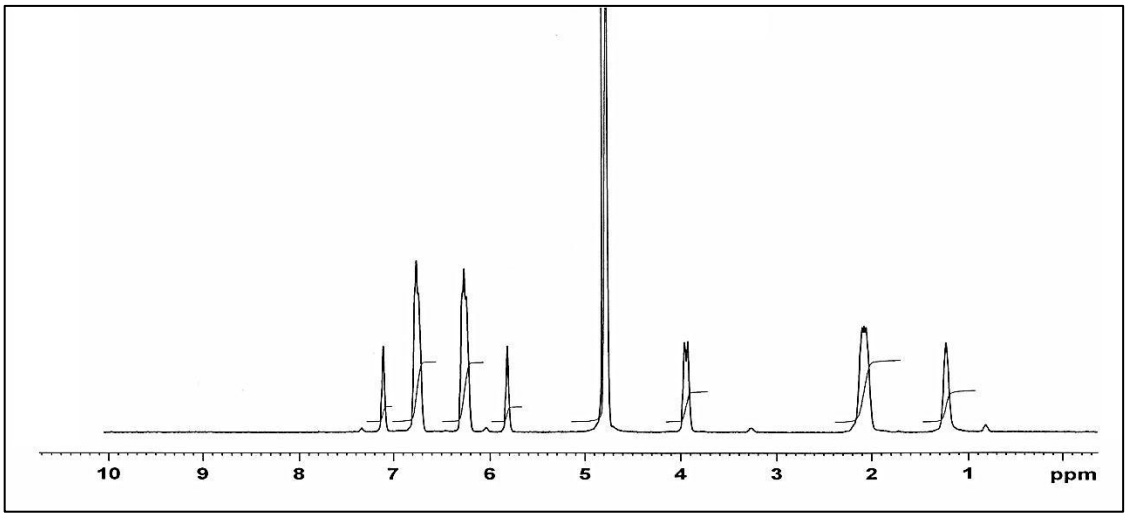


2d

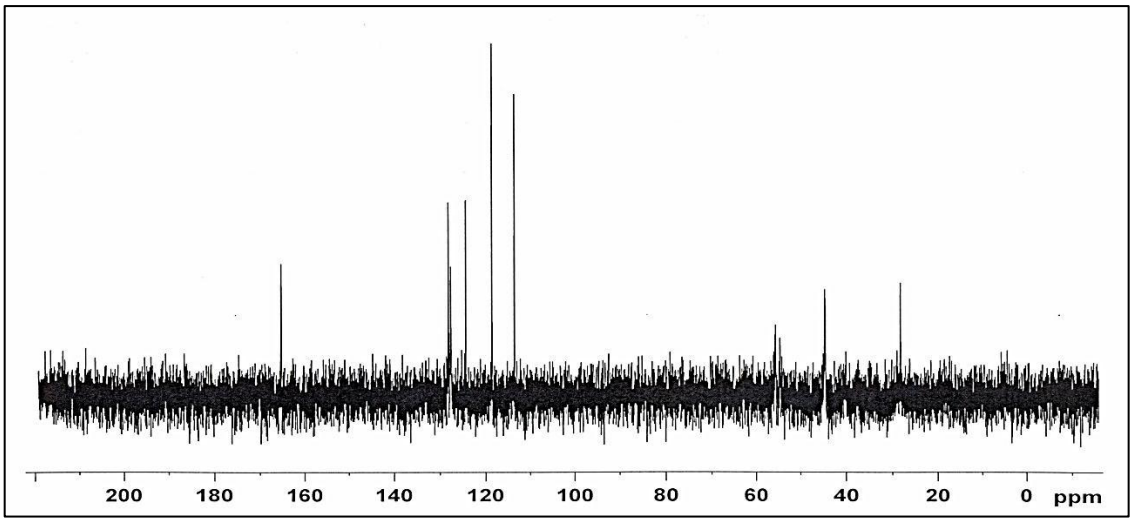
(Propan-1,2-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.43., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.44. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.45.'de verildi.



Şekil 3.43. 2d' nin FT-IR spektrumu



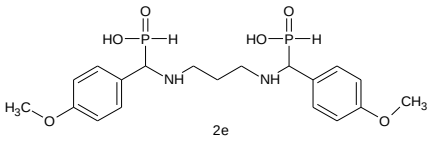
Şekil 3.44. 2d' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.45. 2d' nin ^{13}C-NMR spektrumu

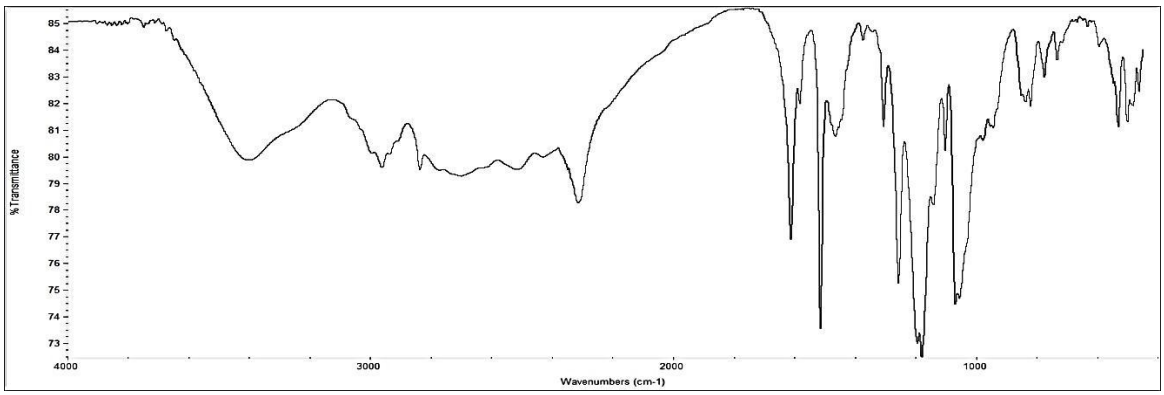
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3403 (─OH), 3258 (─NH), 3050 (─Ar-H), 2935-2997 (─C-H), 2335 (─PH), 1605 (─C=C), 1179 (─P=O), 1049 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 6.74 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.23 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.82 (d, 2H, *J*=514.4 Hz, 2 × PH), 3.94 (d, 2H, *J* = 12.8 Hz, 2 × PCH), 2.07 (m, 4H, 2 × N-CH_2), 1.23 (s, 2H, N-CH_2-$\underline{CH_2}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 165.28, 128.16, 127.66, 124.36, 118.60, 113.57, 55.58, 44.61, 28.25.

3.16. (Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2e)

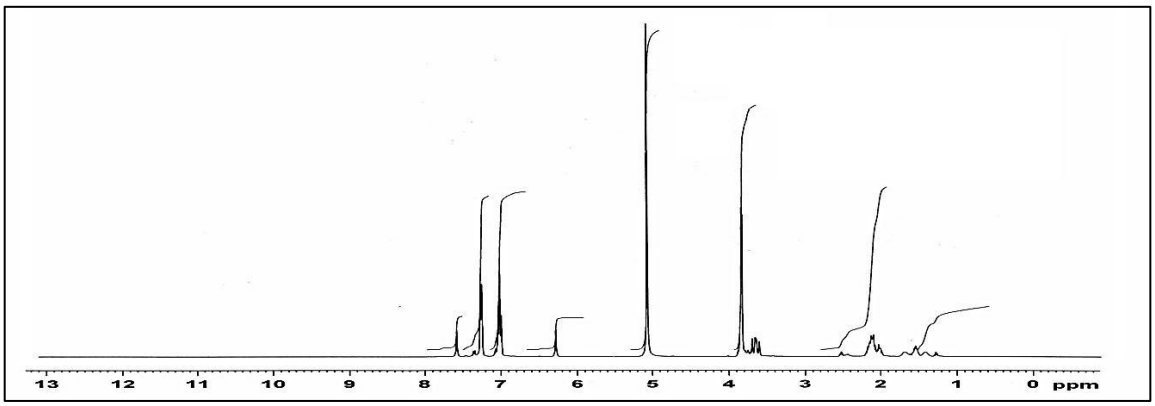


2e

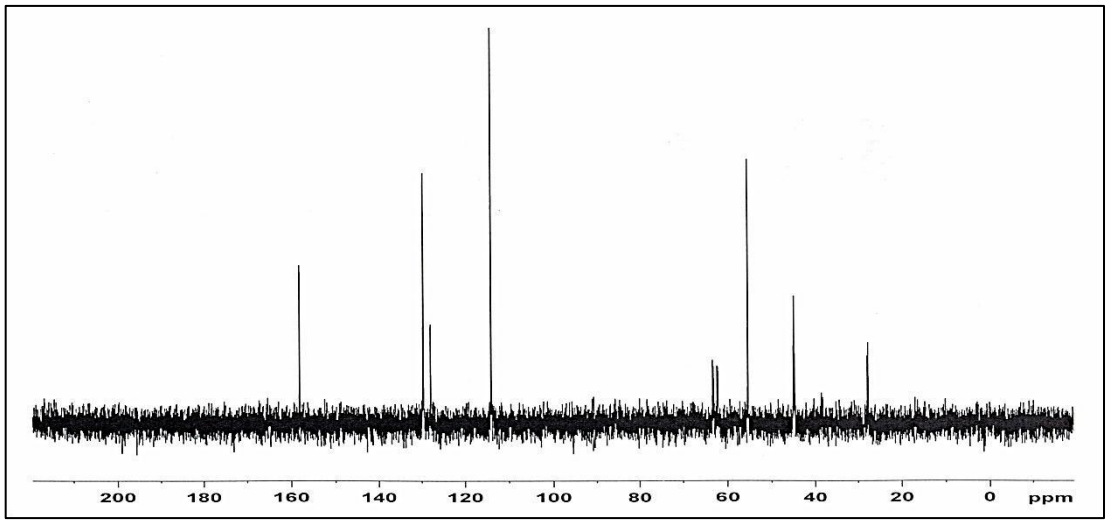
(Propan-1,2-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.46., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.47., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.48. ve DTA grafiği Şekil 3.49.'de verildi.



