

**2,2-DİKLORO-4,4,6,6-BİS[SPİRO(2',2''-DİOKSİ-1',1''-BİFENİLİL)]-
SİKLOTRİFOSFAZEN İLE DİHİDROKSİKUMARİNLERDEN ELDE
EDİLEN KUMARİNOKSİSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Furkan ÖZEN

Doktora Tezi

Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ

EKİM-2014

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,2-DİKLORO-4,4,6,6-BİS[SPİRO(2',2'')-DİOKSİ-1',1''-
BİFENİLİL)]SİKLOTRİFOSFAZEN İLE DİHİDROKSİKUMARİNLERDEN ELDE
EDİLEN KUMARİNOKSİSİKLOTRİFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Furkan ÖZEN

(092117203)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 17 Eylül 2014

Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Ekim 2014

Tez Danışmanı : Doç. Dr. A. Orhan GÖRGÜLÜ (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN (Y.T.Ü)

Prof. Dr. Ayşegül YAZICI (F.Ü)

Doç. Dr. Erdal CANPOLAT (F.Ü)

Doç. Dr. Erol ÇİL (F.Ü)

EKİM-2014

ÖNSÖZ

TUBİTAK tarafından desteklenen bu tezde (**TUBİTAK Proje No:110T652**) ilk olarak sübstitüe fenilakrilonitril bileşikleri sentezlendi. Sentezi gerçekleştirilen akrilonitril bileşiklerinden yola çıkarak ev tipi mikrodalgada 6,7 ve 7,8-dihidroksifenilkumarin bileşikleri sentezlendi. Son olarak da 6,7 ve 7,8-dihidroksifenilkumarin bileşikleri fosfazenler ile reaksiyona sokularak yeni kumarindioksifosfazen bileşikleri sentezlendi. Yapmış olduğu destekten dolayı TUBİTAK'a, tez çalışmasını bana öneren yakın destek ve ilgilerini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. A. Orhan GÖRLÜLÜ'ye, yüksek lisans ve doktora yapmama vesile olan ve hiçbir desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a, çalışmalarım boyunca yakın destek ve yardımını benden esirgemeyen Kenan Koran'a teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca bölüm şefimiz Mehmet ORHAN'a ve Laboratuvar sorumlusu Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim. Benden her türlü manevi ve maddi desteklerini esirgemeyen ve bugüne kadar sabır gösteren aileme, 18 Ekim 2013'den bu yana hayatıma giren hayat arkadaşım, eşim Leyla'ya sevgi ve teşekkürlerimle...

Furkan ÖZEN

ELAZIĞ-2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XIV
SEMBOLLER LİSTESİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elde Edilişi	3
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	4
2.3. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi	4
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Stereokimyası	6
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Reaksiyonları	7
2.5.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	7
2.5.2. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları	8
2.5.3. Fosfazenlerin, Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları	9
2.5.4. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları	9
2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	10
2.6.1. Gaz Sensör Olarak	10
2.6.2. İyon Transfer Membranı Olarak	10
2.6.3. Katalizör Destek Maddesi Olarak	11
2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanlarında	11
2.7. Kumarinlerin Yapısı ve Türevleri	12
2.8. Kumarin Türevlerinin Sentez Yöntemi	15
2.8.1. 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi	15
2.8.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi	15
2.8.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi	16
2.8.4. 6,7- ve 7,8-Dihidroksi-3-Fenilkumarinlerin Sentezi	16
2.8.5. Sülfakumarinlerin Sentezi	17
2.9. Konu ile İlgili Literatür Çalışması	18
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.1.1. Spektroskopik Çalışmalar	30
3.1.2. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması	30
3.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(Süstitüefenil)Akrilonitrillerin Sentezi ve	31
Karakterizasyonu	31
3.2.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (1a) Sentezi	31
3.2.1.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (1a) Karakterizasyonu	31
3.2.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (1b) Sentezi	35
3.2.2.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (1b) Karakterizasyonu	35
3.2.3. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1c) Sentezi	39
3.2.3.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1c)	39
Karakterizasyonu	39
3.2.4. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1d) Sentezi	45
3.2.4.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1d)	45
Karakterizasyonu	45
3.2.5. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (1e) Sentezi	49
3.2.5.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (1e)	49
Karakterizasyonu	49

3.2.6.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1f) Sentezi	55
3.2.6.1.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1f) Karakterizasyonu	55
3.2.7.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Nitrofenil)Akrilonitrilin (1g) Sentezi.....	59
3.2.7.1.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Nitrofenil)Akrilonitrilin (1g) Karakterizasyonu	59
3.2.8.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (1h) Sentezi	63
3.2.8.1.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (1h) Karakterizasyonu	63
3.2.9.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (1k) Sentezi	68
3.2.9.1.	2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (1k) Karakterizasyonu	68
3.3.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(Süstitüefenil)Akrilonitrillerin Sentezi ve Karakterizasyonu	73
3.3.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (2a) Sentezi.....	73
3.3.1.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (2a) Karakterizasyonu	73
3.3.2.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (2b) Sentezi.....	77
3.3.2.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (2b) Karakterizasyonu	77
3.3.3.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2c) Sentezi.....	82
3.3.3.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2c) Karakterizasyonu	82
3.3.4.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2d) Sentezi.....	88
3.3.4.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2d) Karakterizasyonu	88
3.3.5.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (2e) Sentezi.....	92
3.3.5.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (2e) Karakterizasyonu	92
3.3.6.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2f) Sentezi	97
3.3.6.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2f) Karakterizasyonu	97
3.3.7.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (2h) Sentezi	101
3.3.7.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (2h) Karakterizasyonu	101
3.3.8.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (2k) Sentezi	107
3.3.8.1.	2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (2k) Karakterizasyonu	107
3.4.	6,7-Dihidroksi-3-(Süstitüefenil)Kumarinlerin Sentezi ve Karakterizasyonları	113
3.4.1.	6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (3a) Sentezi.....	113
3.4.1.1.	6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (3a) Karakterizasyonu	114
3.4.2.	6,7-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (3b) Sentezi	118
3.4.2.1.	6,7-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (3b) Karakterizasyonu.....	118
3.4.3.	6,7-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3c) Sentezi.....	124
3.4.3.1.	6,7-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3c) Karakterizasyonu	124
3.4.4.	6,7-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3d) Sentezi	130
3.4.4.1.	6,7-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3d) Karakterizasyonu.....	130
3.4.5.	6,7-Dihidroksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3f) Sentezi	136
3.4.5.1.	6,7-Dihidroksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3f) Karakterizasyonu	136
3.4.6.	6,7-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (3h) Sentezi.....	141
3.4.6.1.	6,7-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (3h) Karakterizasyonu	141
3.4.7.	6,7-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (3k) Sentezi.....	147
3.4.7.1.	6,7-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (3k) Karakterizasyonu	147
3.5.	7, 8-Dihidroksi-3-(Süstitüefenil)Kumarinlerin Sentezi ve Karakterizasyonları	152
3.5.1.	7,8-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4a) Sentezi.....	152
3.5.1.1.	7,8-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4a) Karakterizasyonu	152
3.5.2.	7,8-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (4b) Sentezi	156
3.5.2.1.	7,8-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (4b) Karakterizasyonu.....	156
3.5.3.	7,8-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (4c) Sentezi.....	161

3.5.3.1.	7,8-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (4c) Karakterizasyonu	161
3.5.4.	7,8-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (4h) Sentezi	167
3.5.4.1.	7,8-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (4h) Karakterizasyonu	167
3.5.5.	7,8-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (4k) Sentezi	173
3.5.5.1.	7,8-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (4k) Karakterizasyonu	173
3.6.	2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin Kumarinlerle Reaksiyonu	179
3.6.1.	2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin (5) Sentezi	179
3.6.1.1.	2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin (5) Karakterizasyonu	179
3.6.2.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5a) Sentezi	184
3.6.2.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5a) Karakterizasyonu	184
3.6.3.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5b) Sentezi	191
3.6.3.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5b) Karakterizasyonu	191
3.6.4.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''- Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5c) Sentezi	198
3.6.4.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''- Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5c) Karakterizasyonu	198
3.6.5.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Florofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5d) Sentezi	205
3.6.5.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Florofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5d) Karakterizasyonu	205
3.6.6.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-4,4,6,6- Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5f) Sentezi	212
3.6.6.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis- [Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5f) Karakterizasyonu	212
3.6.7.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5h) Sentezi	219
3.6.7.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5h) Karakterizasyonu	219
3.6.8.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5k) Sentezi	226
3.6.8.1.	2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5k) Karakterizasyonu	226
3.6.9.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6a) Sentezi	232
3.6.9.1.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6a) Karakterizasyonu	232
3.6.10.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6b) Sentezi	239
3.6.10.1.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6b) Karakterizasyonu	239
3.6.11.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6h) Sentezi	246
3.6.11.1.	2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi- 1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6h) Karakterizasyonu	246

3.6.12.	2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6k) Sentezi	253
3.6.12.1.	2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6k) Karakterizasyonu	253
3.6.13.	2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6m) Sentezi	260
3.6.13.1.	2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6m) Karakterizasyonu	260
3.7.	2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin Kumarinlerle Reaksiyonu	265
3.7.1.	2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin Sentezi ..	265
3.7.1.1.	2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7) Karakterizasyonu	265
3.7.2.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7a) Sentezi	270
3.7.2.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7a) Karakterizasyonu	270
3.7.3.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7b) Sentezi	277
3.7.3.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7b) Karakterizasyonu	277
3.7.4.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7f) Sentezi	283
3.7.4.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7f) Karakterizasyonu	283
3.7.5.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7h) Sentezi	288
3.7.5.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7h) Karakterizasyonu	288
3.7.6.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7k) Sentezi	294
3.7.6.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7k) Karakterizasyonu	294
3.7.7.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8a) Sentezi	301
3.7.7.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8a) Karakterizasyonu	301
3.7.8.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8k) Sentezi	308
3.7.8.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8k) Karakterizasyonu	308
3.7.9.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8m) Sentezi	315
3.7.9.1.	2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8m) Karakterizasyonu	315
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	322
	KAYNAKLAR	342
	ÖZGEÇMİŞ	346

ÖZET

Bu çalışmada, ilk aşamada 2,4,5-trimetoksibenzaldehit ve 2,3,4-trimetoksibenzaldehit ile süstitüe fenilasetonitrillerin reaksiyonundan 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril (**1a-1k**) ve 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril (**2a-2k**) bileşikleri sentezlendi. İkinci aşamada 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril (**1a-1k**) ve 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril (**2a-2k**) bileşiklerinden mikrodalgayla piridinyum hidroklorür ile olan reaksiyonundan 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin (**3a-3k**) ve 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin (**4a-4k**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen kumarin bileşikleri 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5**) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7**) ile reaksiyona sokularak 2,2'-dioksibifenil ve kumarin halkası taşıyan siklotrifosfazenler sentezlendi. Elde edilen tüm fosfazen bileşikleri, çöktürme, yıkama, kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleri ile ayrılıp saflaştırıldı. Daha sonra sentezlenen tüm orijinal bileşiklerin yapıları FT-IR, ³¹P-, ¹H-, ¹³C-NMR, APT ve HETCOR (2D) NMR karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, kumarindioksifosfazen, akrilonitril, dihidroksikumarin.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COUMARINOXYCYCLO- TRIPHOSHAZENES OBTAINED FROM DIHYDROXYCOUMARINES WITH 2,2- DICHLORO-4,4,6,6-BIS[SPIRO(2',2''-DIOXY-1',1''-BIPHENYL)]- CYCLOTTRIPHOSPHAZENE

In this study, first stage 2-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-1-(substitutephenyl)-acrylonitrile (**1a-1k**) and 2-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-1-(substitutephenyl)acrylonitrile (**2a-2k**) compounds were obtained from the reactions of 2,4,5-trimethoxybenzaldehyde (**1**) and 2,3,4-trimethoxybenzaldehyde (**2**) with substitute phenylacetonitriles. In the second stage, 6,7-dihydroxy-3-(substitutephenyl)coumarins (**3a-3k**) and 7,8-dihydroxy-3-(substitutephenyl)coumarins (**4a-4k**) were synthesized from the reactions of 2-(2,4,5-trimethoxyphenyl)-1-(substitutephenyl)acrylonitrile (**1a-1k**) and 2-(2,3,4-trimethoxyphenyl)-1-(substitutephenyl)acrylonitrile (**2a-2k**) with pyridinium hydrochloride by using microwave. Cyclotriphosphazenes bearing 2,2'-dioxybiphenyl and phenylcoumarin ring were obtained from the reactions 6,7-dihydroxy-3-(substitutephenyl)coumarine and 7,8-dihydroxy-3-(substitutephenyl)coumarine compounds with 2,2-dichloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-biphenyl)]cyclotriphosphazene (**5**) and 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-[spiro(2',2''-dioxy-1',1''-biphenyl)]cyclotriphosphazene (**7**). Synthesized compounds were purified with methods of column chromatography, crystallization and washing. Then, structures of all original compounds were defined by FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C, HETCOR, APT (2D) NMR techniques.

Keywords: Phosphazene, coumarindioxyphosphazene, acrylonitrile, dihydroxycoumarin.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Hekzaklorosiklotrifosfazenin oluşum mekanizması.....	3
Şekil 2.2: Spiro, ansa ve bino yapıları.....	5
Şekil 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal yer değiştirme	6
Şekil 2.4: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal olmayan yer değiştirme	6
Şekil 2.5: Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları	7
Şekil 2.6: Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu	8
Şekil 2.7: $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin dimerleşmesi	9
Şekil 2.8: Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması	10
Şekil 2.9: α -piron, γ -piron, kumarin, kromon bileşikleri	12
Şekil 2.10: Bazı dihidroksi kumarin türevleri	12
Şekil 2.11: Dehidrokumarin ve melilotik asit sentezi.....	13
Şekil 2.12: 8,9-dimetil-6a,7,10,10a-tetra-hidrobenzo- α -piron sentezi	13
Şekil 2.13: Kumarin halkasının açılması.....	13
Şekil 2.14: 3-fenil kumarinin yapısı	14
Şekil 2.15: 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi	15
Şekil 2.16: Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi	15
Şekil 2.17: Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarin sentezi	16
Şekil 2.18: 6,7 ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi.....	17
Şekil 2.19: Sülfakumarinlerin sentezi	17
Şekil 2.20: Dikumarol süstitüentli halakalı fosfazenlerin sentezi	18
Şekil 2.21: Kumarin içeren polifosfazenin sentezi	19
Şekil 2.22: Poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazenin sentezi	20
Şekil 2.23: Fosfazenlerin oksim süstitüentli türevlerinin sentezi	21
Şekil 2.24: Fosfazenlerin Schiff Bazı süstitüentli türevlerinin sentezi.....	22
Şekil 2.25: Hekzaklorosiklotrifosfazenin kalkon süstitüentli türevlerinin sentezi	23
Şekil 2.26: Sentezlenen bileşiklerin genel reaksiyon şeması.....	24
Şekil 2.27: Sperminin dispirobino ve dispiroansa oluşumunun genel sentezi	25
Şekil 2.28: Mikrodalga destekli monospirosiklotri fosfazen bileşiklerinin sentezi	26
Şekil 2.29: Aminoarilsiklotetrafosfazen bileşiklerinin genel sentez yöntemi	27
Şekil 2.30: Kumarinlerin taç eter süstitüentli türevlerinin sentezi	28
Şekil 2.31: Kumarin süstitüentli ftalosiyanın türevlerinin sentezi	29
Şekil 3.1: 1a bileşiğinin FT-IR spektrumu	32
Şekil 3.2: 1a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	33
Şekil 3.3: 1a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	34
Şekil 3.4: 1b bileşiğinin FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.5: 1b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	37
Şekil 3.6: 1b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	38
Şekil 3.7: 1c bileşiğinin FT-IR spektrumu	40
Şekil 3.8: 1c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.9: 1c bileşiğinin HETCOR spektrumu	44
Şekil 3.10: 1d bileşiğinin FT-IR spektrumu	46
Şekil 3.11: 1d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	47
Şekil 3.12: 1d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	48
Şekil 3.13: 1e bileşiğinin FT-IR spektrumu	50
Şekil 3.14: 1e bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	51
Şekil 3.15: 1e bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	52
Şekil 3.16: 1e bileşiğinin APT spektrumu	53
Şekil 3.17: 1e bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	54
Şekil 3.18: 1f bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 3.19: 1f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	57

Şekil 3.20: 1f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	58
Şekil 3.21: 1g bileşiğinin FT-IR spektrumu	60
Şekil 3.22: 1g bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.23: 1g bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.24: 1h bileşiğinin FT-IR spektrumu	64
Şekil 3.25: 1h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	65
Şekil 3.26: 1h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.27: 1h bileşiğinin APT spektrumu	67
Şekil 3.28: 1k bileşiğinin FT-IR spektrumu	69
Şekil 3.29: 1k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.30: 1k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	71
Şekil 3.31: 1k bileşiğinin APT spektrumu	72
Şekil 3.32: 2a bileşiğinin FT-IR spektrumu	74
Şekil 3.33: 2a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	75
Şekil 3.34: 2a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.35: 2b bileşiğinin FT-IR spektrumu	78
Şekil 3.36: 2b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.37: 2b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.38: 2b bileşiğinin HETCOR spektrumu	81
Şekil 3.39: 2c bileşiğinin FT-IR spektrumu	83
Şekil 3.40: 2c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	84
Şekil 3.41: 2c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.42: 2c bileşiğinin APT spektrumu.....	86
Şekil 3.43: 2c bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	87
Şekil 3.44: 2d bileşiğinin FT-IR spektrumu	89
Şekil 3.45: 2d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	90
Şekil 3.46: 2d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	91
Şekil 3.47: 2e bileşiğinin FT-IR spektrumu	93
Şekil 3.48: 2e bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	94
Şekil 3.49: 2e bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.50: 2e bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	96
Şekil 3.51: 2f bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
Şekil 3.52: 2f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	99
Şekil 3.53: 2f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	100
Şekil 3.54: 2h bileşiğinin FT-IR spektrumu	102
Şekil 3.55: 2h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	103
Şekil 3.56: 2h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	104
Şekil 3.57: 2h bileşiğinin APT spektrumu	105
Şekil 3.58: 2h bileşiğinin HETCOR spektrumu	106
Şekil 3.59: 2k bileşiğinin FT-IR spektrumu	108
Şekil 3.60: 2k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	109
Şekil 3.61: 2k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	110
Şekil 3.62: 2k bileşiğinin APT spektrumu	111
Şekil 3.63: 2k bileşiğinin HETCOR spektrumu	112
Şekil 3.64: Dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarinlerin sentez düzeneği.....	113
Şekil 3.65: 3a bileşiğinin FT-IR spektrumu	114
Şekil 3.66: 3a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	115
Şekil 3.67: 3a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu.....	116
Şekil 3.68: 3a bileşiğinin HETCOR spektrumu.....	117
Şekil 3.69: 3b bileşiğinin FT-IR spektrumu	119
Şekil 3.70: 3b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	120
Şekil 3.71: 3b bileşiğinin D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumu.....	121

Şekil 3.72: 3b bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	122
Şekil 3.73: 3b bileşiğinin HETCOR spektrumu	123
Şekil 3.74: 3c bileşiğinin FT-IR spektrumu	125
Şekil 3.75: 3c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	126
Şekil 3.76: 3c bileşiğinin D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumu	126
Şekil 3.77: 3c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	127
Şekil 3.78: 3c bileşiğinin APT spektrumu	128
Şekil 3.79: 3c bileşiğinin HETCOR spektrumu	129
Şekil 3.80: 3d bileşiğinin FT-IR spektrumu	131
Şekil 3.81: 3d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	132
Şekil 3.82: 3d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	133
Şekil 3.83: 3d bileşiğinin APT spektrumu	134
Şekil 3.84: 3d bileşiğinin HETCOR spektrumu	135
Şekil 3.85: 3f bileşiğinin FT-IR spektrumu	137
Şekil 3.86: 3f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	138
Şekil 3.87: 3f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	139
Şekil 3.88: 3f bileşiğinin HETCOR spektrumu	140
Şekil 3.89: 3h bileşiğinin FT-IR spektrumu	142
Şekil 3.90: 3h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	143
Şekil 3.91: 3h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	144
Şekil 3.92: 3h bileşiğinin APT spektrumu	145
Şekil 3.93: 3h bileşiğinin HETCOR spektrumu	146
Şekil 3.94: 3k bileşiğinin FT-IR spektrumu	148
Şekil 3.95: 3k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	149
Şekil 3.96: 3k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	150
Şekil 3.97: 3k bileşiğinin APT spektrumu	151
Şekil 3.98: 4a bileşiğinin FT-IR spektrumu	153
Şekil 3.99: 4a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	154
Şekil 3.100: 4a bileşiğinin D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumu	154
Şekil 3.101: 4a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	155
Şekil 3.102: 4b bileşiğinin FT-IR spektrumu	157
Şekil 3.103: 4b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	158
Şekil 3.104: 4b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	159
Şekil 3.105: 4b bileşiğinin HETCOR spektrumu	160
Şekil 3.106: 4c bileşiğinin FT-IR spektrumu	162
Şekil 3.107: 4c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	163
Şekil 3.108: 4c bileşiğinin D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumu	163
Şekil 3.109: 4c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	164
Şekil 3.110: 4c bileşiğinin APT spektrumu	165
Şekil 3.111: 4c bileşiğinin HETCOR Spektrumu	166
Şekil 3.112: 4h bileşiğinin FT-IR spektrumu	168
Şekil 3.113: 4h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	169
Şekil 3.114: 4h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	170
Şekil 3.115: 4h bileşiğinin APT spektrumu	171
Şekil 3.116: 4h bileşiğinin HETCOR spektrumu	172
Şekil 3.117: 4k bileşiğinin FT-IR spektrumu	174
Şekil 3.118: 4k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	175
Şekil 3.119: 4k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	176
Şekil 3.120: 4k bileşiğinin APT spektrumu	177
Şekil 3.121: 4k bileşiğinin HETCOR spektrumu	178
Şekil 3.122: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu	180
Şekil 3.123: 5 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	181

Şekil 3.124: 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu.....	182
Şekil 3.125: 5 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	183
Şekil 3.126: 5a bileşiğinin FT-IR spektrumu	185
Şekil 3.127: 5a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	186
Şekil 3.128: 5a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	187
Şekil 3.129: 5a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	188
Şekil 3.130: 5a bileşiğinin APT spektrumu	189
Şekil 3.131: 5a bileşiğinin HETCOR spektrumu	190
Şekil 3.132: 5b bileşiğinin FT-IR spektrumu	192
Şekil 3.133: 5b bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	193
Şekil 3.134: 5b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	194
Şekil 3.135: 5b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	195
Şekil 3.136: 5b bileşiğinin APT spektrumu	196
Şekil 3.137: 5b bileşiğinin HETCOR spektrumu	197
Şekil 3.138: 5c bileşiğinin FT-IR spektrumu	199
Şekil 3.139: 5c bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	200
Şekil 3.140: 5c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	201
Şekil 3.141: 5c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	202
Şekil 3.142: 5c bileşiğinin APT spektrumu	203
Şekil 3.143: 5c bileşiğinin HETCOR spektrumu	204
Şekil 3.144: 5d bileşiğinin FT-IR spektrumu	206
Şekil 3.145: 5d bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	207
Şekil 3.146: 5d bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	208
Şekil 3.147: 5d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	209
Şekil 3.148: 5d bileşiğinin APT spektrumu	210
Şekil 3.149: 5d bileşiğinin HETCOR spektrumu	211
Şekil 3.150: 5f bileşiğinin FT-IR spektrumu	213
Şekil 3.151: 5f bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	214
Şekil 3.152: 5f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	215
Şekil 3.153: 5f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	216
Şekil 3.154: 5f bileşiğinin APT spektrumu	217
Şekil 3.155: 5f bileşiğinin HETCOR spektrumu	218
Şekil 3.156: 5h bileşiğinin FT-IR spektrumu	220
Şekil 3.157: 5h bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	221
Şekil 3.158: 5h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	222
Şekil 3.159: 5h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	223
Şekil 3.160: 5h bileşiğinin APT spektrumu	224
Şekil 3.161: 5h bileşiğinin HETCOR spektrumu	225
Şekil 3.162: 5k bileşiğinin FT-IR spektrumu	227
Şekil 3.163: 5k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	228
Şekil 3.164: 5k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	229
Şekil 3.165: 5k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	230
Şekil 3.166: 5k bileşiğinin APT spektrumu	231
Şekil 3.167: 6a bileşiğinin FT-IR spektrumu	233
Şekil 3.168: 6a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	234
Şekil 3.169: 6a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	235
Şekil 3.170: 6a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	236
Şekil 3.171: 6a bileşiğinin APT spektrumu	237
Şekil 3.172: 6a bileşiğinin HETCOR spektrumu	238
Şekil 3.173: 6b bileşiğinin FT-IR spektrumu	240
Şekil 3.174: 6b bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	241
Şekil 3.175: 6b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	242

Şekil 3.176: 6b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	243
Şekil 3.177: 6b bileşiğinin APT spektrumu	244
Şekil 3.178: 6b bileşiğinin HETCOR spektrumu	245
Şekil 3.179: 6h bileşiğinin FT-IR spektrumu	247
Şekil 3.180: 6h bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	248
Şekil 3.181: 6h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	249
Şekil 3.182: 6h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	250
Şekil 3.183: 6h bileşiğinin APT spektrumu	251
Şekil 3.184: 6h bileşiğinin HETCOR spektrumu	252
Şekil 3.185: 6k bileşiğinin FT-IR spektrumu	254
Şekil 3.186: 6k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	255
Şekil 3.187: 6k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	256
Şekil 3.188: 6k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	257
Şekil 3.189: 6k bileşiğinin APT spektrumu	258
Şekil 3.190: 6k bileşiğinin HETCOR spektrumu	259
Şekil 3.191: 6m bileşiğinin FT-IR spektrumu	261
Şekil 3.192: 6m bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	262
Şekil 3.193: 6m bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	263
Şekil 3.194: 6m bileşiğinin APT spektrumu	264
Şekil 3.195: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu	266
Şekil 3.196: 7 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	267
Şekil 3.197: 7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	268
Şekil 3.198: 7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	269
Şekil 3.199: 7a bileşiğinin FT-IR spektrumu	271
Şekil 3.200: 7a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	272
Şekil 3.201: 7a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	273
Şekil 3.202: 7a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	274
Şekil 3.203: 7a bileşiğinin APT spektrumu	275
Şekil 3.204: 7a bileşiğinin HETCOR spektrumu	276
Şekil 3.205: 7b bileşiğinin FT-IR spektrumu	278
Şekil 3.206: 7b bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	279
Şekil 3.207: 7b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	280
Şekil 3.208: 7b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	281
Şekil 3.209: 7b bileşiğinin HETCOR spektrumu	282
Şekil 3.210: 7f bileşiğinin FT-IR spektrumu	284
Şekil 3.211: 7f bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	285
Şekil 3.212: 7f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	286
Şekil 3.213: 7f bileşiğinin APT spektrumu	287
Şekil 3.214: 7h bileşiğinin FT-IR spektrumu	289
Şekil 3.215: 7h bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	290
Şekil 3.216: 7h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	291
Şekil 3.217: 7h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	292
Şekil 3.218: 7h bileşiğinin APT spektrumu	293
Şekil 3.219: 7k bileşiğinin FT-IR spektrumu	295
Şekil 3.220: 7k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	296
Şekil 3.221: 7k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	297
Şekil 3.222: 7k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	298
Şekil 3.223: 7k bileşiğinin APT spektrumu	299
Şekil 3.224: 7k bileşiğinin HETCOR spektrumu	300
Şekil 3.225: 8a bileşiğinin FT-IR spektrumu	302
Şekil 3.226: 8a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	303
Şekil 3.227: 8a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	304

Şekil 3.228: 8a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	305
Şekil 3.229: 8a bileşiğinin APT spektrumu	306
Şekil 3.230: 8a bileşiğinin HETCOR spektrumu	307
Şekil 3.231: 8k bileşiğinin FT-IR spektrumu	309
Şekil 3.232: 8k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	310
Şekil 3.233: 8k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	311
Şekil 3.234: 8k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	312
Şekil 3.235: 8k bileşiğinin APT spektrumu	313
Şekil 3.236: 8k bileşiğinin HETCOR spektrumu	314
Şekil 3.237: 8m bileşiğinin FT-IR spektrumu	316
Şekil 3.238: 8m bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu	317
Şekil 3.239: 8m bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	318
Şekil 3.240: 8m bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	319
Şekil 3.241: 8m bileşiğinin APT spektrumu	320
Şekil 3.242: 8m bileşiğinin HETCOR spektrumu	321

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: ^{13}C –NMR spektrumunda akrilik karbonlarının kumarin oluştuğunda meydana gelen kimyasal değişmeler	328
Tablo 4.2: ^{13}C –NMR spektrumunda akrilik karbonlarının kumarin oluştuğunda meydana gelen kimyasal değişmeler	329
Tablo 4.3: ^{13}C –NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler ...	335
Tablo 4.4: ^{13}C –NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler ...	337
Tablo 4.5: ^{13}C –NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler ...	338
Tablo 4.6: ^{13}C –NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler ...	340

SEMBOLLER LİSTESİ

Ac₂O: Asetikanhidrit
APT: Attached Proton Test
°C: Santigrat Derece
CDCl₃: Döteryumlu Kloroform
CH₃CN: Asetonitril
CHCl₃: Kloroform
cm⁻¹: Dalga sayısı
Cs₂CO₃: Sezyum karbonat
D₂O: Ağır Su (Didöteryumoksit)
dk.: Dakika
DMF: Dimetilformamid
DMSO: Dimetilsülfoksit
DMSO-d₆: Döteryumlu Dimetil Sülfoksit
Et₃N: Trietilamin
EtOH: Etanol
FT-IR: Kızılötesi Spektroskopisi
g: Gram
HCl: Hidrojen Klorür
HETCOR: HETeronuclear CORrelation
K₂CO₃: Potasyum Karbonat
KBr: Potasyum Bromür
Me: Metil Grubu
MeO: Metoksi
mL: Mililitre
Na₂CO₃: Sodyum Karbonat
NaOAc: Sodyum Asetat
NaOH: Sodyum Hidroksit
NMR: Nükleer Magnetik Rezonans
¹³C-NMR: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹H-NMR: Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
Py.HCl: Piridinyumhidroklorür
R: Alkil Grubu
THF: Tetrahidrofuran
UV-VIS: Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi
Δ: Isı
δppm: Kimyasal Kayma Değeri

1. GİRİŞ

Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenmektedir. Bunlar; fosfor ile azot arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman fosfazan (H_2N-PH_4), çift olduğu zaman fosfazen ($HN=PH_3$), üç olduğu durumda fosfazin ($N\equiv PH_2$) olarak adlandırılırlar ve fosfazenler organik çözücülerde çözündükleri için organik, $P=N$ arasındaki bağdan dolayı da anorganik karakter taşırlar.

Fenoksi süstitüentli halkalı fosfazenler günümüzde birçok çalışmanın yapıldığı bileşik grubudur [1-4]. Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane süstitüentin bağlı bulunduğu halkalı bileşiklerden oluşur. Bu tür P-N yapısı içeren bileşikler büyük moleküllü trimer, tetramer ve az olmakla beraber daha büyük halkalı fosfazen grubudur.

Fosfazenlere değişik nükleofilik gruplar bağlanabilir. Bağlanan anorganik, organik ya da organometalik gruba göre, oluşan bileşikler farklı özellik gösterebilirler. Örneğin, elektriksel iletkenlik, alev geciktiriciler, lityum piller için yanıcı olmayan elektrotlar, ileri teknoloji ürünlerin yapımında kullanılmaktadırlar [5].

Piron halkası ile benzen halkasının reaksiyonu sonucunda meydana gelen benzopiran bileşikler iki gruba ayrılır. Birincisi benzo- α -piron bileşikler, diğeri ise benzo- γ -piron bileşikleridir. Bu bileşikler, karbonil grubunun benzopiran halkasındaki konuma göre farklılık gösterirler. Karbonil grubu, halkanın α -pozisyonunda yer alan benzopiran bileşikler genel olarak kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), karbonil grubunun halkanın γ -pozisyonunda bulunması halinde benzopiran bileşikler kromon (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar.

Literatürde kumarin ve fosfazen bileşikleriyle ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen, kumarin taşıyan fosfazen bileşikler ile ilgili sadece üç çalışma bulunmaktadır [6-8]. Ancak, dihidroksikumarinlerin fosfazenlerle ilgili çalışma bulunmamaktadır. Sentezlenen kumarin taşıyan fosfazen bileşiklerinin, fosfazen ve kumarin sahasında yeni bir bileşik grubu oluşturmuştur. Sentezlenen kumarin bileşikler; 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)-kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)-kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin, 6,7-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin, 7,8-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin, 7,8-

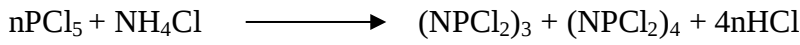
dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin, 7,8-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)-kumarin, 7,8-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin, 7,8-dihidroksi-3-(4-klorofenil)-kumarin bileşikleridir. İkinci aşamada elde edilen dihidroksikumarinler, 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen]lerle [9] dihidroksikumarinler reaksiyona sokularak 2,2'-dioksibifenil ve kumarin halkası taşıyan siklotrifosfazenler sentezlendi.

Elde edilen tüm bileşikler, çöktürme, yıkama, kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleri ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları FT-IR, ³¹P, ¹H, ¹³C, HETCOR, APT -NMR, teknikleri ile karakterize edildi.

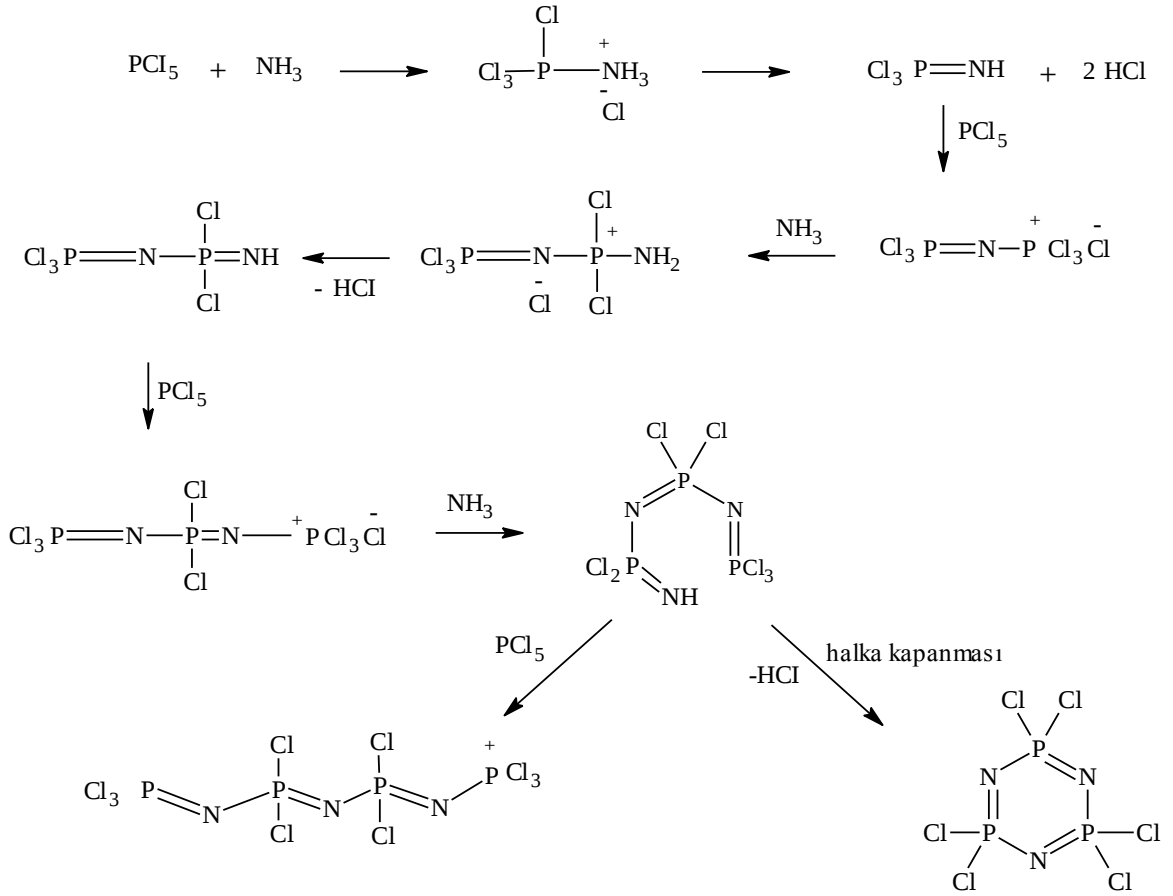
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elde Edilişi

Hekzaklorosiklotrifosfazenin birkaç sentez yöntemi bulunmaktadır. Bunlardan sadece birini verecek olursak fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu sonucu hekzaklorosiklotrifosfazen oluşur. Reaksiyonun genel gösterimi aşağıdaki gibidir [10].



Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılabilmiş değildir. Fakat reaksiyon mekanizmasının aşağıda verildiği gibi yürüdüğü öngörülmektedir.



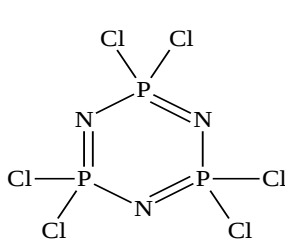
Şekil 2.1: Hekzaklorosiklotrifosfazenin oluşum mekanizması

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

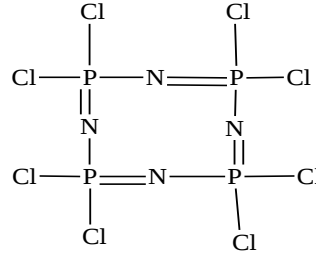
Trimer beyaz, kristal yapıda bir moleküldür. Erime noktası 114.6 °C, kaynama noktası 256 °C'dir. 55 °C de 0.1 mm Hg basınç altında süblimleşir. Petrol eteri veya hekzanda çok iyi kristallenir. Hava atmosferinde kararludur ve çözelti ortamı hariç kolay hidroliz olmaz [11].

2.3. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

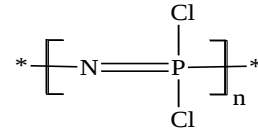
Fosfazen bileşiklerinin isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır. Fosfazan (H_2N-PH_4), fosfazen ($HN=PH_3$), fosfazin ($N\equiv PH_2$) şeklinde adlandırılırlar. Halkalı fosfazenler trimer, tetramer, pentamer v.b gibi adlandırılırlar.



a) Siklotrifosfazen (Trimer)



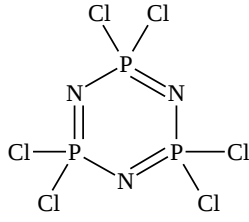
b) Siklotetrafosfazen (Tetramer)



c) Polifosfazen

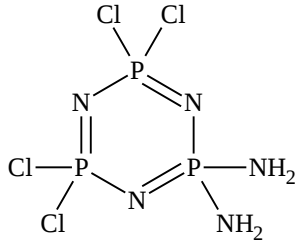
Fosfazen bileşiğine süstitüentlerin bağlı olması durumunda ilk olarak süstitüentlerin yerleri ve türleri belirtilir. Daha sonra $-N=P-$ grubunun sayısını vermek üzere, di, tri, tetra, gibi öneki söylendikten sonra fosfazen terimi eklenir. Halkalılarda ise süstitüentlerin isminden sonra siklo- öneki getirilerek isimlendirme yapılır.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin isimlendirmesinde IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) sistemide kullanılmaktadır. Bu sistemde λ işareti kullanılır. İlk olarak bağlı bulunan süstitüentler yerleriyle birlikte yazılır. Azot atomlarının (fosfor-azot çift bağı) konumları belirtildikten sonra λ işaretleri kullanılır. Fosforların yerleri bu işaretlerin önüne, fosforun kaç bağ yaptığı da bu işaretin sağ üst köşesine yazılır ve son olarak da halkanın kaç tane çift bağ içerdiğini belirtecek şekilde fosfazen kelimesi eklenir [12].

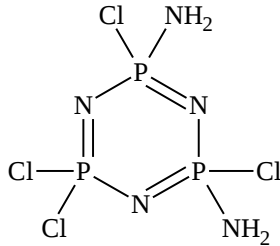


2,2,4,4,6,6-hekzakloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazen

Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise geminal, farklı fosfor üzerinde ise non-geminal bileşiktir.

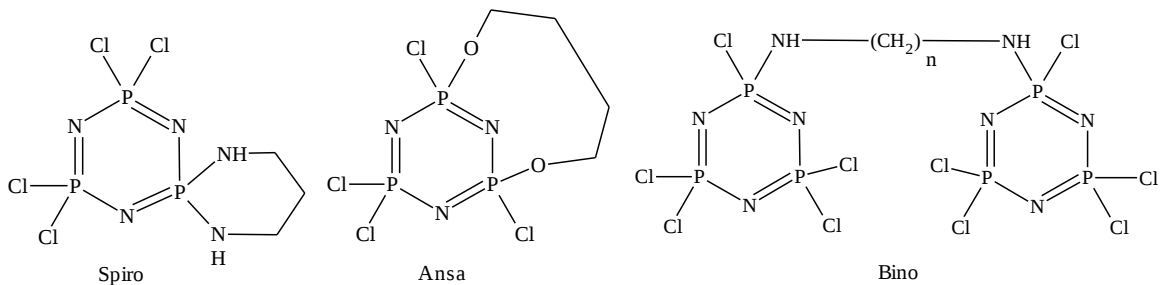


2,2-diamino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (geminal) veya
(2,2-diamino-4,4,6,6-tetrakloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien)



2,6-diamino-2,4,4,6-tetraklorosiklotrifosfazen (nongeminal) veya
(2,6-diamino-2,4,4,6-tetrakloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien)

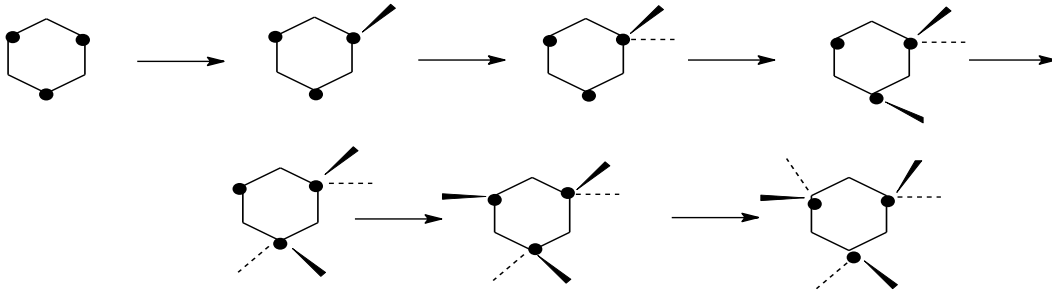
Trimer veya tetramere, diamin, diol, ditiyol gibi birden fazla fonksiyonlu grup taşıyan nükleofiller bağlandığında süstitüentın iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* olarak adlandırılır. İki fosfazen bileşiğinin, bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan bileşikler ise *bino* olarak isimlendirilirler.



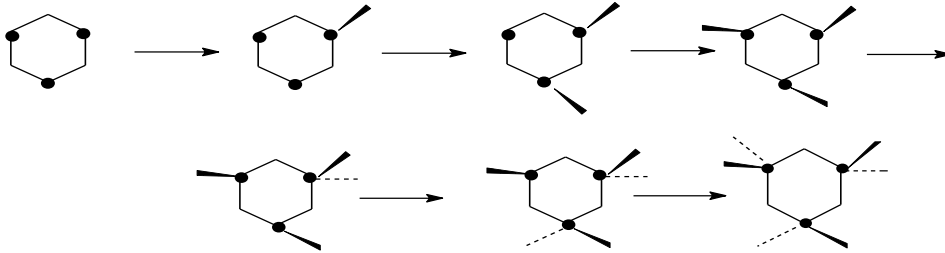
Şekil 2.2: Spiro, ansa ve bino yapıları

2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Stereokimyası

Hekzaklorosiklotrifosfazendeki klor atomlarının yer değiştirmesi iki farklı tepkime mekanizmasıyla gerçekleşir. İlk sübstitüsyondan sonra aynı fosfor atomuna ikinci klor atomu bağlanırsa geminal değişme (şekil 2.3) ya da ilk sübstitüsyondan sonra ikinci klor atomu diğer fosfor atomuna bağlanırsa geminal olmayan yer değiştirme (şekil 2.4) meydana gelir [13].



şekil 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal yer değiştirme



şekil 2.4: Hekzaklorosiklotrifosfazende geminal olmayan yer değiştirme

Trimerin tepkime mekanizması, polarlığa ve sterik etkiye bağlı olarak değişim gösterdiği düşünülmektedir. Yer değiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yer değiştirme, klordan daha büyük ise geminal olmayan yer değiştirme meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükteyse, bağlandığı fosfor atomunun elektron yoğunluğunu artırır. Sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için geminal olmayan yer değiştirme meydana gelir. Yer değiştiren grup fosfor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu azalttığı taktirde aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

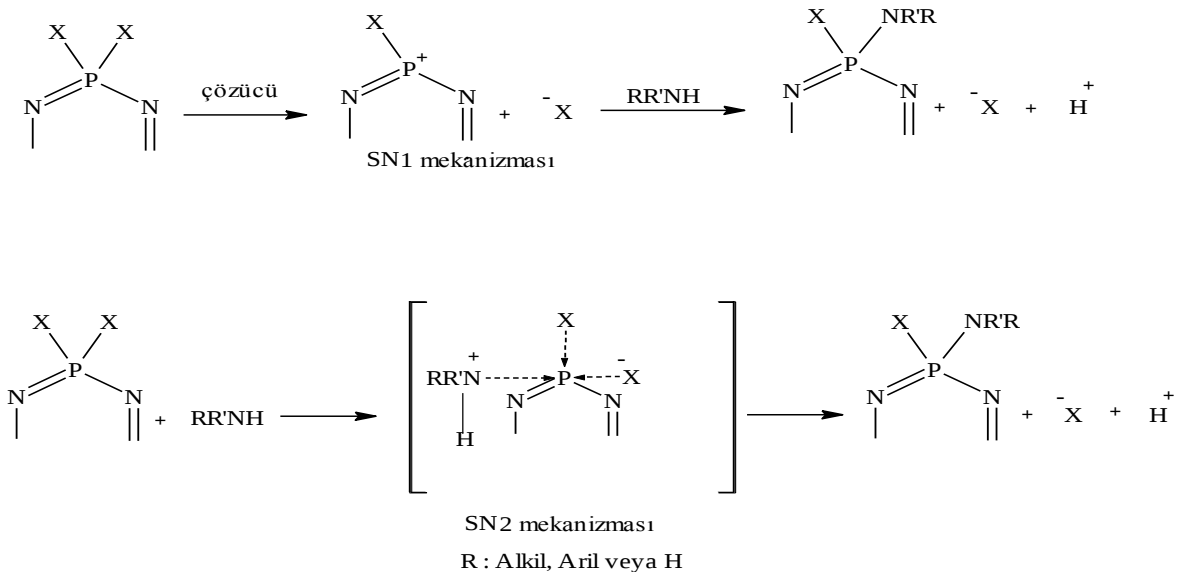
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Reaksiyonları

Fosfazenlerin reaksiyonlarının büyük kısmı, fosfor üzerindeki klor atomlarının nükleofillerle (-OH, -OR, -RNH₂ veya -R vb.) yer değiştirmesi esasına dayanır.