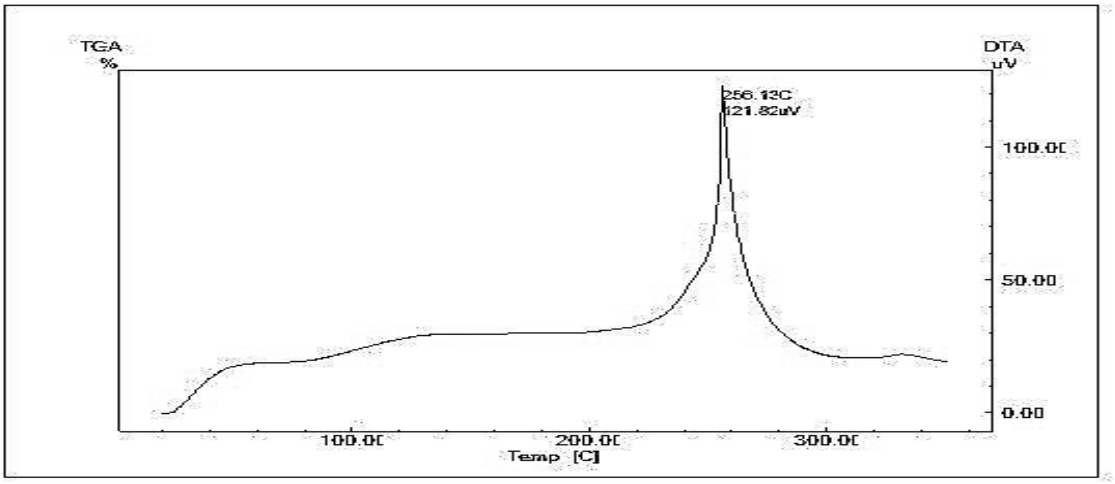
Şekil 3.46. 2e' nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.47. 2e' nin ^{1}H-NMR spektrumu



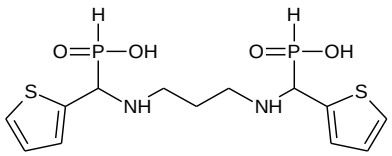
Şekil 3.48. 2e' nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.49. 2e' nin DTA grafiği

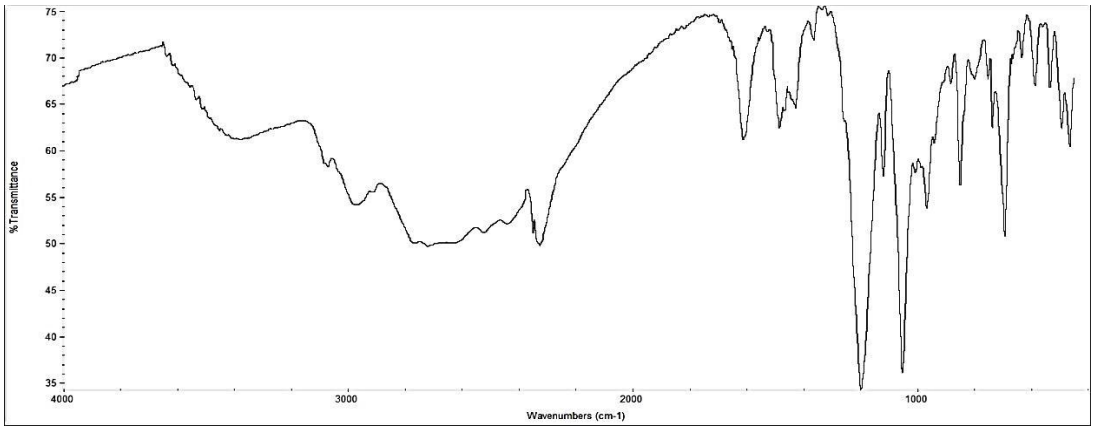
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3414 (─OH), 3252 (─NH), 3043 (─Ar-H), 2912-2997 (─C-H), 2315 (─PH), 1613 (─C=C), 1181 (─P=O), 1070 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 7.30 (m, 4H, 4 × Ar-H), 7.05 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.30 (d, 2H, *J*=520 Hz, 2 × PH), 3.77 (s, 6H, 2 × O-CH_3), 3.70 (m, 2H, 2 × PCH), 2.15 (m, 4H, 2 × N-CH_2), 1.24 (m, 2H, N-CH_2-$\underline{CH_2}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 158.14, 129.62, 127.92, 114.07, 63.15, 62.35, 55.35, 44.86, 27.70.

3.17. {Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2f)

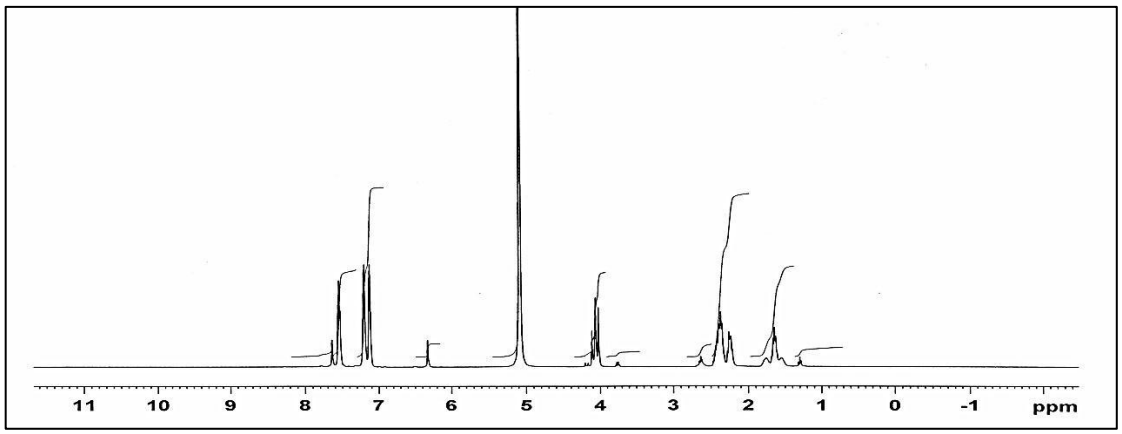


2f

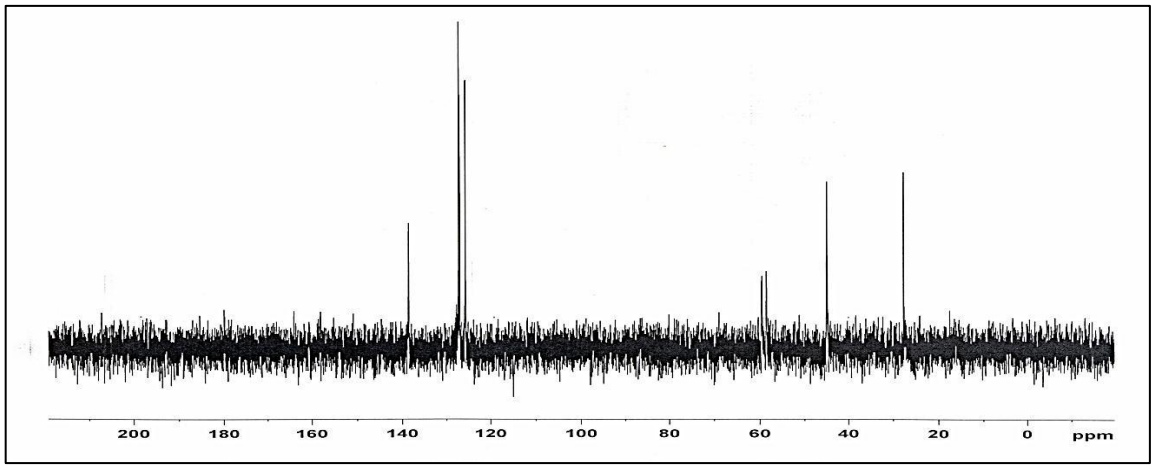
({Propan-1,2-diilbis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.50., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.51. ve ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.52.'de verildi.