2.5.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Fosfazen bileşiklerindeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesiyle meydana gelen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları günümüzde çokça çalışmanın yapıldığı reaksiyonlar arasındadır.

Fosfazenlerin, aminlerle verdikleri S_N1 ve S_N2 reaksiyon mekanizmaları sonucu aminofosfazen bileşiklerini oluşturur. Trimer ve tetramerin, aminlerle reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiği gereklidir. Kullanılan aminin fazlası ise oluşan HCl asitinin tutulmasında kullanılır. Ortamda aşırı miktarda HCl asitinin oluşması fosfazen halkasının parçalanmasına sebep olabilir [14].

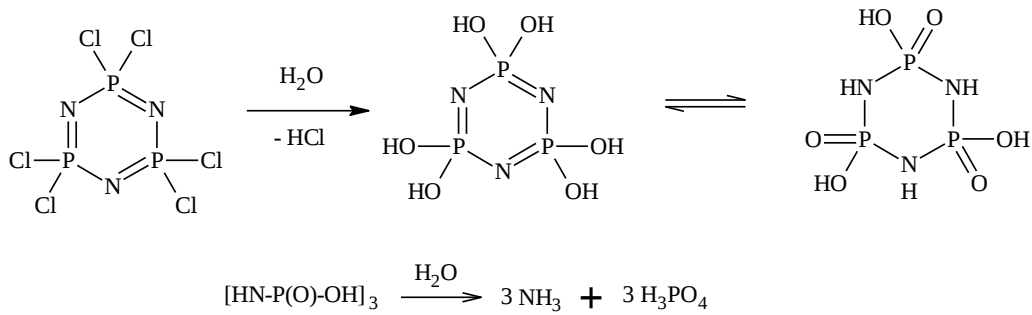


Şekil 2.5: Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin aminlerle olan reaksiyonları şu şekilde sınıflandırılabilir; a) Amonyak, anilin ya da etilen imin gibi primer aminlerle geminal yer değiştirme. b) Dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin gibi sekonder aminler geminal olmayan yerdeğiştirme. c) Metilamin ve izopropilaminlerle de hem geminal hem de geminal olmayan ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir [15].

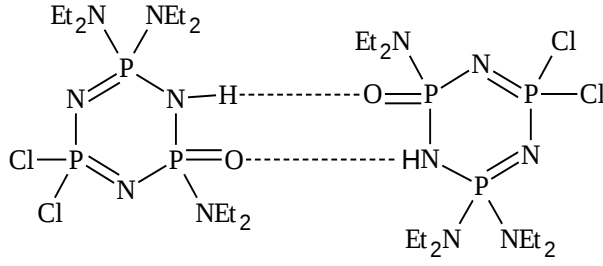
2.5.2. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları

Halkalı ve polifosfazen bileşiklerindeki fosfor-azot bağları hidrolize karşı karardır. Ayrıca yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değıştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, $[(N=PR_2)_n]$, $(N=P(OR)_2)_n$ veya $(N=P(NHR)_2)_n$ hidrolize karşı daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Fosfazenlerde hidrolize karşı dayanıklılık, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılığa göre değışim gösterir. Halkalı fosfazen bileşikleri uzun süre hidroliz edildiklerinde bozulurlar. Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile önce hidroklorofosfazen, daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilir. Hidroliz reaksiyonuna bir süre daha devam edildiğinde yapı amonyak ve fosforik asite kadar parçalanır [16].



Şekil 2.6: Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

Halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. En hızlı hidroliz ise bazik ortamda gerçekleşir. Klorofosfazenler $[(NPCl_2)_3]$ ve $(NPCl_2)_4$ katı halde nem ve suya karşı kararlı olmalarına rağmen çözeltilerde hızla hidroliz olurlar. Ayrıca tetramerik bileşiklerin hidrolizi, trimerik olanlara göre çok daha hızlıdır [17]. Alkil, aril, alkoksi, ariloksi türevlerinin trimerdeki bütün klorlarla yer değıştirmesi sonucu oluşan ürün genel olarak hidrolize karşı daha dayanıklı olur. Alkoksi fosfazenlerin %10'luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozundukları, fakat floralkoksifosfazen $[NP(OCH_2CF_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin derişik HCl çözeltisi veya derişik H_2SO_4 çözeltisinde kaynatılsa bile bozunmadığı gözlenmiştir [18]. $[NP(NH_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda veya sulu sodyum hidroksit ortamında ısıtıldıklarında hidroliz olurlar. $N_3P_3Cl_6$ 'nın dietilamin ile sulu benzende reaksiyonu sonucu, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi $HN_3P_3OCl_2(NEt_2)_3$ bileşiğinin hidrojen bağlarıyla dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu görülmüştür [19].



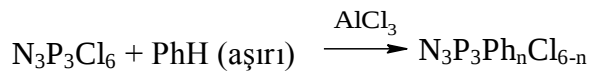
Şekil 2.7: $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin dimerleşmesi

2.5.3. Fosfazenlerin, Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

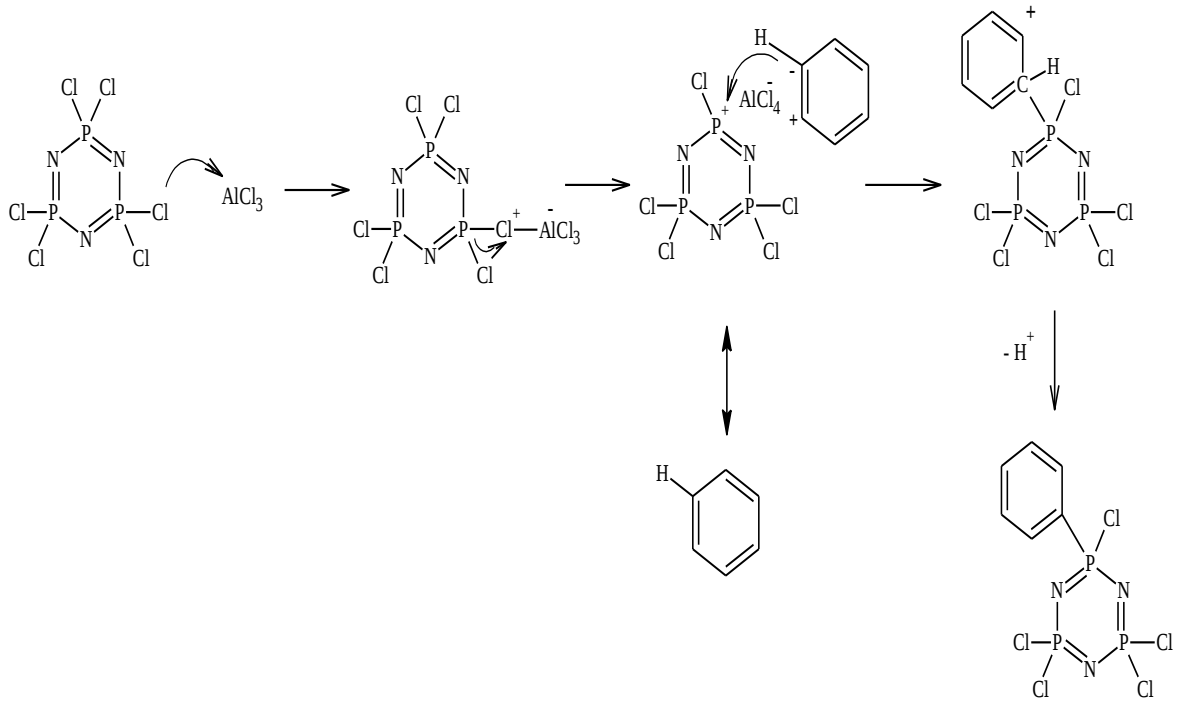
Fosfazenlerin alkollerle olan yer değiştirme reaksiyonlarına “alkoliz”, fenoller ile yer değiştirme reaksiyonlarına ise “fenoliz” reaksiyonları denir. Alkollerin ve fenollerin sodyum hidrür ya da kuru sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucu sodyum tuzları elde edilir. Bu tuzlar trimer ile reaksiyona sokulduğunda trimerin klor atomları ile NaCl tuzu oluşur. Sodyum tuzu yerine alkol ve fenoller kullanıldığın da hidrojen halojenürleri uzaklaştırmak amacıyla trietilamin, sodyum karbonat, sezyum karbonat veya potasyum karbonat gibi hidrojen halojenürleri tutucu bazlar kullanılır [20].

2.5.4. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

Fosfazenlerin AlCl_3 katalizörlüğünde, ilk olarak trimerin benzen ile reaksiyonundan 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4$) sentezlenmiştir [21].



AlCl_3 katalizörü, reaksiyon için gereklidir. Katalizörün fonksiyonu, fosfor üzerinde klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.



Şekil 2.8: Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması

2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin, fiziksel ve kimyasal özellikleri sübstitüe olan gruba göre değişmektedir. Bundan dolayı da kullanım alanları oldukça geniştir. Literatürden elde edilen verilere göre uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

2.6.1. Gaz Sensör Olarak

Fosfazen türevlerinin gaz sensörü olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir. Yapılan çalışmalarda polifosfazen filmlerinin O₂ gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği tespit edilmiştir [22].

2.6.2. İyon Transfer Membranı Olarak

Dietilen glikol monometil eter sübstitüentli polifosfazenle yapılan çalışmalarda polimerlerin lityum iyonlarını iyi iletmesinin yanında yüksek elektriksel yalıtıcılık sağladığı da gözlenmiştir [23]. Polifosfazen türevlerinin elektro nanofiber membran olarak kullanılmalarına yönelik çalışmada bulunmaktadır [24].

2.6.3. Katalizör Destek Maddesi Olarak

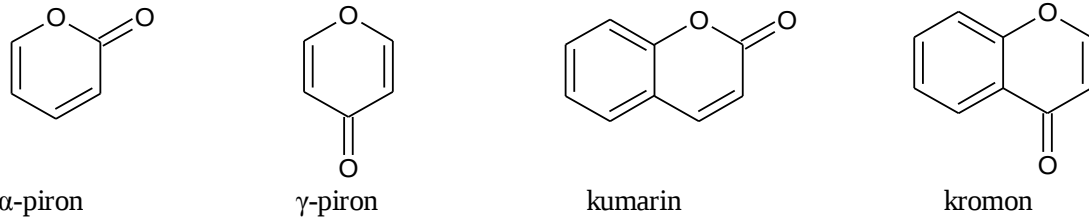
Fosfazen türevlerinin çeşitli inorganik ve organik reaksiyonlarda platin veya paladyum gibi geçiş metallerinin katalizör olarak da kullanım alanı bulunmaktadır. Özellikle nano düzeyde katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün etkinliği üzerine yapılan çalışmalarda olumlu sonuçlar elde edilmiştir [25].

2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanlarında

Hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen bazı çalışmalarda tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği gözlenmiştir [26]. Fosfazen türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur [27-28]. Organofosfazenlerin antimikrobial etkiye sahip oldukları görülmüştür [29]. Organ nakli ile ilgili yapılan çalışmada ise biyolojik uyumluluğu sağlayıcı destek maddesi görevi gördüğü saptanmıştır [30]. Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri gözlenmiştir [31]. Kemoterapi alanında kullanımına yönelik çalışmalar bulunmaktadır [32].

2.7. Kumarinlerin Yapısı ve Türevleri

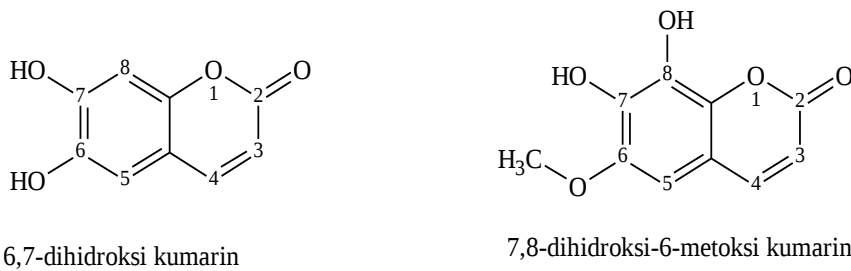
Piron halkasının, benzen halkası ile kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve benzopiran olarak bilinen heterosiklik bileşikler iki ana grup altında incelenir: Bunlardan ilki benzo- α -piron (2H-1-benzopiran-2-on) bileşikler, diğeri ise benzo- γ -piron (4H-1-benzopiran-4-on) bileşikleridir. Bu bileşikler, benzopiran halkasında bulunan karbonil grubunun konumuna göre farklılık gösterir. Karbonil grubu halkanın α -pozisyonunda bulunursa benzopiran bileşikler kumarin (2H-1-benzopiran-2-on), karbonil grubu halkanın γ -pozisyonunda bulunursa benzopiran bileşikler kromon (4H-1-benzopiran-4-on) olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.9: α -piron, γ -piron, kumarin, kromon bileşikler

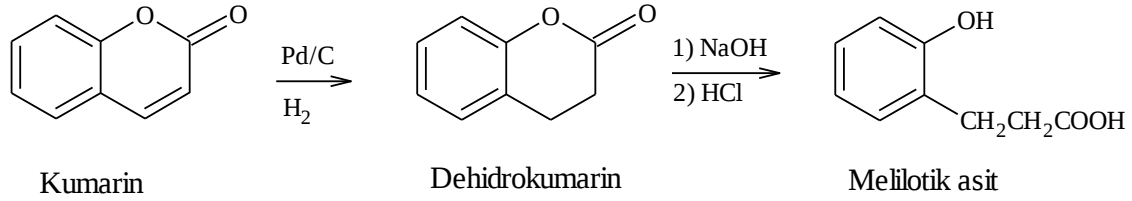
Kumarin türevlerine bitkilerde tek başlarına veya karışımları halinde yaygın olarak rastlanmaktadır. Bileşik ilk defa 1820 yılında tonka baklası bitkisinden izole edildiği için bitkinin adına dayanılarak “kumarin” adı verilmiştir. Bu tür bileşikler çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle son yıllarda önem kazanmış doğal bileşikler arasında yer almıştır [33].

Günümüze kadar 1000’den fazla kumarin türevi belirlenmiştir [34]. Bugün tonka baklası dışında, yaklaşık 800 cins bitkiden kumarin türevleri elde edilmektedir. Örneğin eskületin (6,7-dihidroksikumarin) ve fraksetin (7,8-dihidroksi-6-metoksikumarin) gibi doğal bileşikler, bazı bitkilerin çiçeklerinde serbest veya bileşimleri halinde bulunurlar [35].



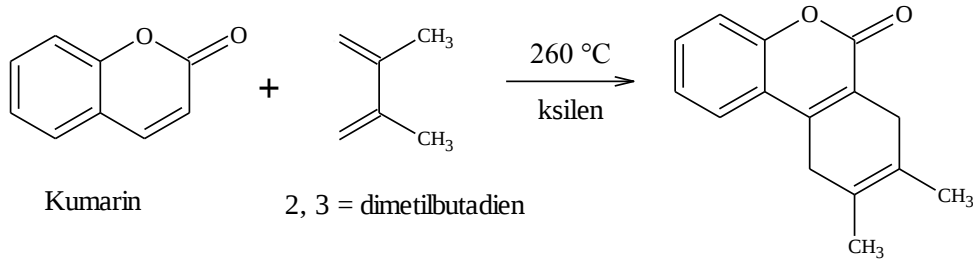
Şekil 2.10: Bazı dihidroksi kumarin türevleri

Kumarin ve türevleri farklı indirgenme bileşikleri kullanılarak dehidrokumarinlere dönüştürülebilir, bunların da hidrolizi sonucu asitler oluşur. Kumarin bileşiğinden bu yöntemle önce dehidrokumarin, hidroliz olması sonucu melilotik asit elde edilir [36].



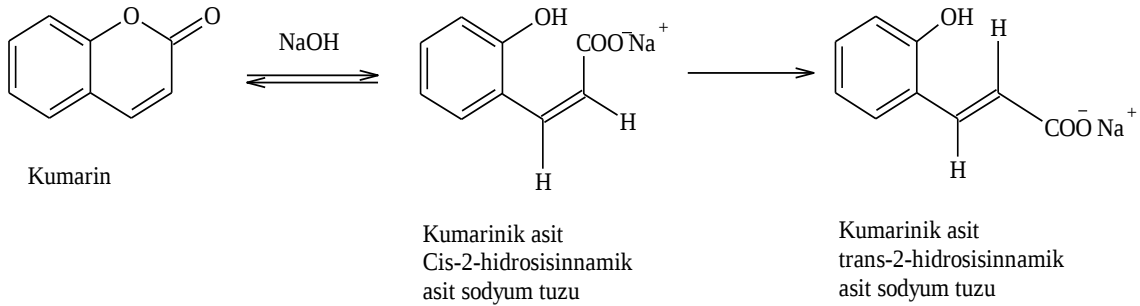
Şekil 2.11: Dehidrokumarin ve melilotik asit sentezi

Piron halkasındaki çift bağ, α,β -doymamış karbonil bileşiklerde olduğu gibi, olefinik karakterdedir. Kumarin, 2,3-dimetilbutadien ile Diels-Alder reaksiyon ürünü vermektedir.



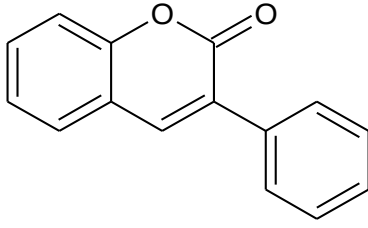
Şekil 2.12: 8,9-dimetil-6a,7,10,10a-tetra-hidrobenzo- α -piron sentezi

o-Hidroksisinnamik asitlerin laktonları olan kumarinler, alkali ile muamele edilirse, asitlenmeyle birlikte kumarinlere dönüşen kumarinik asit tuzlarını oluştururlar. Kumarinik asit bir *cis*-asit yapısına sahiptir ve alkali ile uzun bir müddet muamele edildiğinde kararlı *trans*- asidin tuzuna dönüşür. Bu aside kumarinik asit adı verilir [36].



Şekil 2.13:Kumarin halkasının açılması

Kumarinler hoş kokularından dolayı parfüm sektöründe koku verici olarak kullanılırlar [37]. Kumarinler antimikrobiyal [38] ve antitümör [39] etki gösterirler. Önemli miktarda biyoaktivite göstermesinden dolayı, son yıllarda farmakolojik değeri olan yeni tür kumarin türevleri sentezleri artış göstermiştir [40]. Kumarin iskeletinin 3. pozisyonuna fenil grubu bağlı olan bazı 3-fenilkumarin türevlerinin güçlü antioksidan ve östrojen aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Bu bileşiklerin bir kısmı bitkilerden bir kısmı da sentetik olarak elde edilmektedir [41].



Şekil 2.14: 3-fenil kumarinin yapısı

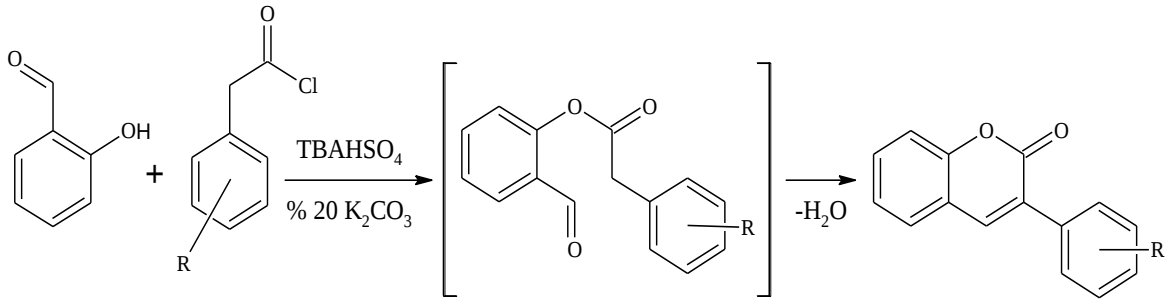
Kumarin renksiz bileşik olmasına rağmen, kumarin halkasına bağlanan sübstitüentler, kumarinleri reklendirmekte ve onlara güçlü floresans özellik kazandırmaktadır [42, 43]. Floresans özellikleri yanında kumarinlerin fosferesans özellikleri ile ilgili çalışmalar da oldukça yaygındır [44, 45].

2.8. Kumarin Türevlerinin Sentez Yöntemi

Kumarinlerin sentezinde birçok yöntem bulunmaktadır bunlardan bir kaçını aşağıda vermek gerekirse;

2.8.1. 3-Fenilkumarinlerin Faz Transfer Katalizli Sentezi

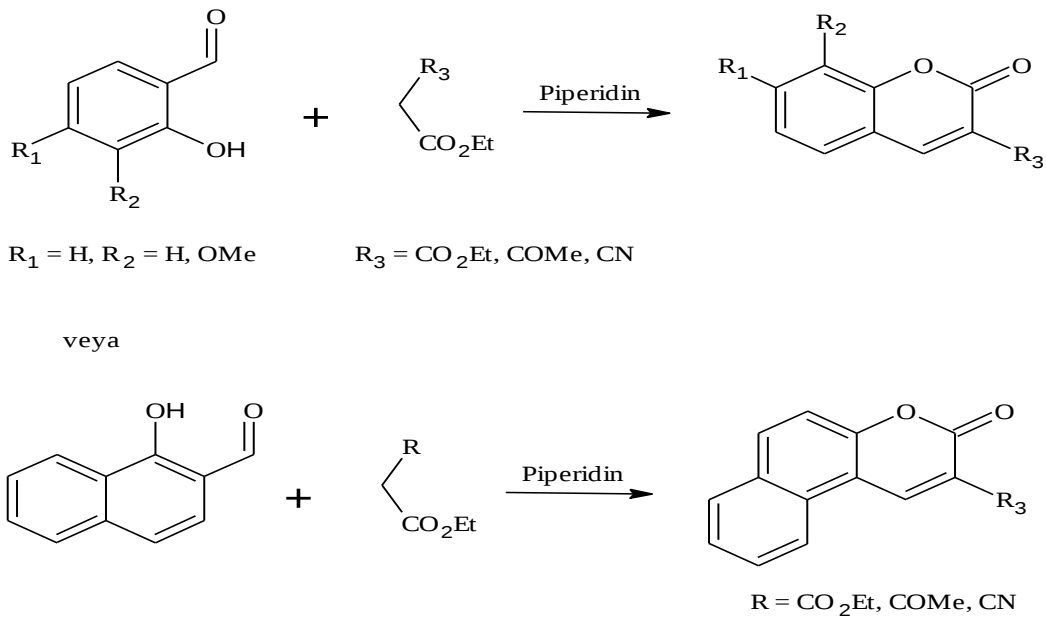
2-Hidroksibenzaldehit ve fenilasetiklorür, diklorometan veya benzen ile %20'lik K_2CO_3 kullanılarak tetrabutil amonyum hidrojen sülfat (TBAHSO₄) varlığında reaksiyona sokularak 3-fenil kumarin sentezlenmektedir [46].



Şekil 2.15: 3-fenilkumarinlerin faz transfer katalizli sentezi

2.8.2. Knoevenagel Kondenzasyonu ile Kumarin Sentezi

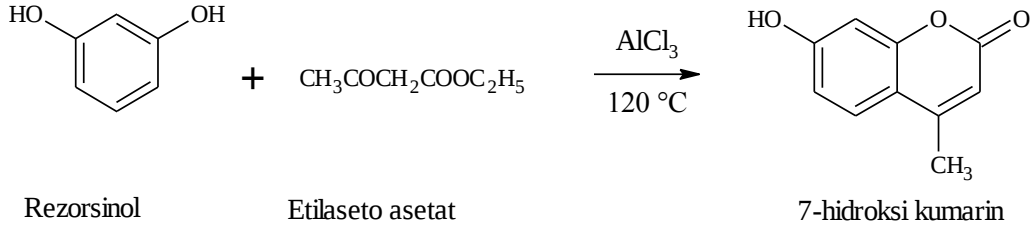
2-hidroksibenzaldehit ve türevlerinin etilasetoasetat ile piritidin veya piperidin gibi organik bazların varlığında alkol çözücüsünde ısıtılması sonucu kumarin bileşikleri sentezlenebilir [47].



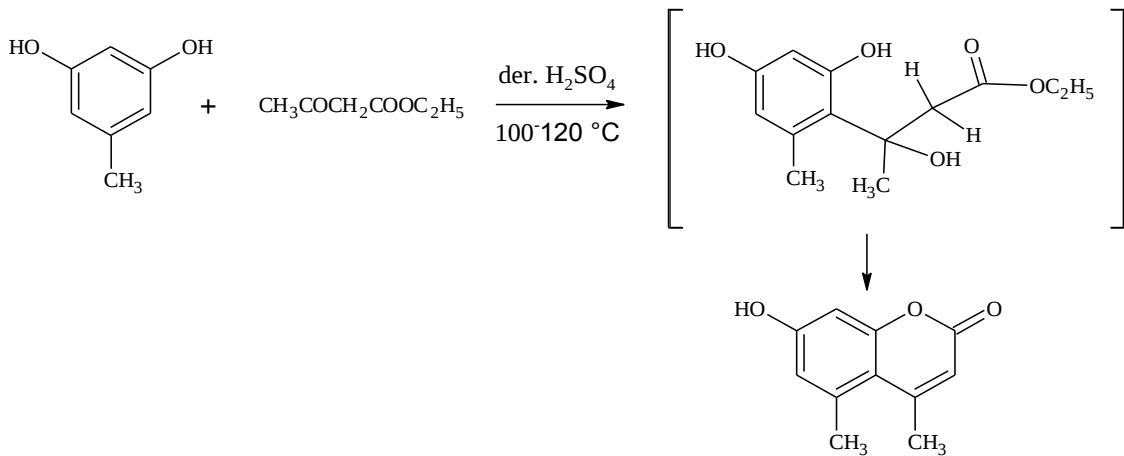
Şekil 2.16: Knoevenagel kondenzasyonu ile kumarin sentezi

2.8.3. Pechmann-Duisberg Reaksiyonu ile Kumarin Sentezi

Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarinlerin sentezi, fenollerin asetoasetik esterlerle AlCl_3 varlığında $100\text{-}120^\circ\text{C}$ de ısıtılması sonucu kumarinler sentezlenebilir. Bu reaksiyonun önemli bir özelliği hem aromatik halkada hem de piron halkasında süstituent bulunan kumarinlerin sentezinin de gerçekleştirilebilmesidir. Kumarin sentezinde AlCl_3 yerine CF_3COOH , POCl_3 gibi asitler de kullanılabilir [48].



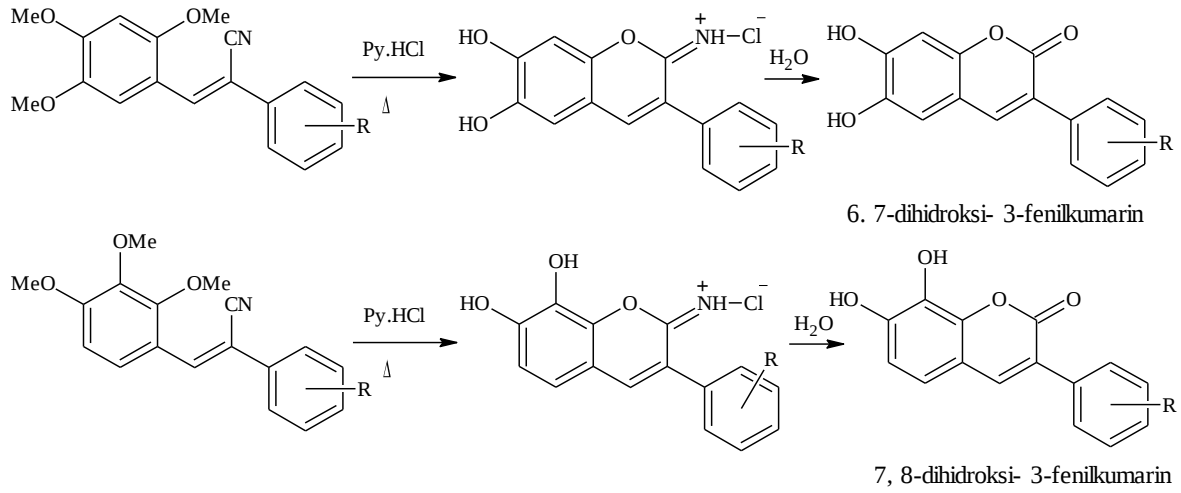
veya



Şekil 2.17:Pechmann-Duisberg reaksiyonu ile kumarin sentezi

2.8.4. 6,7- ve 7,8-Dihidroksi-3-Fenilkumarinlerin Sentezi

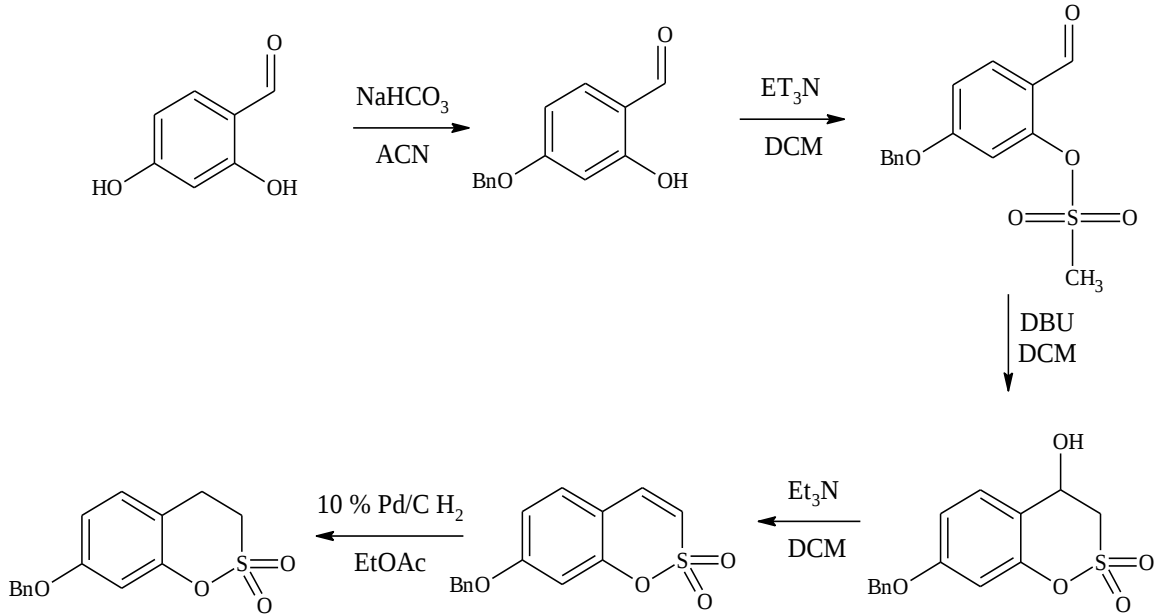
6,7- ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinler, uygun 2-(metoksifenil)-1-fenilakrilonitril bileşiklerinin, Py.HCl ile halkalaşması sonucu hazırlanır [49].



Şekil 2.18: 6,7 ve 7,8-dihidroksi-3-fenilkumarinlerin sentezi

2.8.5. Sülfakumarinlerin Sentezi

2,4-dihidroksibenzaldetin asetonitrilde çözülüp NaHCO_3 ile muamele etikten sonra üzerine benzilbromitin ilavesi sonucu sülfakumarinler oluşur [50].

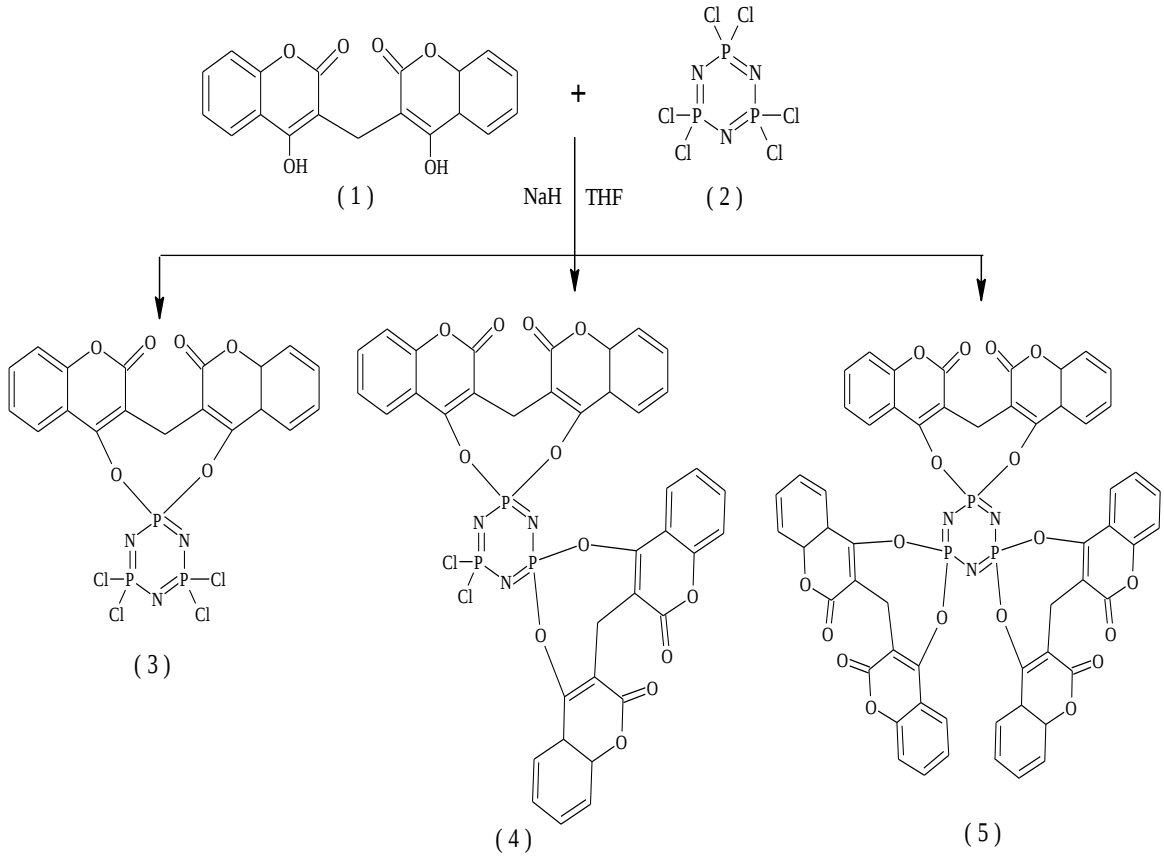


Şekil 2.19: Sülfakumarinlerin sentezi

2.9. Konu ile İlgili Literatür Çalışması

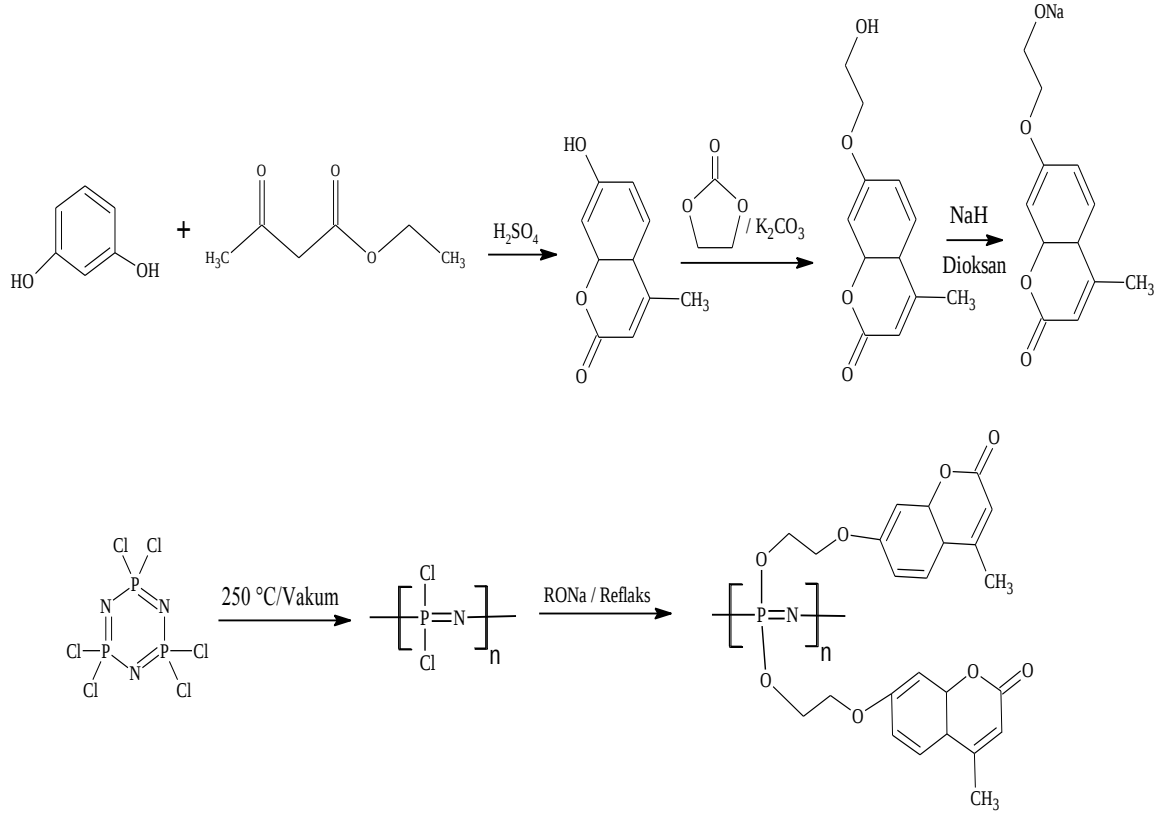
Kumarin ve fosfazenle ilgili literatür de birçok çalışma olmasına karşın, kumarinli fosfazenler ile ilgili sadece üç adet çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmalardan bir kaçını aşağıda vermek gerekirse;

Gönül Yenilmez Çiftçi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazenin, dikumarol ile reaksiyonundan kumarinli fosfazen bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 2.20). Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi ile ayrıldıktan sonra ^{31}P -NMR ve X-Işını yöntemiyle karakterize edilmiştir [6].



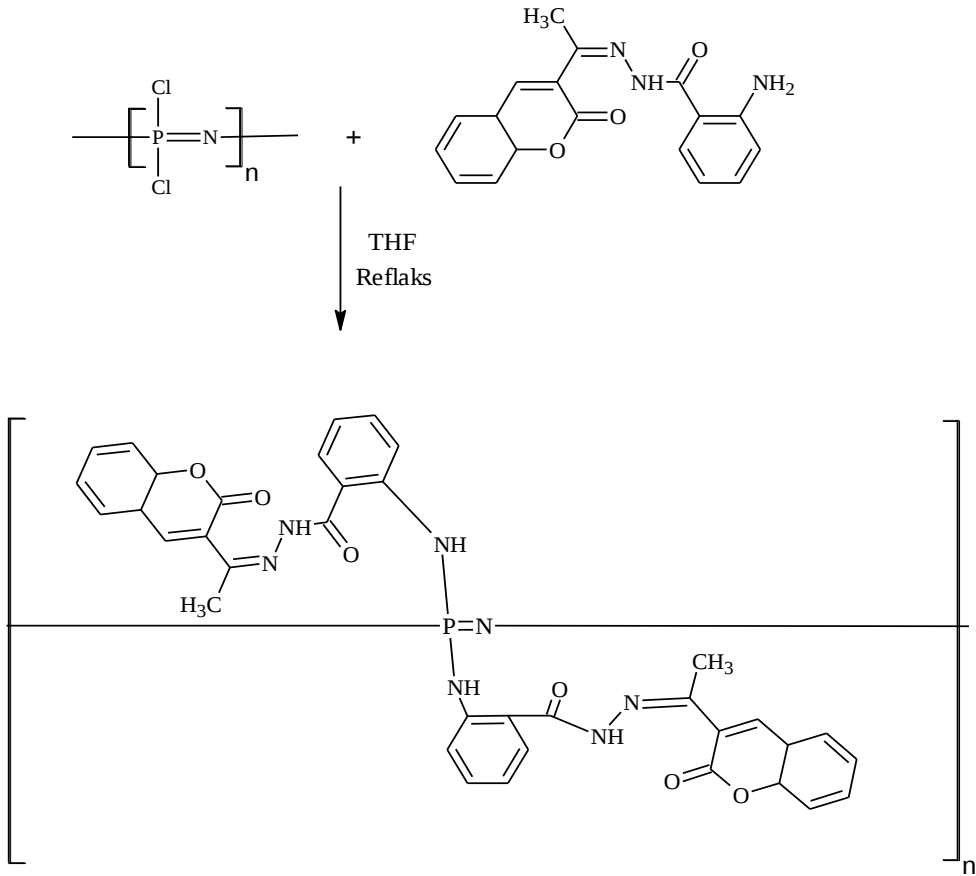
Şekil 2.20: Dikumarol sübtütientli halakalı fosfazenlerin sentezi

Cheng-mei Liu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada poli(diklorofosfazene) ile 7-(2-hidroksi)-4-metil kumarinin reaksiyonu sonucu, kumarinli polifosfazen bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.21). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, NMR, GPC ve elementel analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir [7].



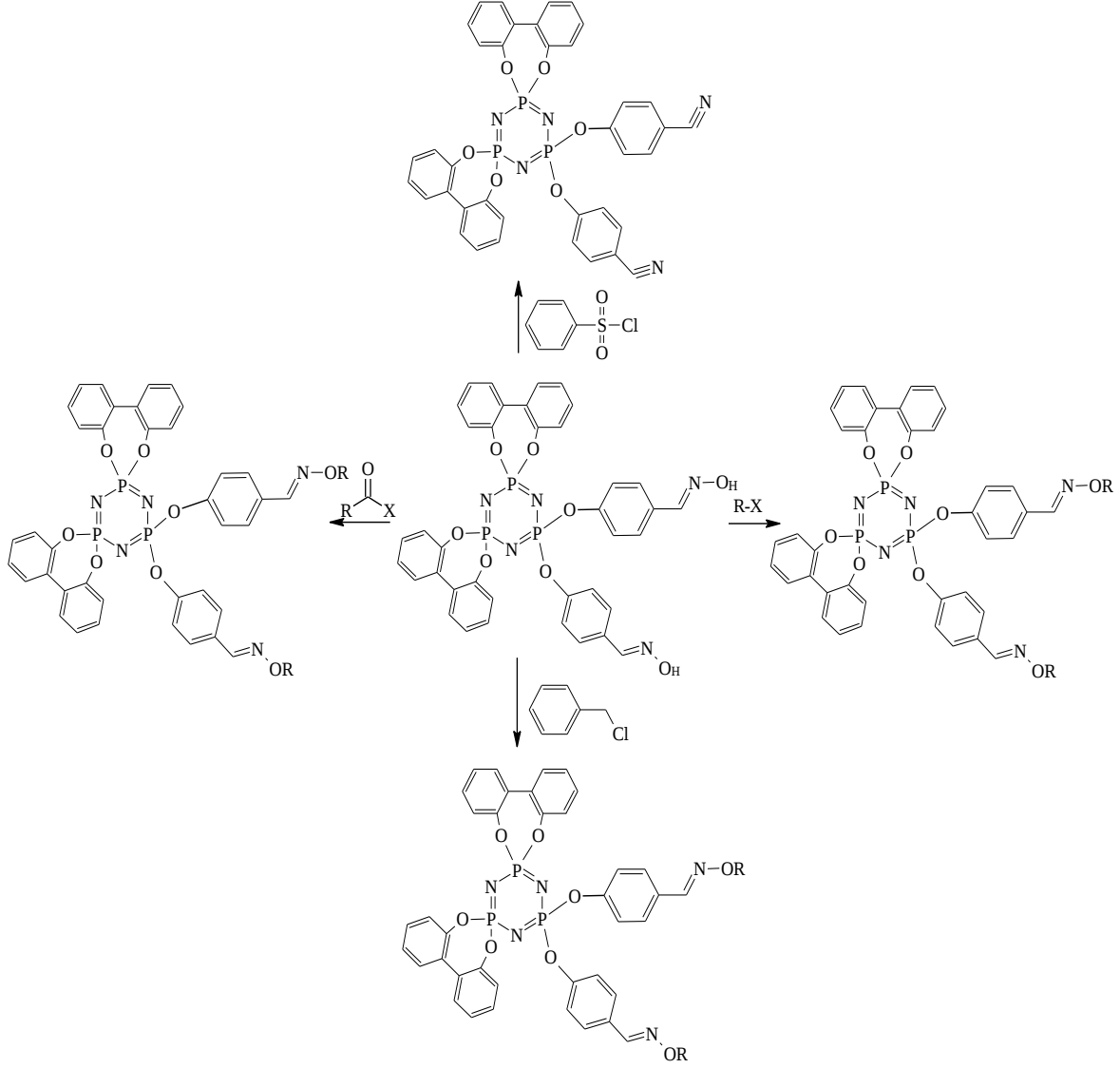
Şekil 2.21: Kumarin içeren polifosfazenin sentezi

T. M. Aminabhavi ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada polidiklorofosfazen ile 3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazonin reaksiyonu sonucu kumarinli polifosfazen (poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazen) bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.22). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. TGA ile molekülün termal özellikleri incelenmiş bunun sonucunda elde edilen polimerin 210°C 'ye kadar kararlı olduğu gözlenmiştir [8].



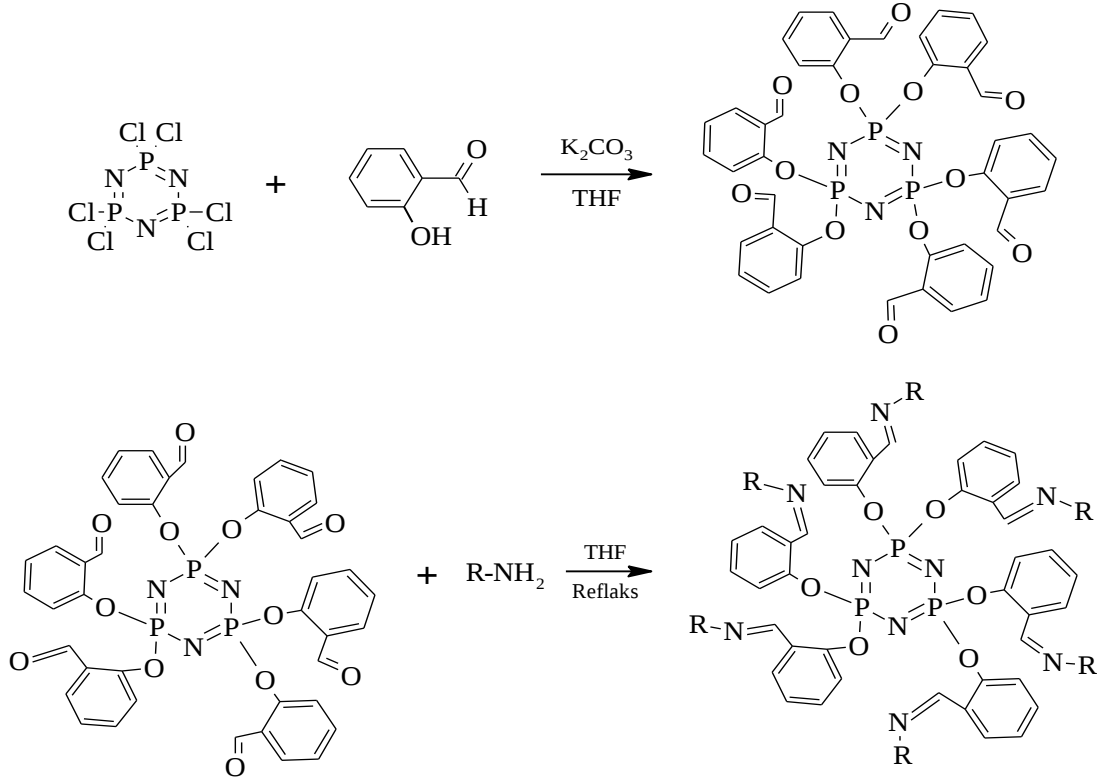
Şekil 2.22: Poli(bis(3-asetilkumarin-o-aminobenzoihidrazon)fosfazenin sentezi

Erol Çil ve Mustafa Arslan'ın yapmış olduğu çalışmada fosfazenin oksim süstitüenli türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{13}C ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir [51].