Şekil 3.50. 2f' nin FT-IR spektrumu



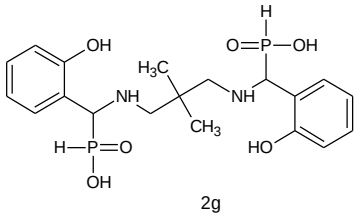
Şekil 3.51. 2f' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.52. 2f' nin ^{13}C-NMR spektrumu

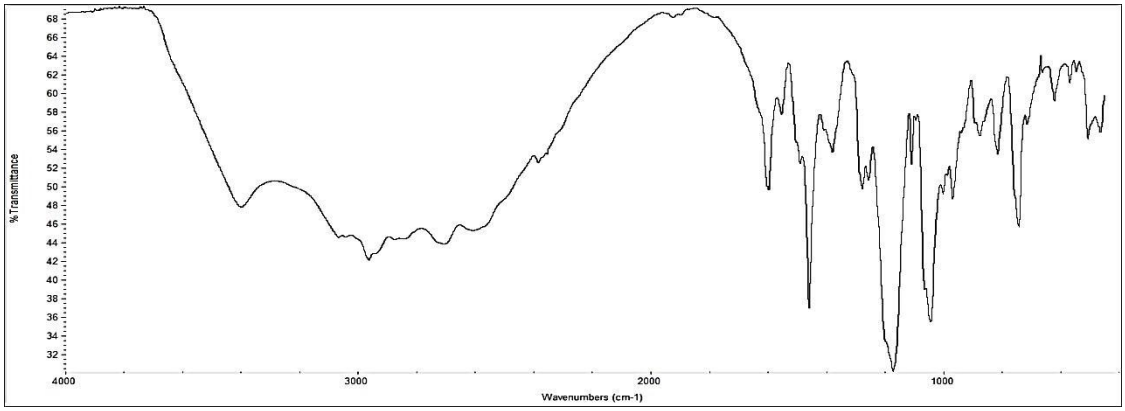
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3400 (─OH), 3224 (─NH), 3072 (─Ar-H), 2914-2971 (─C-H), 2328 (─PH), 1613 (─C=C), 1198 (─P=O), 1054 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 7.55 (d, 2H, 2 × Ar-H), 7.21 (t, 2H, 2 × Ar-H), 7.13 (s, 2H, 2 × Ar-H), 6.33 (d, 2H, *J*=524.4 Hz, 2 × PH), 4.06 (m, 2H, 2 × PCH), 2.39 (m, 4H, 2 × N-CH_2), 1.65 (m, 2H, N-CH_2-$\underline{CH_2}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 138.66, 127.26, 127.03, 125.77, 59.58, 58.64, 45.07, 27.76.

3.18. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2g)

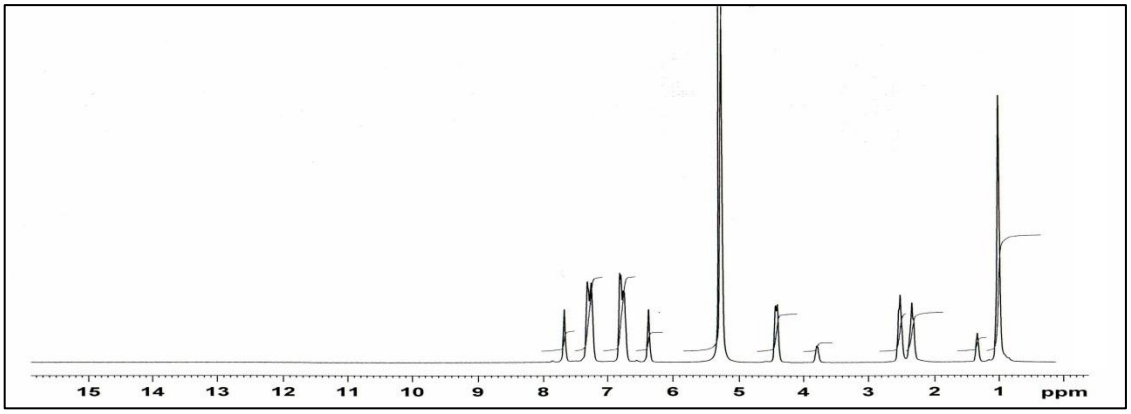


2g

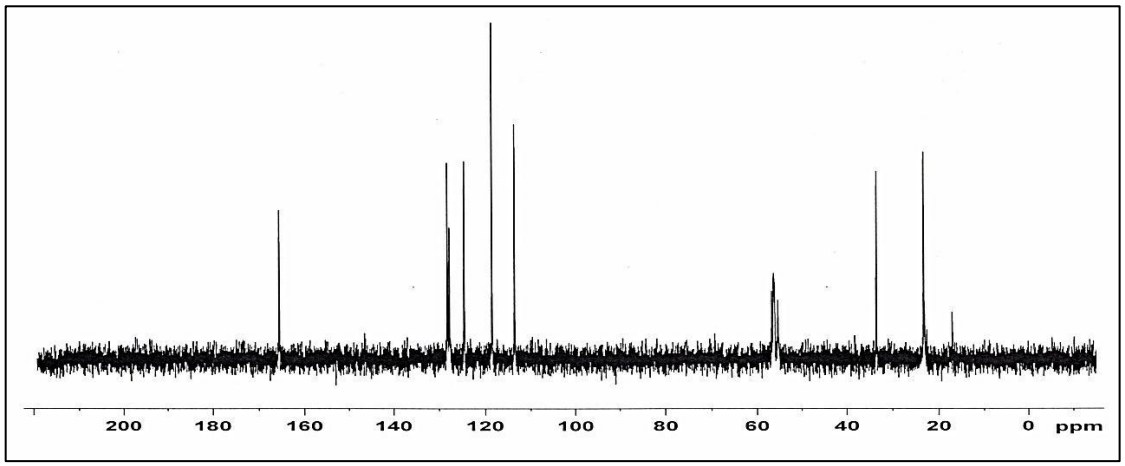
(2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(2-hidroksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.53., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.54., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.55. ve ^{31}P-NMR spektrumu Şekil 3.56.'de verildi.



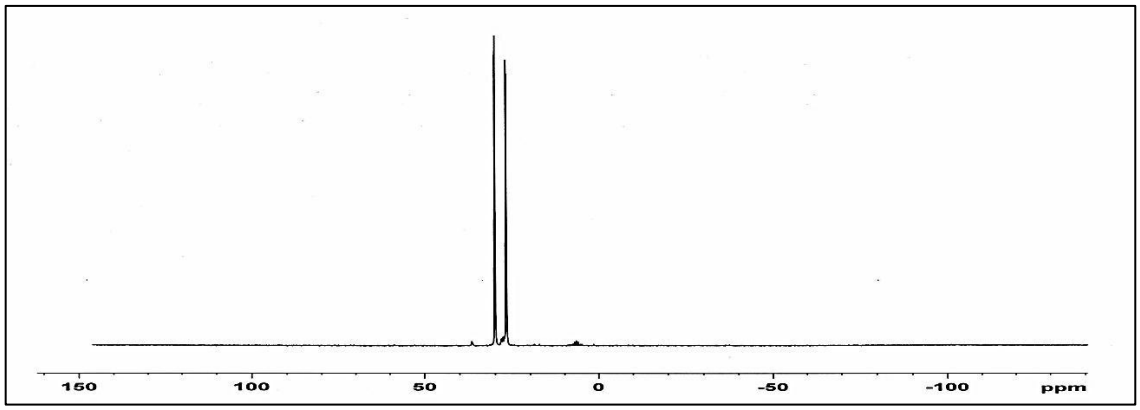
Şekil 3.53. 2g' nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.54. 2g' nin ^{1}H-NMR spektrumu



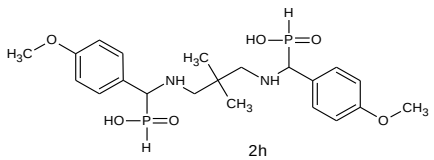
Şekil 3.55. 2g' nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.55. 2g' nin ^{31}P-NMR spektrumu

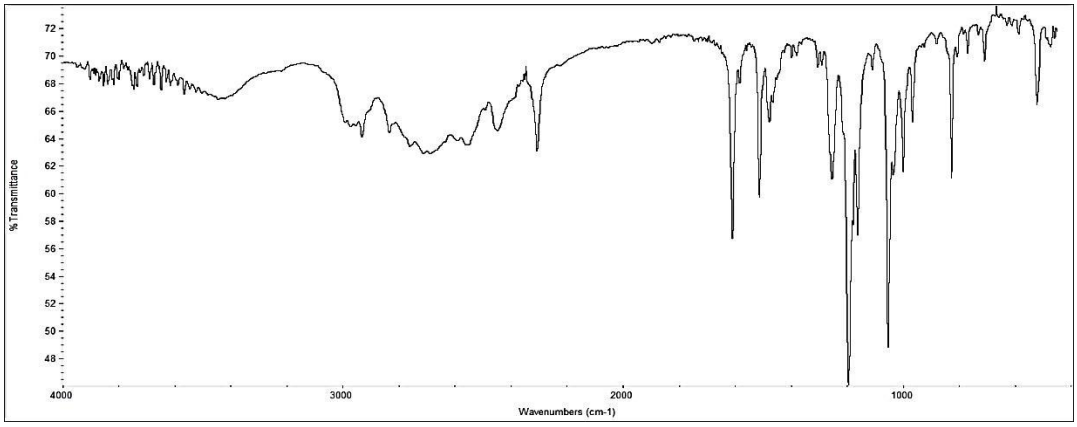
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3408 (─OH), 3204 (─NH), 3041 (─Ar-H), 2942-2964 (─C-H), 2385 (─PH), 1598 (─C=C), 1198 (─P=O), 1045 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 6.77 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.27 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.87 (d, 2H, *J*=514.4 Hz, 2 × PH), 3.90 (d, 2H, *J* = 10.8 Hz, 2 × PCH), 2.28 (m, 2H, 2 × NH), 1.94 (dd, 4H, J_1 = 72 Hz, J_2 = 9.2 Hz 2 × N-CH_2), 0.49 (m, 6H, CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 165.60, 128.16, 127.72, 124.50, 118.51, 113.56, 56.72, 55.33, 33.54, 23.20, 16.99. **^{31}P-NMR (162 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 29.96, 27.84.

3.19. (2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2h)

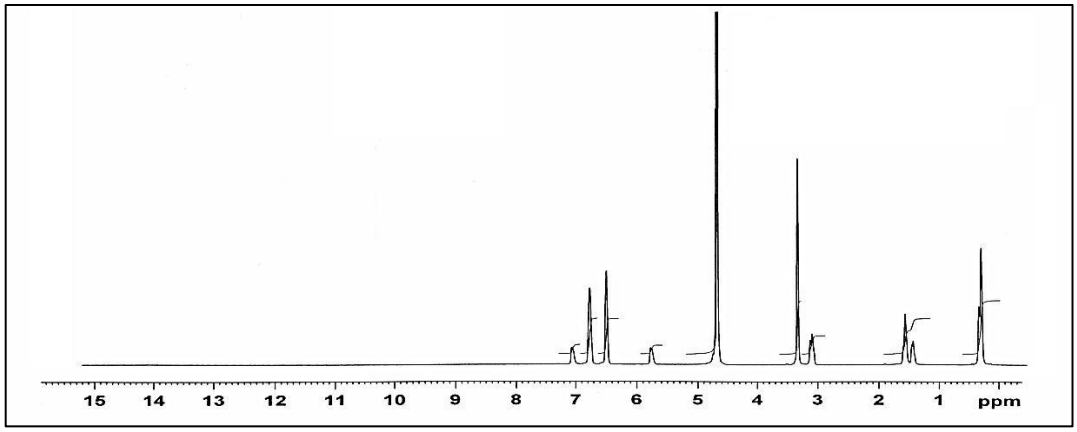


2h

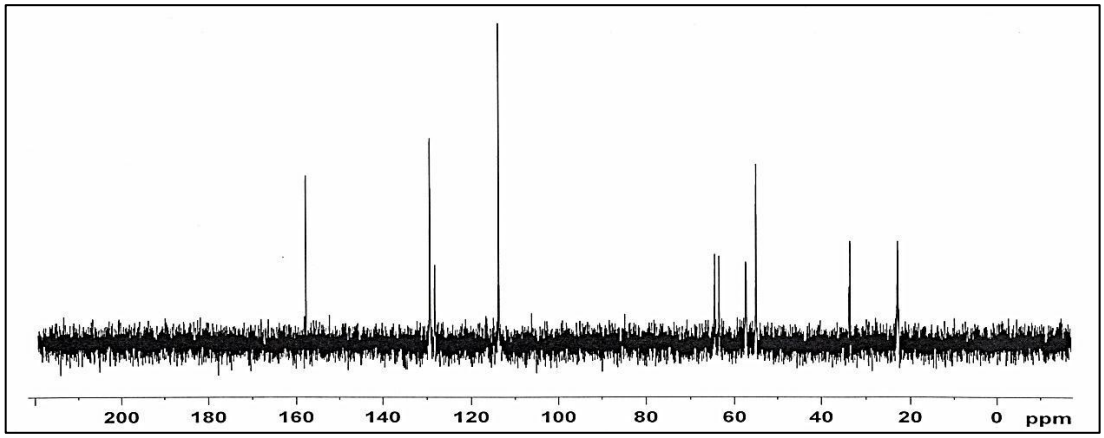
(2,2-Dimetilpropan-1,3-diilbis{imino[(4-metoksifenil)metandiil]})bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.56., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.57., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.58., ^{31}P-NMR spektrumu Şekil 3.59. ve DTA grafiği Şekil 3.60.' de verildi.



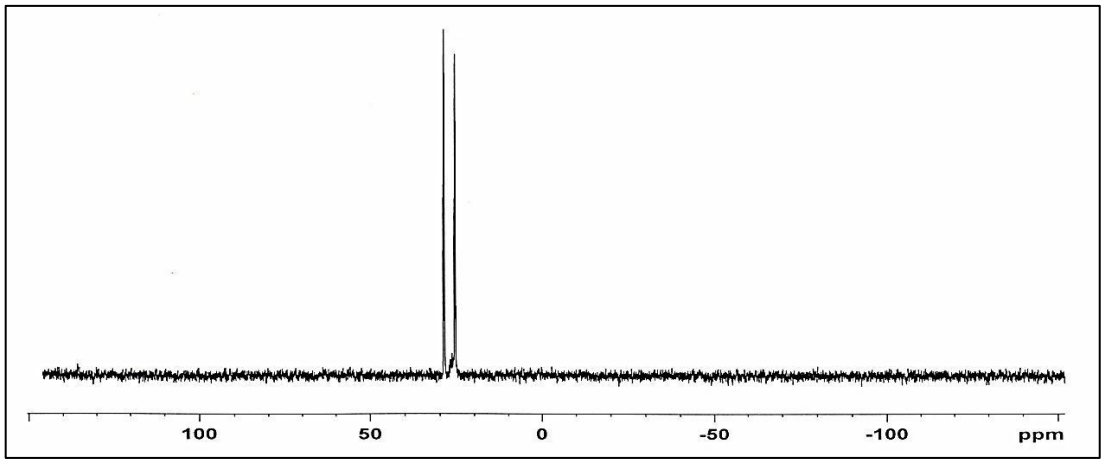
Şekil 3.56. 2h' nin FT-IR spektrumu



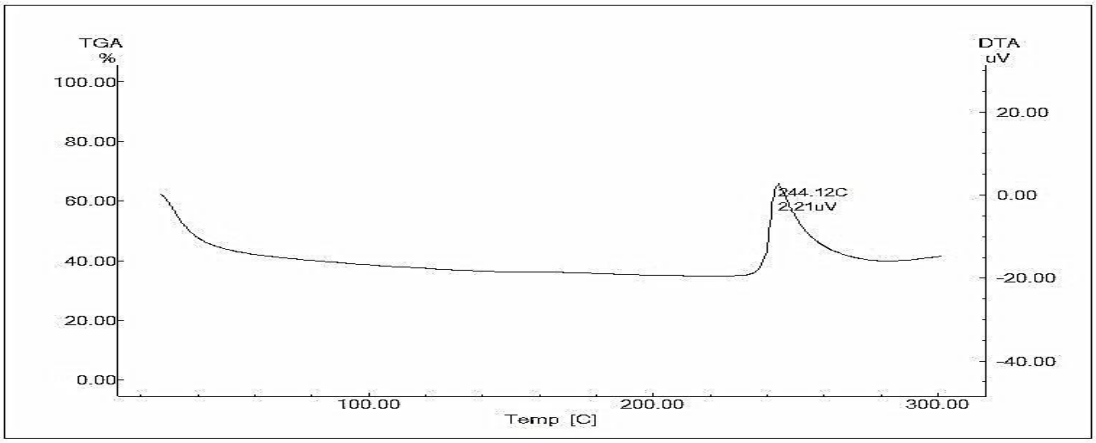
Şekil 3.57. 2h' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.58. 2h' nin ^{13}C-NMR spektrumu



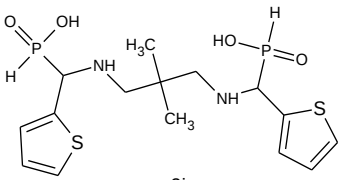
Şekil 3.59. 2h' nin ^{31}P-NMR spektrumu



Şekil 3.60. 2h' nin DTA grafiği

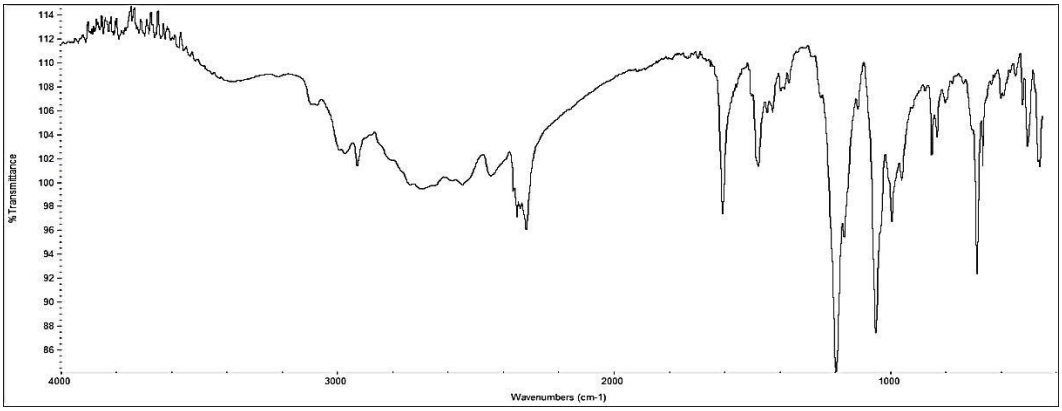
IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3417 (─OH), 3221 (─NH), 3041 (─Ar-H), 2933-2992 (─C-H), 2307 (─PH), 1609 (─C=C), 1163 (─P=O), 1054 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 6.85 (m, 4H, 4 × Ar-H), 6.58 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.83 (d, 2H, *J*=517.6 Hz, 2 × PH), 3.42 (s, 6H, 2 × O-CH_3), 3.19 (d, 2H, *J* = 12.4 Hz, 2 × PCH), 1.66 (s, 4H, 2 × N-CH_2), 1.53 (m, 2H, 2 × NH), 0.38 (m, 6H, CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 157.73, 129.29, 128.14, 113.72, 64.51, 63.55, 57.42, 55.06, 33.75, 22.87. **^{31}P-NMR (162 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 28.64, 24.44.