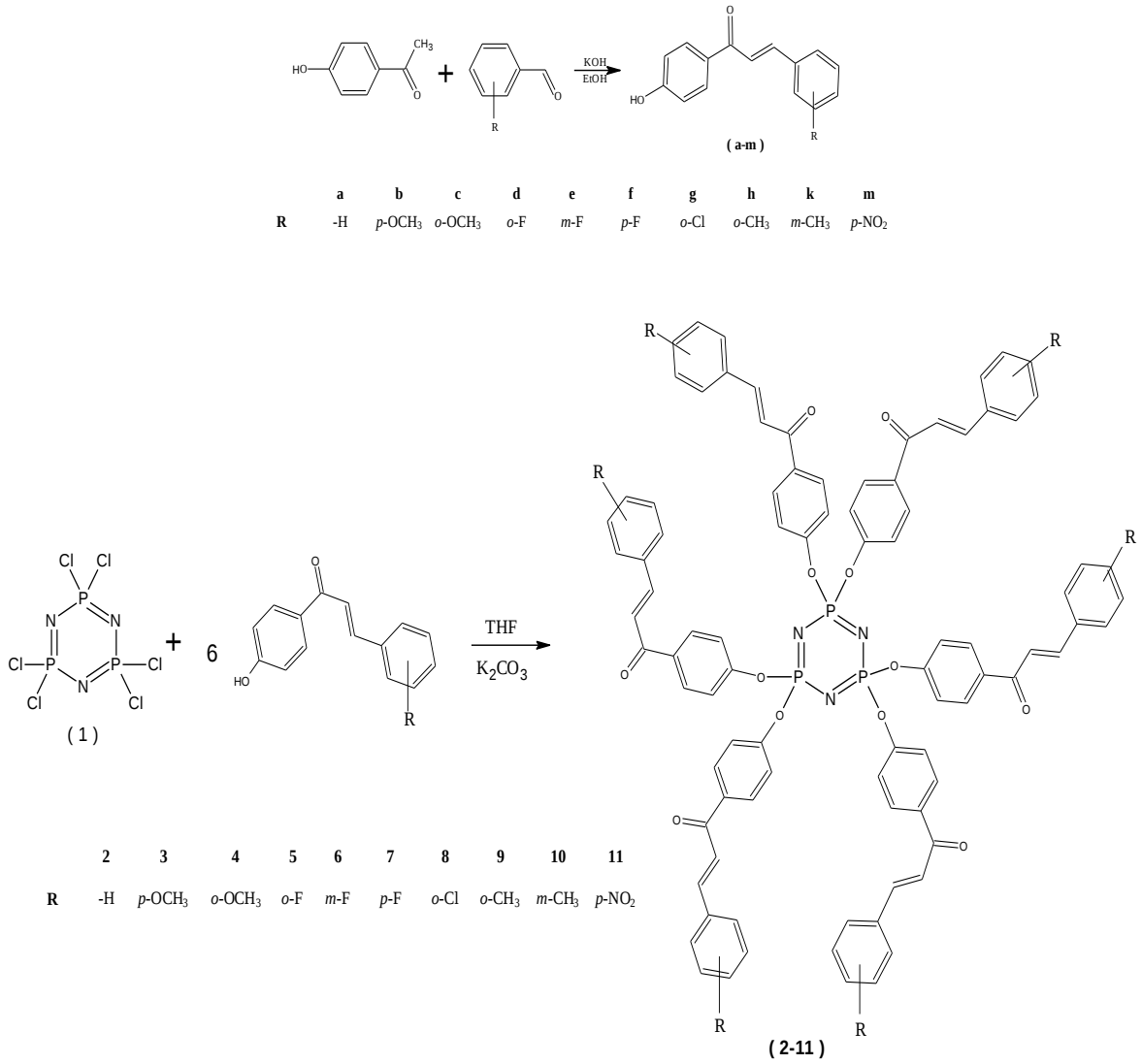
Şekil 2.23: Fosfazenlerin oksim süstitüenli türevlerinin sentezi

Fatih Aslan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazenin Schiff Bazı süstitüenli türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.24). Sentezlenen bileşiğin yapısı FT-IR, ^1H , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Bazı bileşiklerin floresan özellik gösterdiği gözlenmiştir [52].



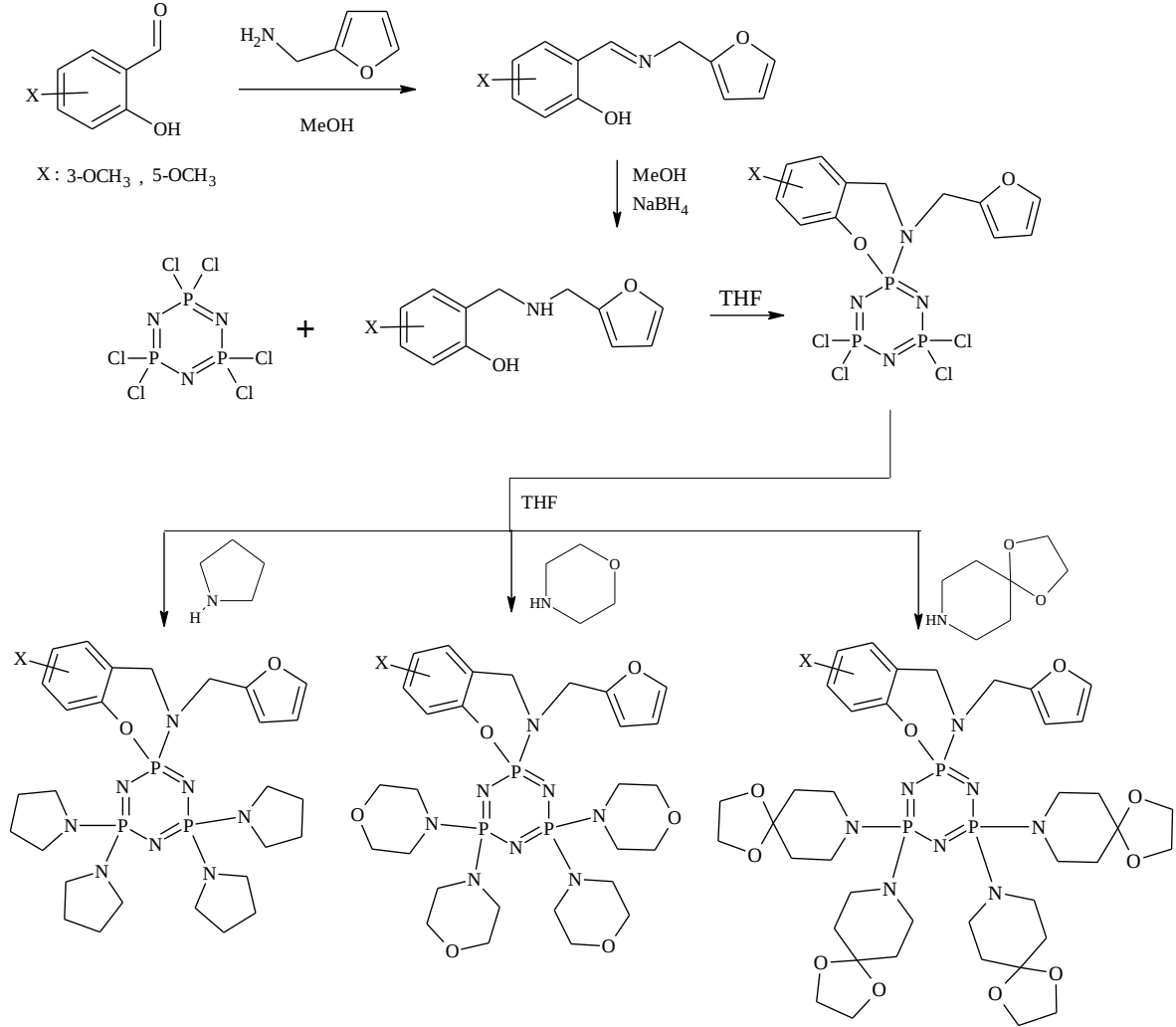
Şekil 2.24: Fosfazenlerin Schiff Bazı süstitüenli türevlerinin sentezi

Kenan Koran ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada öncelikle kalkon bileşikleri sentezlenerek, heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucunda kalkon sübtitüenli fosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.25). Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Sentezlen bileşiklerin dielektrik ölçümleri yapılmıştır [4].



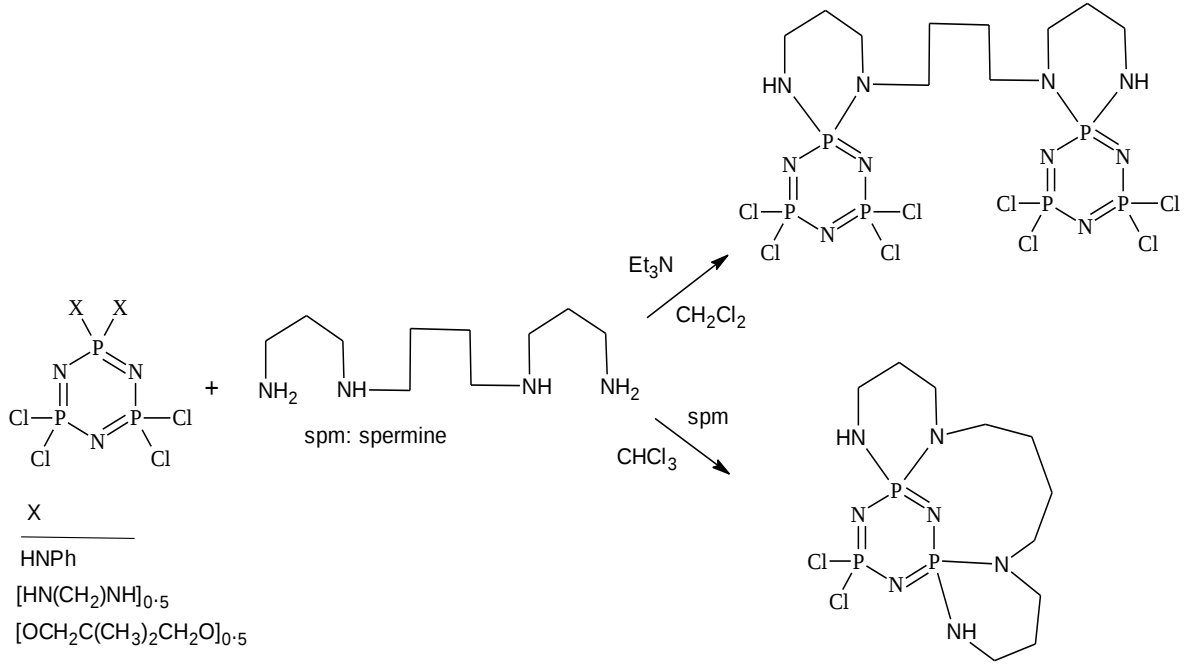
Şekil 2.25: Hekzaklorosiklotrifosfazenin kalkon sübtitüenli türevlerinin sentezi

Zeynel Kılıç ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada yeni N/O spirociklotrifosfazenler sentezlenmiştir (Şekil 2.26). Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, HETCOR yöntemleriyle karakterize edilip, biyolojik aktiviteleri ve DNA ile etkileşimleri incelenmiştir[53].



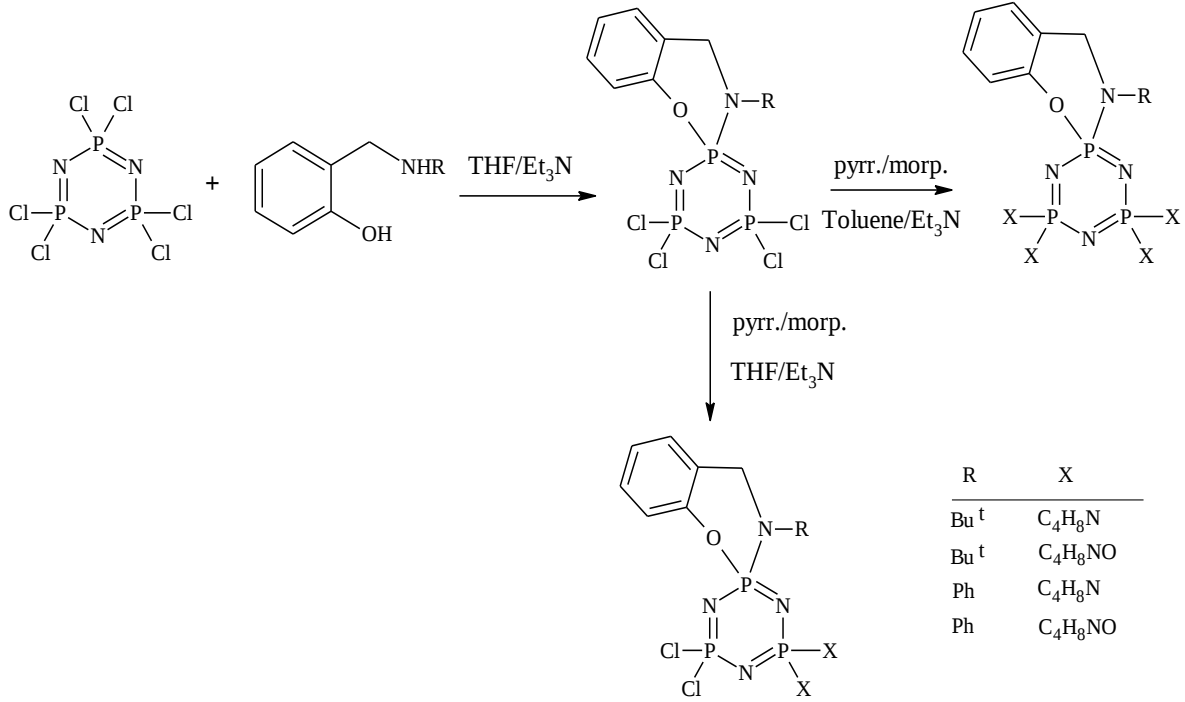
Şekil 2.26: Sentezlenen bileşiklerin genel reaksiyon şeması

Gönül Yenilmez Çiftçi ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Sperminin siklotrifosfazenle olan reaksiyonundan dispirobino ve dispiroansa türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.27). Sentezlenen bileşiklerin yapıları Elemental analiz kütle spektrometre, X-ray ^1H , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir [54].



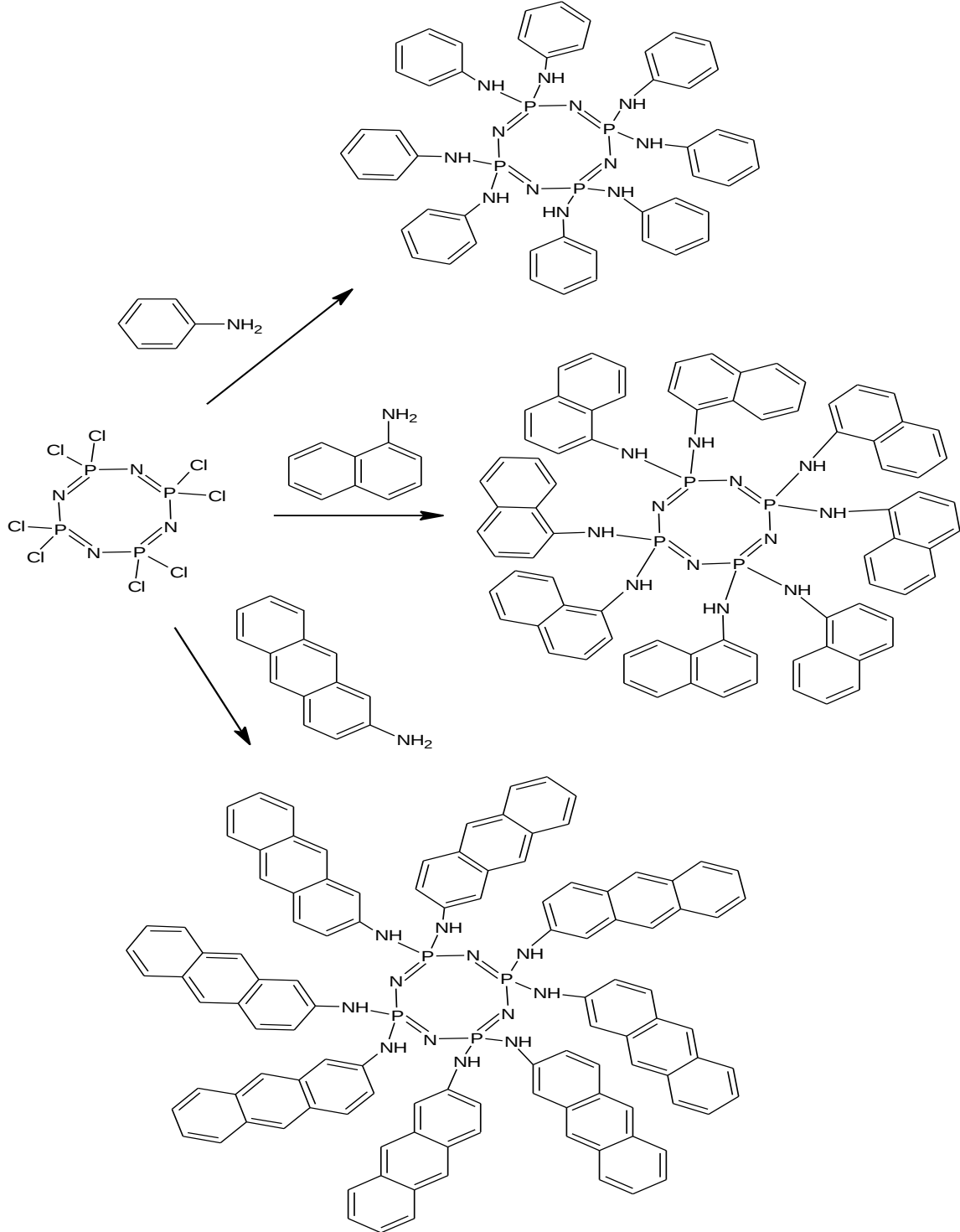
Şekil 2.27: Sperminin dispirobino ve dispiroansa oluşumunun genel sentezi

Muhammet Işıklan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Mikrodalga destekli monospirosiklotri fosfazen bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 2.28). Sentezlenen bileşiklerin yapıları ESI-MS, FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR, HETCOR yöntemleriyle karakterize edilmiştir [55].



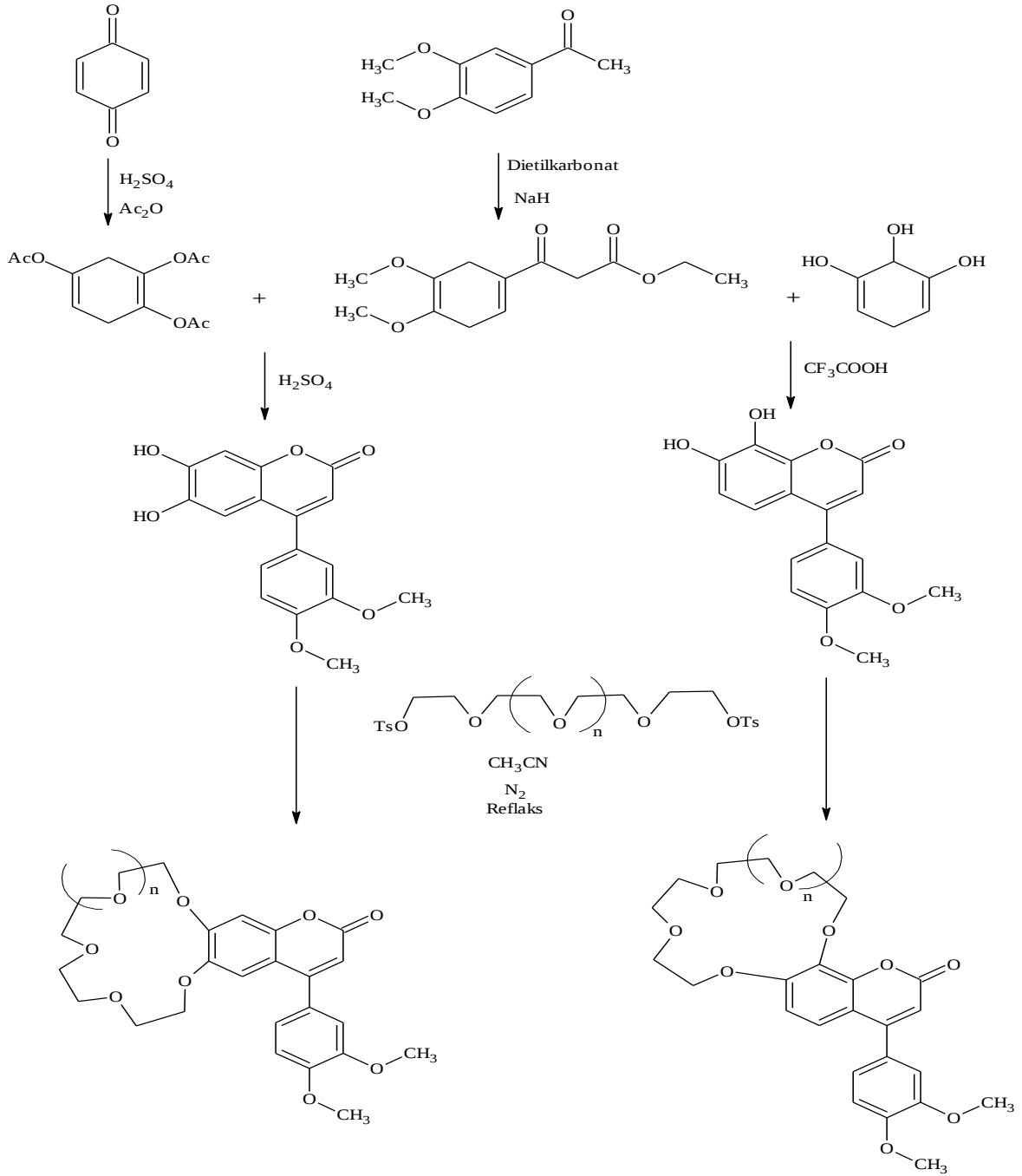
Şekil 2.28: Mikrodalga destekli monospirosiklotri fosfazen bileşiklerinin sentezi

Hanife İbişoğlu ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada aromatik aminlerle tetramer reaksiyona sokularak aminoarilsiklotetrafosfazen bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.29). Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, MS, FT-IR, ^1H , ^{31}P -NMR yöntemleriyle karakterize edilip, floresan özellikleri incelenmiştir [56].



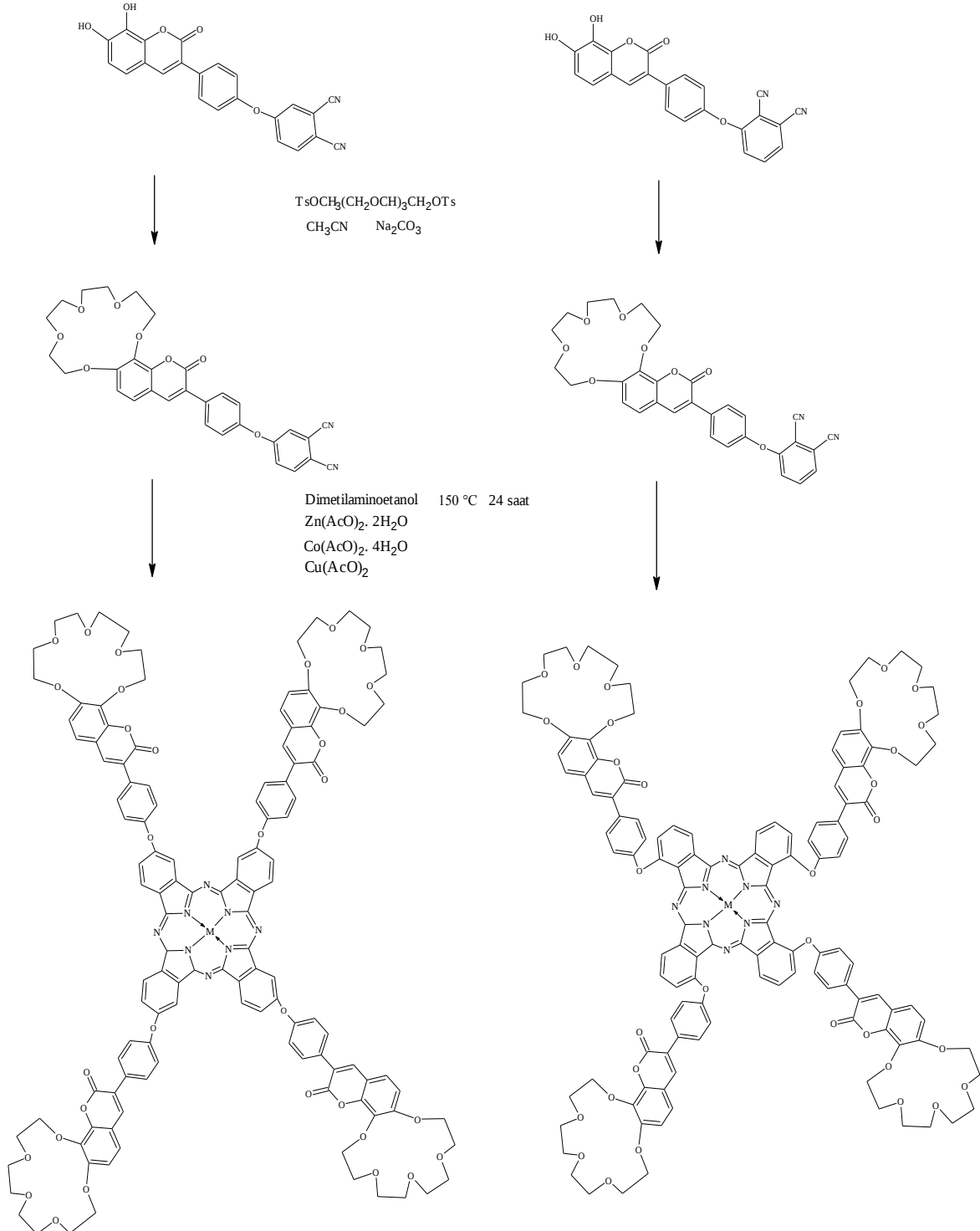
Şekil 2.29: Aminoarilsiklotetrafosfazen bileşiklerinin genel sentez yöntemi

Mustafa Bulut ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, öncelikle dihidroksikumarin bileşikleri sentezlenmiş ardından taç eterlerle reaksiyona sokularak, taç eter süstitüenli kumarin bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.30). Sentezlenen bileşiklerin floresans özellikleri incelenmiştir [57].



Şekil 2.30: Kumarinlerin taç eter süstitüentli türevlerinin sentezi

Mustafa Bulut ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, ftalonitrillidihidroksikumarin bileşikleri taç eterlerle reaksiyona sokulmuş, ardından metalli ftalosiyanın bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.31). Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [58].



Şekil 2.31: Kumarin süstitüentli ftalosiyanın türevlerinin sentezi

:

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), 2,4,5-trimetoksibenzaldehit, 2,3,4-trimetoksi-benzaldehit, 3-metilfenilasetonitril, 4-metilfenilasetonitril, 3-(triflorometil)fenilasetonitril, 4-(triflorometil)fenilasetonitril, 3,4-(metilendioksi)fenilasetonitril, 3,4-bis(triflorometil)-fenilasetonitril, 4-nitrofenilasetonitril, 3-klorofenilasetonitril, 4-klorofenilasetonitril, 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin, silikajel, piridinyum hidroklorür Aldrich firmasından, sezyum karbonat, potasyum karbonat, sodyum karbonat, HCl, ksilen, THF, n-hekzan, kloroform, diklorometan, aseton ve etil asetat Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.1. Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda FT-IR Perkin Elmer spektrofotometresi, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR ölçümleri için Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak DMSO- d_6 ve CDCl_3 kullanıldı. NMR çalışmaları Fırat Üniversitesi NMR Merkez laboratuvarında gerçekleştirildi.

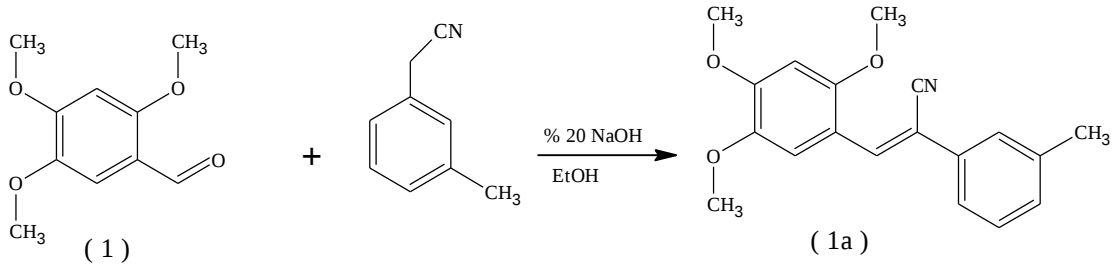
3.1.2. Kullanılan Kimyasalların Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), n-hekzanda kristallendirilerek kullanıldı. Aseton normal destilasyon ile destillendikten sonra sırasıyla P_2O_5 'li ve KMnO_4 'lü ortamlarda destillendi. Ksilen metalik sodyum katılarak destillendikten sonra kullanıldı. Sezyum karbonat, potasyum karbonat, sodyum karbonat ve piridinyum hidroklorür etüvde kurutularak kullanıldı.

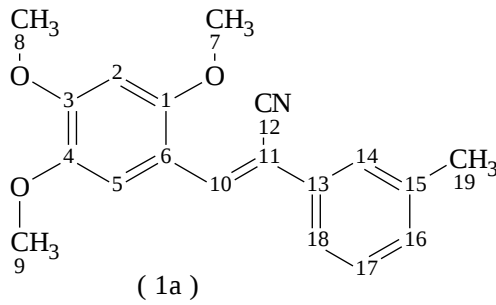
3.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(Süstitüefenil)Akrilonitrillerin Sentezi ve Karakterizasyonu

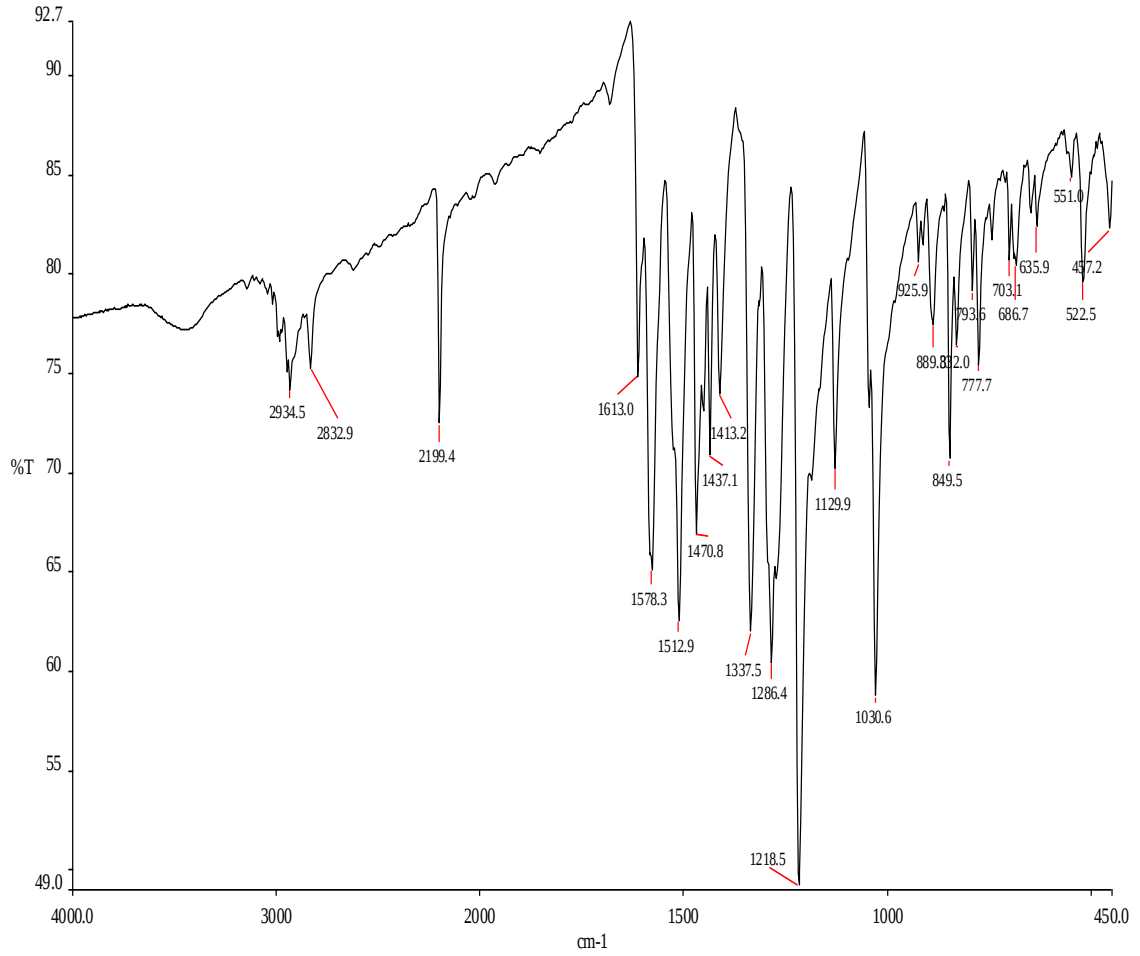
3.2.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (1a) Sentezi

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-metilfenilasetonitril 0.67 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi [49, 59, 60]. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzöldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.50 g sarı renkli katı ürün (**1a**) elde edildi. Verim:% 90. Molekül ağırlığı 309.35 g/mol.



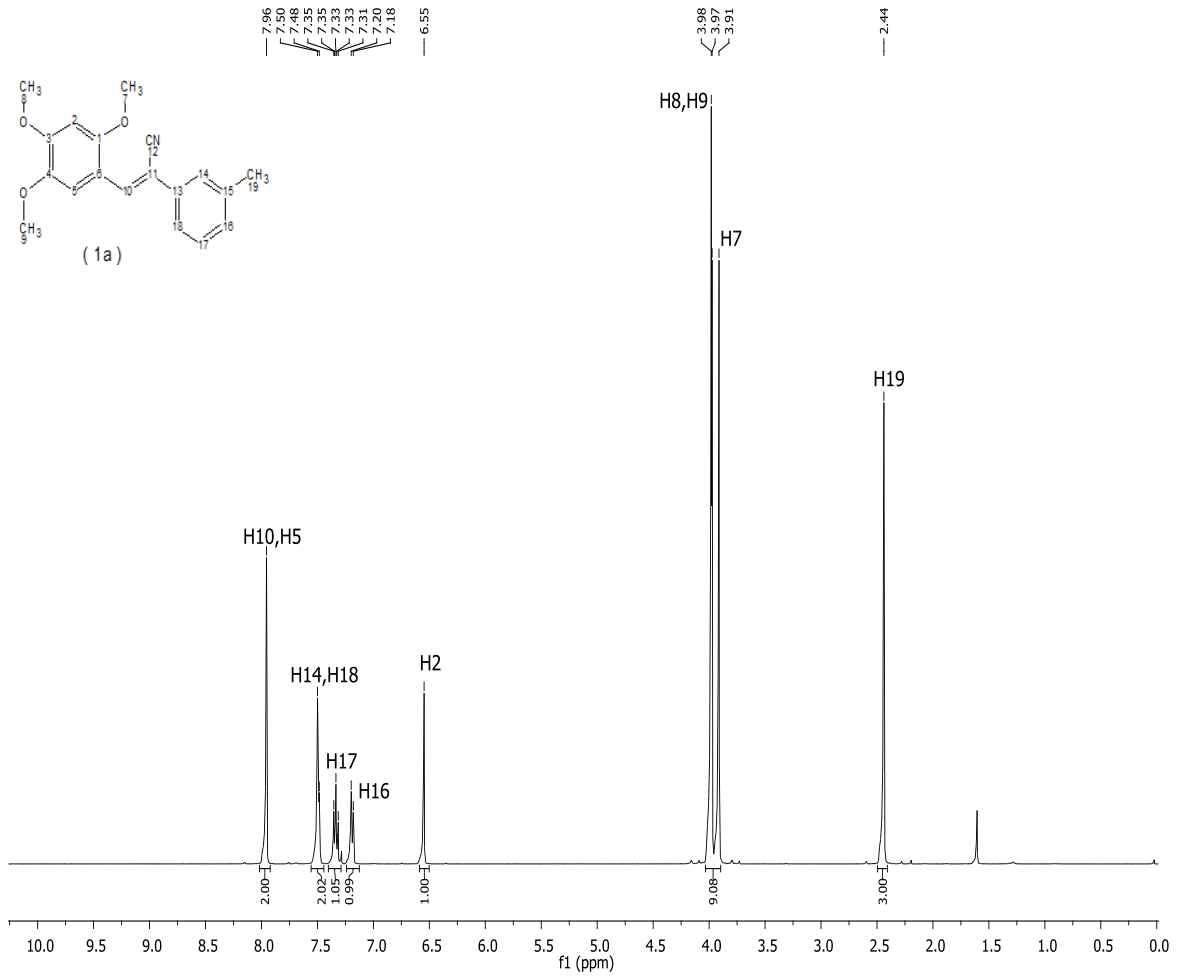
3.2.1.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (1a) Karakterizasyonu





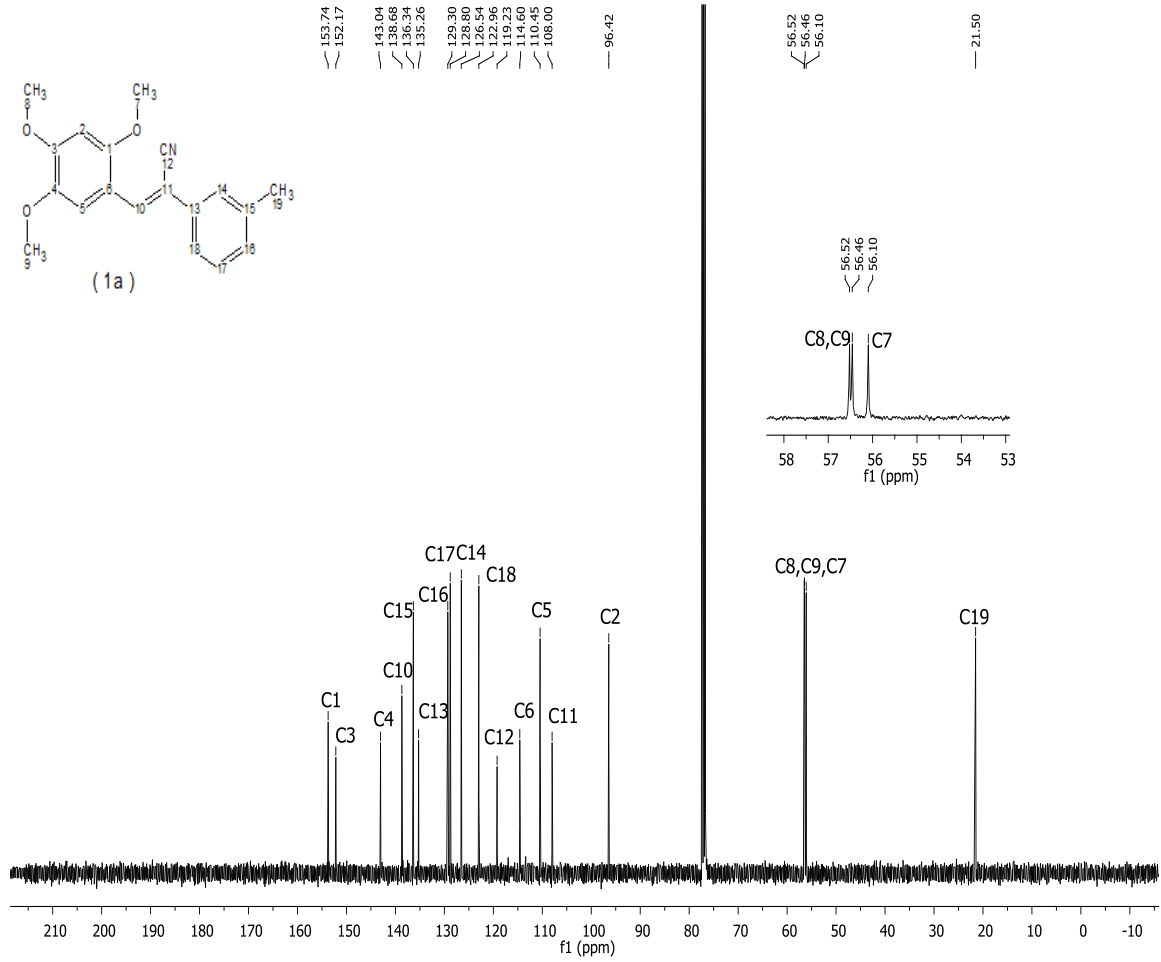
Şekil 3.1: **1a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3014 ve 3043 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2934 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2832 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2199 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1512, 1578 ve 1613 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-metilfenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1a**), 2199 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2: 1a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.44 ppm'deki 3 protonluk pik H^{19} , 3.98, 3.97 ve 3.91 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.55 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.20 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{16} , 7.35 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{17} , 7.50-7.48 ppm'deki 2 protonluk pik H^{14} ve H^{18} , 7.96 ppm'deki 2 protonluk pik H^5 ve H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu gösterir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

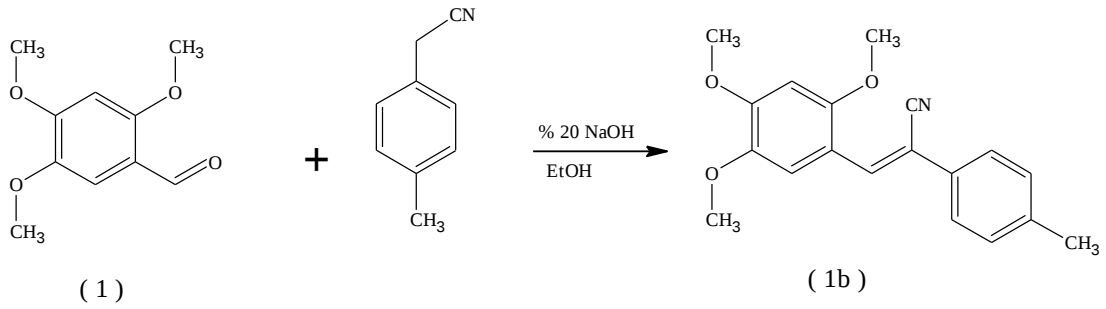


Şekil 3.3: **1a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

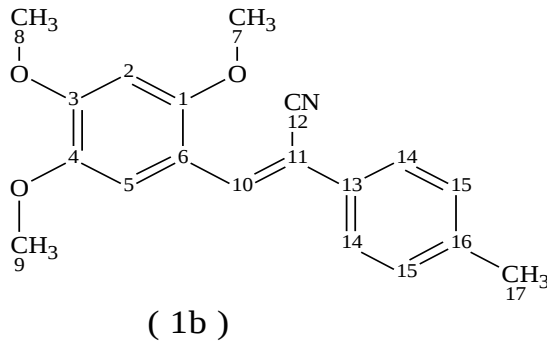
^{13}C -NMR spektrumunda 21.50 ppm'deki pik C^{19} , 56.52, 56.46 ve 56.10 ppm'deki pik C^8 , C^9 ve C^7 , 96.42 ppm'deki pik C^2 , 108.00 ppm'deki pik C^{11} , 110.45 ppm'deki pik C^5 , 114.60 ppm'deki pik C^6 , 119.23 ppm'deki pik C^{12} , 122.96 ppm'deki pik C^{18} , 126.54 ppm'deki pik C^{14} , 128.80 ppm'deki pik C^{17} , 129.30 ppm'deki pik C^{16} , 135.26 ppm'deki pik C^{13} , 136.34 ppm'deki pik C^{15} , 138.68 ppm'deki pik C^{10} , 143.04 ppm'deki pik C^4 , 152.17 ppm'deki pik C^3 ve 153.74 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

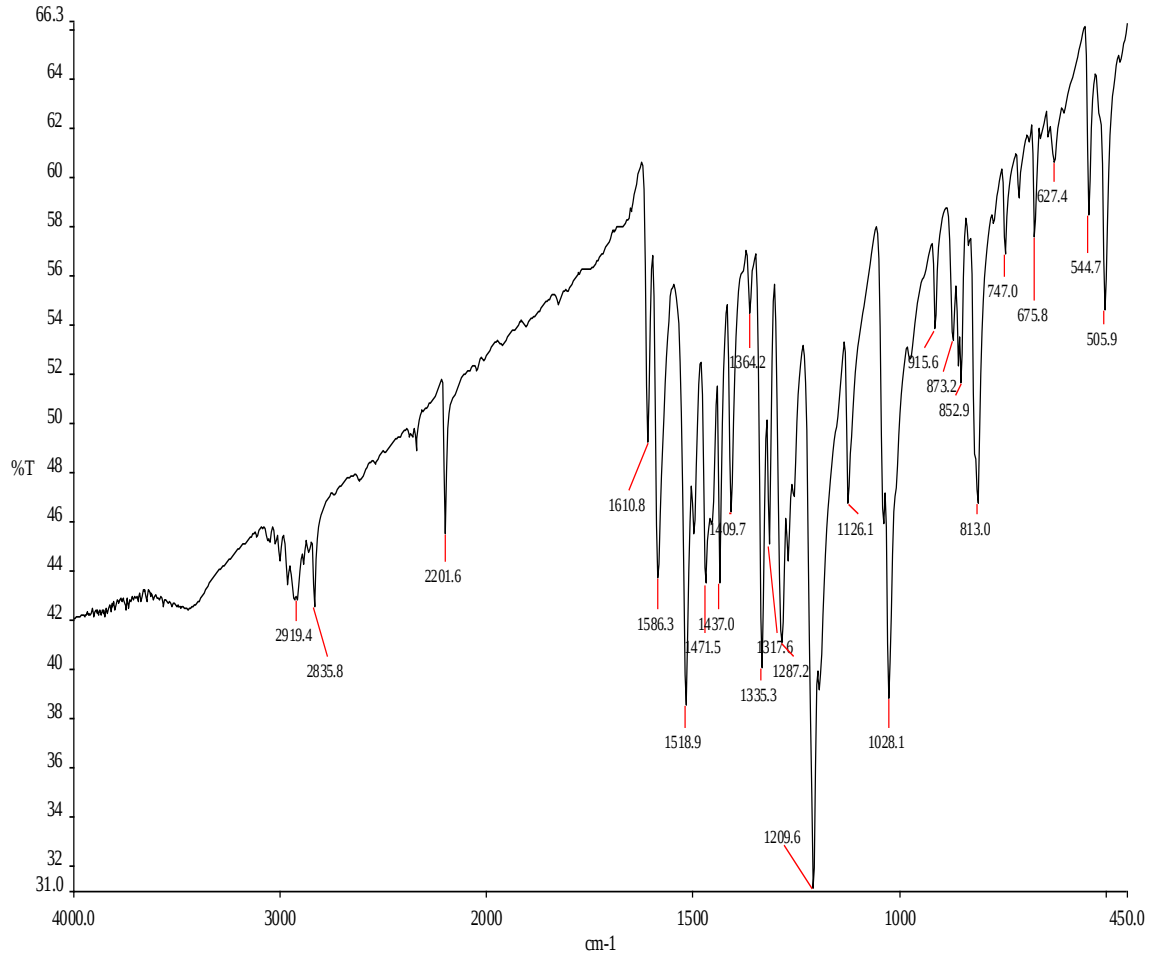
3.2.2. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (1b) Sentezi

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-metilfenilasetonitril 0.67 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.47 g sarı renkli katı ürün (**1b**) elde edildi. Verim: % 88. Molekül ağırlığı 309.35 g/mol.



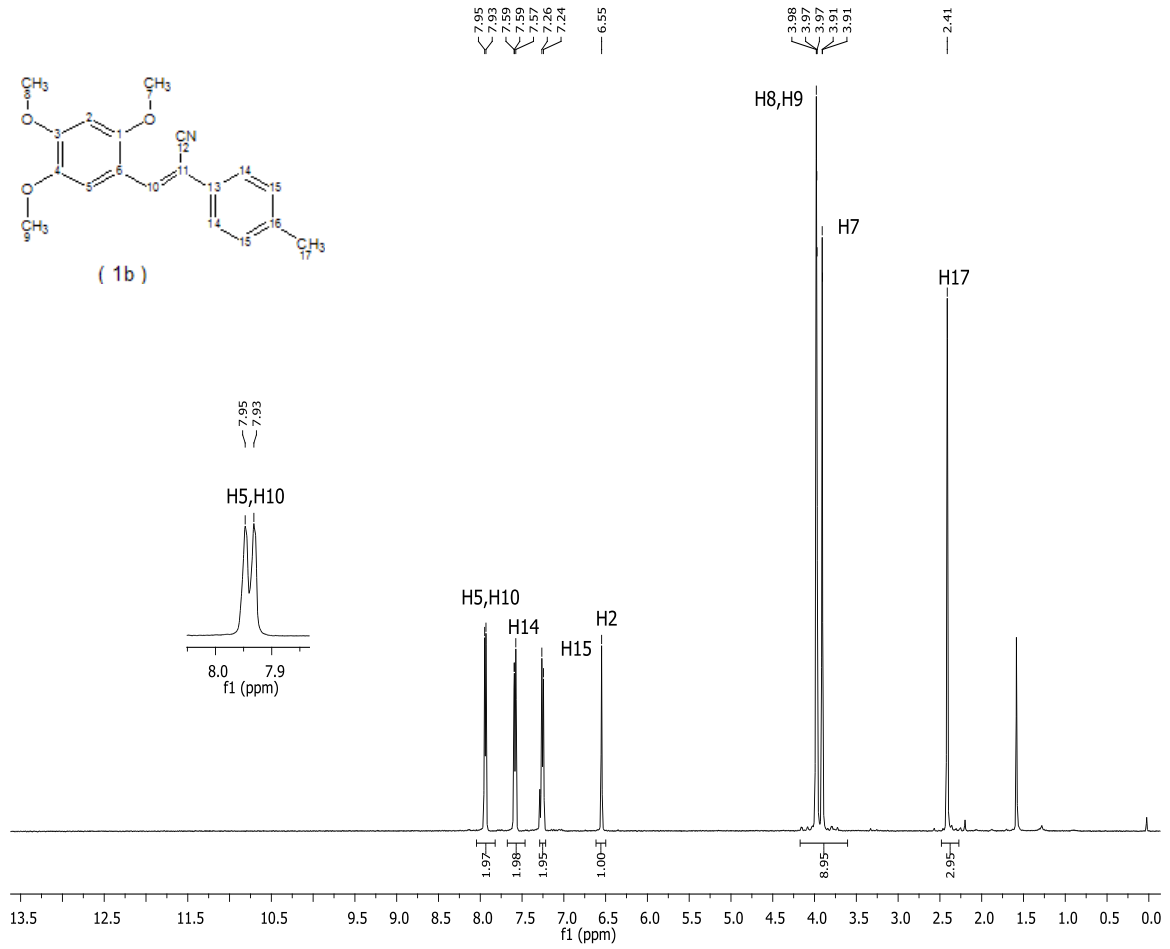
3.2.2.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (1b) Karakterizasyonu





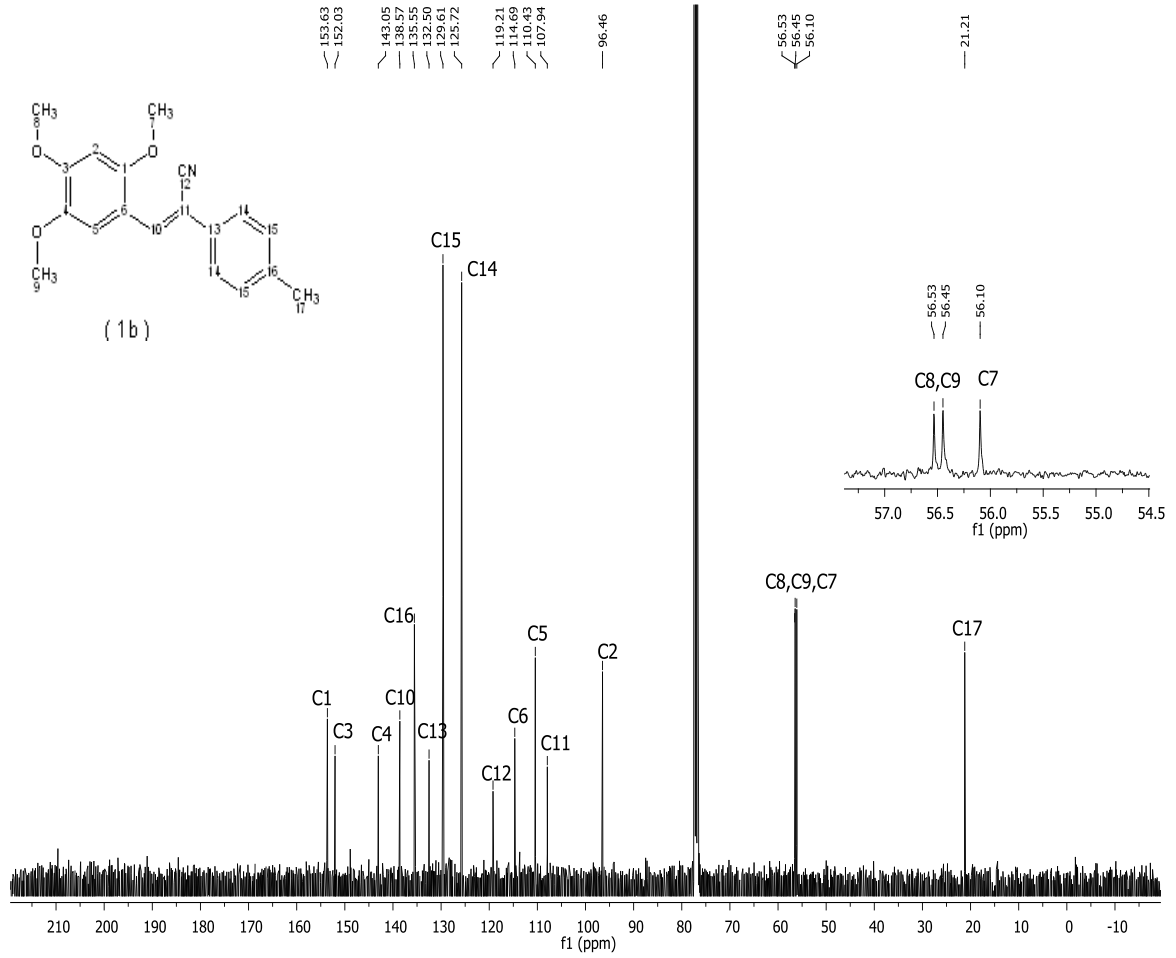
Şekil 3.4: **1b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000 ve 3050 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2919 cm⁻¹'de, -OCH₃ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm⁻¹'de, C≡N'e ait pik 2201 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1498, 1518, 1585 ve 1610 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm⁻¹'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-metilfenilasetonitril'e ait 2252 cm⁻¹'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1b**), 2201 cm⁻¹'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5: **1b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.41 ppm'deki 3 protonluk pik H^{17} , 3.98, 3.97 ve 3.91 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.55 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.26 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 7.59 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.95 ppm'deki 2 protonluk pik H^5 ve H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

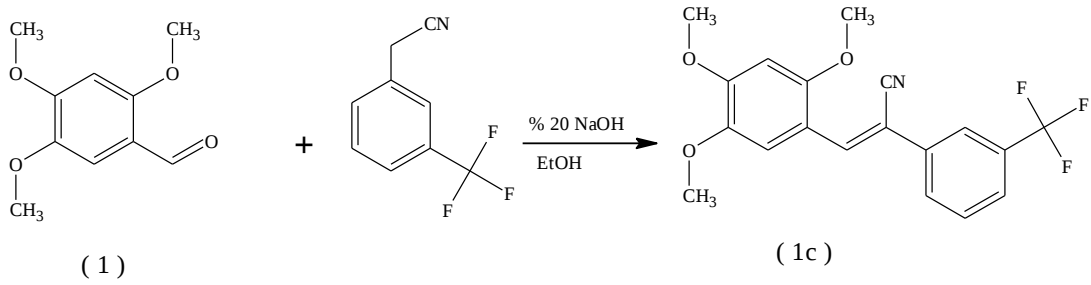


Şekil 3.6: **1b** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 21.21 ppm'deki pik C^{17} , 56.53, 56.45 ve 56.10 ppm'deki pikler C^8 , C^9 ve C^7 , 96.46 ppm'deki pik C^2 , 107.94 ppm'deki pik C^{11} , 110.43 ppm'deki pik C^5 , 114.69 ppm'deki pik C^6 , 119.21 ppm'deki pik C^{12} , 125.72 ppm'deki pik C^{14} , 129.61 ppm'deki pik C^{15} , 132.50 ppm'deki pik C^{13} , 135.55 ppm'deki pik C^{16} , 138.57 ppm'deki pik C^{10} , 143.05 ppm'deki pik C^4 , 152.03 ppm'deki pik C^3 ve 153.63 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

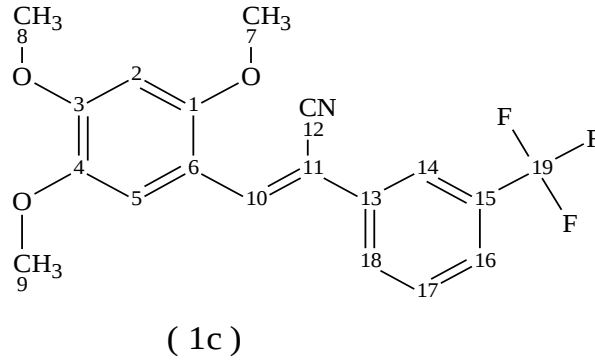
3.2.3. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1c) Sentezi

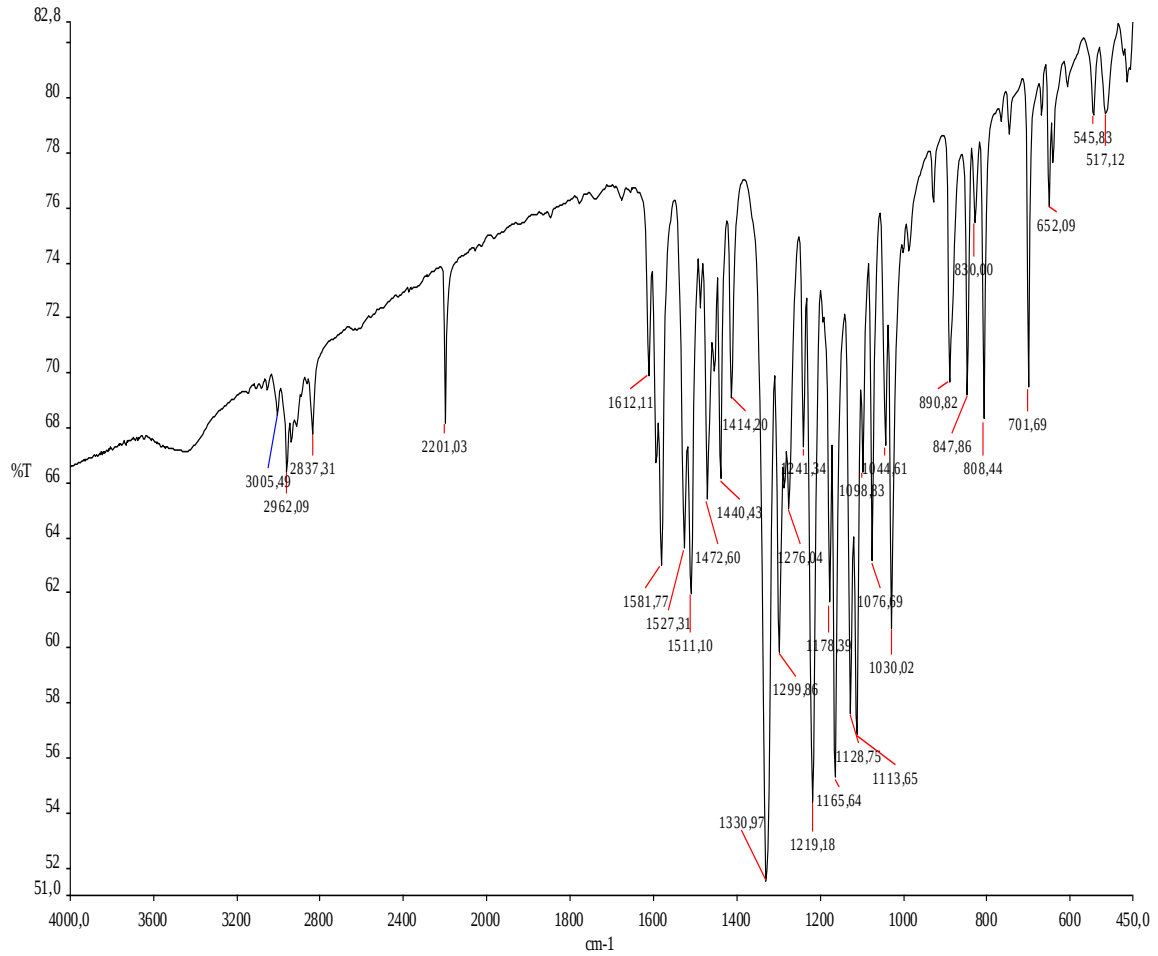
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-(triflorometil)fenilasetonitril 1.00g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.57 g sarı renkli katı ürün (**1c**) elde edildi. Verim:% 80. Molekül ağırlığı 363.33 g/mol.



3.2.3.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1c)

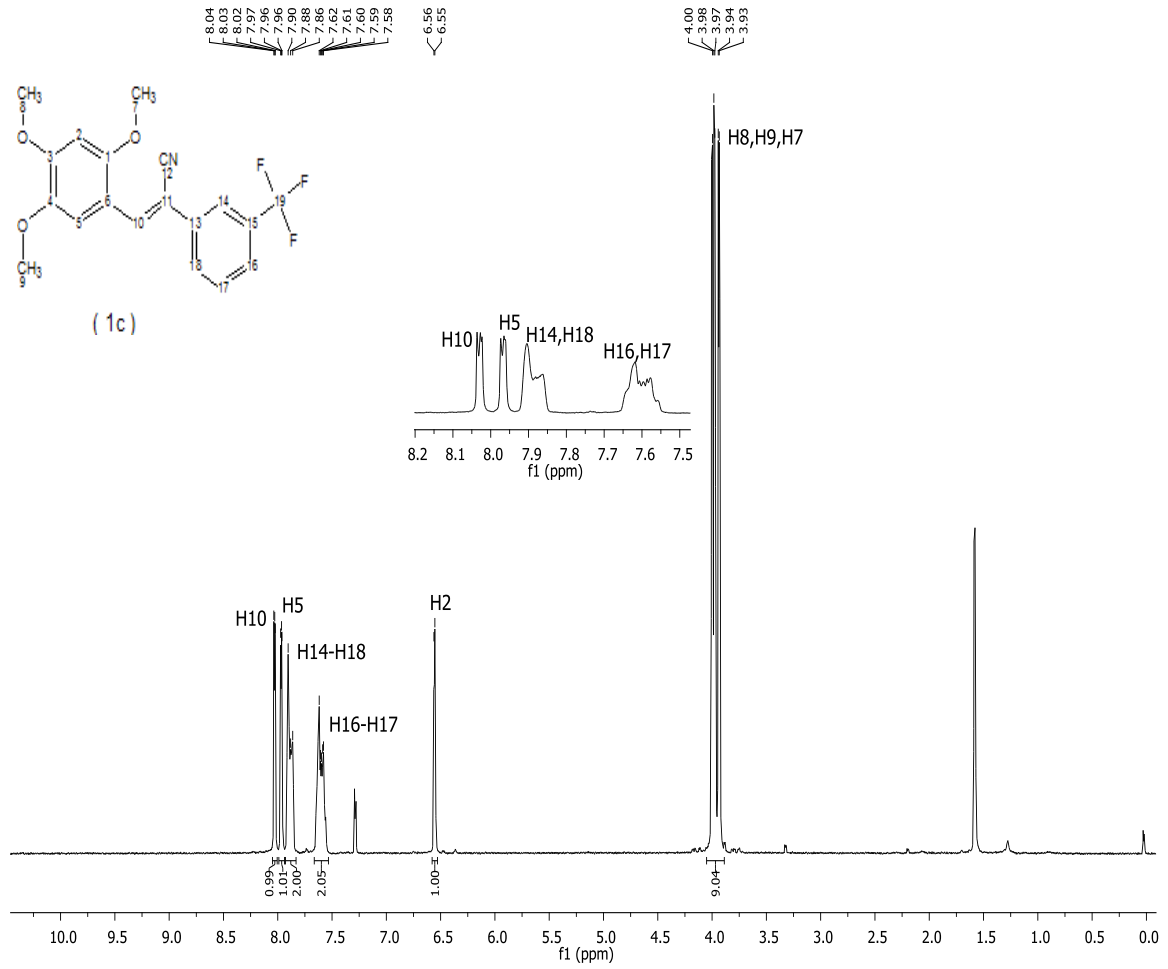
Karakterizasyonu





Şekil 3.7: 1c bileşiğinin FT-IR spektrumu

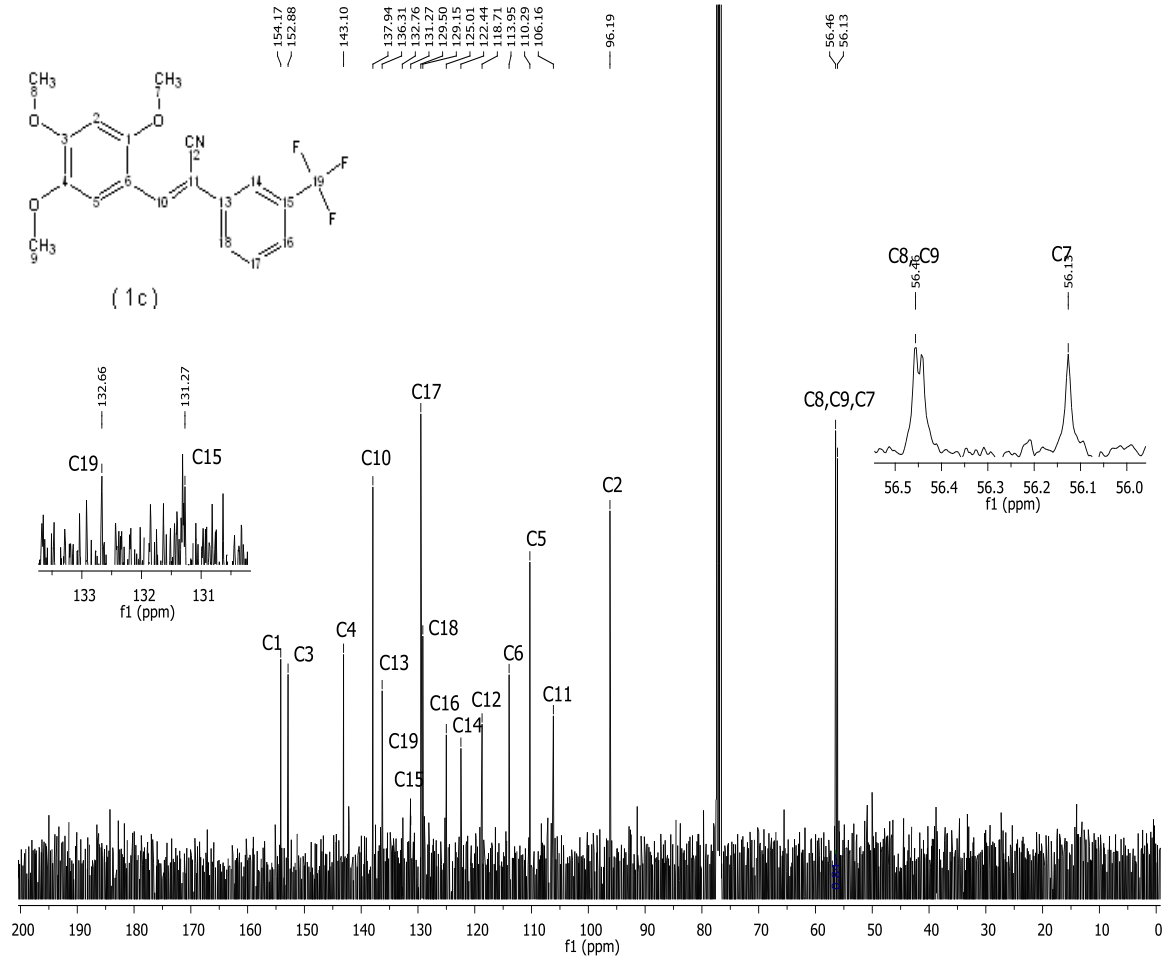
1c bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3005, 3050 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2962 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2837 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2201 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1511, 1527, 1581 ve 1612 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1128 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehyt (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-(triflorometil)fenilasetonitril'e ait 2251 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1c**), 2201 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.8: 1c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3.98, 3.97 ve 3.94 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.56 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.56-7.62 ppm'deki 2 protonluk pik H^{16} ve H^{17} , 7.86-7.90 ppm'deki 2 protonluk pik H^{14} ve H^{18} , 7.96 ppm'deki 1 protonluk pik H^5 ve 8.03 ppm'deki 1 protonluk pik H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

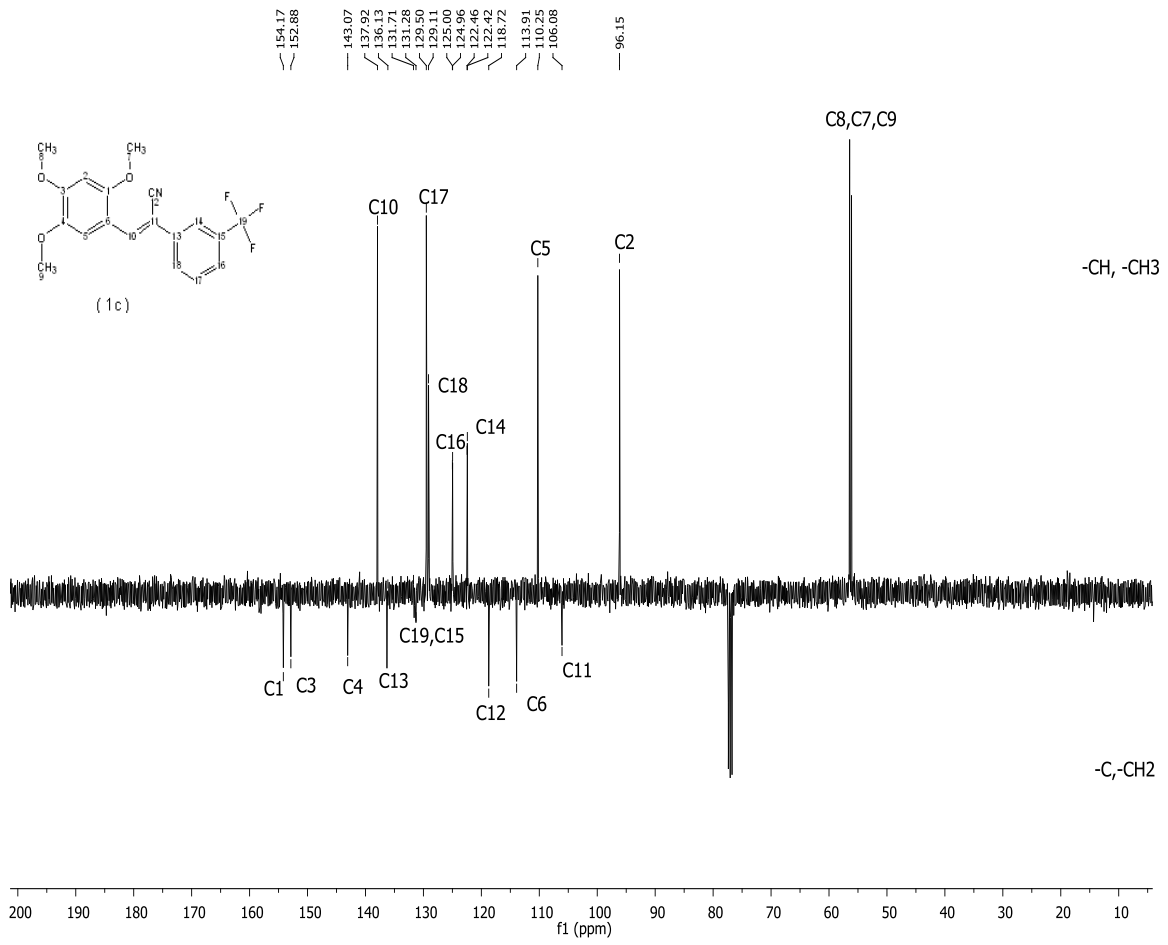
Yapılan değerlendirme integral yüksekliklerinin ve 2D NMR tekniklerinin kullanılması sonucu net olarak açıklanmıştır.



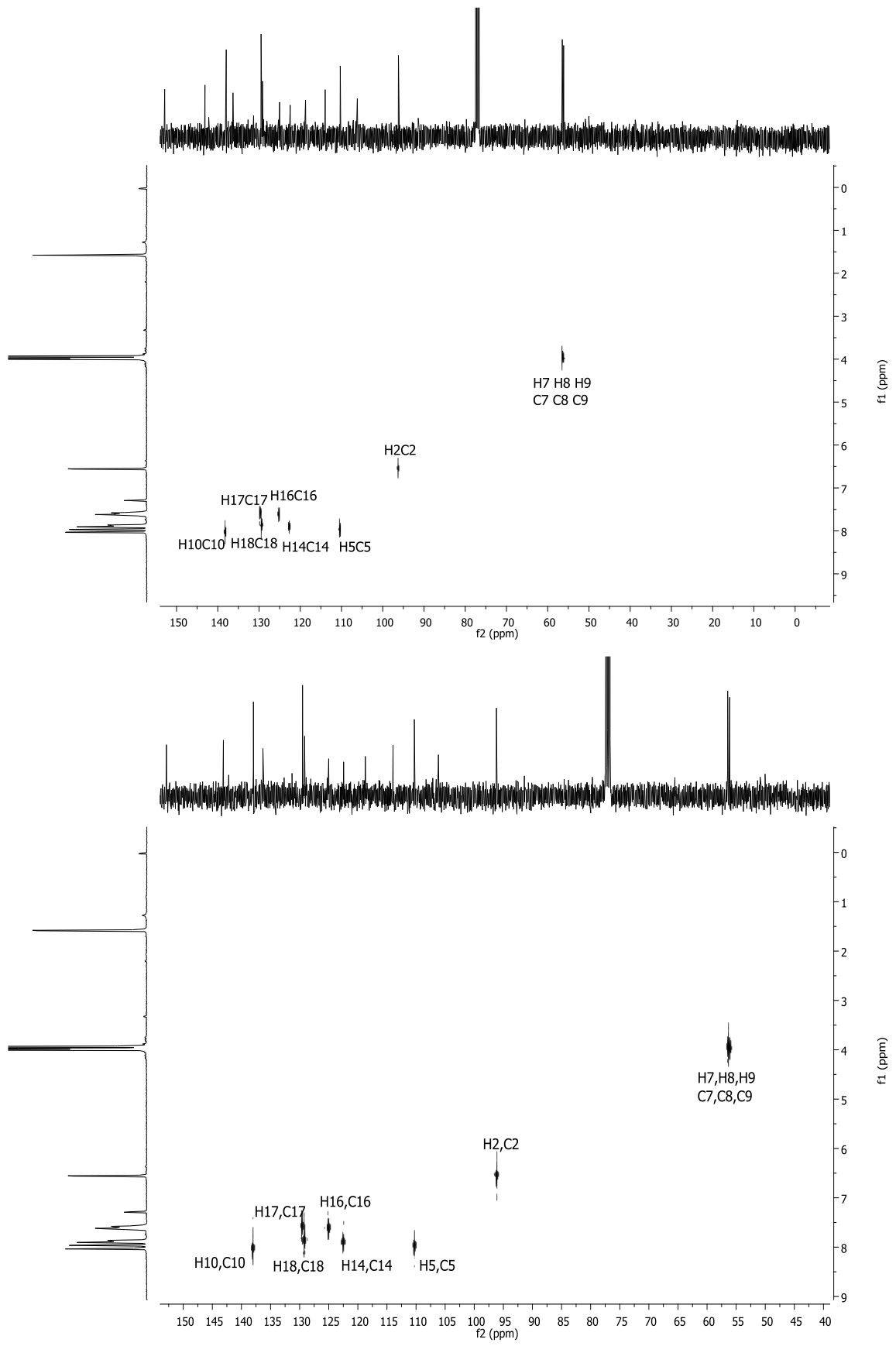
Şekil 3.9: **1c** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.46, 56.41 ve 56.13 ppm'deki pik C^8 , C^9 ve C^7 , 96.19 ppm'deki pik C^2 , 106.16 ppm'deki pik C^{11} , 110.29 ppm'deki pik C^5 , 113.95 ppm'deki pik C^6 , 118.71 ppm'deki pik C^{12} , 122.44 ppm'deki pik C^{14} , 125.01 ppm'deki pik C^{16} , 129.11 ppm'deki pik C^{18} , 129.50 ppm'deki pik C^{17} , 131.27 ppm'deki pik C^{15} , 132.66 ppm'deki pik C^{19} , 136.31 ppm'deki pik C^{13} , 137.94 ppm'deki pik C^{10} , 143.10 ppm'deki pik C^4 , 152.88 ppm'deki pik C^3 ve 154.17 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir.



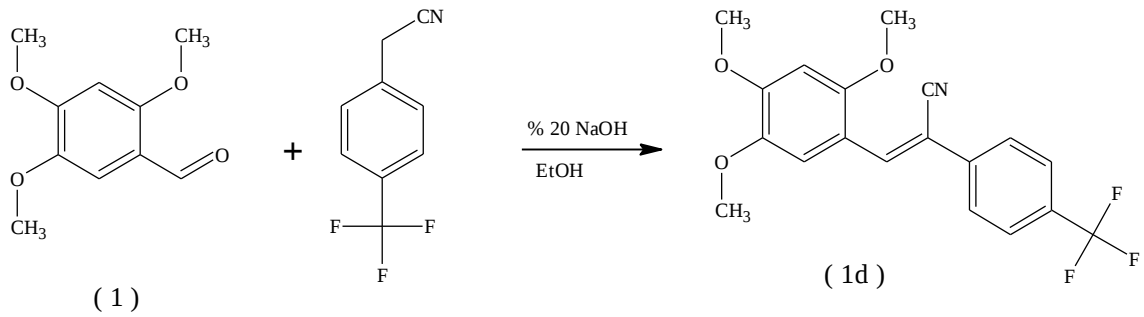
Şekil 3.10: 1c bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.9: 1c bileşiğinin HETCOR spektrumu

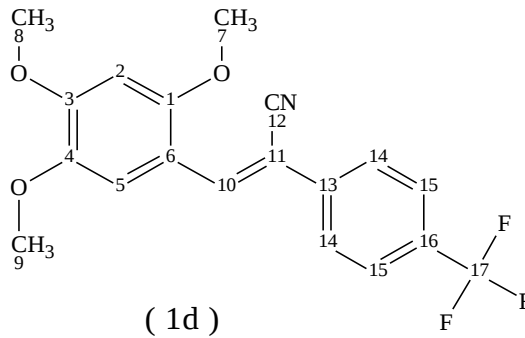
3.2.4. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1d) Sentezi

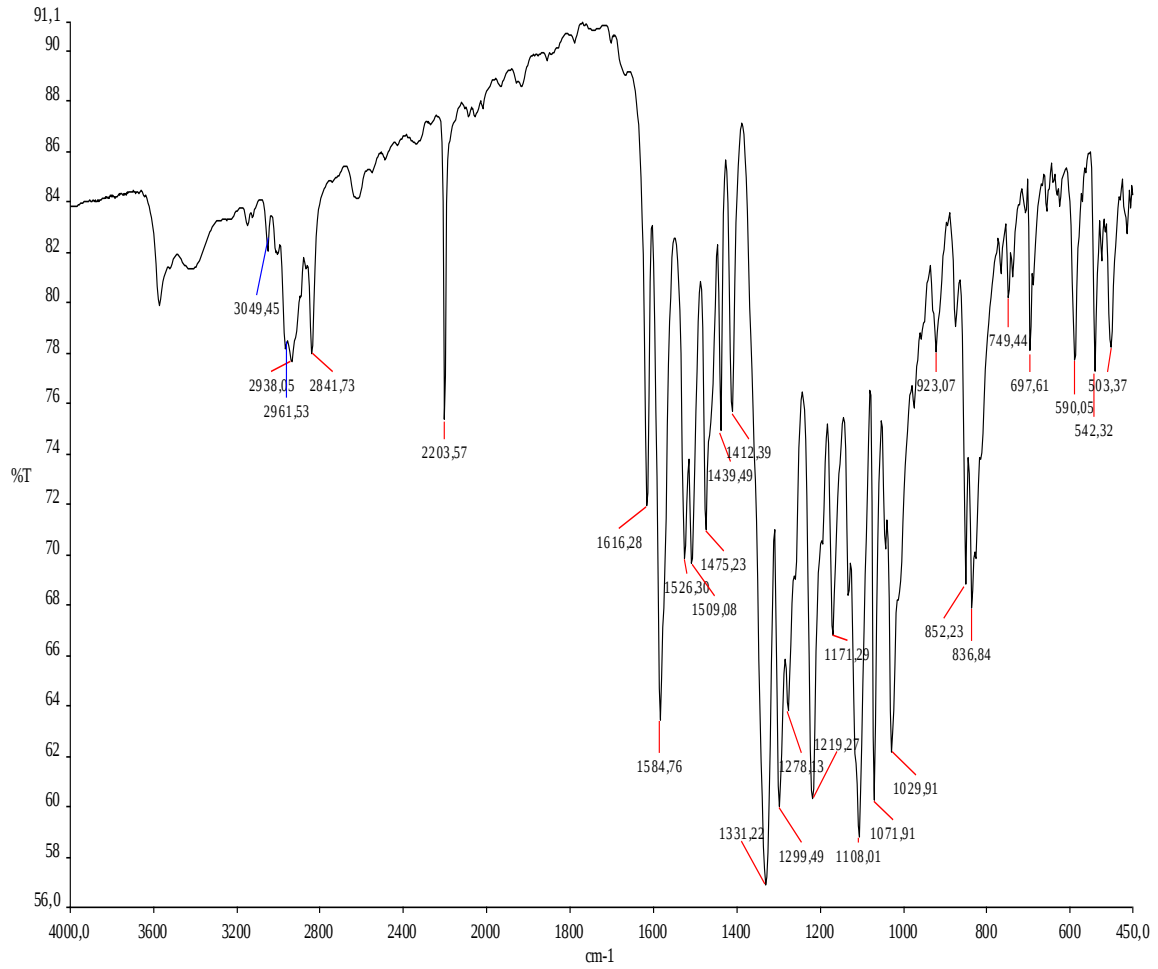
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-(triflorometil)-fenilasetonitril 1.00 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.53 g sarı renkli katı ürün (**1d**) elde edildi. Verim:% 78. Molekül ağırlığı 363.33 g/mol.



3.2.4.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1d)

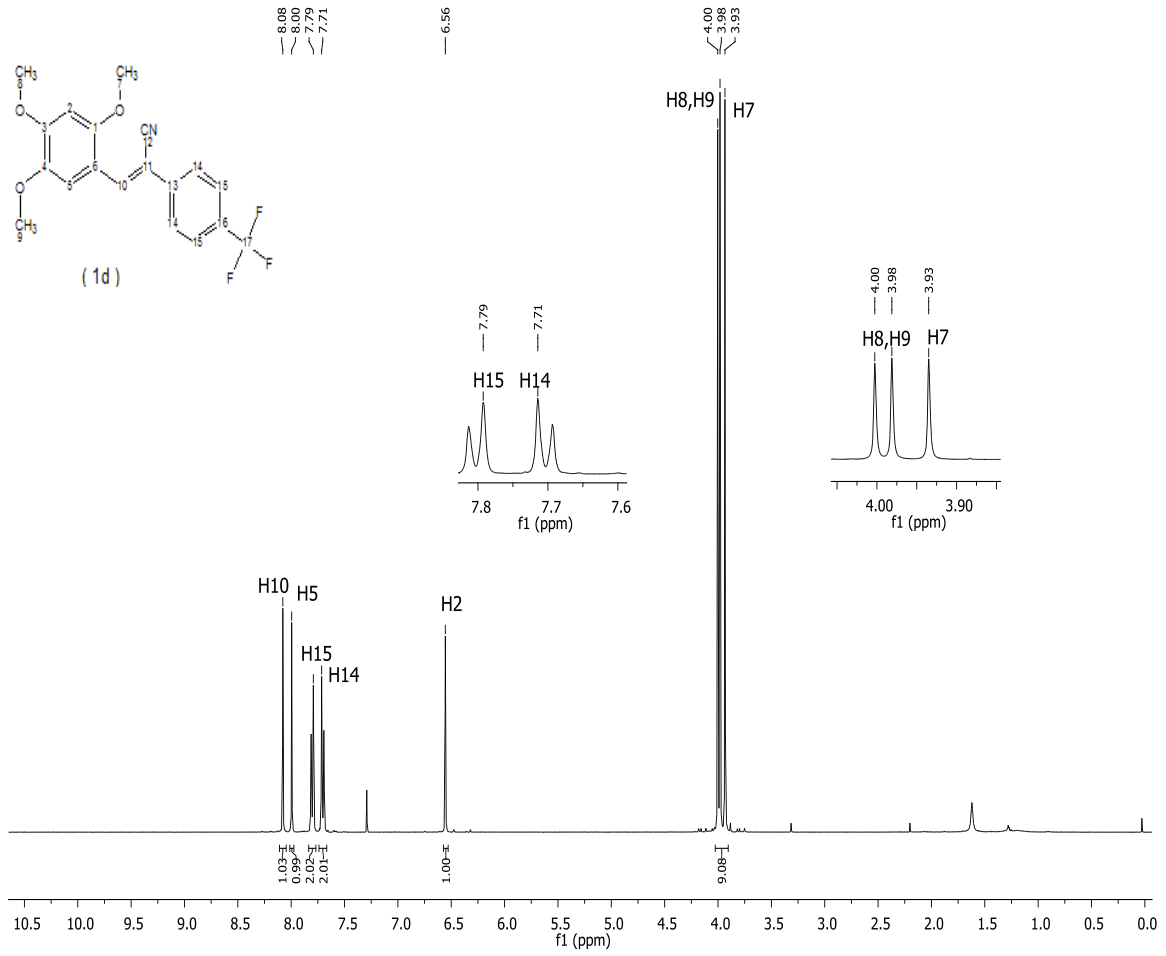
Karakterizasyonu





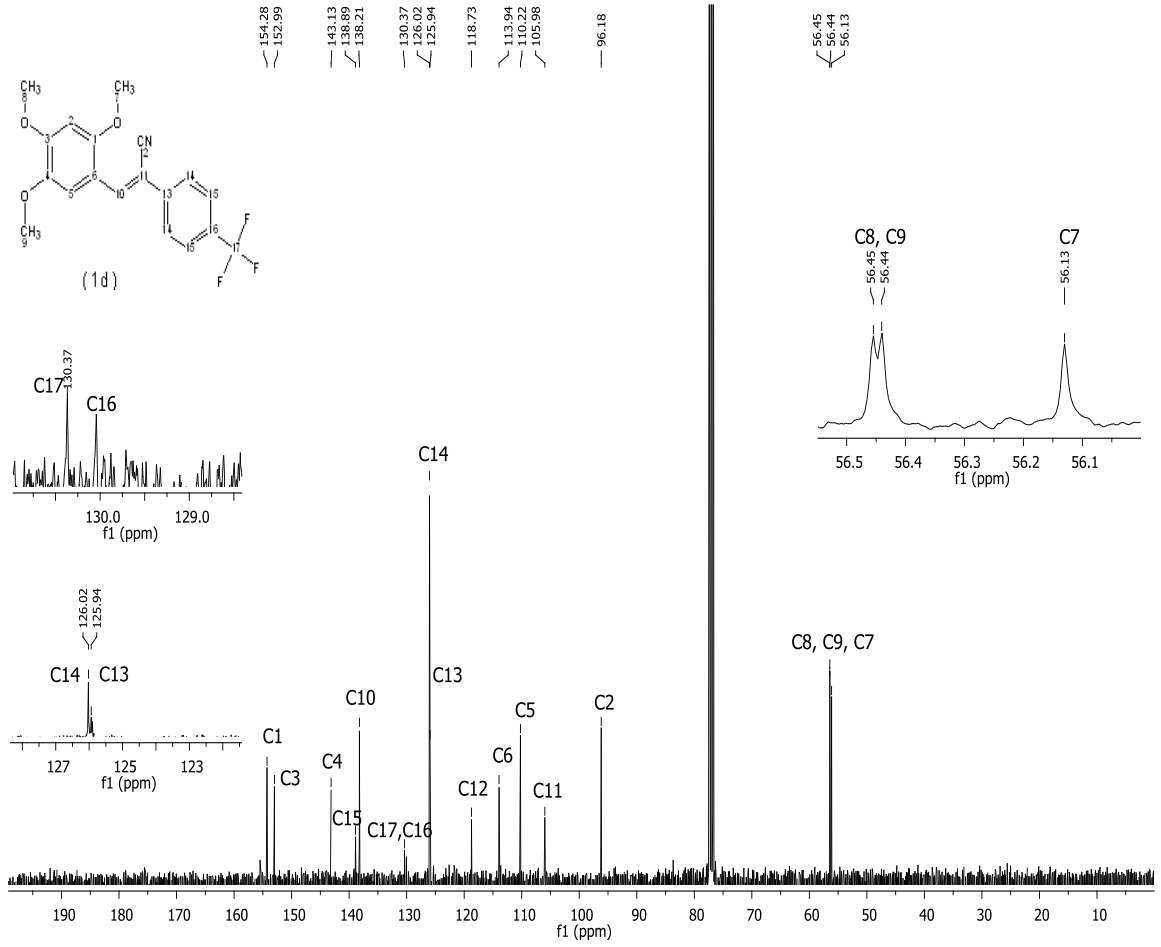
Şekil 3.10: **1d** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1d bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3049 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2961 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2841 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2203 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509 , 1526 , 1584 ve 1616 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1108 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-(triflorometil)fenilasetonitril'e ait 2252 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1d**), 2203 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.11: **1d** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 4.00, 3.98 ve 3.93 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.56 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.71 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.79 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 8 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 ve 8.03 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

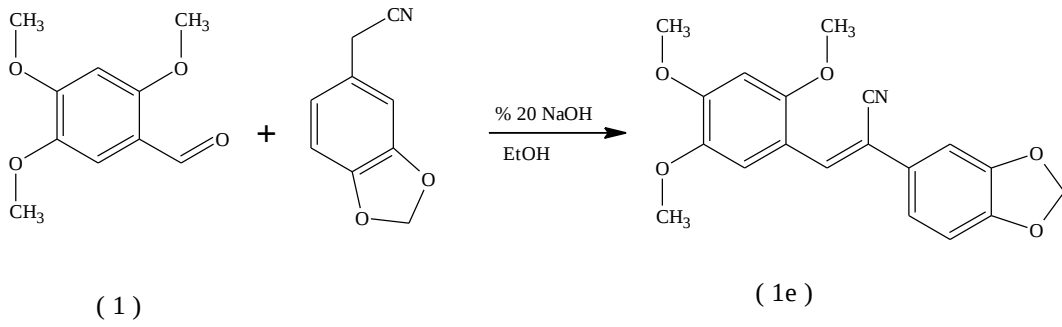


Şekil 3.12: **1d** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.45, 56.44 ve 56.13 ppm'deki pikler C^8 , C^9 ve C^7 , 96.18 ppm'deki pik C^2 , 105.98 ppm'deki pik C^{11} , 110.22 ppm'deki pik C^5 , 113.94 ppm'deki pik C^6 , 118.73 ppm'deki pik C^{12} , 125.94 ppm'deki pik C^{13} , 126.02 ppm'deki pik C^{14} , 130.17 ppm'deki pik C^{17} , 130.37 ppm'deki pik C^{16} , 138.21 ppm'deki pik C^{10} , 138.89 ppm'deki pik C^{15} , 143.13 ppm'deki pik C^4 , 152.99 ppm'deki pik C^3 ve 154.28 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

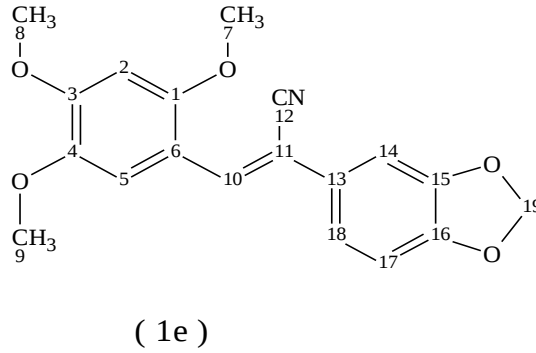
3.2.5. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (1e) Sentezi

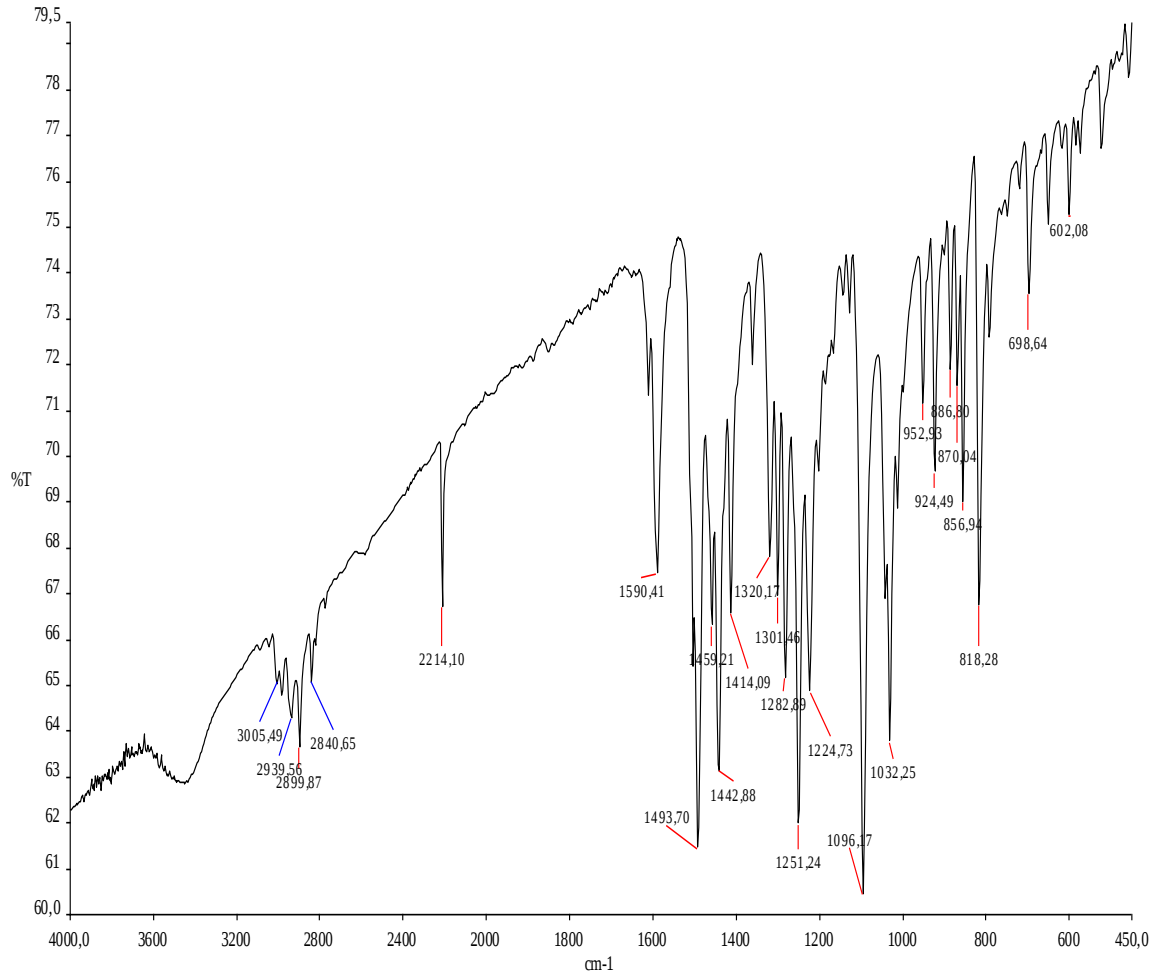
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3,4-(metilendioksi)-fenilasetonitril 0.87 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.55 g sarı renkli katı ürün (**1e**) elde edildi. Verim:% 85. Molekül ağırlığı 339.34 g/mol.