3.20. {(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in Karakterizasyonu (2i)

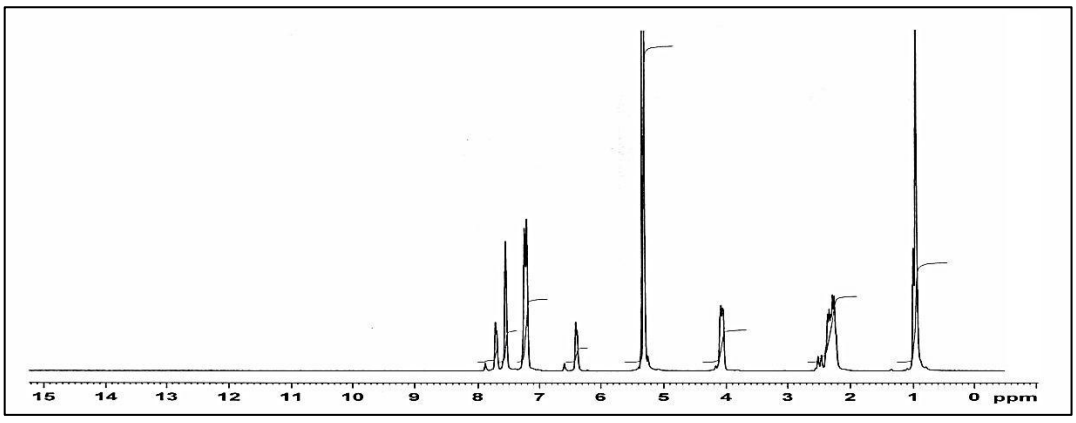


2i

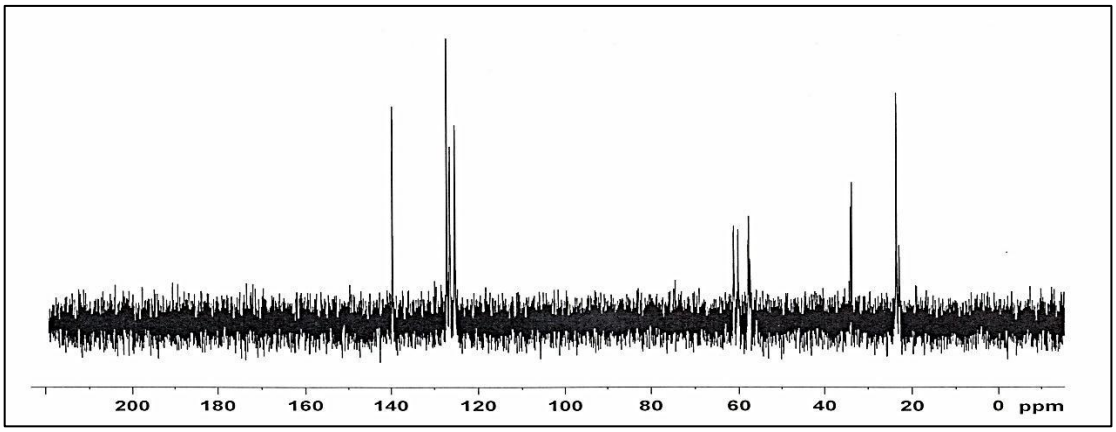
{(2,2-dimetilpropan-1,3-diil)bis[imino(tiyofen-2-ilmetandiil)]}bis(fosfinik asit)' in IR spektrumu Şekil 3.61., ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.62., ^{13}C-NMR spektrumu Şekil 3.63., ^{31}P-NMR spektrumu Şekil 3.64. ve DTA grafiği Şekil 3.65.' de verildi.



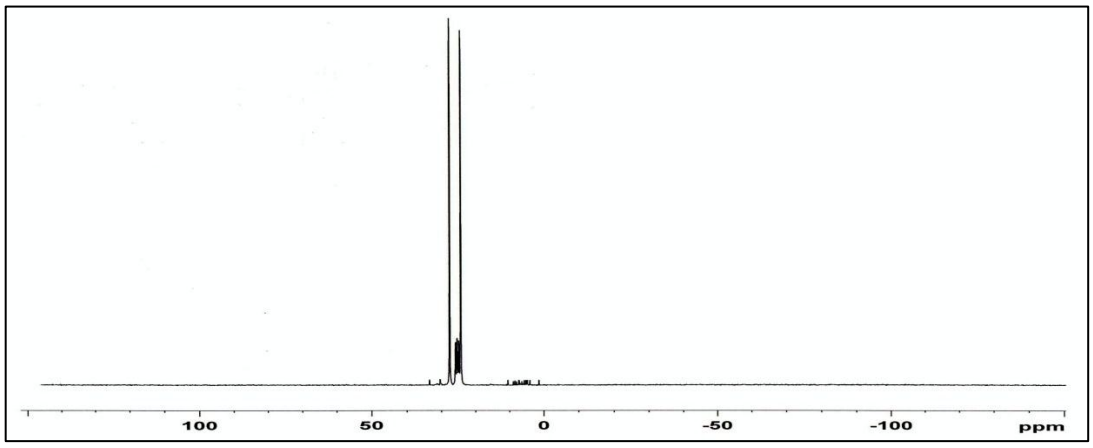
Şekil 3.61. 2i' nin FT-IR spektrumu



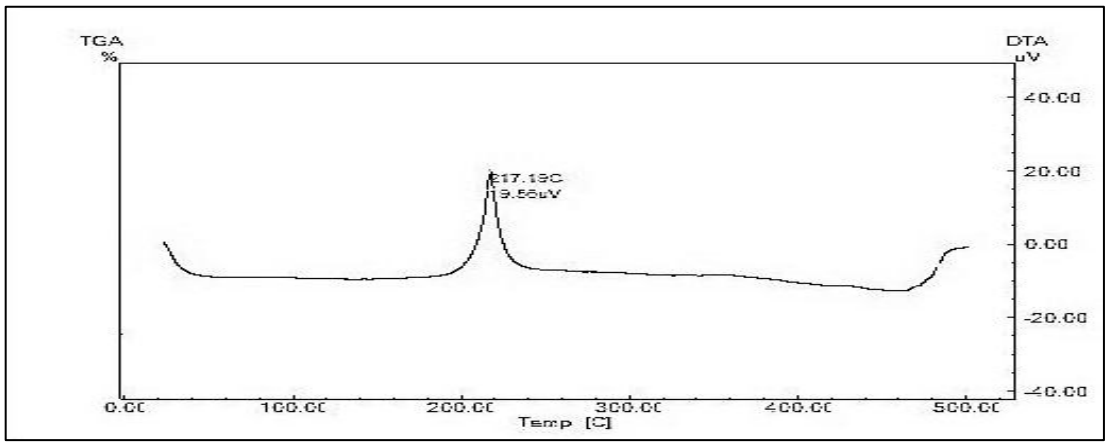
Şekil 3.62. 2i' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 3.63. 2i' nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 3.64. 2i' nin ^{31}P-NMR spektrumu



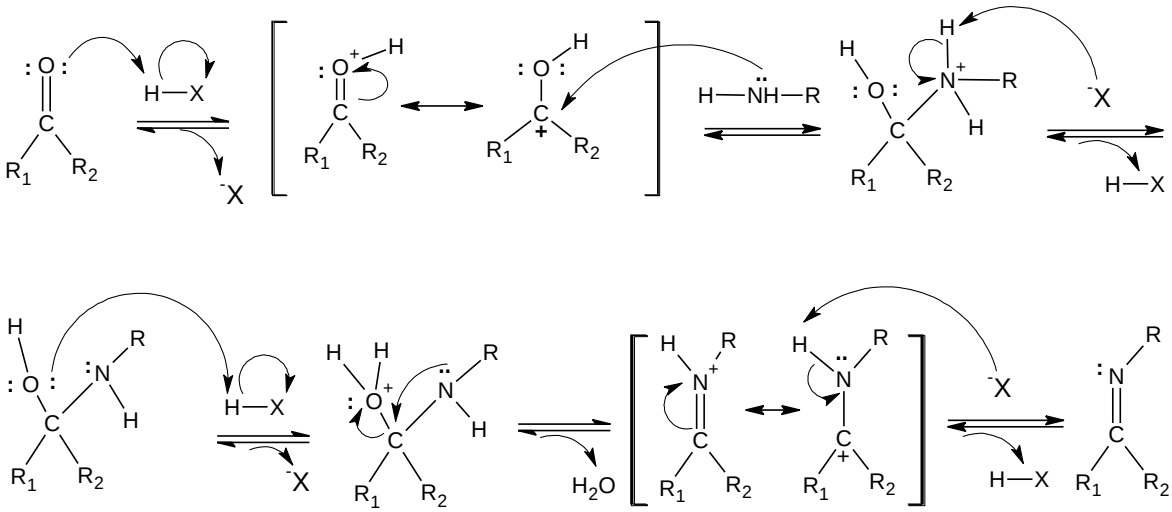
Şekil 3.65. 2i' nin DTA grafiği

IR (KBr, υ, cm^{-1}): 3400 (─OH), 3215 (─NH), 3074 (─Ar-H), 2928-2973 (─C-H), 2351 (─PH), 16097 (─C=C), 1197 (─P=O), 1054 (─P-O) cm^{-1}. **^{1}H-NMR (400 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 7.01 (m, 2H, 2 × Ar-H), 6.60 (m, 4H, 4 × Ar-H), 5.84 (d, 2H, *J*=525.2 Hz, 2 × PH), 3.50 (d, 2H, *J* = 15.2 Hz, 2 × PCH), 1.95 (m, 2H, 2 × NH), 1.76 (m, 4H, 2 × N-CH_2), 0.40 (m, 6H, CH_2-C-$\underline{CH_3}$). **^{13}C-NMR (100 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 139.59, 127.06, 126.34, 125.22, 61.14, 60.21, 57.68, 33.78, 23.42, 22.88. **^{31}P-NMR (162 MHz, NaOD/D_2O, δ, ppm):** 27.55, 24.31.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Analizi