3.2.5.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (1e)

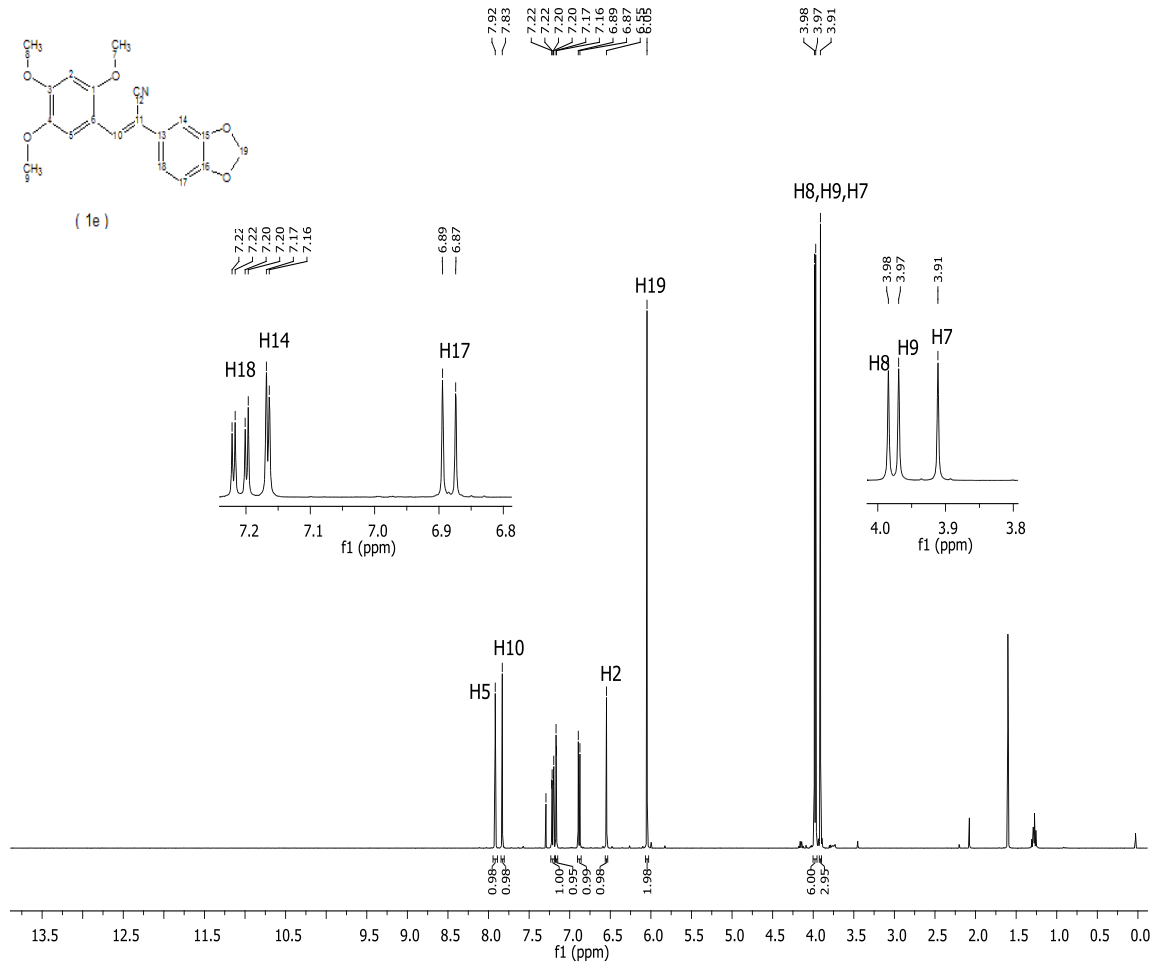
Karakterizasyonu





Şekil 3.13: **1e** bileşiğinin FT-IR spektrumu

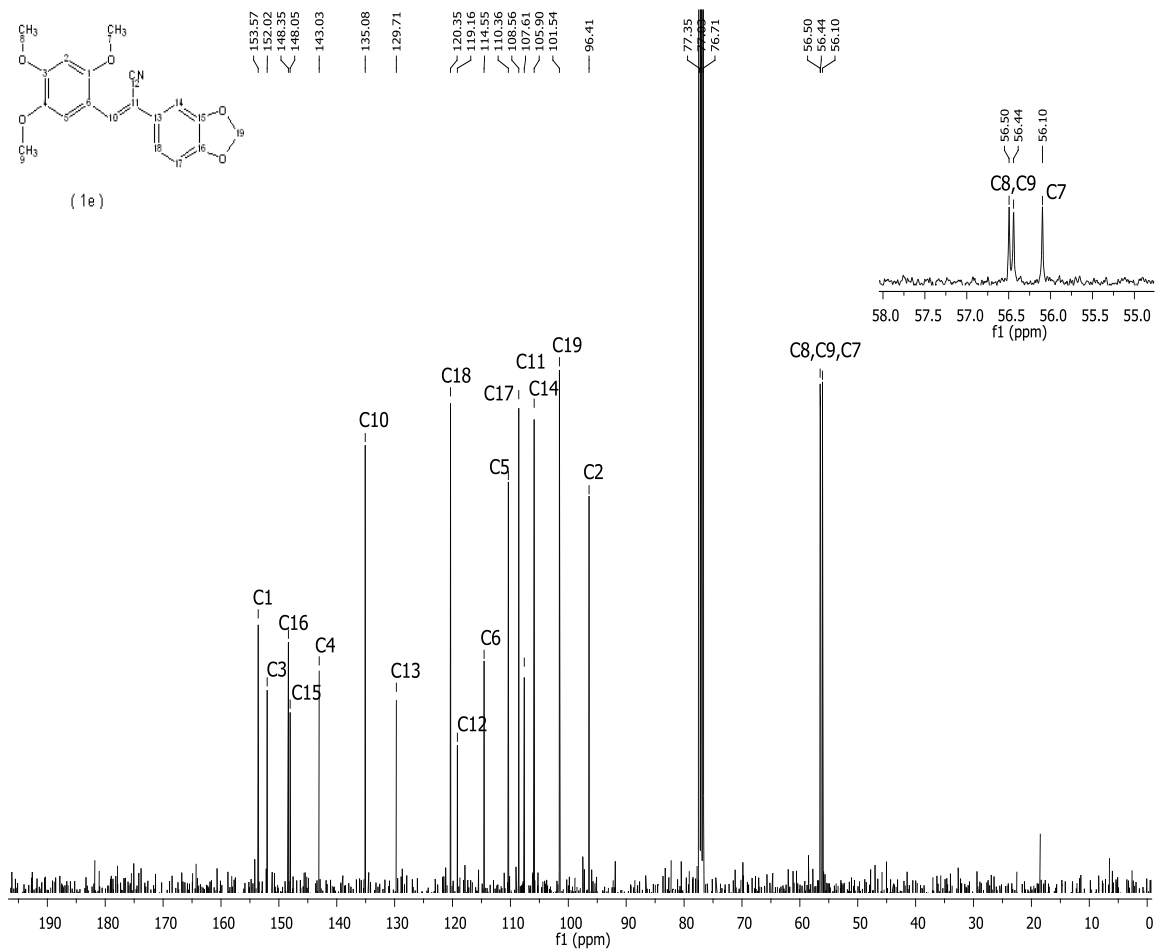
1e bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3005 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2899, 2939 cm⁻¹'de, -OCH₃ gerilme titreşimine ait pik 2840 cm⁻¹'de, C≡N'e ait pik 2214 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1493, 1590 ve 1609 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm⁻¹'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3,4-(metilendioksi)fenilasetonitril'e ait 2245 cm⁻¹'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1e**), 2214 cm⁻¹'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.14: **1e** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3.98, 3.97 ve 3.93 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.05 ppm'deki 2 protonluk pik H^{19} , 6.55 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 6.89 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{17} , 7.17 ppm'deki 1 protonluk pik H^{14} , 7.20 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{18} , 7.83 ppm'deki 1 protonluk pik H^{10} ve 7.92 ppm'deki 1 protonluk pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

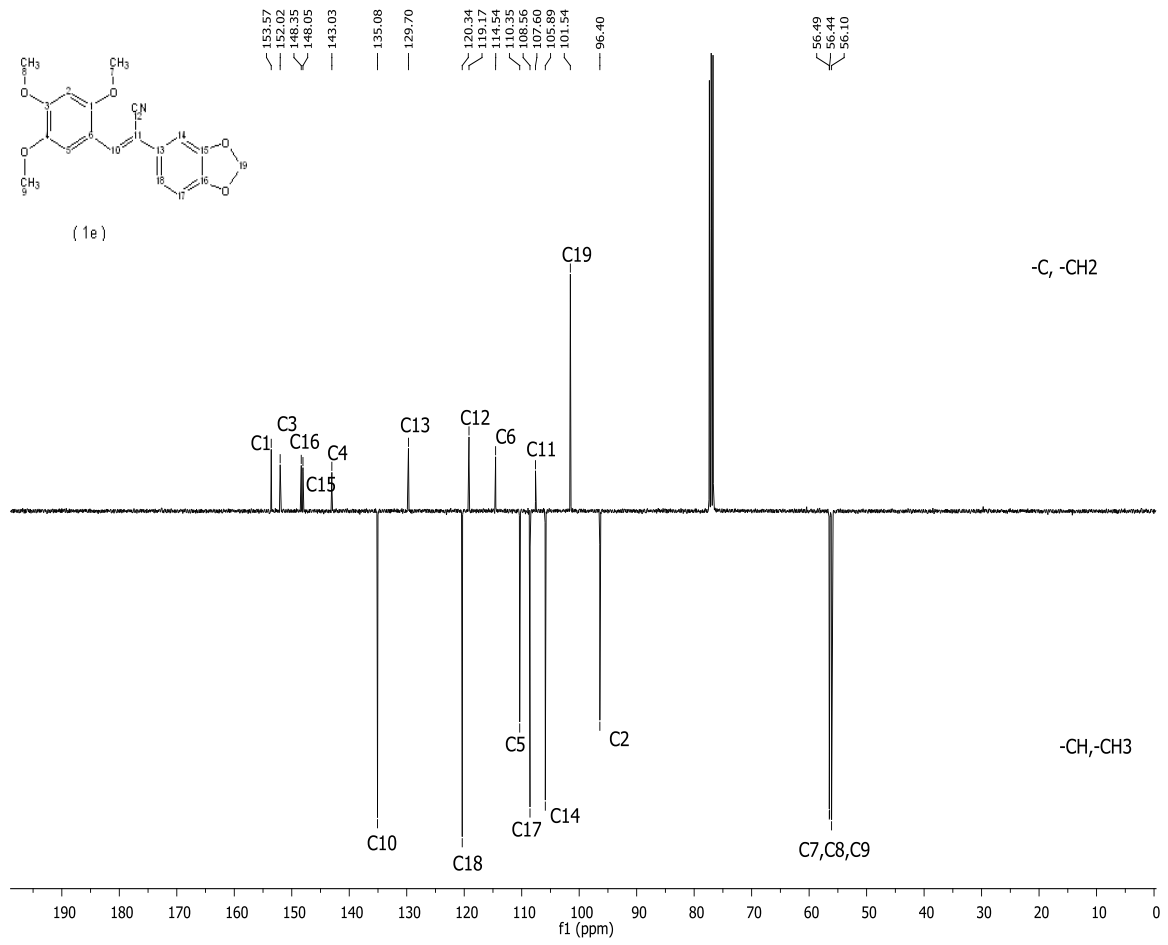
Yapılan değerlendirme integral yüksekliklerinin ve 2D NMR tekniklerinin kullanılması sonucu net olarak açıklanmıştır.



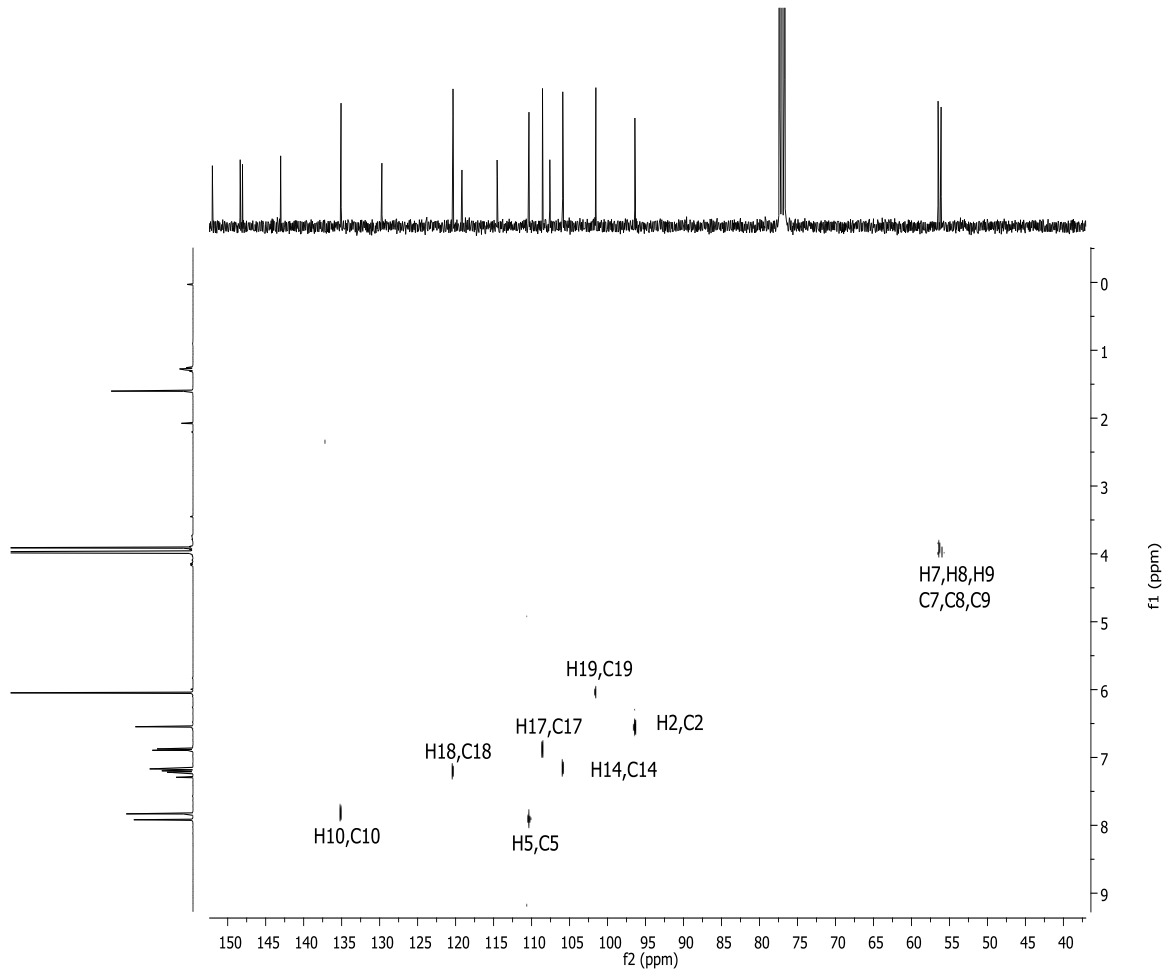
Şekil 3.15: **1e** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.50, 56.44 ve 56.10 ppm'deki pikler C^8 , C^9 ve C^7 , 96.41 ppm'deki pik C^2 , 101.54 ppm'deki pik C^{19} , 105.90 ppm'deki pik C^{14} , 107.61 ppm'deki pik C^{11} , 108.56 ppm'deki pik C^{17} , 110.36 ppm'deki pik C^5 , 114.55 ppm'deki pik C^6 , 119.16 ppm'deki pik C^{12} , 120.35 ppm'deki pik C^{18} , 129.71 ppm'deki pik C^{13} , 135.08 ppm'deki pik C^{10} , 143.03 ppm'deki pik C^4 , 148.05 ppm'deki pik C^{15} , 148.35 ppm'deki pik C^{16} , 152.02 ppm'deki pik C^3 ve 153.57 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.16: **1e** bileşiğinin APT spektrumu

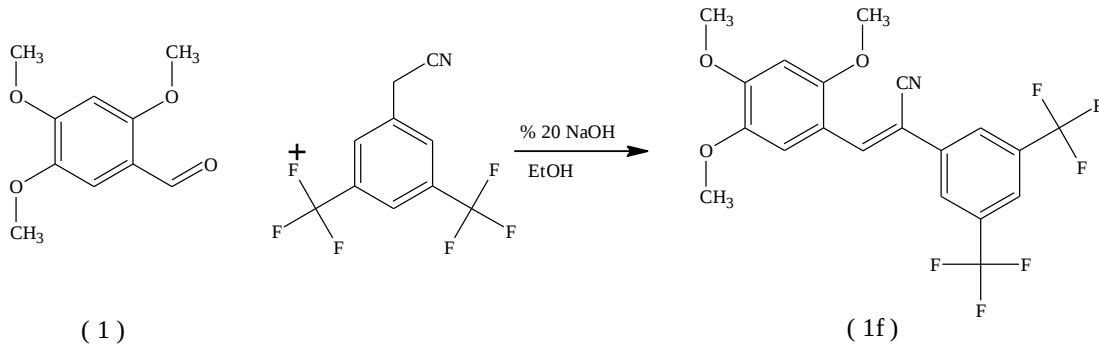


Şekil 3.17: 1e bileşiğinin HETCOR spektrumu

3.2.6. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1f)

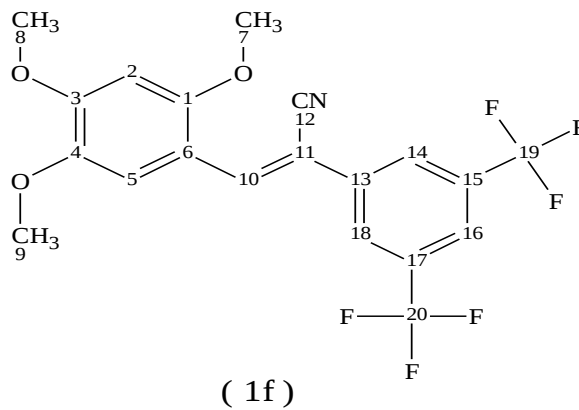
Sentezi

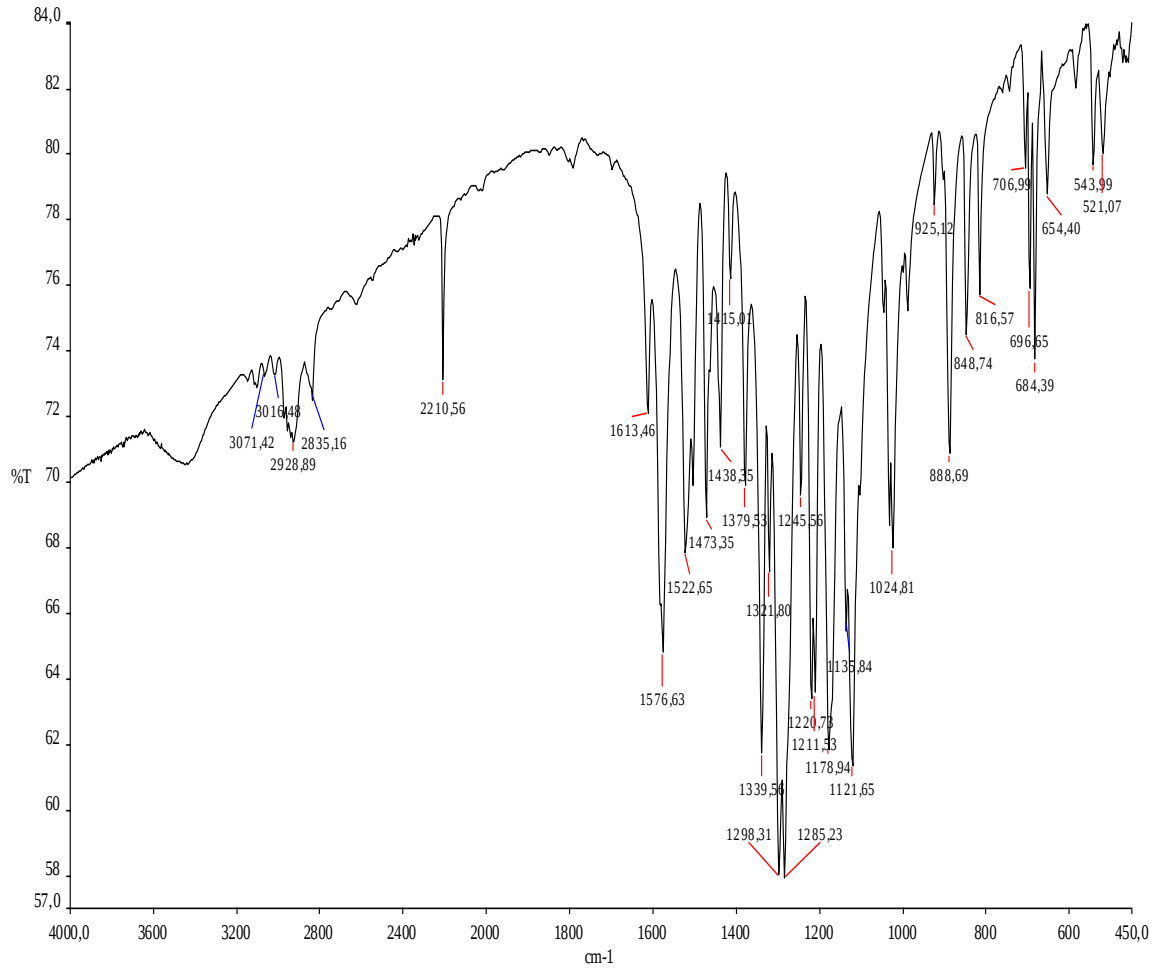
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3,4-bis(triflorometil)-fenilasetonitril 1.37 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.67 g sarı renkli katı ürün (**1f**) elde edildi. Verim:% 72. Molekül ağırlığı 431.33 g/mol.



3.2.6.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (1f)

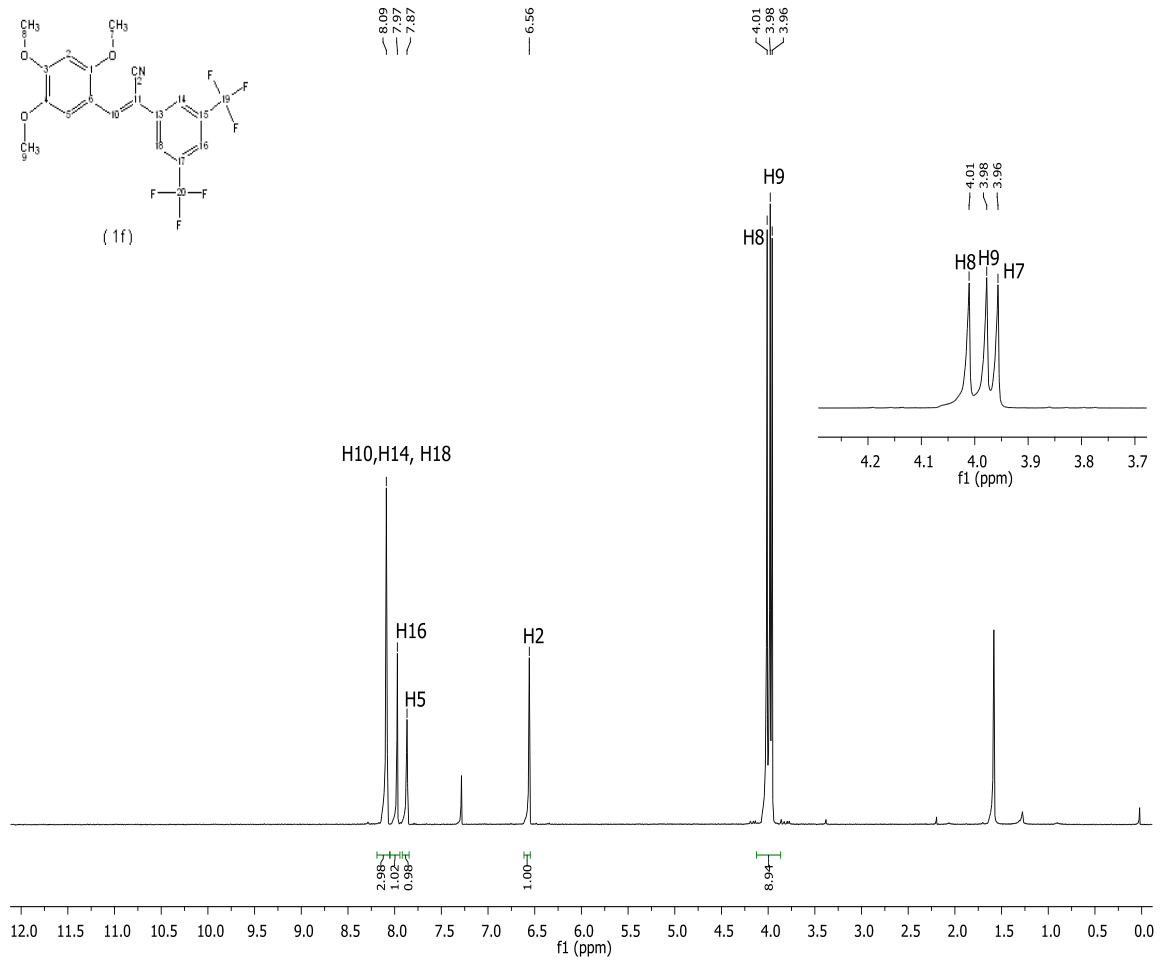
Karakterizasyonu





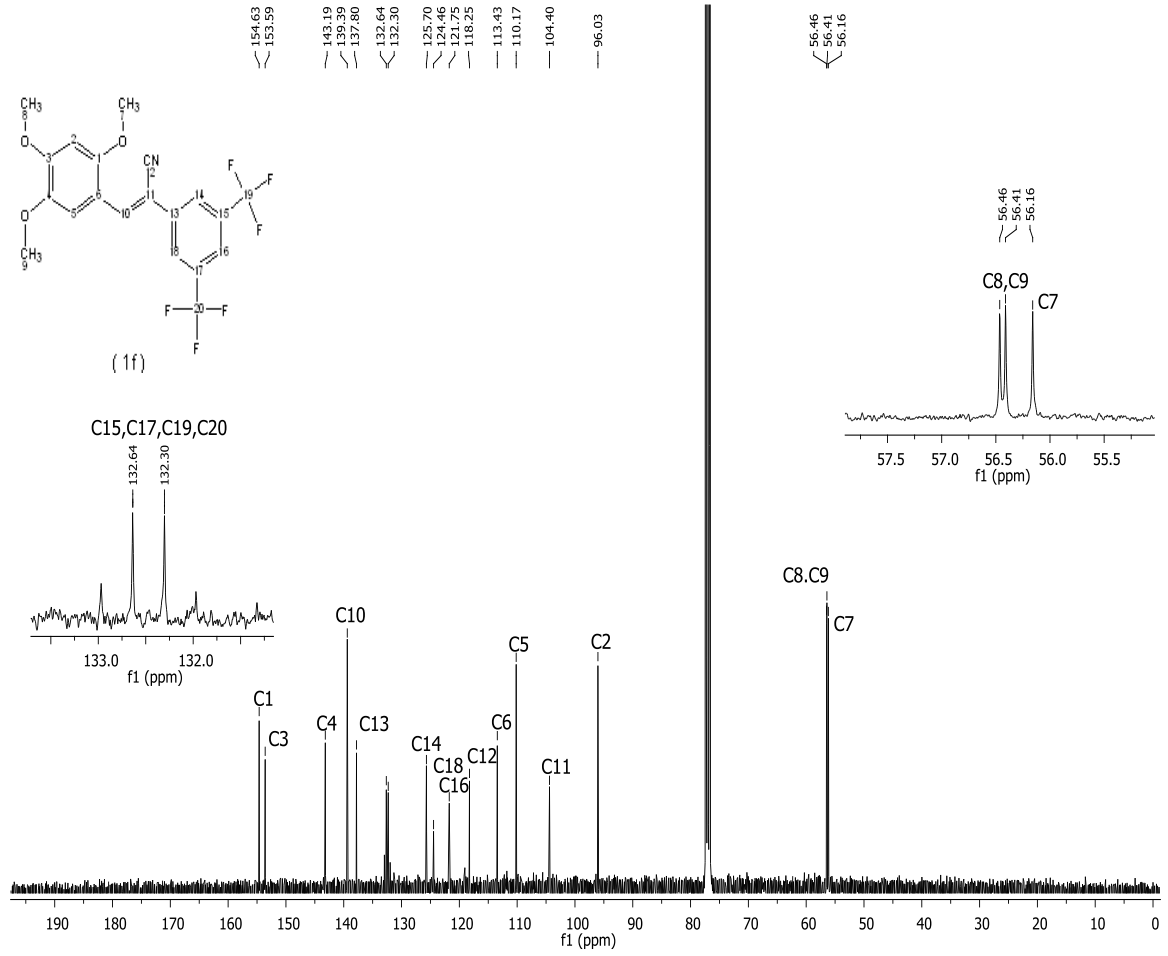
Şekil 3.18: **1f** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1f bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm^{-1} 'de, -OCH₃ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm^{-1} 'de, C≡N'e ait pik 2210 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1522 , 1576 ve 1613 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1121 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3,5-bis(triflorometil)-fenilasetonitril'e ait 2255 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1f**), 2210 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.19: **1f** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

¹H-NMR spektrumunda 4.01, 3.98 ve 3.96 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H⁸, H⁹ ve H⁷, 6.56 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H², 7.87 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H⁵, 7.97 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H¹⁶, 8.09 ppm'deki 3 protonluk pik H¹⁰, H¹⁴ ve H¹⁸'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl₃'e aittir.

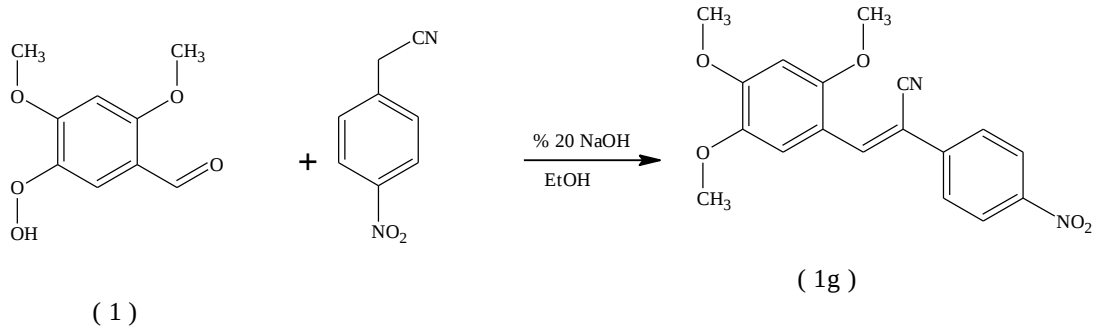


Şekil 3.20: **1f** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

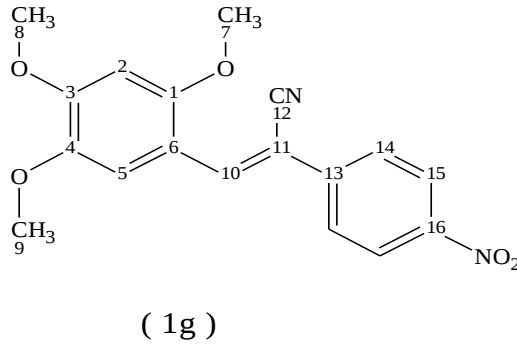
^{13}C -NMR spektrumunda 56.46, 56.41 ve 56.16 ppm'deki pikler C^8 , C^9 ve C^7 , 96.03 ppm'deki pik C^2 , 104.40 ppm'deki pik C^{11} , 110.17 ppm'deki pik C^5 , 113.43 ppm'deki pik C^6 , 118.25 ppm'deki pik C^{12} , 121.75 ppm'deki pik C^{16} , 124.46 ppm'deki pik C^{18} , 125.70 ppm'deki pik C^{14} , 131.97-132.97 ppm aralığındaki pikler C^{15} , C^{17} , C^{19} ve C^{20} , 137.80 ppm'deki pik C^{13} , 139.39 ppm'deki pik C^{10} , 143.19 ppm'deki pik C^4 , 153.59 ppm'deki pik C^3 ve 154.63 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

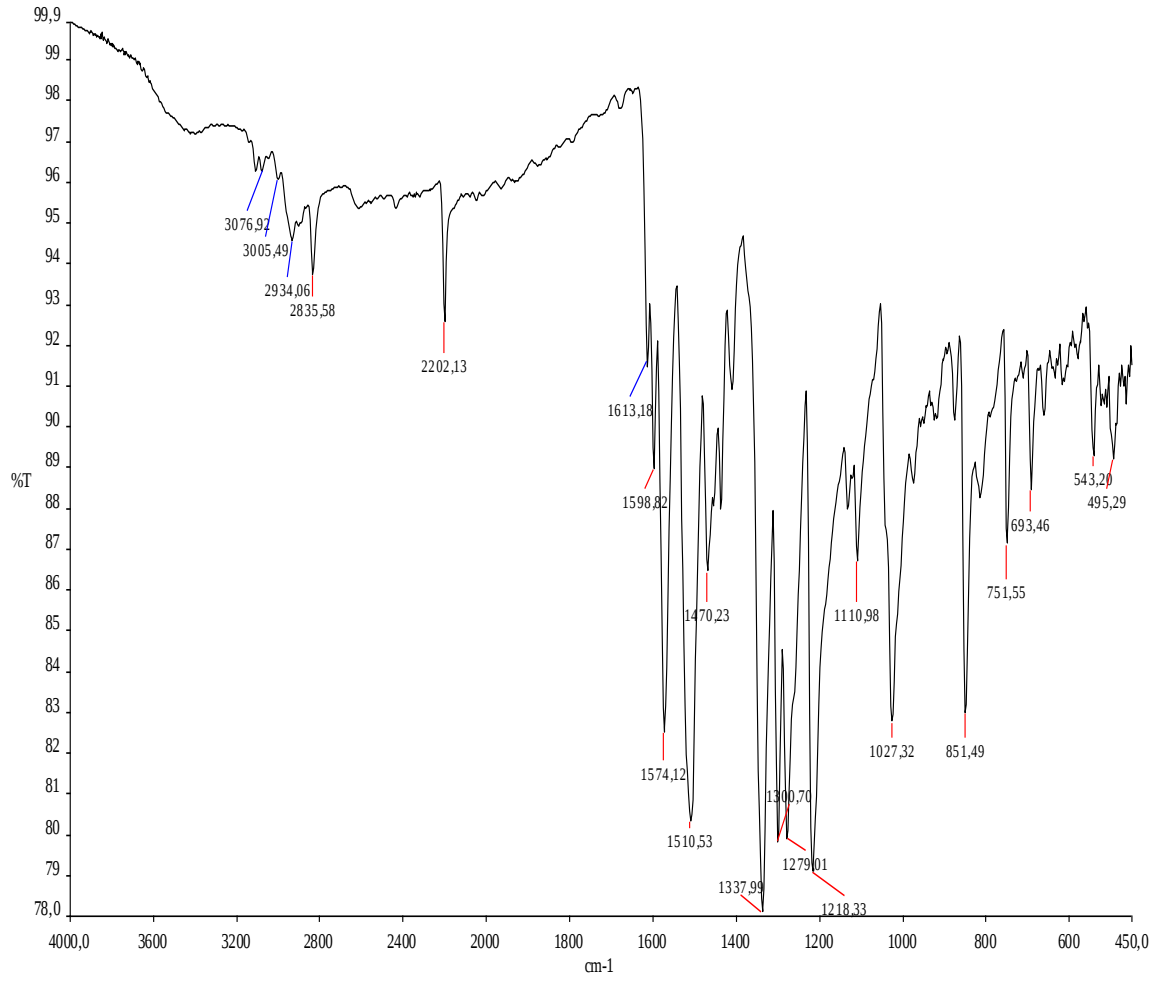
3.2.7. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Nitrofenil)Akrilonitrilin (1g) Sentezi

2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-nitrofenilasetonitril 0.87 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 0.92 g sarı renkli katı ürün (**1g**) elde edildi. Verim:% 50. Molekül ağırlığı 340.33 g/mol.



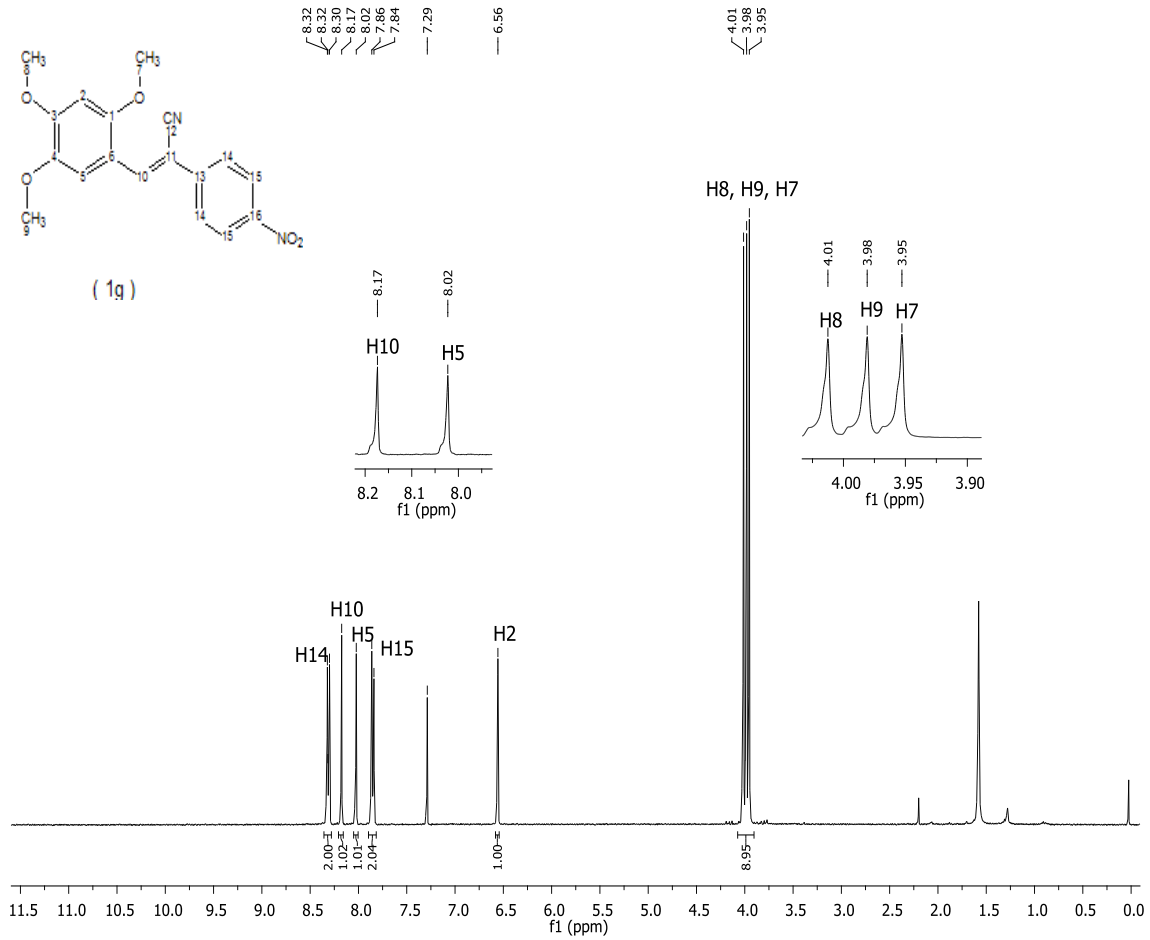
3.2.7.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Nitrofenil)Akrilonitrilin (1g) Karakterizasyonu





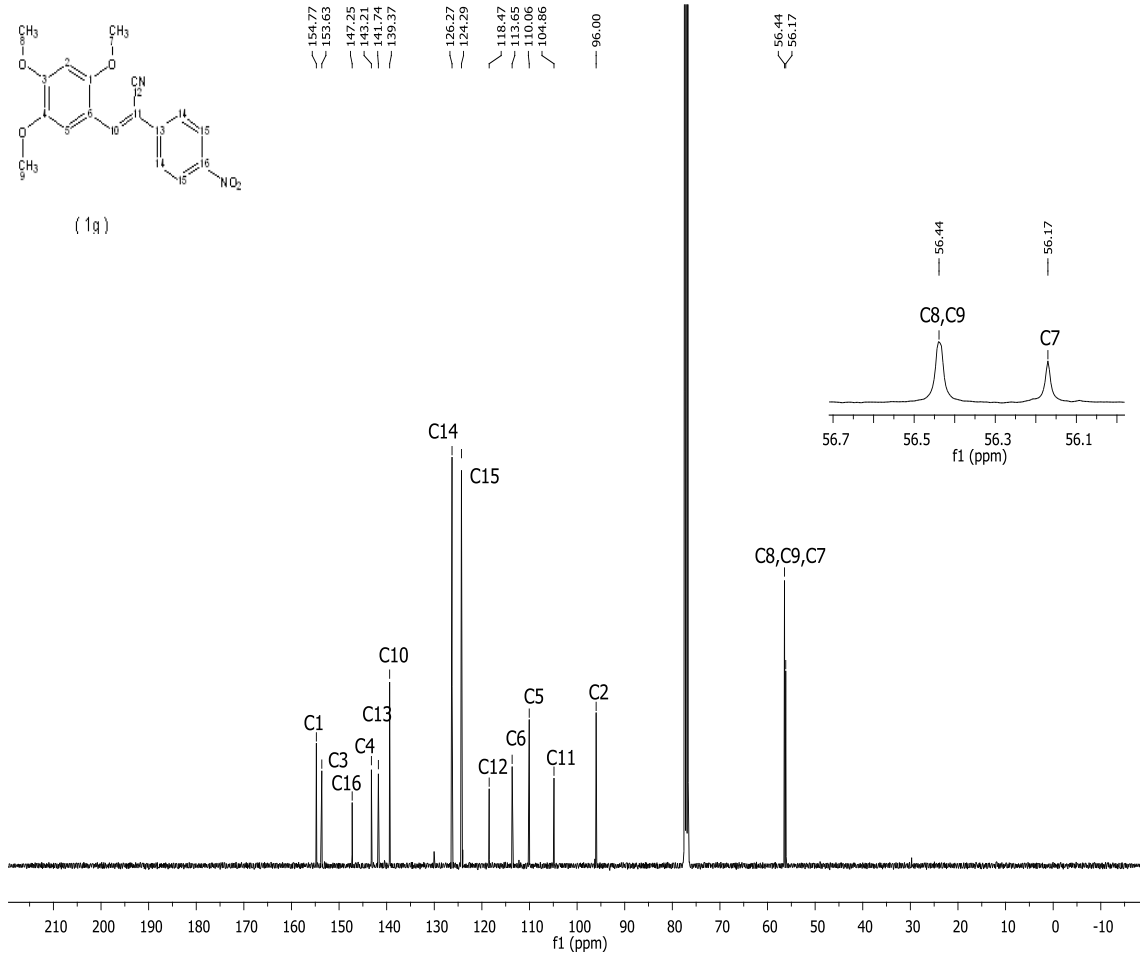
Şekil 3.21: **1g** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1g bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3005 ve 3076 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2934 ve 2891 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2202 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1510, 1574, 1598 ve 1613 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-nitrofenilasetonitril'e ait 2260 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1g**), 2202 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.22: **1g** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 4.01, 3.98 ve 3.95 ppm'deki 9 protonluk pikler sırasıyla H^8 , H^9 ve H^7 , 6.56 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.86 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 8.02 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 8.17 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} , 8.32 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

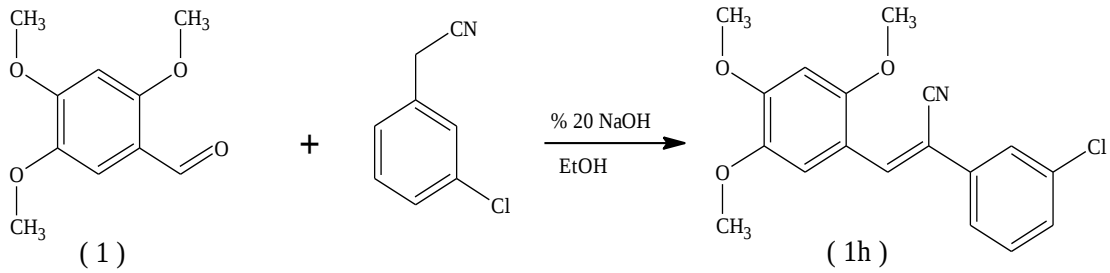


Şekil 3.23: **1g** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.44, 56.17 ppm'deki pikler C^8 , C^9 ve C^7 , 96.00 ppm'deki pik C^2 , 104.86 ppm'deki pik C^{11} , 110.06 ppm'deki pik C^5 , 113.65 ppm'deki pik C^6 , 118.47 ppm'deki pik C^{12} , 124.29 ppm'deki pik C^{15} , 126.27 ppm'deki pik C^{14} , 139.37 ppm'deki pik C^{10} , 141.74 ppm'deki pik C^{13} , 143.21 ppm'deki pik C^4 , 147.25 ppm'deki pik C^{16} , 153.63 ppm'deki pik C^3 ve 154.77 ppm'deki pik C^1 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

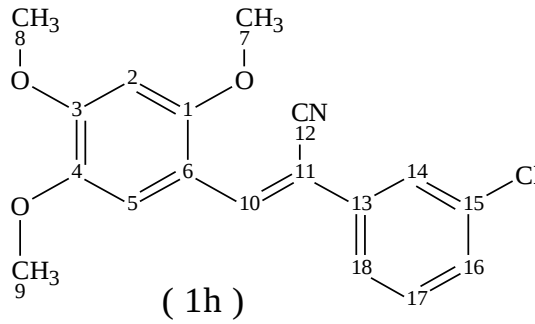
3.2.8. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (1h) Sentezi

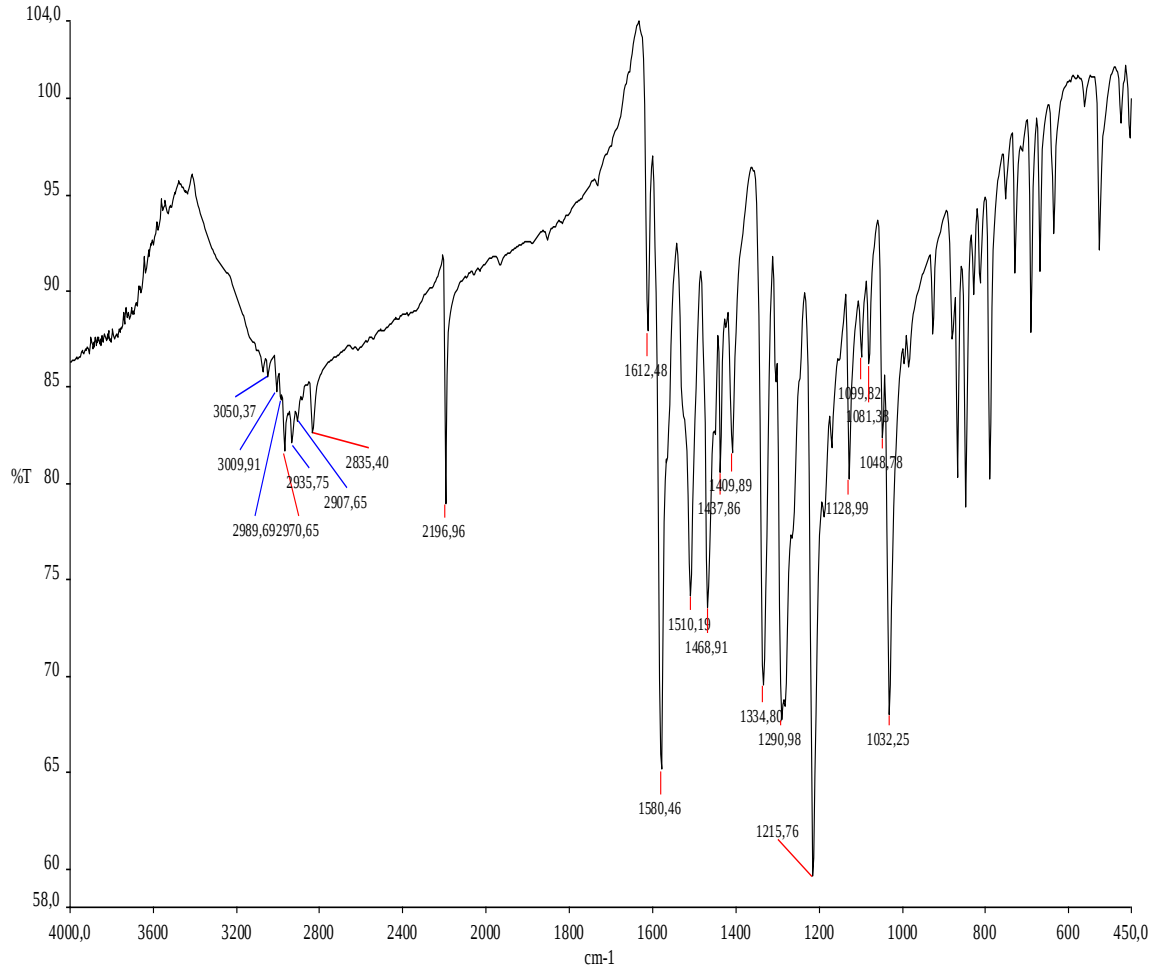
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-klorofenilasetonitril 0.82 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.6 g sarı renkli katı ürün (**1h**) elde edildi. Verim:% 90. Molekül ağırlığı 329.78 g/mol.



3.2.8.1. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (1h)

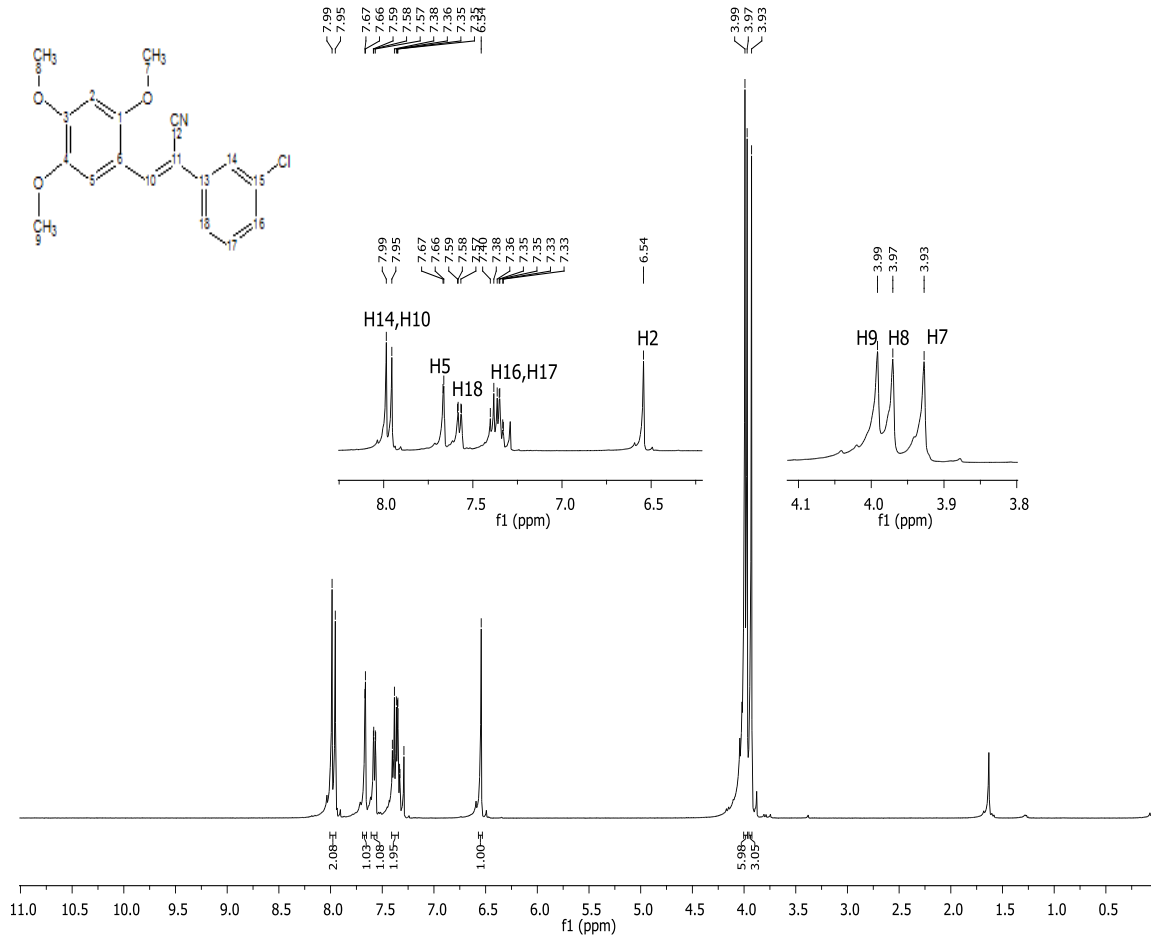
Karakterizasyonu





Şekil 3.24: **1h** bileşiğinin FT-IR spektrumu

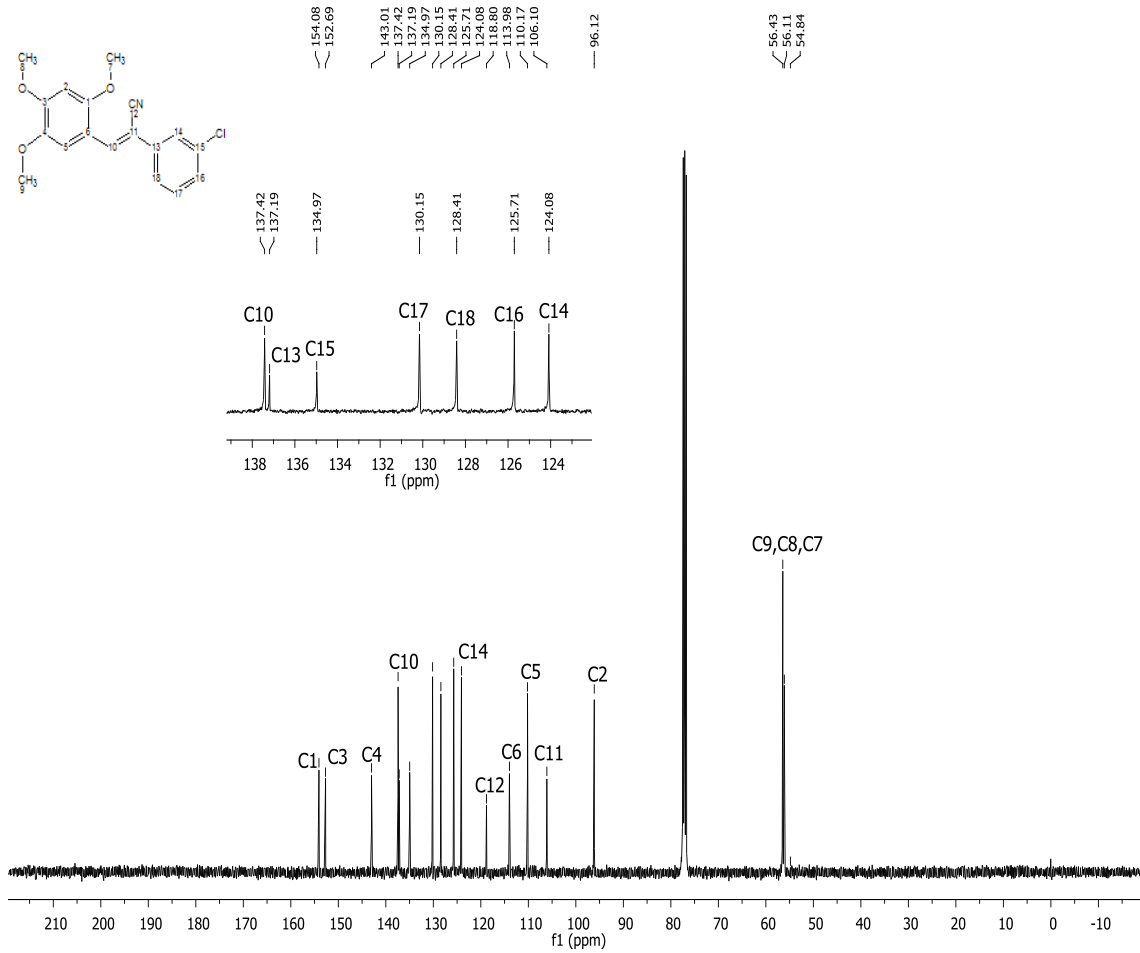
1h bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3009 ve 3050 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2989 ve 2935 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2835, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2196 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1468, 1510, 1580 ve 1612 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-klorofenilasetonitril'e ait nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1h**), 2196 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.25: **1h** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3.99, 3.97 ve 3.93 ppm'deki 9 protonluk pikler H^8 , H^9 ve H^7 , 6.54 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.33-7.40 ppm'deki 2 protonluk multiplet pik H^{16} ve H^{17} , 7.57-7.59 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{18} , 7.67 ppm'deki 1 protonluk pik H^5 , 7.95-7.99 ppm'deki 2 protonluk pik H^{14} ve H^{10} 'a aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.29 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

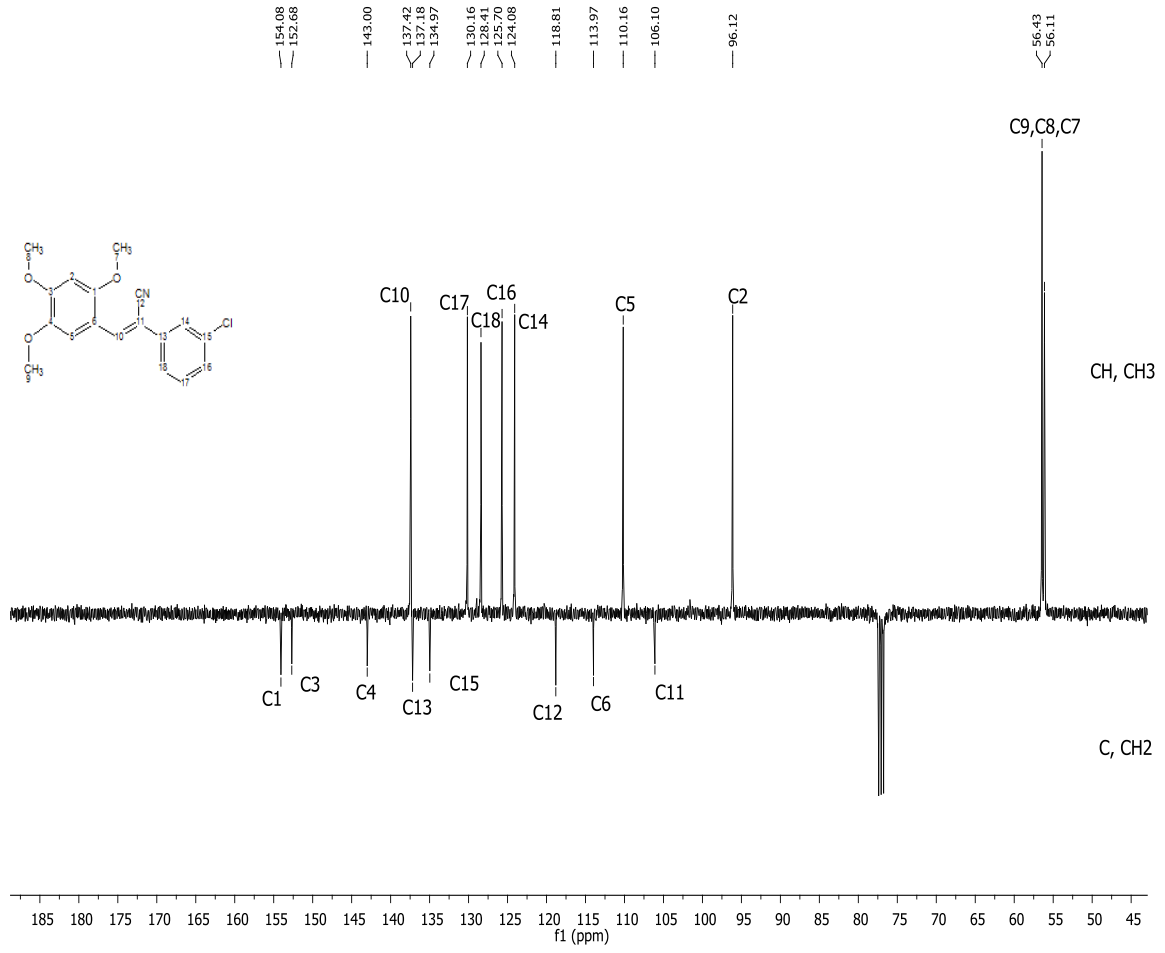
^1H -NMR spektrumunda proton piklerinin etrafında gözlenen çok küçük pikler cihazdan kaynaklanan uydu sinyallerine aittir. Bütün ^1H -NMR spektrumlarında gözlenmiştir.



Şekil 3.26: **1h** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 56.43, 56.11 ve 54.84 ppm'deki pik C⁹, C⁸ ve C⁷, 96.12 ppm'deki pik C², 106.10 ppm'deki pik C¹¹, 110.17 ppm'deki pik C⁵, 113.97 ppm'deki pik C⁶, 118.81 ppm'deki pik C¹², 124.08 ppm'deki pik C¹⁴, 125.71 ppm'deki pik C¹⁶, 128.41 ppm'deki pik C¹⁸, 130.15 ppm'deki pik C¹⁷, 134.97 ppm'deki pik C¹⁵, 137.18 ppm'deki pik C¹³, 137.42 ppm'deki pik C¹⁰, 143.00 ppm'deki pik C⁴, 152.68 ppm'deki pik C³ ve 154.08 ppm'deki pik C¹'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. Çözücü olan CDCl₃'e ait pik 79.00 ppm'de gözlenmektedir.

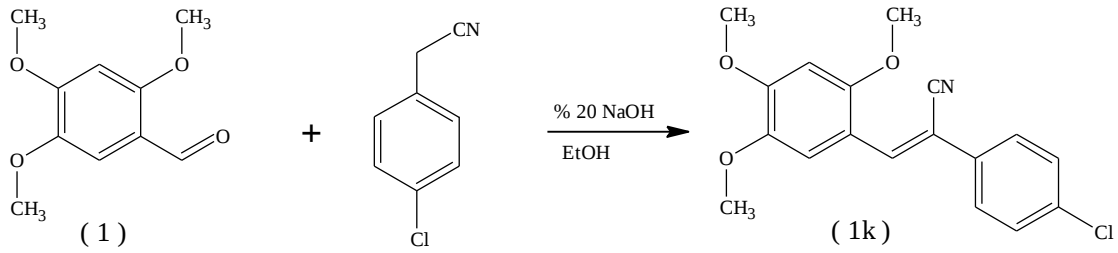
¹³C-NMR spektrum değerlendirmesi APT spektrumu ile desteklenmiştir. APT spektrumu Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27: 1h bileşiğinin APT spektrumu

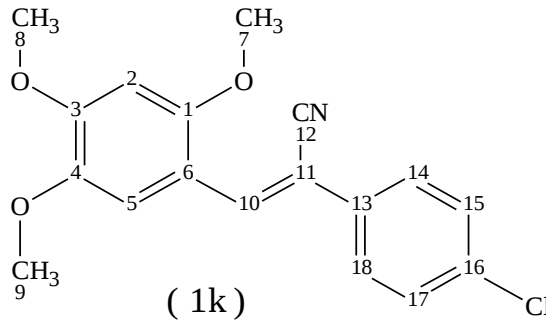
3.2.9. 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (1k) Sentezi

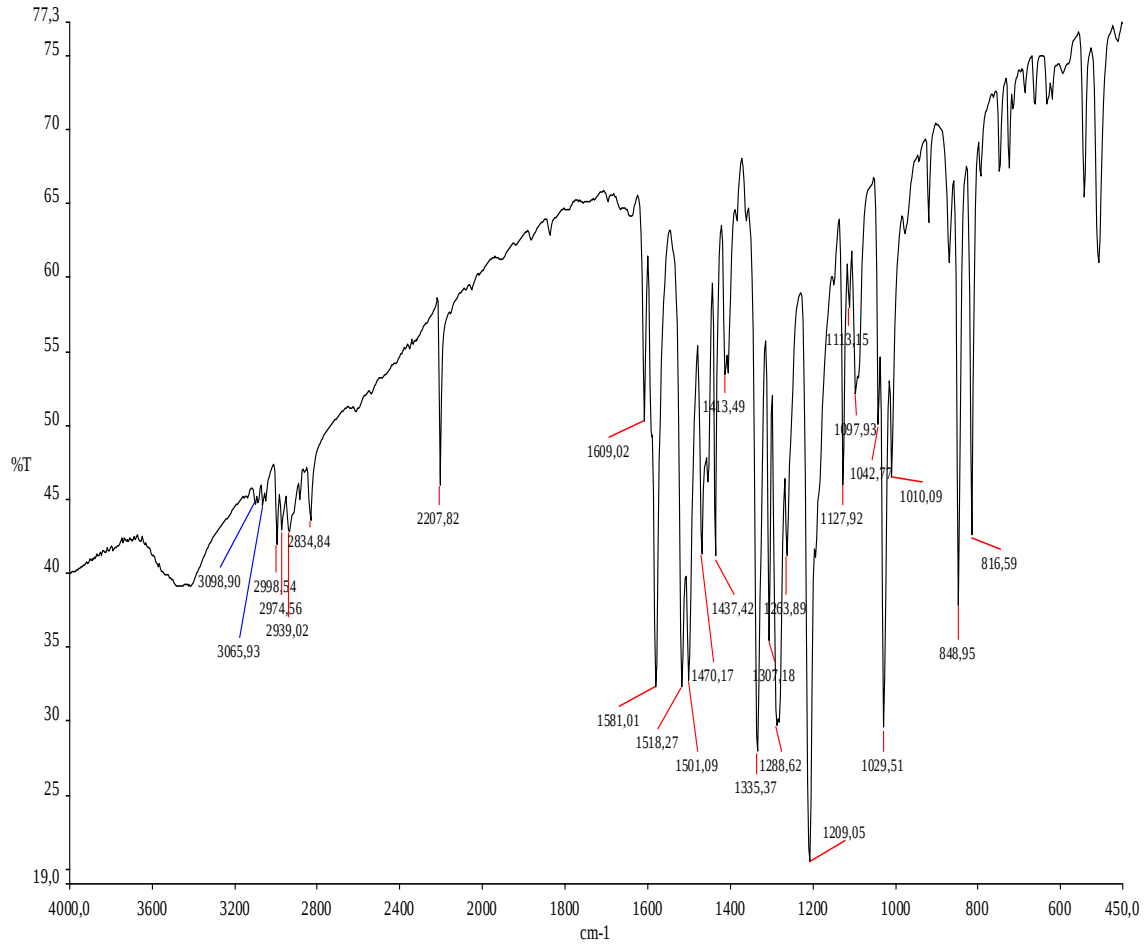
2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-klorofenilasetonitril 0.82 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanol de kristallendirildi. 1.42 g açık yeşil renkli katı ürün (**1k**) elde edildi. Verim:% 80. Molekül ağırlığı 329.78 g/mol.



3.2.9.1 2-(2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (1k)

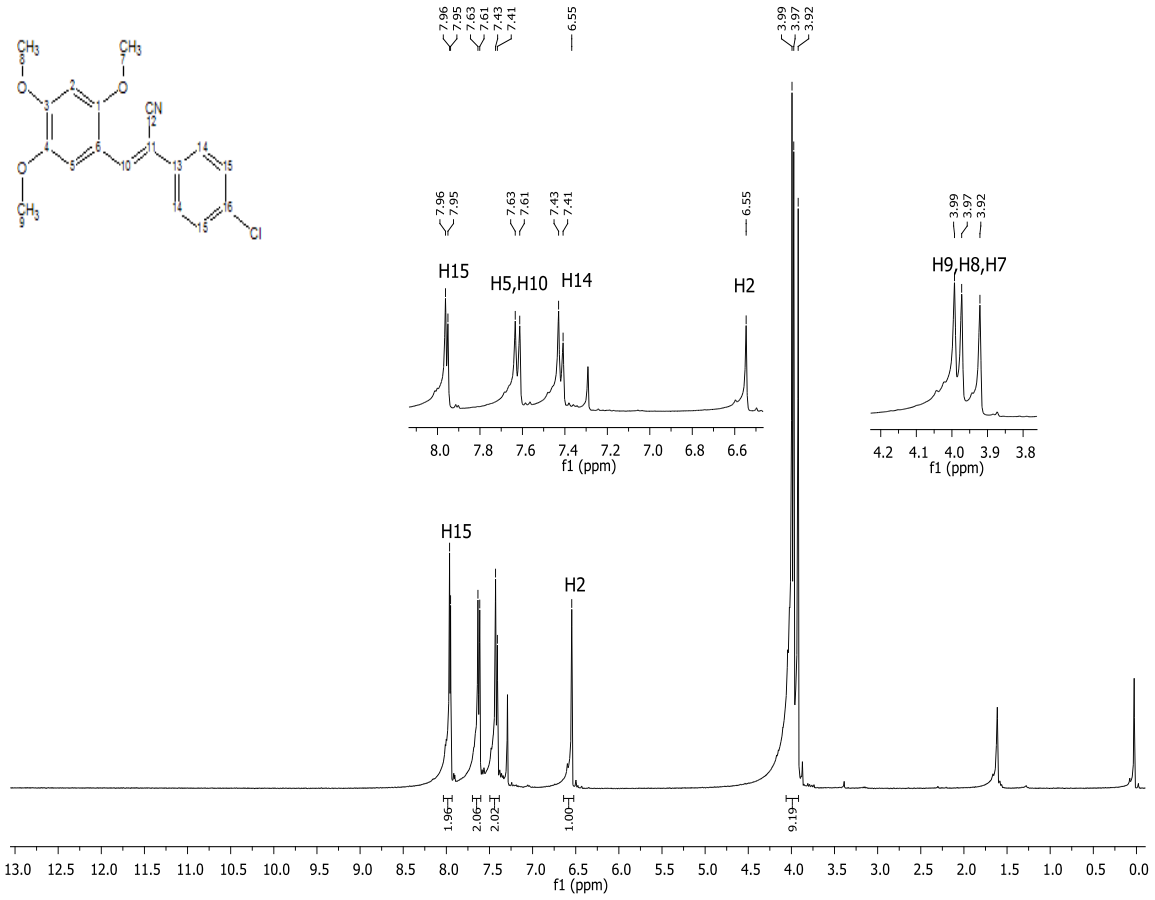
Karakterizasyonu





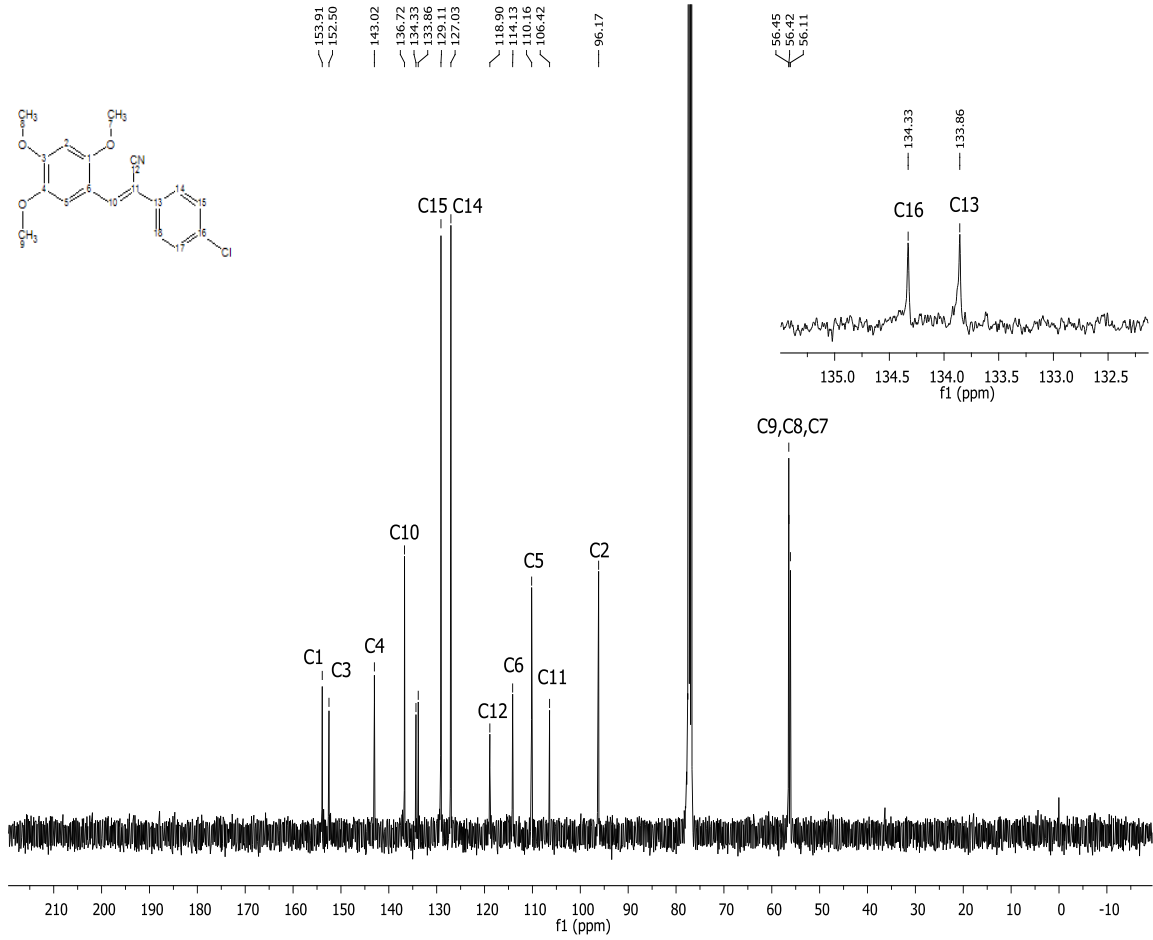
Şekil 3.28: **1k** bileşiğinin FT-IR spektrumu

1k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2998, 3065 ve 3098 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2974 ve 2939 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2834 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2207 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1501, 1518, 1581 ve 1609 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-klorofenilasetonitril'e ait nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**1k**), 2207 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.29: **1k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

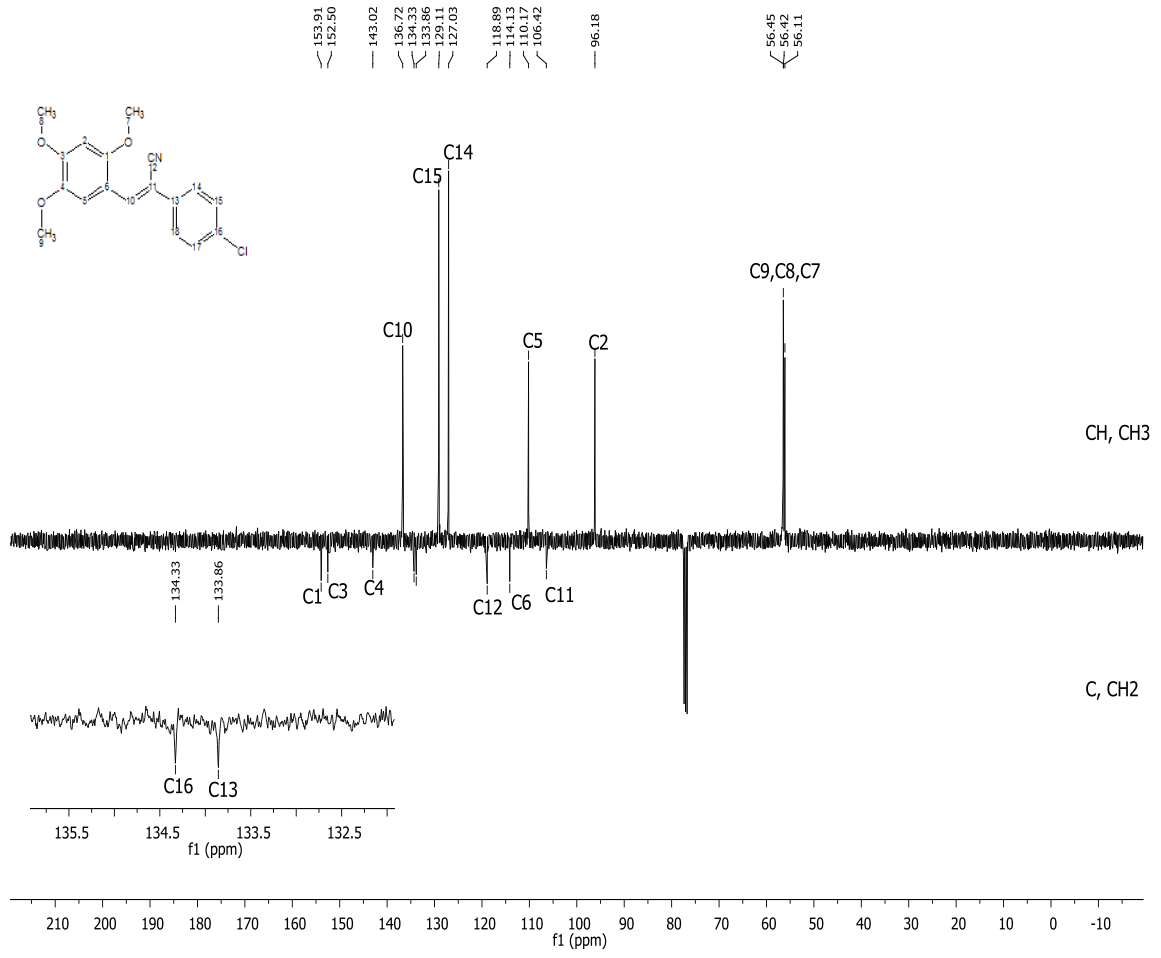
^1H -NMR spektrumunda 3.99, 3.97 ve 3.92 ppm'deki 9 protonluk pikler H^9 , H^8 ve H^7 , 6.55 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.43 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.63-7.61 ppm'deki 2 protonluk pik H^5 ve H^{10} , 7.96 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 10.31 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca integral yüksekliklerinin tam olarak uyması da yapı değerlendirmesini desteklemektedir. 1.50 ve 7.29 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.



Şekil 3.30: **1k** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.45, 56.42 ve 56.11 ppm'deki pikler C⁹, C⁸ ve C⁷, 96.17 ppm'deki pik C², 106.42 ppm'deki pik C¹¹, 110.16 ppm'deki pik C⁵, 114.13 ppm'deki pik C⁶, 118.90 ppm'deki pik C¹², 127.03 ppm'deki pik C¹⁴, 129.11 ppm'deki pik C¹⁵, 133.86 ppm'deki pik C¹³, 134.33 ppm'deki pik C¹⁶, 136.72 ppm'deki pik C¹⁰, 143.02 ppm'deki pik C⁴, 152.50 ppm'deki pik C³ ve 153.91 ppm'deki pik C¹'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'in 185.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi APT spektrumu ile desteklenmiştir. APT spektrumu Şekil 3.31'de verilmiştir.

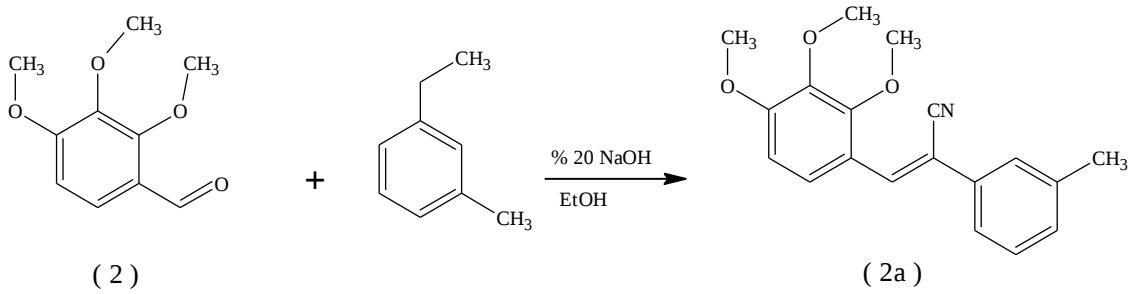


Şekil 3.31: **1k** bileşiğinin APT spektrumu

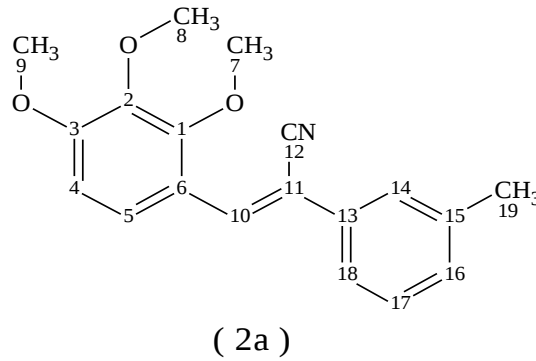
3.3. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(Süstitüefenil)Akrilonitrillerin Sentezi ve Karakterizasyonu

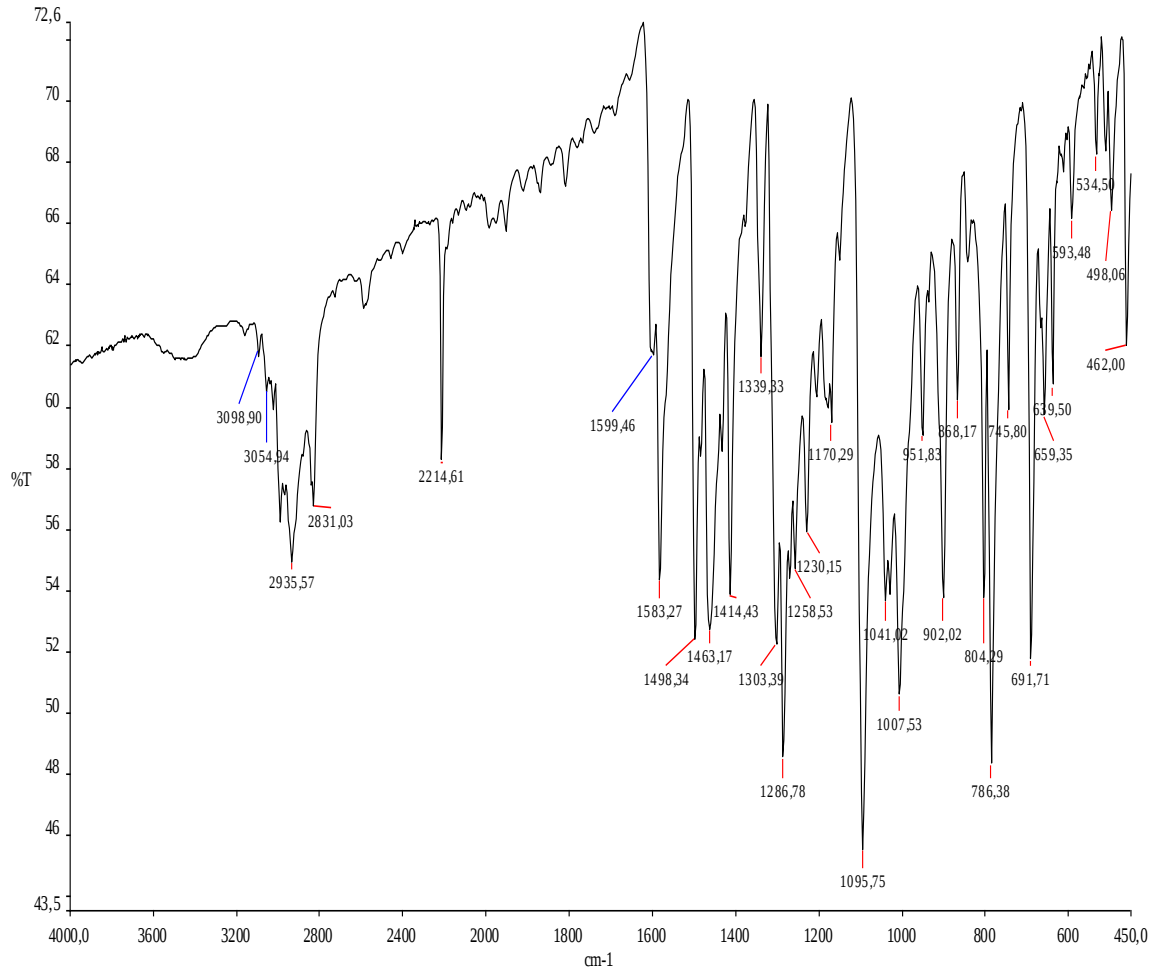
3.3.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (2a) Sentezi

2,3,4 -trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-metilfenilasetonitril 0.67 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.50 g sarı renkli katı ürün (**2a**) elde edildi. Verim:% 90. Molekül ağırlığı 309.35 g/mol.



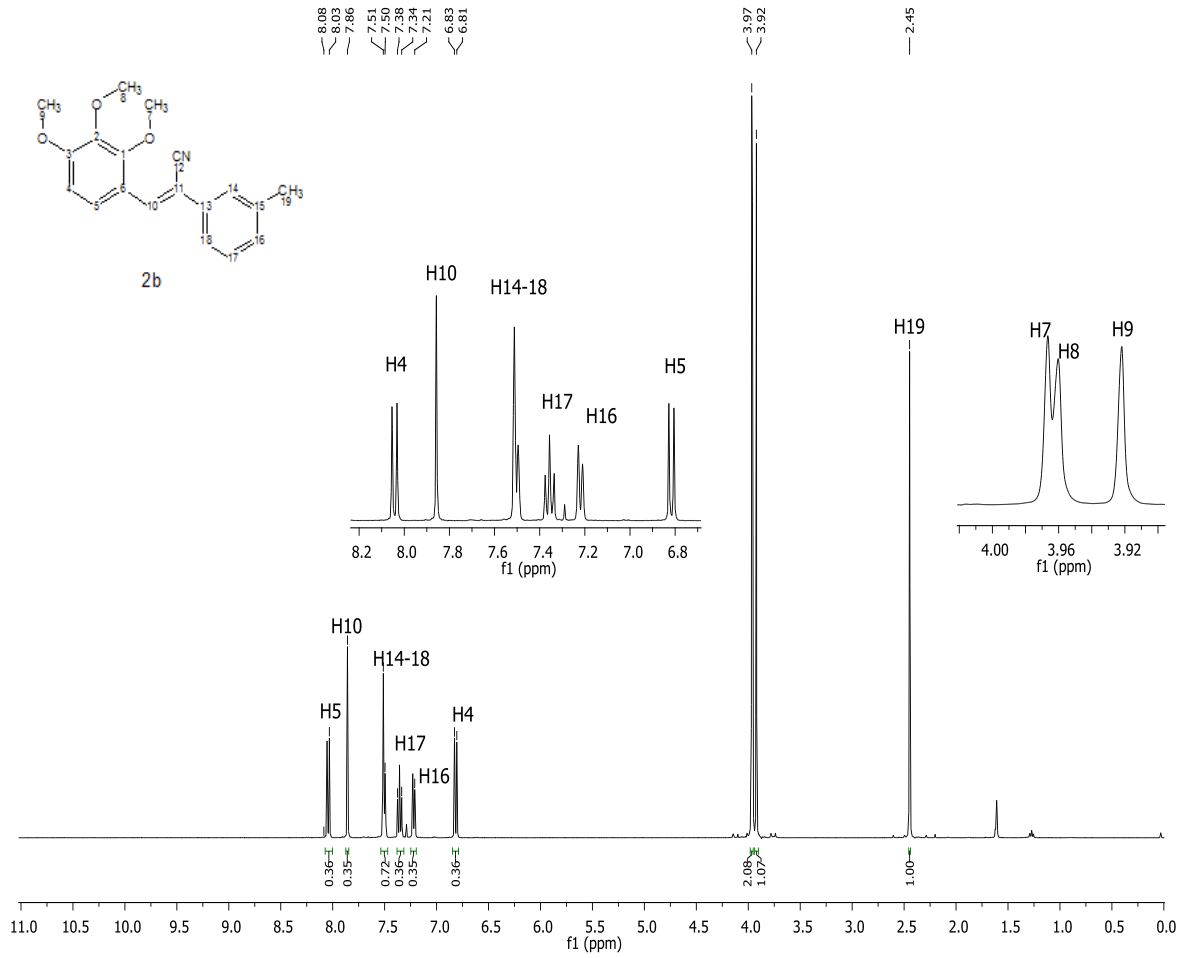
3.3.1.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Metilfenil)Akrilonitrilin (2a) Karakterizasyonu





Şekil 3.32: **2a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

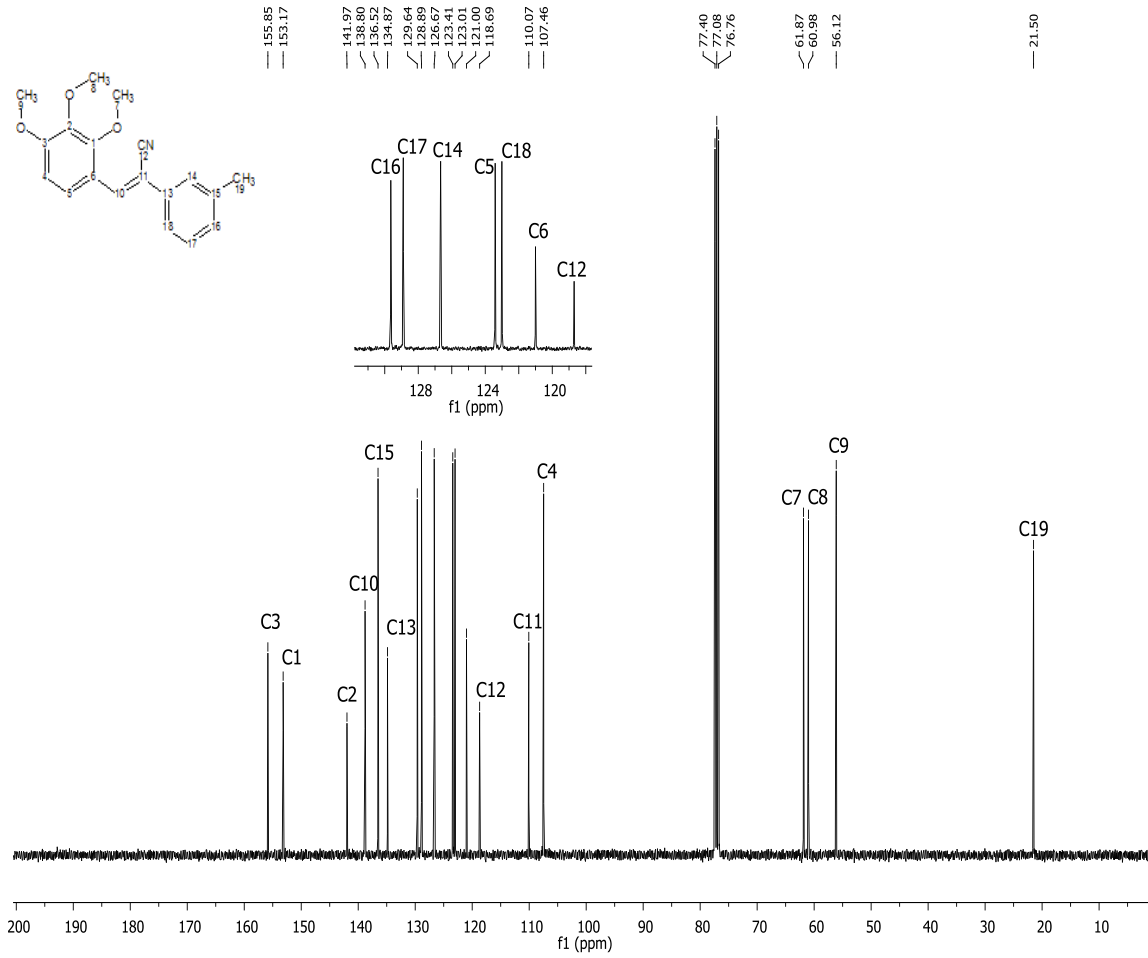
2a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3054 ve 3098 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2935 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2831 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2214 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1463, 1498, 1583 ve 1601 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-metilfenilasetonitril'e ait 2250 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**2a**), 2214 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.33: 2a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.45 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{19} , 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^9 , 3.96 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^8 , 3.97 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^7 , 6.83 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.21 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{16} , 7.38 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{17} , 7.51-7.50 ppm'deki 2 protonluk pikler H^{14} ve H^{18} 'e, 7.86 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} ve 8.05 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (2)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir.

İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

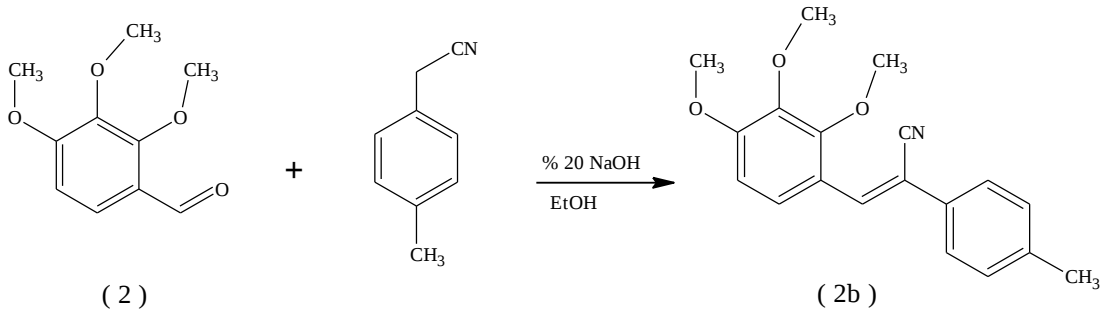


Şekil 3.34: 2a bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

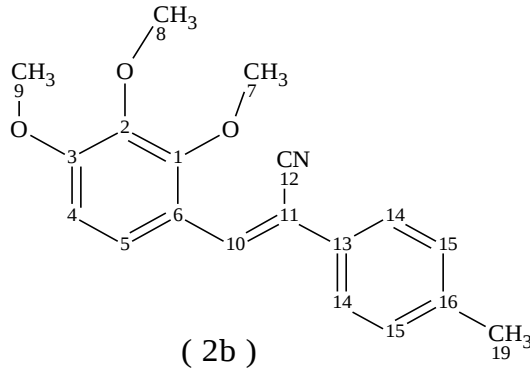
¹³C-NMR spektrumunda 21.50 ppm'deki pik C¹⁹, 56.12 ppm'deki pik C⁹, 60.98 ppm'deki pik C⁸, 61.87 ppm'deki pik C⁷, 107.46 ppm'deki pik C⁴, 109.07 ppm'deki pik C¹¹, 118.69 ppm'deki pik C¹², 121.00 ppm'deki pik C⁶, 123.01 ppm'deki pik C¹⁸, 123.41 ppm'deki pik C⁵, 126.69 ppm'deki pik C¹⁴, 128.89 ppm'deki pik C¹⁷, 129.63 ppm'deki pik C¹⁶, 134.87 ppm'deki pik C¹³, 136.52 ppm'deki pik C¹⁵, 138.80 ppm'deki pik C¹⁰, 141.97 ppm'deki pik C², 153.17 ppm'deki pik C¹ ve 155.85 ppm'deki pik C³'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (2)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

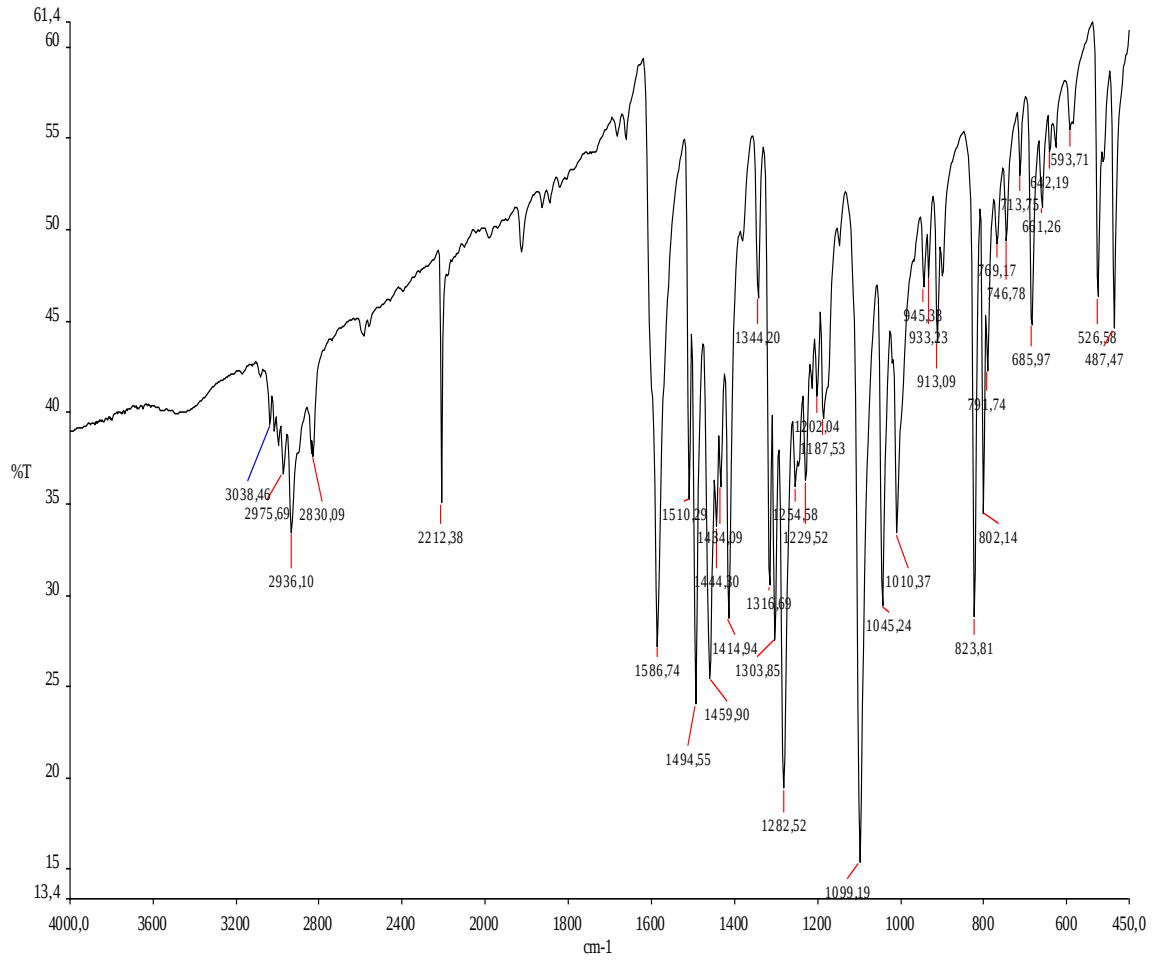
3.3.2. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (2b) Sentezi

2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-metilfenilasetonitril 0.67 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.47 g sarı renkli katı ürün (**2b**) elde edildi. Verim:% 88. Molekül ağırlığı 309.35 g/mol.



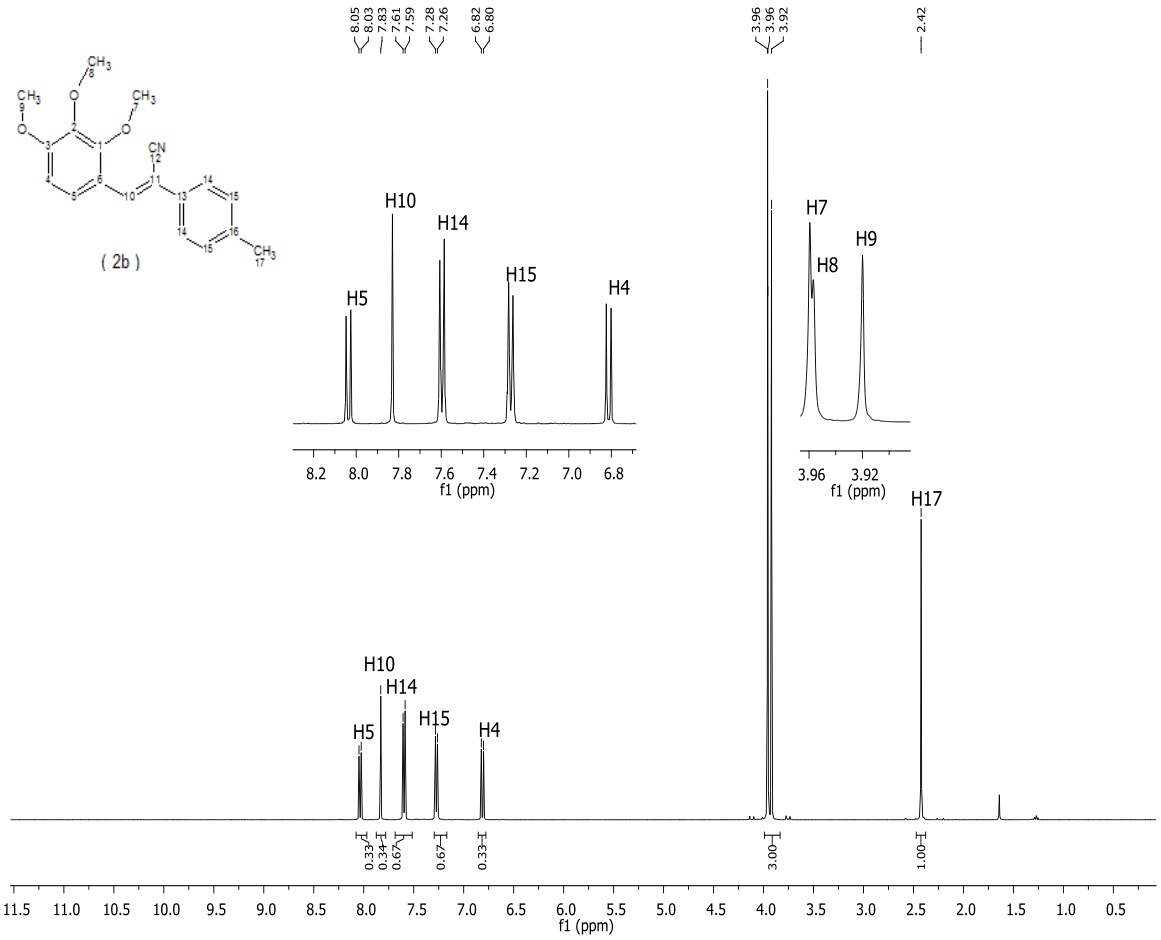
3.3.2.1 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Metilfenil)Akrilonitrilin (2b) Karakterizasyonu





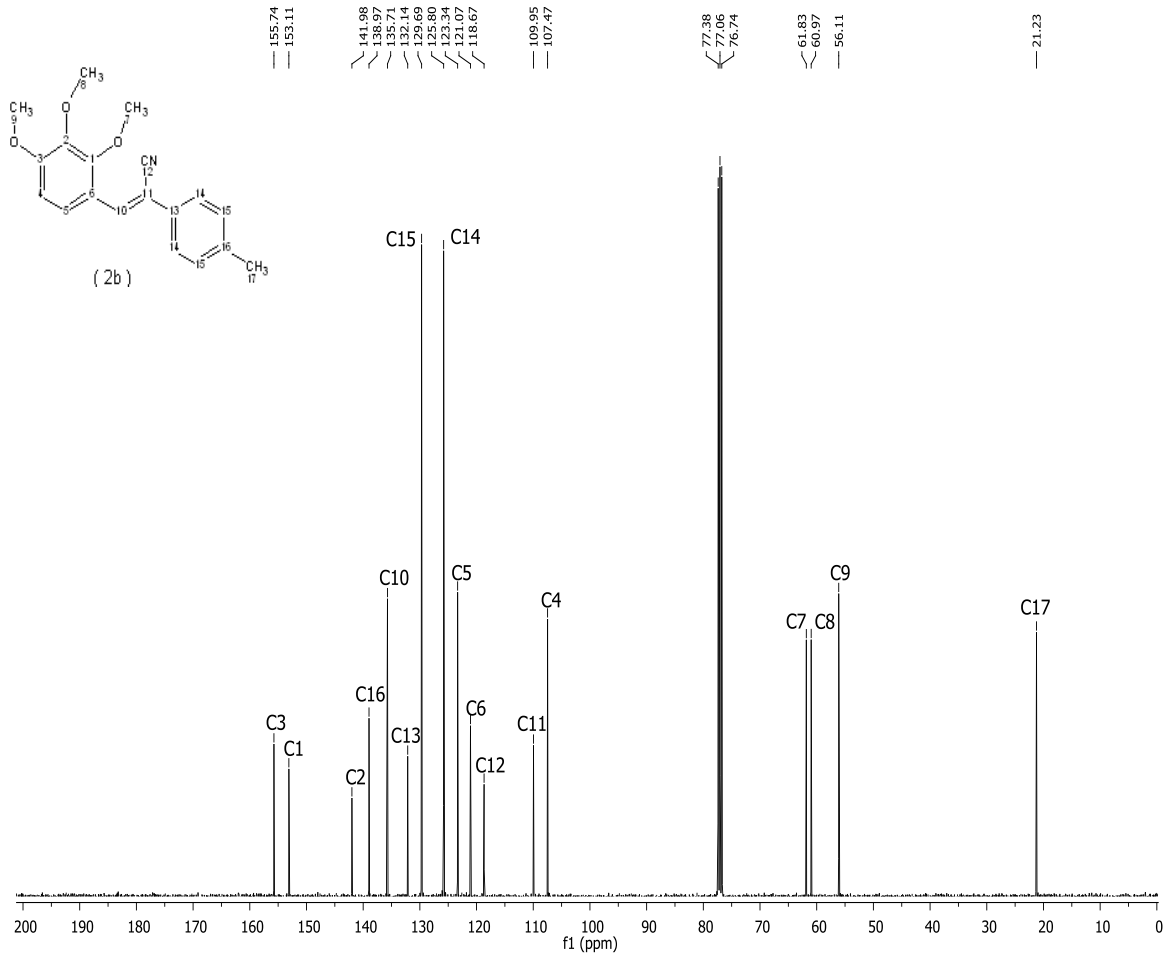
Şekil 3.35: **2b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

2b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3038 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2936 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2212 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1461 , 1510 ve 1587 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-metilfenilasetonitril'e ait 2252 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**2b**), 2212 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.36: **2b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

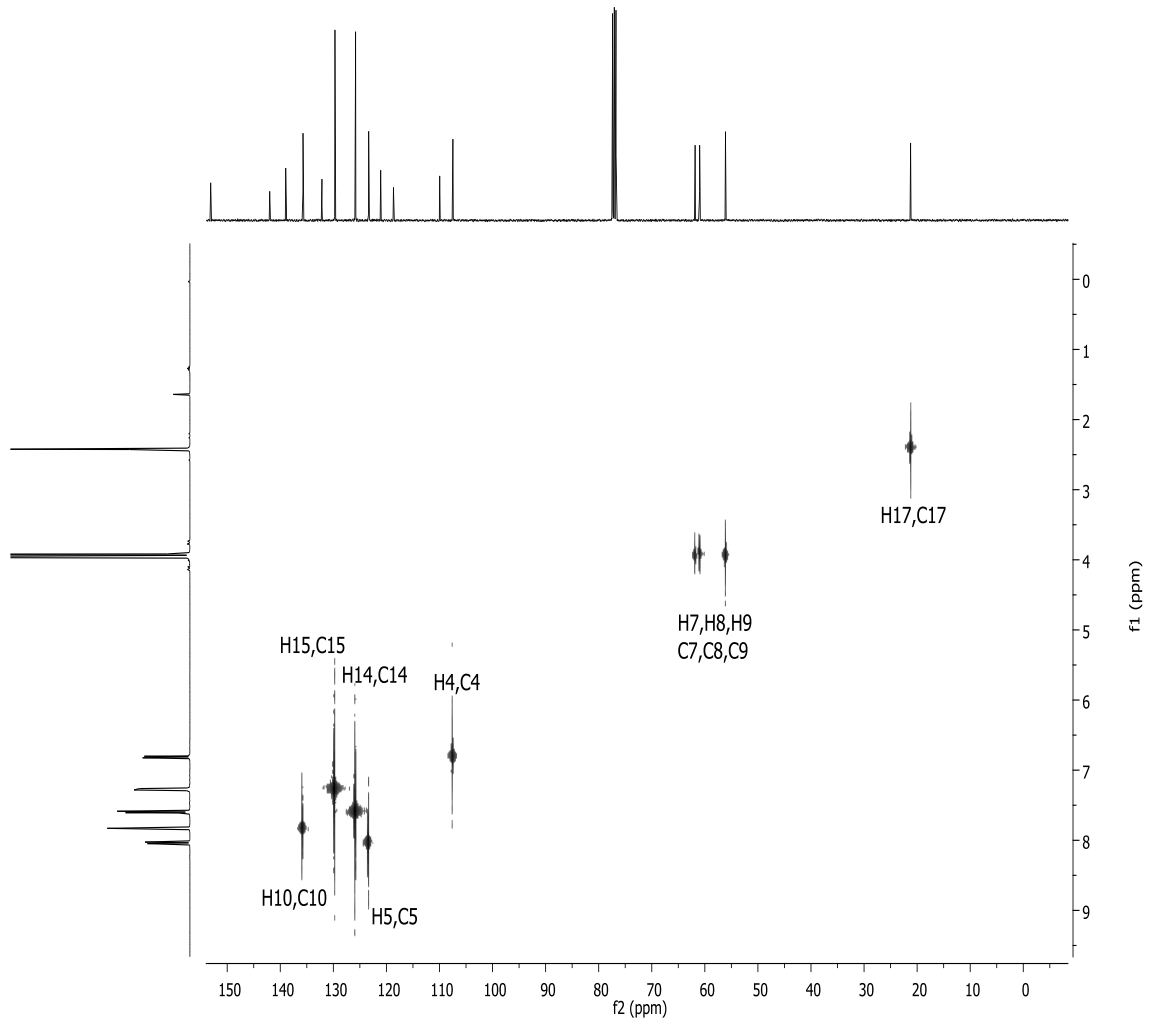
^1H -NMR spektrumunda 2.42 ppm'deki 3 protonluk singlet ise pik H^{17} , 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^9 , 3.95 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^8 , 3.96 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^7 , 6.82 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.28 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 7.61 ppm'deki 2 protonluk pik H^{14} , 7.83 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} , 8.05 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.



Şekil 3.37: 2b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 21.23 ppm'deki pik C^{17} , 56.11 ppm'deki pik C^9 , 60.97 ppm'deki pik C^8 , 61.83 ppm'deki pik C^7 , 107.47 ppm'deki pik C^4 , 109.95 ppm'deki pik C^{11} , 118.67 ppm'deki pik C^{12} , 121.07 ppm'deki pik C^6 , 123.34 ppm'deki pik C^5 , 125.80 ppm'deki pik C^{14} , 129.694 ppm'deki pik C^{15} , 132.14 ppm'deki pik C^{13} , 135.71 ppm'deki pik C^{10} , 138.97 ppm'deki pik C^{16} , 141.98 ppm'deki pik C^2 , 153.11 ppm'deki pik C^1 ve 155.74 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehyt (2)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir

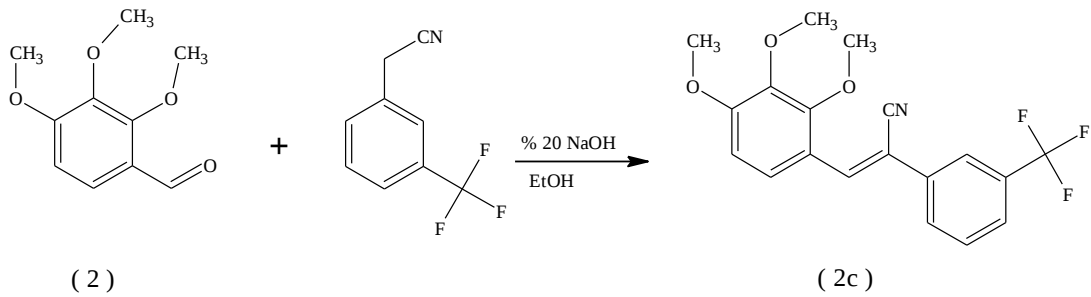
^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumuyla desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.38'de verilmiştir.



Şekil 3.38: **2b** bileşiğinin HETCOR spektrumu

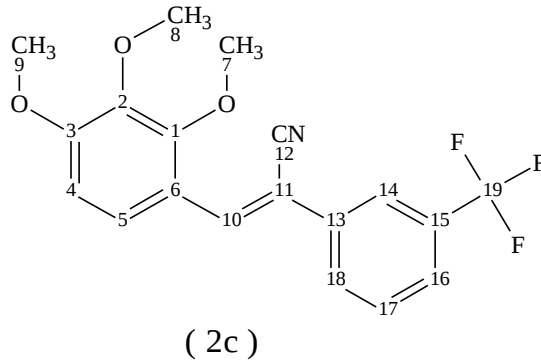
3.3.3. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2c) Sentezi

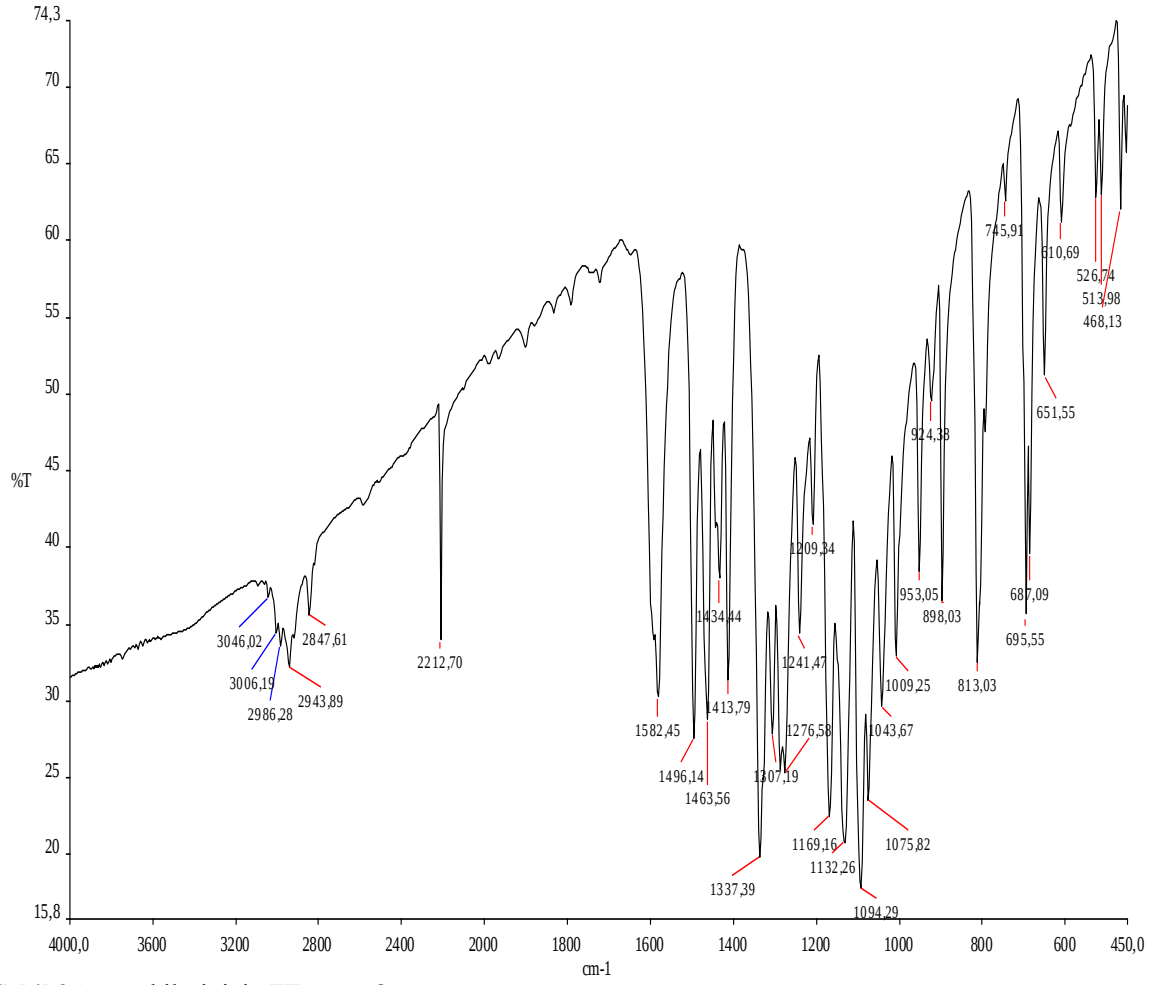
2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-(triflorometil)-fenilasetonitril 0.99 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 0.79 g sarı renkli katı ürün (**2c**) elde edildi. Verim:% 40. Molekül ağırlığı 363.33 g/mol.



3.3.3.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2c)

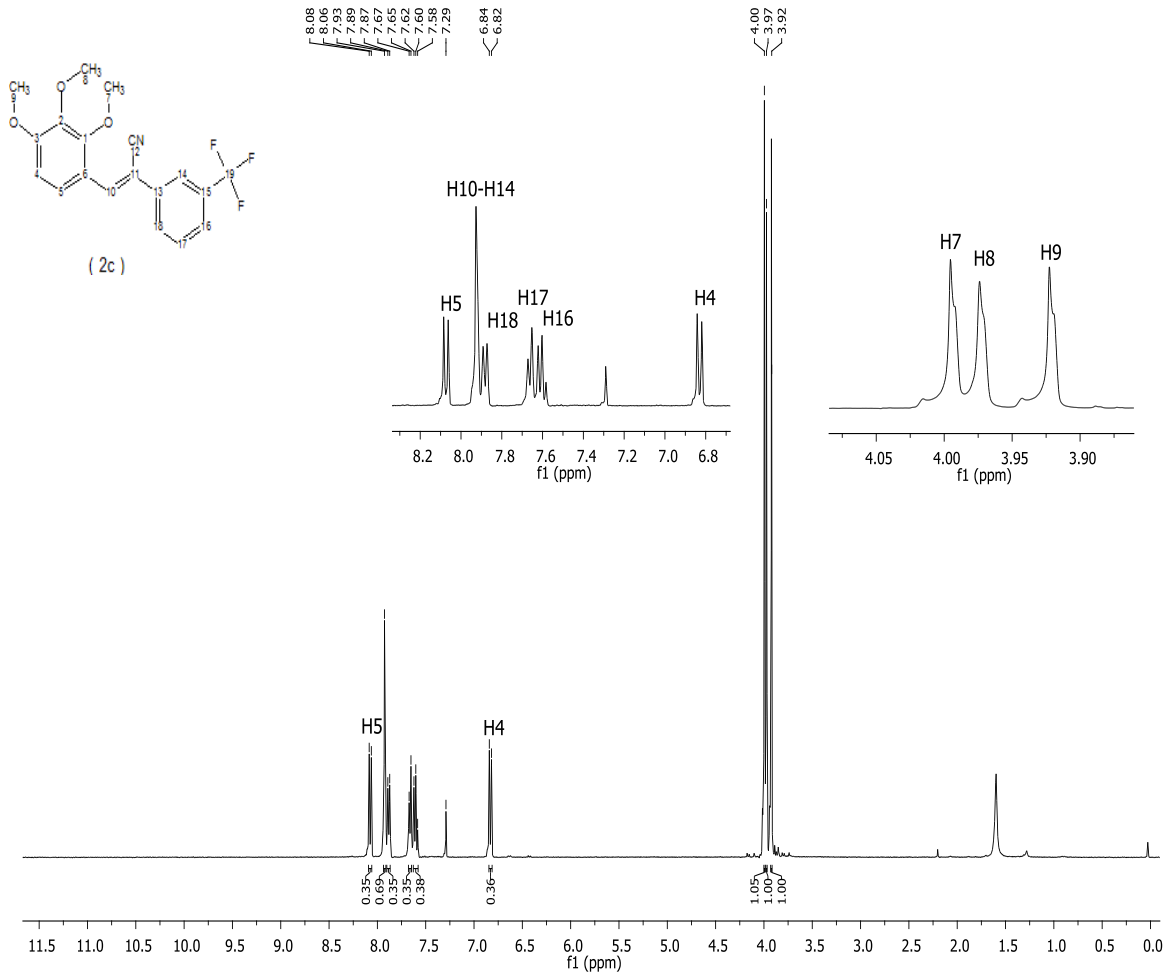
Karakterizasyonu





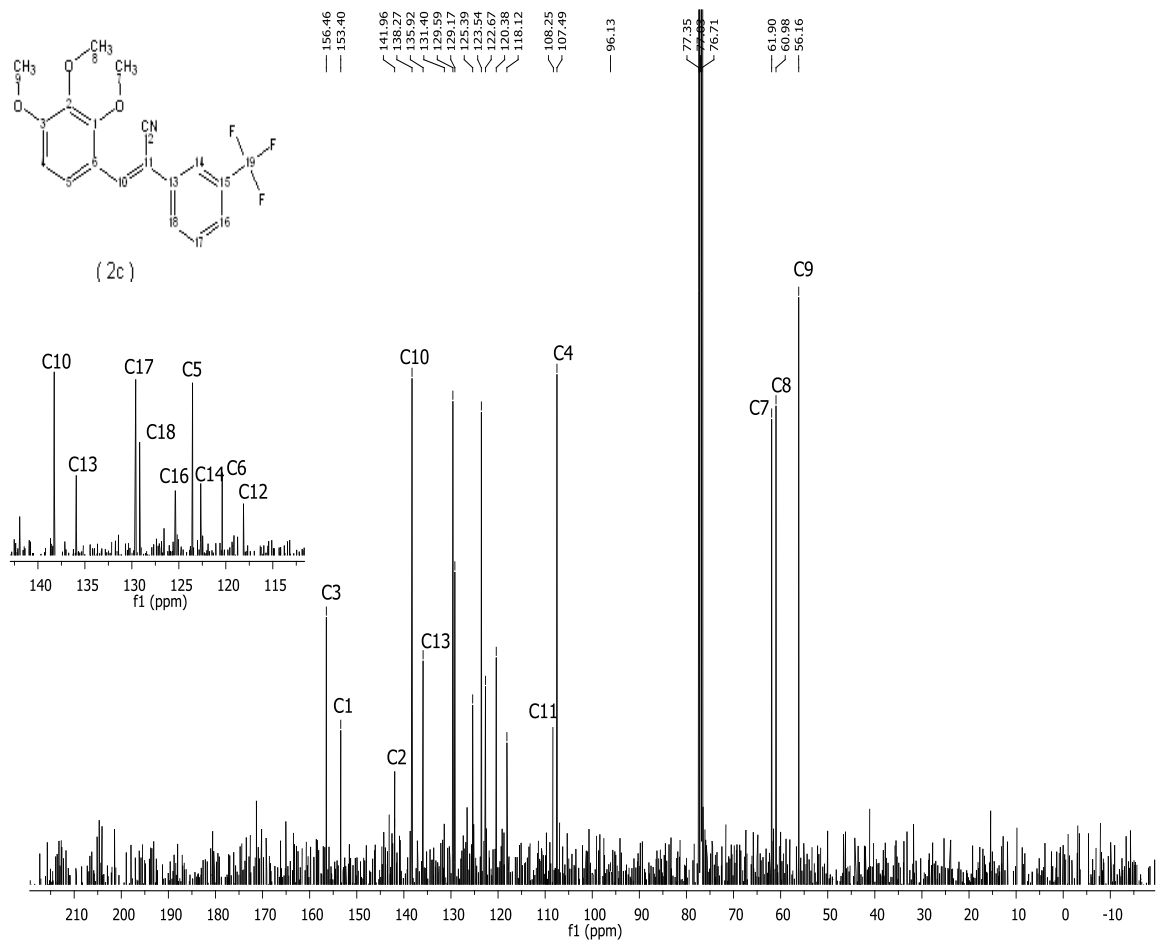
Şekil 3.39: 2c bileşiğinin FT-IR spektrumu

2c bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3038 ve 3010 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2935 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2212 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1461, 1496, 1582 ve 1600 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1132 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehyt (2)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-(triflorometil)akrilonitril'e ait 2251 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (2c), 2212 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.40: **2c** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

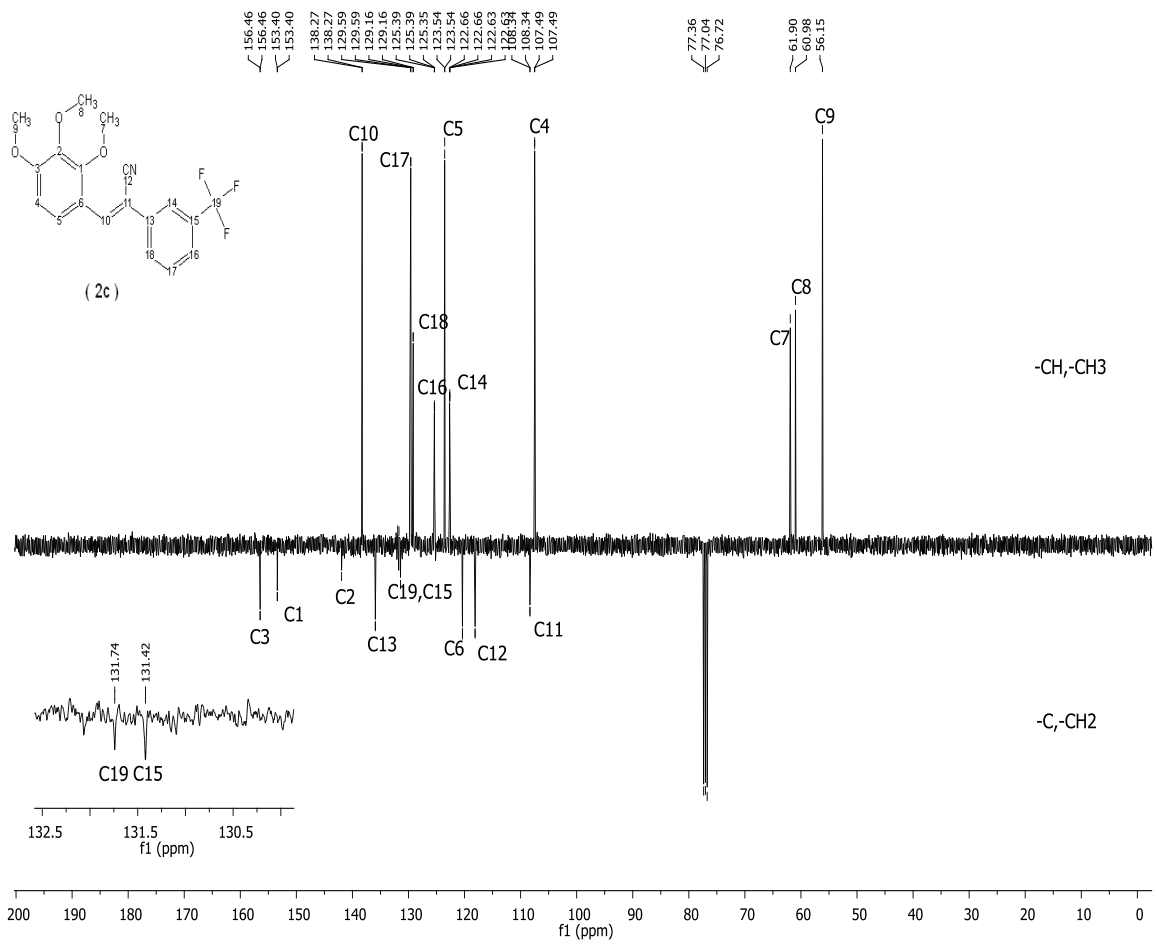
¹H-NMR spektrumunda 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H⁹, 3.97 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H⁸, 4.00 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H⁷, 6.84 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁴, 7.62 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H¹⁶, 7.67 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H¹⁷, 7.89 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H¹⁸, 7.93 ppm'deki 2 protonluk singlet pik H¹⁰ ve H¹⁴, 8.08 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁵'e aittir. ¹H-NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl₃'e aittir.



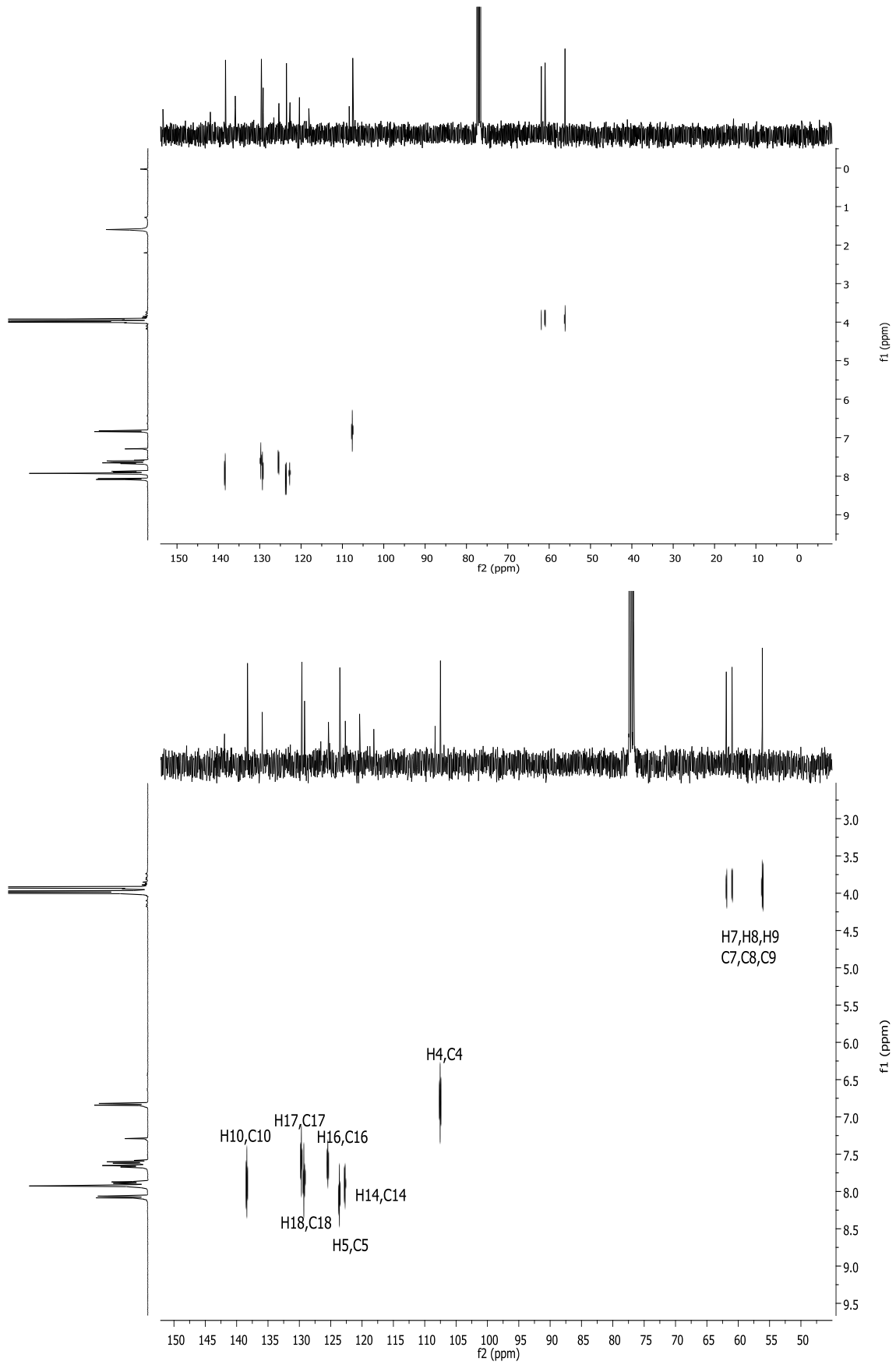
Şekil 3.41: 2c bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.16 ppm'deki pik C^9 , 60.98 ppm'deki pik C^8 , 61.90 ppm'deki pik C^7 , 107.49 ppm'deki pik C^4 , 108.35 ppm'deki pik C^{11} , 118.12 ppm'deki pik C^{12} , 120.38 ppm'deki pik C^6 , 122.67 ppm'deki pik C^{14} , 123.54 ppm'deki pik C^5 , 125.35 ppm'deki pik C^{16} , 129.17 ppm'deki pik C^{18} , 129.59 ppm'deki pik C^{17} , 135.92 ppm'deki pik C^{13} , 138.26 ppm'deki pik C^{10} , 141.94 ppm'deki pik C^2 , 153.40 ppm'deki pik C^1 ve 156.46 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Bileşiğin APT spektrumu dan kuarterner karbonlar olan C^{15} ve C^{19} 'un yeri ^{13}C -NMR'de gözlenmemesine rağmen APT spektrumunda açıkça gözlenmektedir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.42 ve Şekil 3.43'de verilmiştir.



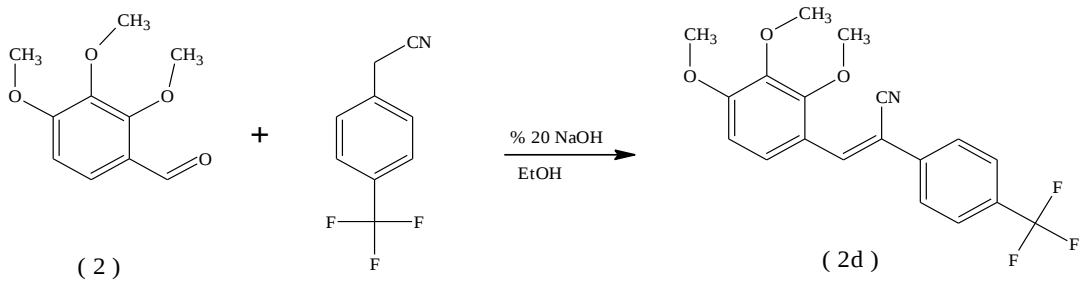
Şekil 3.42: 2c bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.43: 2c bileşiğinin HETCOR spektrumu

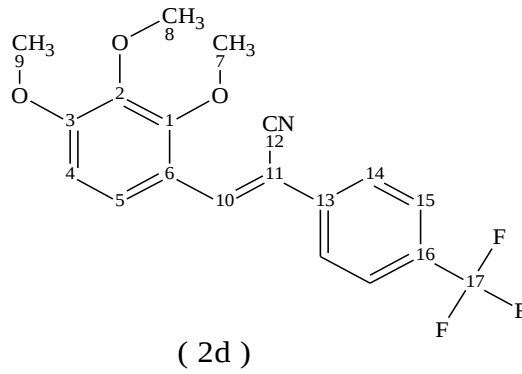
3.3.4. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2d) Sentezi

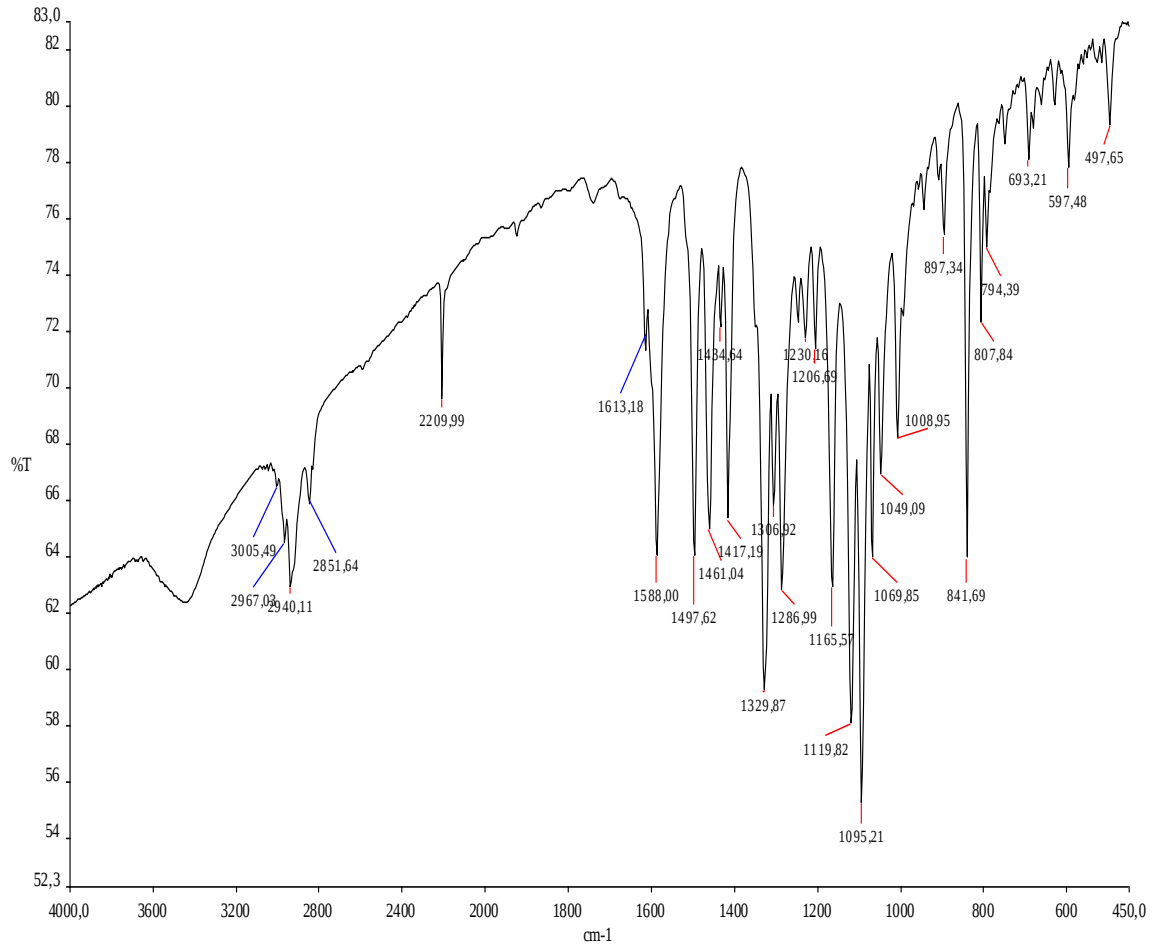
2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-(triflorometil)-fenilasetonitril 0.99 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 0.98 g sarı renkli katı ürün (**2d**) elde edildi. Verim:%50. Molekül ağırlığı 363.33 g/mol.