Çalışmanın ilk aşamasında 4 adet aromatik aldehit ile 3 adet diamin etkileştirilerek toplamda 11 adet bis-Schiff bazı elde edilmiştir. Reaksiyona ait genel mekanizma Şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Schiff bazının oluşumuna ait genel mekanizma

4.1.1. FT-IR Analizi

Sentezlenen Schiff bazlarında, kullanılan aromatik aldehitlere özgü 1680 cm^{-1} civarlarındaki C=O ait keskin pikin ve primer aminlere özgü olarak 3300-3500 cm^{-1} civarlarında görülen orta şiddette ikili pikin kaybolduğu görülmüştür. Elde edilen

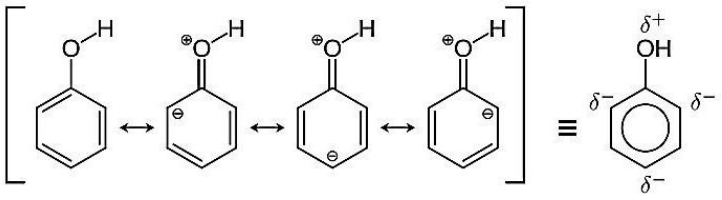
maddelerin karakteristik piki olan azometin (-CH=N-) grubunun piki 1640 cm ^{1} civarlarında gözlenmiştir.

Sentezlenen yapılarda ortak olan aramotik hidrojenlere ait pikler 3000-3100 cm^{-1}, alifatik hidrojenlere ait pikler 2800-3000 cm^{-1}, C=C bağına ait pikler 1500-1600 cm^{-1} civarlarında gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan aldehitlere bağlı sübstitüentlere göre 3400 cm^{-1} civarlarında –OH, 1250 cm^{-1} civarlarında –C-O-C, 1340 ve 1520 cm^{-1} civarlarında $–NO_2$ ve 550-650 cm^{-1} civarlarında –C-S-C bağına ait pikler görülmüştür.

4.1.2. NMR Analizi

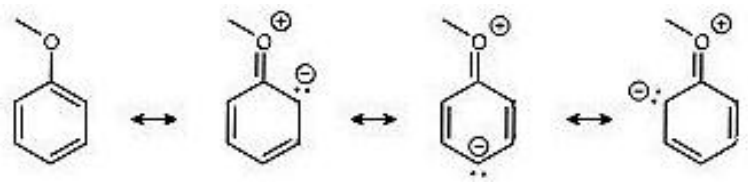
Elde edilen tüm Schiff bazlarına ait olan karakteristik –CH=N- protonu ^{1}H-NMR da singlet olarak 8.00-8.50 ppm arasında görülmüştür. Yine bu gruba ait karbon piki ^{13}C-NMR spektrumunda 155-160 ppm arasındaki bölgede gözlenmiştir.

1a, 1e ve 1h yapılarında bulunan –OH grubunun rezonansla halkaya elektron salması (Şekil 4.2.) sonucu *orto* ve *para* konumundaki hidrojenlerin yüksek alanda rezonans olmasına sebep olmuştur. *Orto* ve *para* konumundaki hidrojenler 6.88 ppm civarında rezonans olurken *meta* konumundaki hidrojenlerden biri 7.40 ppm de dublet şeklinde diğeride 7.30 ppm civarında triplet olarak görülmüştür.



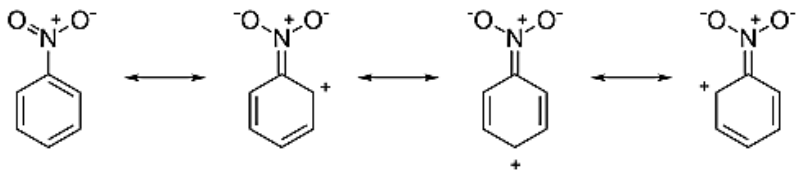
Şekil 4.2. Fenolün rezonans sınır formülü

1b, 1f ve 1i yapılarında bulunan metoksi grubu rezonansla (Şekil 4.3.) halkaya elektron vererek *orto* konumundaki hidrojenleri yüksek alana kaydırmıştır. Bu konumdaki hidrojenler 6.95 ppm civarında dublet olarak saptanmıştır. *Meta* konumundaki hidrojenler ise 7.65 ppm civarlarında dublet olarak görülmüştür.



Şekil 4.3. Anisolün rezonans sınır formülü

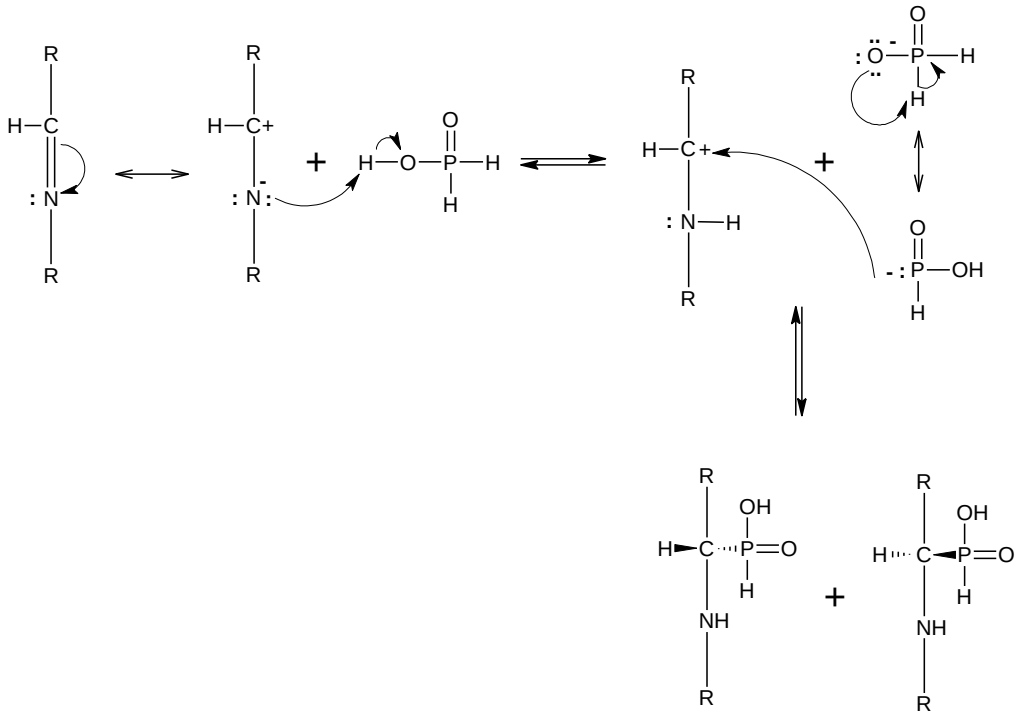
1c ve 1j yapılarındaki $-NO_2$ grubu aromatik halkadan güçlü bir şekilde elektron çektiğinden (Şekil 4.4.) dolayı başta *orto* konumundaki hidrojenler olmak üzere halkadaki protonlar düşük alanda rezonans olmuştur. Buna göre *orto* konumundaki hidrojenler 8.25 ppm de dublet şeklinde rezonans olurken *meta* konumundaki hidrojenler de 7.95 ppm civarında dublet şeklinde rezonans olmuştur.



Şekil 4.4. Nitrobenzenin rezonans sınır formülü

4.2. Sentezlenen Aminofosfinik Asitlerin Analizi

Çalışmanın ikinci aşamasında önceden hazırlanan Schiff bazları ile H_3PO_2 (hipofosforöz asit) etkileştirilerek 9 adet aminofosfinik asit elde edlmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 4.5. de gösterilmiştir.

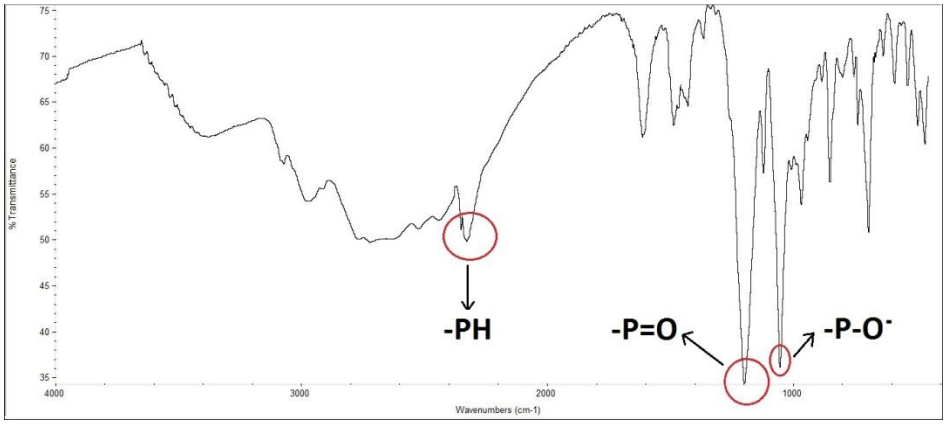


Şekil 4.5. Aminofosfinik asitlerin oluşumuna ait genel mekanizma

4.2.1. FT-IR Analizi

Sentezlenen aminofosfinik asitlerin spektrumlarında, reaktif olarak kullandığımız Schiff bazlarının azometin grubuna ait 1640 cm^{-1} civarındaki pik kaybolmuştur. Bununla beraber maddemize özgü olan P-H bağına ait olan gerilme titreşimi 2300-2400 cm^{-1} arasında, P=O

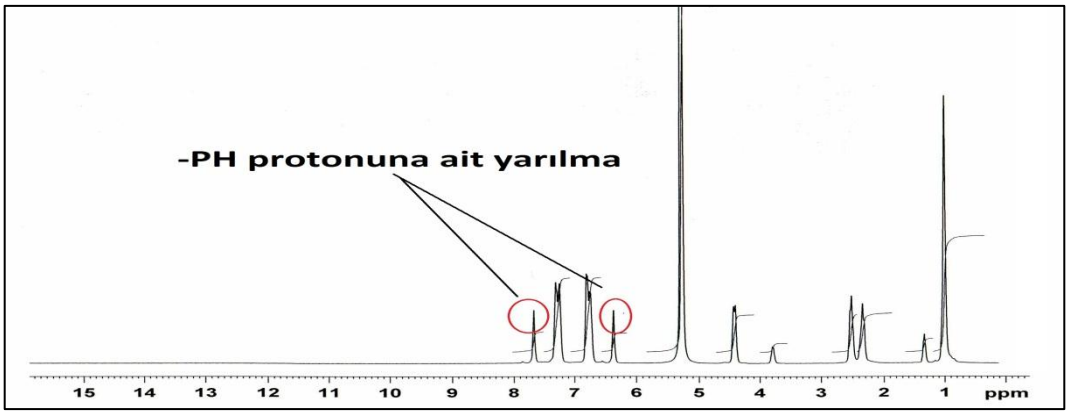
bağına ait titreşim 1150-1200 cm^{-1} arasında ve $P\text{-}O^-$ bağına ait titreşim 1000-1100 cm^{-1} arasındaki bölgede saptanmıştır. Bu bağlara ait pikler Şekil 4.6. da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. 2a-i maddelerinin FT-IR spektrumundaki karakteristik pikleri

4.2.2. NMR Analizi

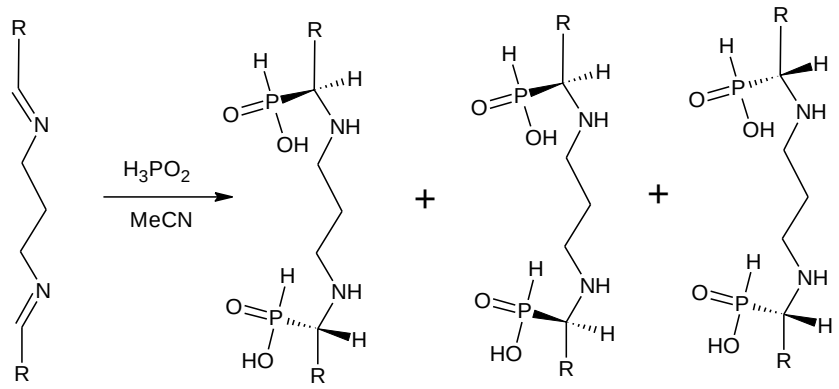
Alınan ^{1}H-NMR spektrumlarında reaktif olarak kullanılan Schiff bazlarının –CH=N– grubuna ait 8.00-8.50 ppm civarındaki pik tamamen kaybolmuştur. Bununla beraber maddemizin ^{1}H-NMR spektrumunda karakteristik olan –P-H ve –PCH pikleri saptanmıştır. Bu piklerden –PH protonuna ait olan kimyasal kayma, 6.30 ppm civarında ve yaklaşık 520 Hz lik bir etkileşim sabiti ile dublete yarılmıştır. Bu yarılma Şekil 4.7.' de gösterilmiştir. Bu etkileşim sabiti literatürdeki benzer maddelerin etkileşim sabiti ile uyumludur [65,66].



Şekil 4.7. –PH protonuna ait yarılma

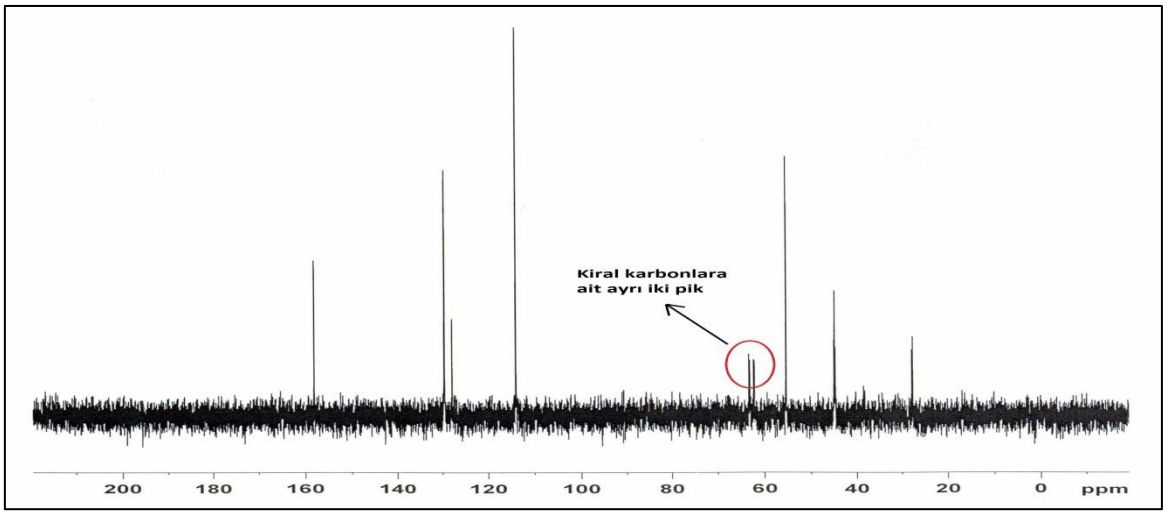
Diğer bir karakteristik pik olan –PCH ait kimyasal kayma değeri 3.50–4.00 ppm arasında olup literatürdeki benzer maddelerin spektrumlarıyla uygunluk göstermektedir [65,66]. Maddelerin ^{1}H-NMR spektrumları D_2O/NaOD gibi yüksek polariteye sahip bir çözücü içerisinde alındığından piklerin genelinde yüksek alana doğru bir kayma gözlenmiştir.

Schiff bazına H_3PO_2 katılması sonucu oluşacak ürünün olası konfigürasyonları Şekil 4.8.' de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere oluşan üründe iki tane stereomerkez vardır ve reaksiyon bir asimetrik sentez olmadığı için oluşacak ürünün net konfigürasyonu belirsizdir. Oluşan yapı simetrik olmasına karşın bu stereomerkezlerden dolayı atomların kimyasal çevreleri aynı değildir. Bu nedenle de aynı atomların NMR spektrumlarında farklı yerlerde rezonans olduğu saptanmıştır.

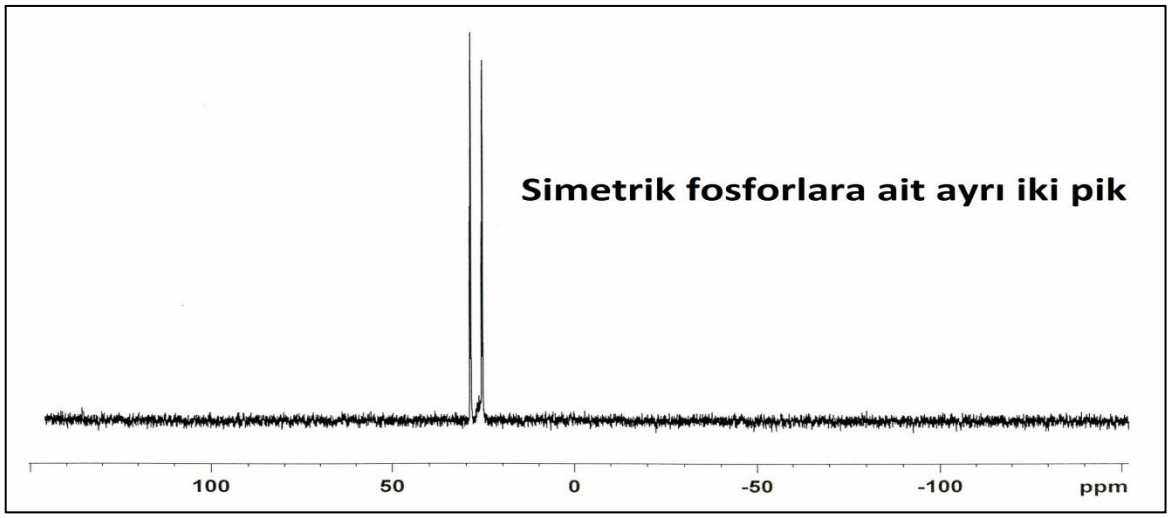


Şekil 4.8. Oluşacak ürünün olası konfigürasyonları

Sentezlenen ürünün ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde kiral karbonların ayrı yerlerde rezonans olduğu görülmektedir (Şekil 4.9.). Aynı şekilde yapıların ^{31}P-NMR spektrumları incelendiğinde simetrik olan fosforların kimyasal kaymaları da farklı yerlerdedir (Şekil 4.10.).



Şekil 4.9. Kiral karbonlara ait pikler.



Şekil 4.10. Simetrik fosforlara ait pikler

KAYNAKLAR

[1] **Palacios, F., Alonso, C. and de los Santos, J.M.,** 2004. *Curr. Org. Chem*, 8, 1481-1487.

[2] **Baylis, E.K., Campbell, C.D. and Dingwall, J.G.,** 1984. *J.Chem. Soc*, 1, 2445-2450.

[3] **Atherton, F.R., Hassal, C.H. and Lambert, R.W.,** 1987. *J.Med. Chem*, 30, 1603-1608.

[4] **Allen, M.C., Fuhrer, W., Tuck, B., Wade, R. and Wood, J.M.,** 1989. *J.Med. Chem,* 32, 1652-1657

[5] **Hassal, C.H. and Hahn, F.E.,** 1983. *In Antibiotics, Vol VI,* pp. 1-11, Springer Verlag, Berlin.

[6] **Kukhar, V.P. and Hudson, H.R.,** 2000. *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids,* Wiley, Chichester.

[7] **Schiff, H.,** 1864. *Ann. Chem. Pharm. Suppl.,* 3, 343-370

[8] **Pfeiffer C.** 1932. *Ann. Chem.,* 492, 81-127.

[9] **Bukhari, I.H.,** 2002. Preparation, Characterization and biological evaluationof Schiff-base metal complexes of some drug substances, *Doktora Tezi,* Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan.

[10] **Lehn, J.-M.,** 1932. *Chem. Eur. J.,* 12, 5910-5915.

[11] **Wade, L.G.,** 1999. Organic Chemistry, pp. 818-819.

[12] **Solomons, T.W. ve Frhyle, C.B.,** 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul.

[13] **Pesek, J.J. and Frost, J.H.** 1974. *Synth. Commun.,* 4, 367-372.

[14] **Jencks, W.P.** 1959. *J. Am. Chem. Soc.,* 81, 475-477.

[15] **Anderson, B.M and Jencks, W.P.,** 1960. *J. Am. Chem. Soc.,* 82, 1773-1776.

[16] **Huang, Z., Wan, D. and Huang, J.,** 2001. *Chem. Soc. Lett. Jpn.,* CL-010319.

[17] **Lucas, R.A., Dickel, D.F., Dziemian, M.J., Hensle, B.L. and MacPhillamy, H.B.,** 1960. *J. Am. Chem. Soc.,* 82, 5688-5691.

[18] **Lygo, B., Andrews, B.I., Slack, D.,** 2003. *Tetrahedron Lett.,* 44, 9039-9041.

[19] **Tayama, E., Ooi, T. and Maruoka, K.,** 2003. *Agnew. Chem.,* 42, 579-582.

[20] **Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B. and Kılıç, Z.,** 2004. *Acta Ctyst.,* 60, 803-805.

[21] **Salman, S.R., Shawkat, S.H. and Al-Obaidi, G.M.,** 1990. *Can. J. Anal. Sci.Spectrosc.,* 35, 25-27.

[22] **Razakantoanina, V., Phung, N.K.P. and Jaureguiberry, G.,** 2000. *Parasitol Res.,* 86, 665-669.

[23] **Baumgrass, R., Weiwad, M. and Edmann, F.,** 2001. *J. Biol. Chem.,* 276, 47914-47919.

[24] **Nazır, H., Yıldız, M., Yılmaz, H., Tahir, M.N. and Ülkü, D.,** 2000. *J. Mol. Struct.,* 524, 241-253.

[25] **Morrison, R.T. and Boyd, R. N.,** 1992. Organic Chemistry, 6th ed.

[26] **Costamagna, J., Vargas, J., Latorre, R., Alvarado, A. and Mena, G.,** 1992. *Coord. Chem. Rev.,* 119, 67-74.

[27] **Pizzala, H., Carles, M., Stone, W.E.E. and Thevand, A.,** 2000. *J. Chem. Soc.,* 2, 935-938.

[28] **Salman, S.R., Lindon, J.C., Farrant, R.D. and Carpenter, T.A.,** 1993. *Mag. Res. Chem.,* 31, 991-993.

[29] **Yıldız. M.,** 2004. *Spectrosc. Lett.,* 37, 367-369.

[30] **Havyalı, Z., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Weber, E.,** 2003. *J. Inclusion Phenom. Macrocylic Chem.,* 45, 285-294.

[31] **Durr, H. and Bouas-Laurent, H.,** 1990. *Photochromism: Molecules and Systems,* Eds., Elsevier, Amsterdam.

[32] **Kawato, T., Kanatomi, H., Aminoto, K., Koyama, H. and Shigemitsu, H.,** 1999. *Chem. Lett.,* 47.

[33] **Exelby, R. and Grinter, R.,** 1965. *Chem. Rew.,* 65, 247-252.

[34] **Inabe, T., Luneau, I., Mitani, T., Maruyama, Y. and Takeda, S.,** 1994. *Bull. Chem. Soc.,* 67, 612-615.

[35] **Pieroni, O., Fissi, A. and Popova, G.,** 1998. *Prog. Polymer. Sci.,* 23, 81-123.

[36] **Brown, G.H.,** 1971. Photochromism, John Wiley, Sons Inc.

[37] **Hoshino, N., Inabe, T., Mitani, T. and Maruyama, Y.,** 1988. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* 61, 4207-4214

[38] **Gündüz, T., Kılıç, E. Köseoğlu, F. and Canel, E.,** 1993. *Anal. Chim. Acta,* 282, 489-492.

[39] **Ferringa, B.J., Jager, W.F. and de Lange, B.,** 1993. *Tetrahedron,* 49, 8267-8310.

[40] **Rontoyianni, A., Hadjoudis, E. and Mavridis, I.M.,** 1994. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* 242, 221-226.

[41] **Ogawa, H., Harada, J., Fujiwara,T. and Yoshida, S.,** 2001. *J. Phys. Chem.,* 150, 3425-3427.

[42] **Koll, A., Rospenk, M., Jagodzinska E. and Dziembowska. T.**, 2000. *J. Mol. Struct.,* 552, 193-204.

[43] **Gavranic, M., Kaitner, B. and Mestrovis, E.,** 1996. *J. Chem. Crystallogr.,* 26, 23-25.

[44] **Ünver, H., Yıldız, M., Dülger, B., Özgen, Ö., Kendi, E. and Durlu, T.N.,** 2005. *J. Mol. Struct.,* 737, 159-164.

[45] **Freedman, H.H.,** 1961. *J. Am. Chem. Soc.,* 83, 2900-2905.

[46] **Pandeya, S.N., Sriram, D., Nath, G. and Clercq, E. De.,** 1999. *Eur. J. Pharma. Soc.,* 9, 25-27.

[47] **Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. and Ostrowski, S.,** 2007. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.,* 66, 1030-1041.

[48] **Temel, H., Taşkın, T. and Şekerci, M.,** 2004. *Russ. J. Inorg. Chem.,* 49, 347-351.

[49] **Matijevic-Sosa, J., Vinkovic, M. and Vikic-Topic, D.,** 2006. *Croatica Chemica Acta,* 79, 489-495.

[50] **Hartley,** 1990. *The Chemistry of Organophosphorus Compounds.,* 1.

[51] **Quin, S.Q.,** 2000 'A Guide to Organophosphorous Chemistry' Wileyınterscience.

[52] **Dingwall, J.G., Campell, C.D. and Baylis, E.K.,** 1979. *UK Pat. Appl.,* 542, 938-941.

[53] **Kafarski, P., Lejczak, B., Tyka, R., Koba, L., Pliszczak, E. and Wieczorek, P.,** 1996. *J. Plant Growth Regulation,* 15, 207-215.

[54] **Ishiguri, Y., Yamada,Y., Kato, T., Sasaki, M. and Mukai, K.,** 1985. Eur. Pat. Appl., EP 87 (1985) 301807,.

[55] **Moonen, K., Laureyn, I. and Stevens, C. V.,** 2004. *Chem. Rev.* 104, 6177–6215.

[56] **Collinsova, M. and Jiracek, J.,** 2000. *Curr. Med. Chem.*, 7, 629–647.

[57] **Kafarski, P., Lejczak, B., Tyka, R., Koba, L., Pliszczak, E. and Wieczorek, P.,** 1995. *J. Plant Growth Regul*, 14, 199–203.

[58] **Kolodiazhnyi, O.I.,** 2005. *Tetrahedron: Asymmetry***,** 16, 3295–3340

[59] **Ishiguri, Y., Yamada, Y., Kato, T., Sasaki, M. and Mukai, K.,** 1982. Eur. Pat. Appl., EP 82-301905, 1982; Chem. Abstr. 1983, 98, 102686.

[60] **Leung, D., Abbenante, G. and Fairlie, D. P.,** 2000. *J. Med. Chem.,* 43, 305-341.

[61] **Babine, R. E. and Bender, S. L.,** 1997. *Chem. Rev.*, 97, 1359-1472.

[62] **Collinsova, M. and Jiracek, J.,** 2000. *Curr. Med. Chem.*, 7, 629-647.

[63] **Kafarski, P., Lejczak, B., Kukhar, V.P. and Hudson, H.H.,** 2000. *Aminophosphonic and AminophosphinicAcids,* pp. 407-422. Eds. Wiley: New York.

[64] **Yiotakis, A., Georgiadis, D., Matziari, M., Makaritis, A. and Dive, V.,** 2004. *Curr. Org. Chem.,* 8, 1135-1158.

[65] **Kaboudin B. and Saadati F.,** 2009. *Tetrahedron Letters,* 50, 1450–1452

[66] **Goldemana W. and Boduszeka B.,** 2009. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon,* 184, 1413–1425.

ÖZGEÇMİŞ

1985 tarihinde Elazığ' da doğdum. İlk ve ortaöğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2007 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden mezun oldum. 2009 yılı Eylül döneminde Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde tezli yüksek lisans programına başladım.