3.3.4.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2d)

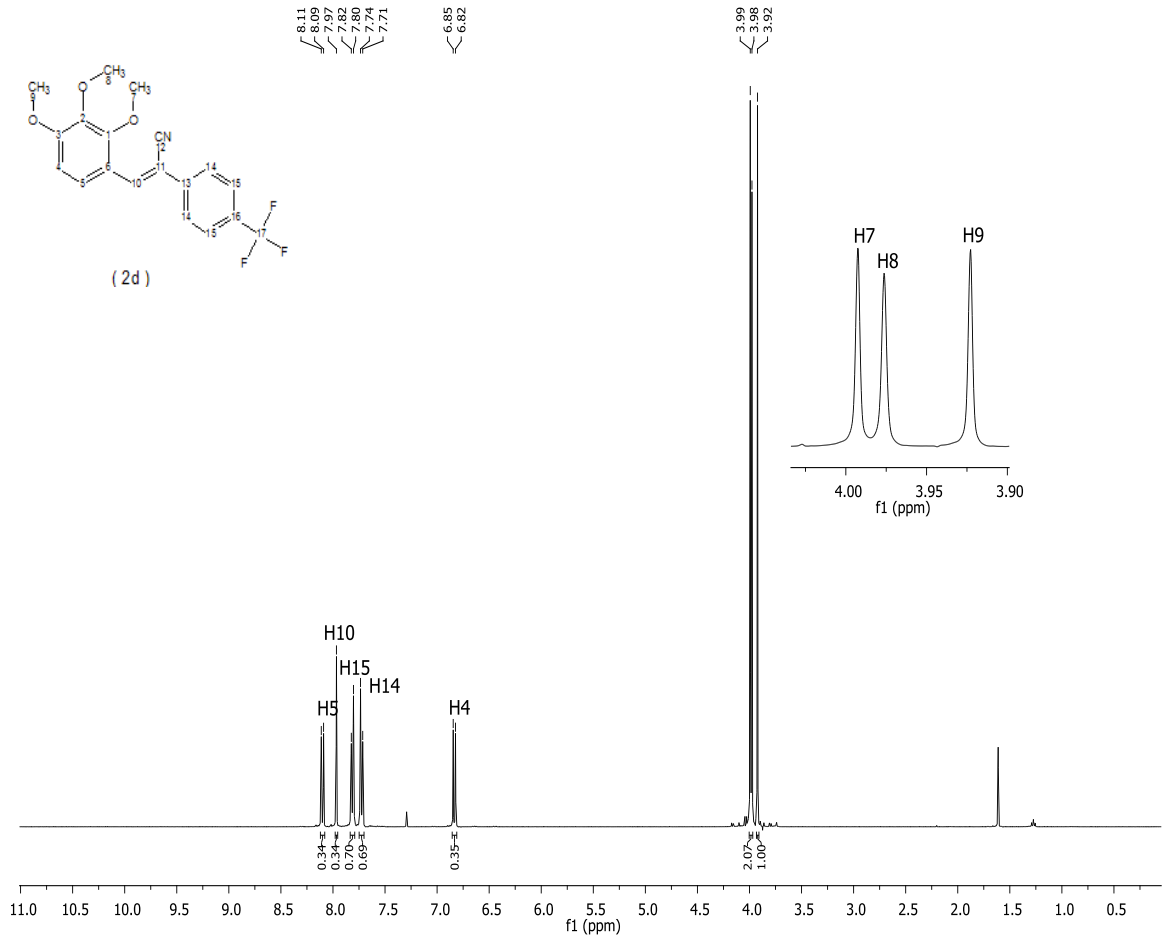
Karakterizasyonu





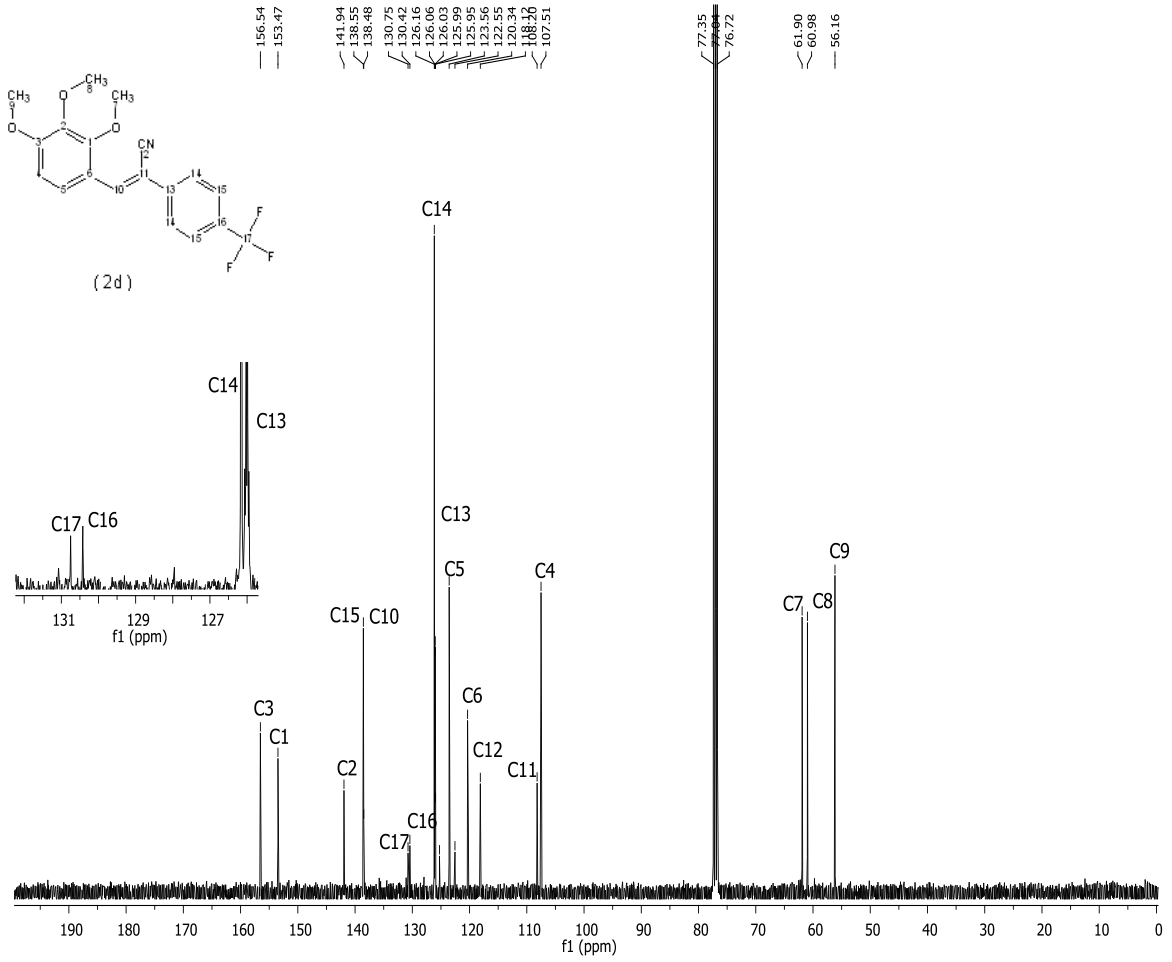
Şekil 3.44: 2d bileşiğinin FT-IR spektrumu

2d bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3005 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2940 ve 2967 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2851 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2209 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1461, 1497, 1588 ve 1615 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1119 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehyt (2)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-(triflorometil)fenilasetonitril'e ait 2252 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (2d), 2209 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.45: **2d** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^9 , 3.98 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^8 , 3.99 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^7 , 6.85 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.74 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.82 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 7.97 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} ve 8.11 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

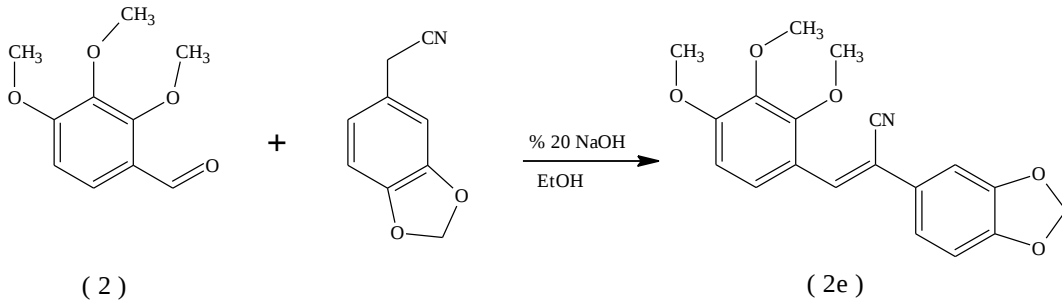


Şekil 3.46: 2d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

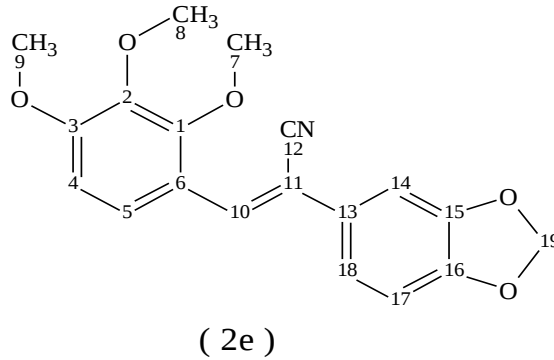
^{13}C -NMR spektrumunda 56.16 ppm'deki pik C^9 , 60.98 ppm'deki pik C^8 , 61.90 ppm'deki pik C^7 , 107.51 ppm'deki pik C^4 , 108.20 ppm'deki pik C^{11} , 118.12 ppm'deki pik C^{12} , 120.34 ppm'deki pik C^6 , 123.56 ppm'deki pik C^5 , 125.95 ppm'deki pik C^{13} , 126.16 ppm'deki pik C^{14} , 130.42 ppm'deki pik C^{16} , 130.75 ppm'deki pik C^{17} , 138.48 ppm'deki pik C^{10} , 138.55 ppm'deki pik C^{15} , 141.94 ppm'deki pik C^2 , 153.47 ppm'deki pik C^1 ve 156.54 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehyt (**2**)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir

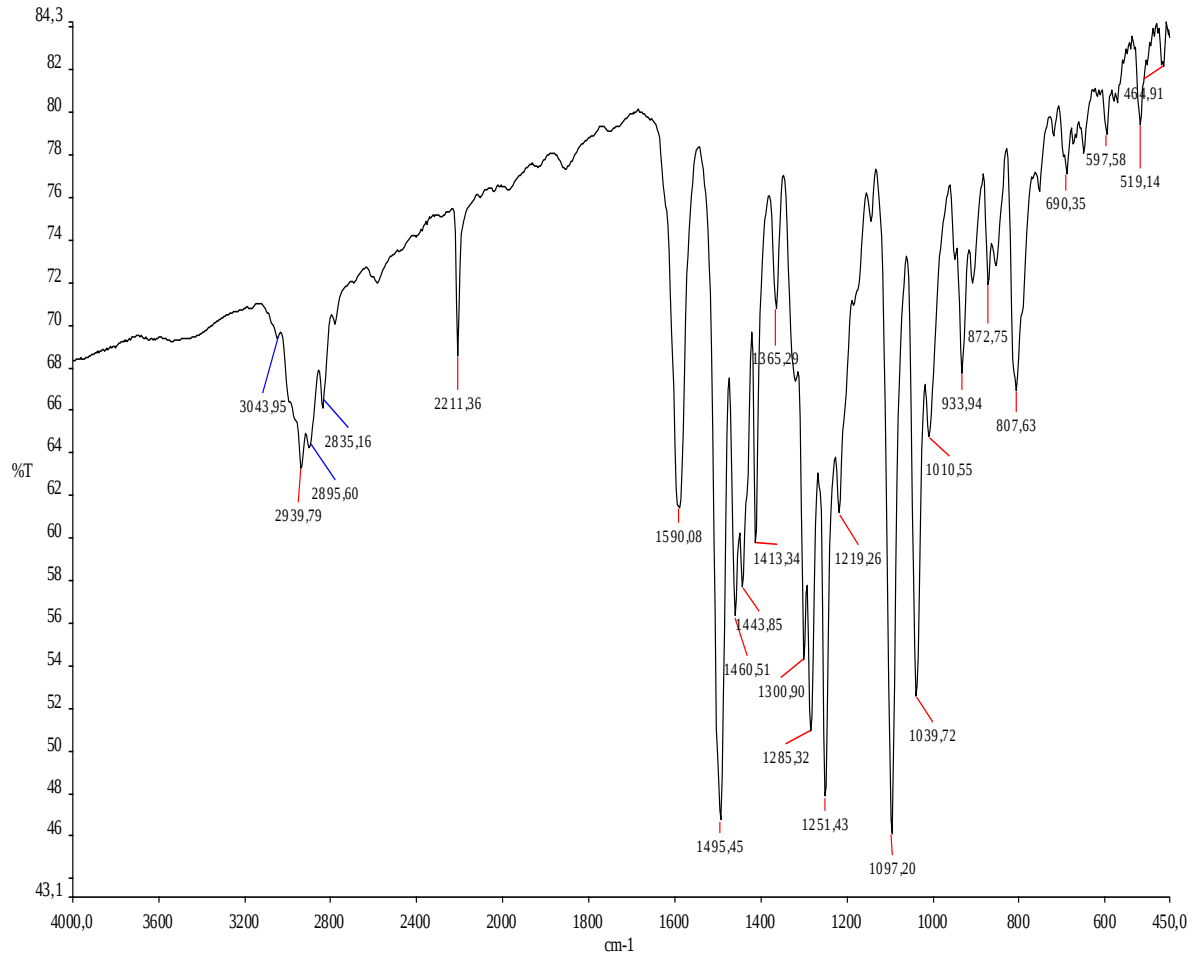
3.3.5. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (2e) Sentezi

2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3,4-(metilendioksi)-fenilasetonitril 0.87 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi 1.47 g sarı renkli katı ürün (**2e**) elde edildi. Verim:%80. Molekül ağırlığı 339.34 g/mol.



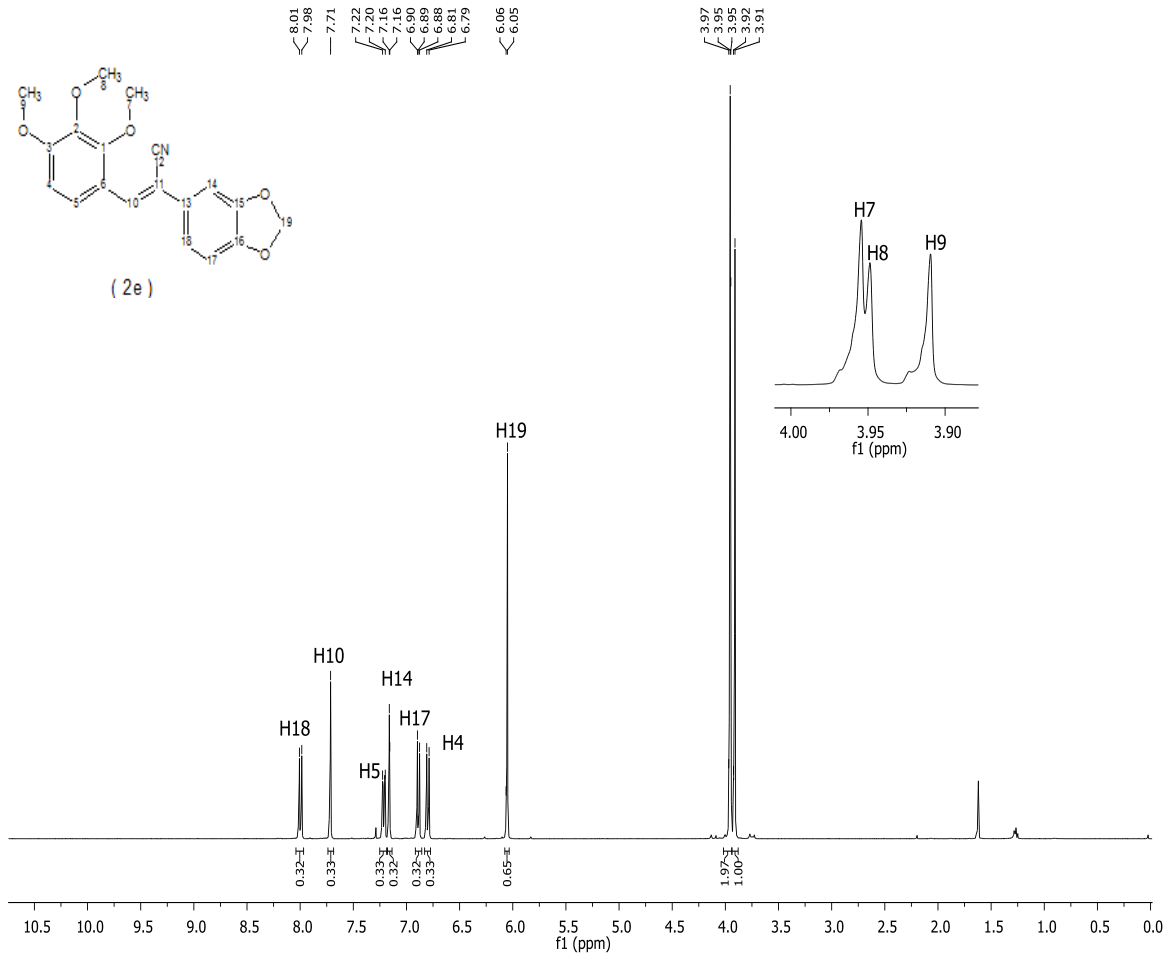
3.3.5.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,4-(Metilendioksi)Fenil)Akrilonitrilin (2e) Karakterizasyonu





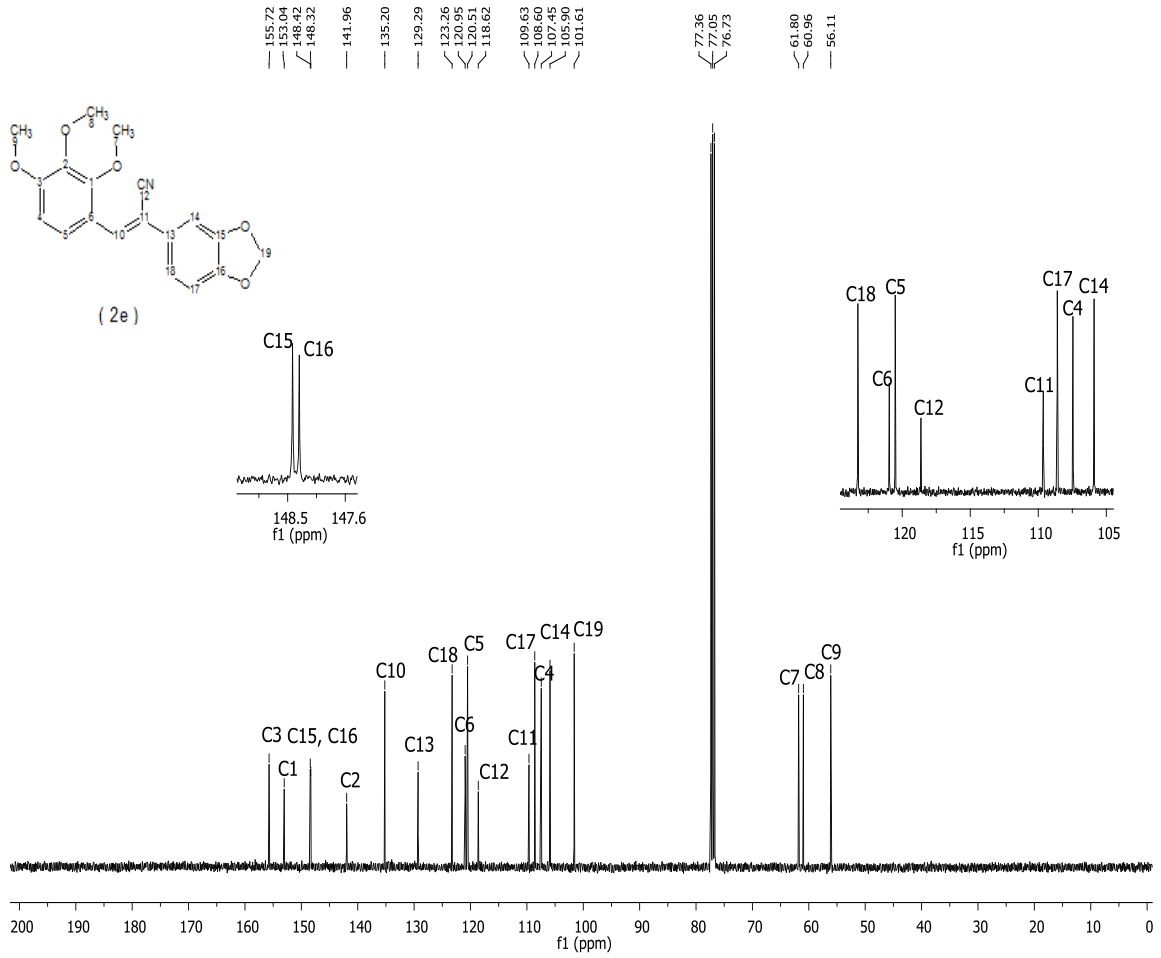
Şekil 3.47: **2e** bileşiğinin FT-IR spektrumu

2e bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3043 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2895 ve 2939 cm⁻¹'de, -OCH₃ gerilme titreşimine ait pik 2835 cm⁻¹'de, C≡N'e ait pik 2211 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1413, 1495 ve 1590 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1682 cm⁻¹'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3,4-(metilendioksi)fenilasetonitril'e ait 2245 cm⁻¹'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**2e**), 2212 cm⁻¹'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.48: 2e bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

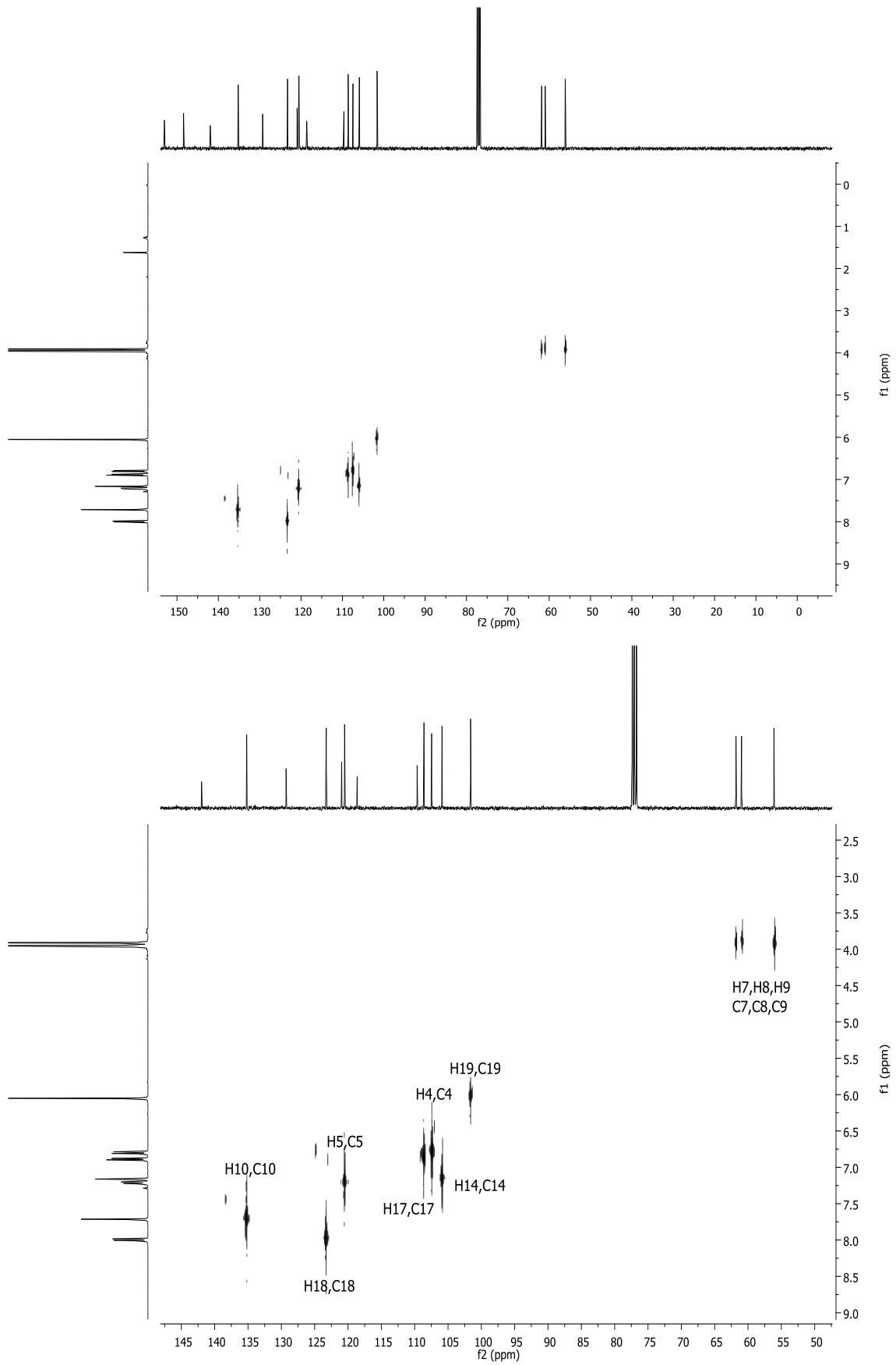
^1H -NMR spektrumunda 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^9 , 3.95 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^8 , 3.97 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^7 , 6.09 ppm'deki 2 protonluk singlet pik H^{19} , 6.81 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 6.90 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{17} , 7.16 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{14} , 7.71 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 7.22 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{10} ve 8.01 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{18} 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.



Şekil 3.49: **2e** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 56.11 ppm'deki pik C⁹, 60.96 ppm'deki pik C⁸, 61.80 ppm'deki pik C⁷, 101.61 ppm'deki pik C¹⁹, 105.90 ppm'deki pik C¹⁴, 107.45 ppm'deki pik C⁴, 108.60 ppm'deki pik C¹⁷, 109.63 ppm'deki pik C¹¹, 118.62 ppm'deki pik C¹², 120.51 ppm'deki pik C⁵, 120.95 ppm'deki pik C⁶, 123.26 ppm'deki pik C¹⁸, 129.29 ppm'deki pik C¹³, 135.20 ppm'deki pik C¹⁰, 141.96 ppm'deki pik C², 148.32 ppm'deki pik C¹⁶, 148.42 ppm'deki pik C¹⁵, 153.04 ppm'deki pik C¹ ve 155.72 ppm'deki pik C³'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehyt (**2**)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumuyla desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.50'de verilmiştir.

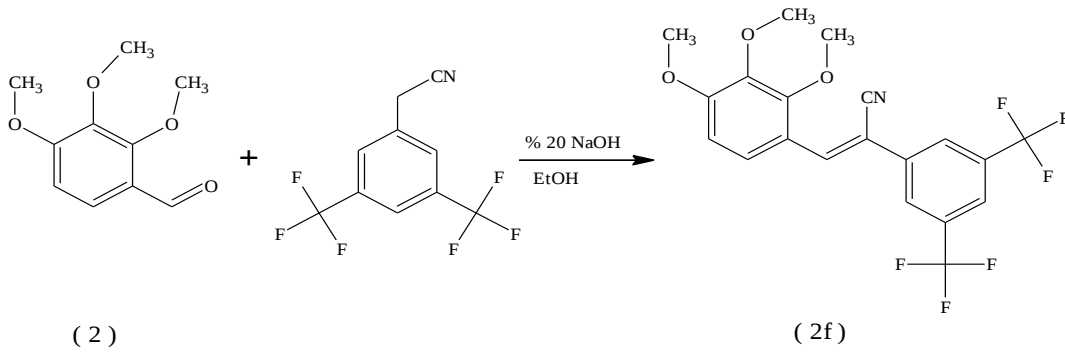


Şekil 3.50: 2e bileşiğinin HETCOR spektrumu

3.3.6. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2f)

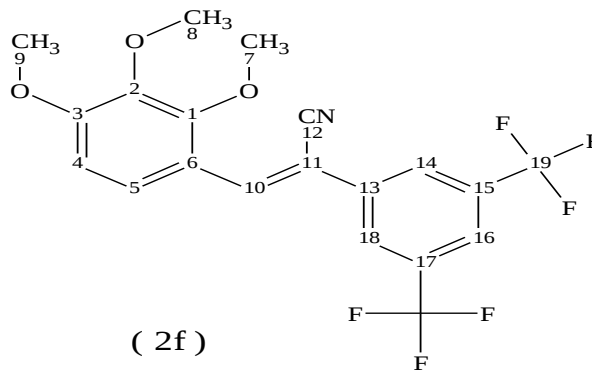
Sentezi

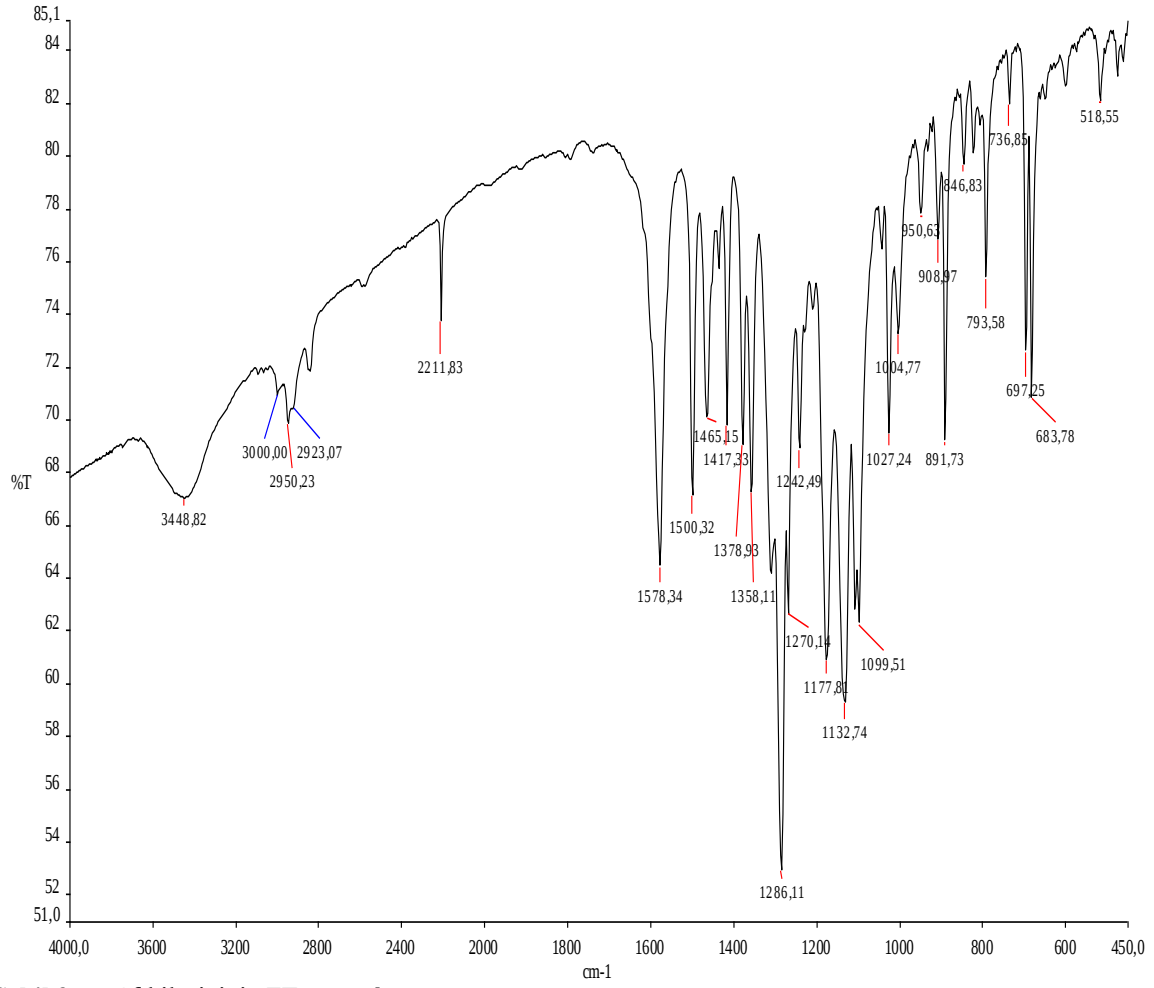
2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3,5-bis(triflorometil)-fenilasetonitril 0.87 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.61 g sarı renkli katı ürün (**2f**) elde edildi. Verim:%88. Molekül ağırlığı 431.33 g/mol.



3.3.6.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Akrilonitrilin (2f)

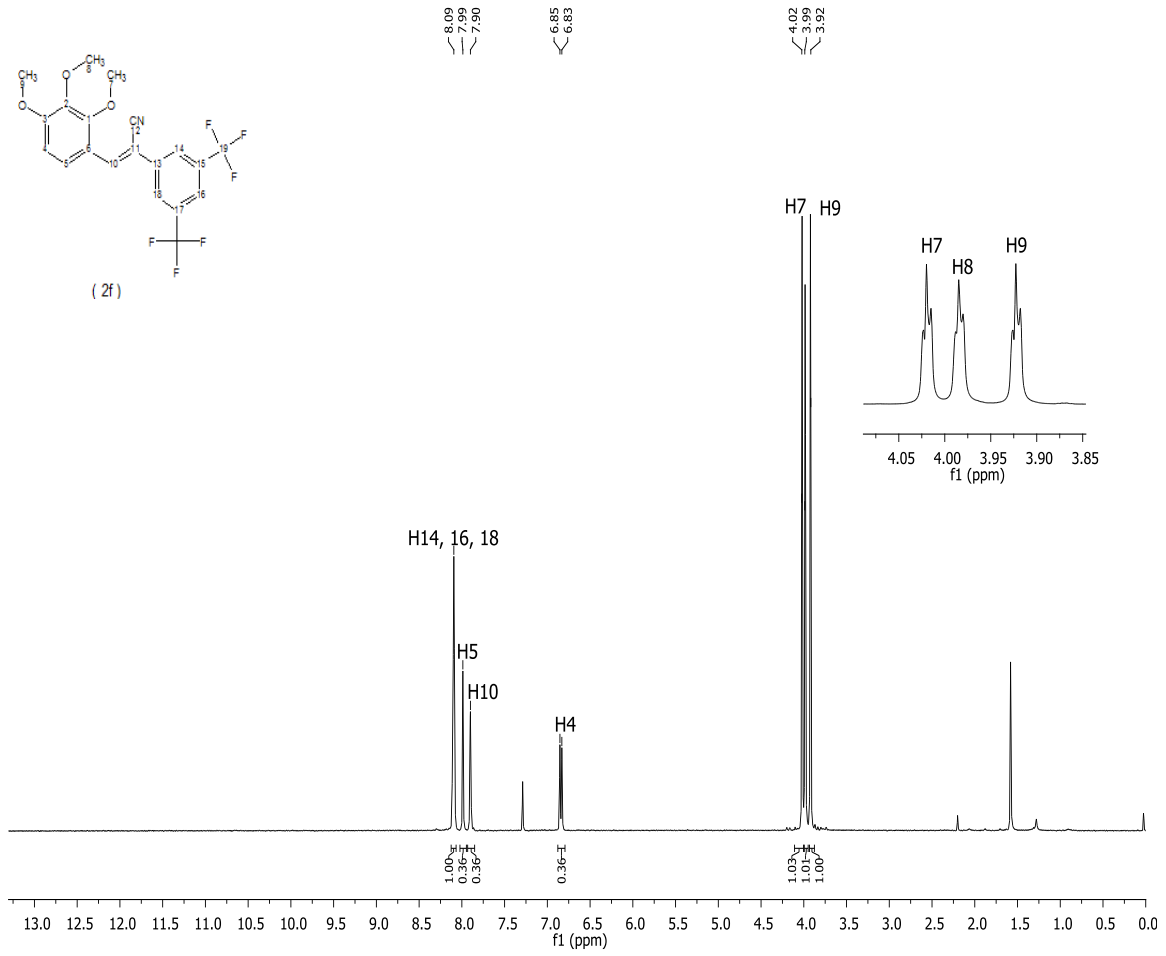
Karakterizasyonu





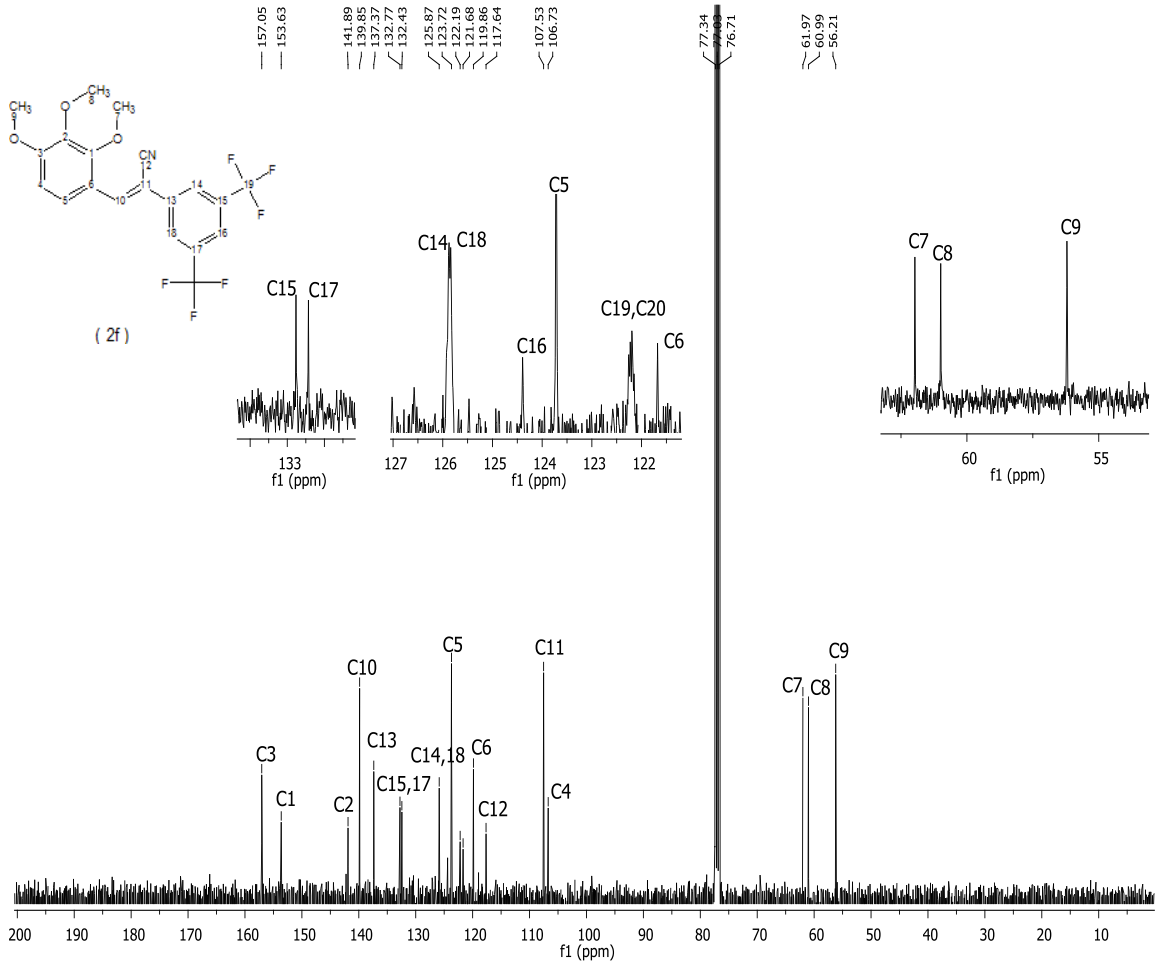
Şekil 3.51: **2f** bileşiğinin FT-IR spektrumu

2f bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3000 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2950 ve 2923 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2211 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1413 , 1465 , 1500 ve 1578 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1132 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3,5-bis(triflorometil)fenilasetonitrile ait 2255 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**2f**), 2211 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. 52: 2f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 3.92 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^9 , 3.99 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^8 , 4.02 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^7 , 6.85 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.90 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} , 7.99 ppm'deki dublet pik H^5 ve 8.09 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{14} , H^{16} , H^{18} 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 1.50 ve 7.31 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

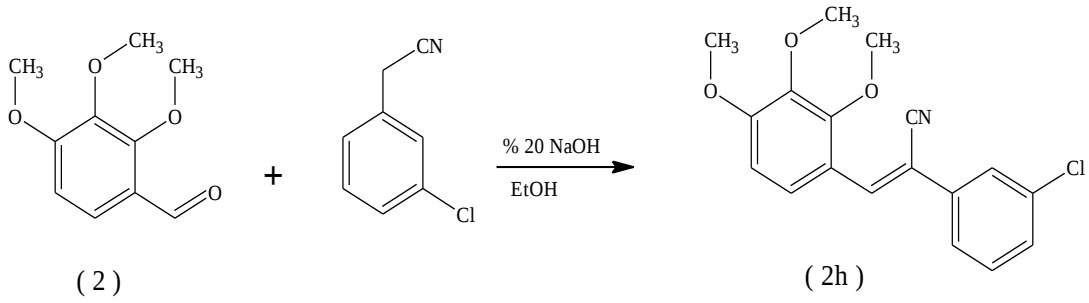


Şekil 3.53: 2f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 56.21 ppm'deki pik C^9 , 60.99 ppm'deki pik C^8 , 61.97 ppm'deki pik C^7 , 106.73 ppm'deki pik C^4 , 107.53 ppm'deki pik C^{11} , 117.64 ppm'deki pik C^{12} , 119.86 ppm'deki pik C^6 , 121.68 ppm'deki pik C^{20} , 122.19 ppm'deki pik C^{19} , 123.72 ppm'deki pik C^5 , 124.37 ppm'deki pik C^{16} , 125.87 ppm'deki pik C^{14} ve C^{18} , 132.43 ppm'deki pik C^{17} , 132.77 ppm'deki pik C^{15} , 137.37 ppm'deki pik C^{13} , 139.85 ppm'deki pik C^{10} , 141.89 ppm'deki pik C^2 , 153.63 ppm'deki pik C^1 ve 157.05 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (2f)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'de gözlenen pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir

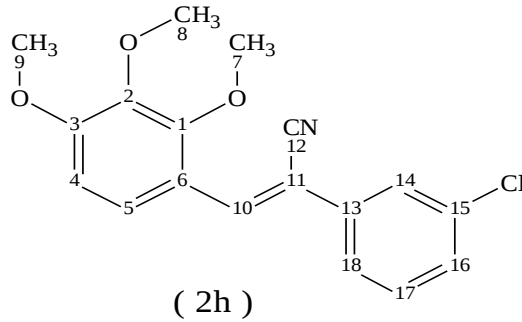
3.3.7. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (2h) Sentezi

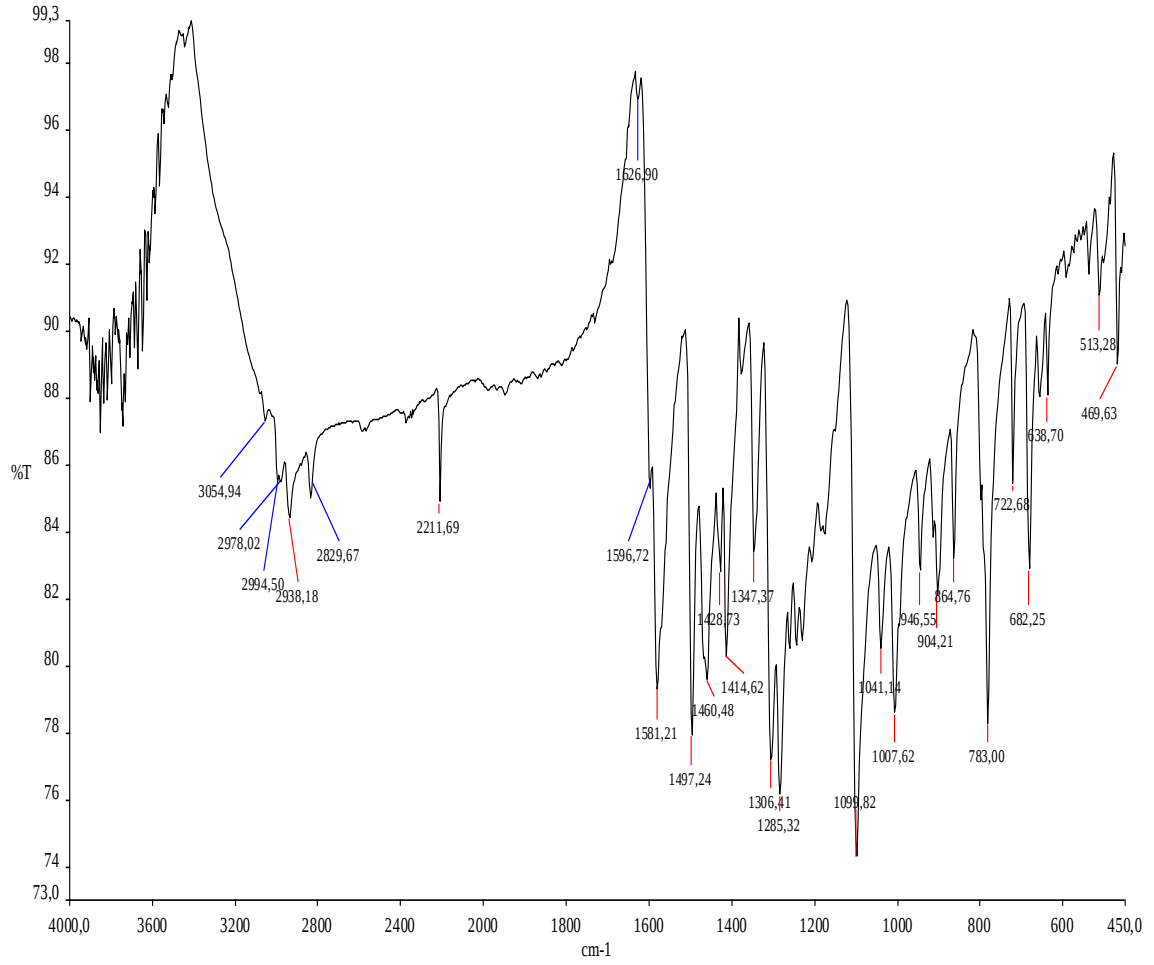
2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 3-klorofenilasetonitril 0.82 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.51 g sarı renkli katı ürün (**2h**) elde edildi. Verim:% 85. Molekül ağırlığı 329.78 g/mol.



3.3.7.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(3-Klorofenil)Akrilonitrilin (2h)

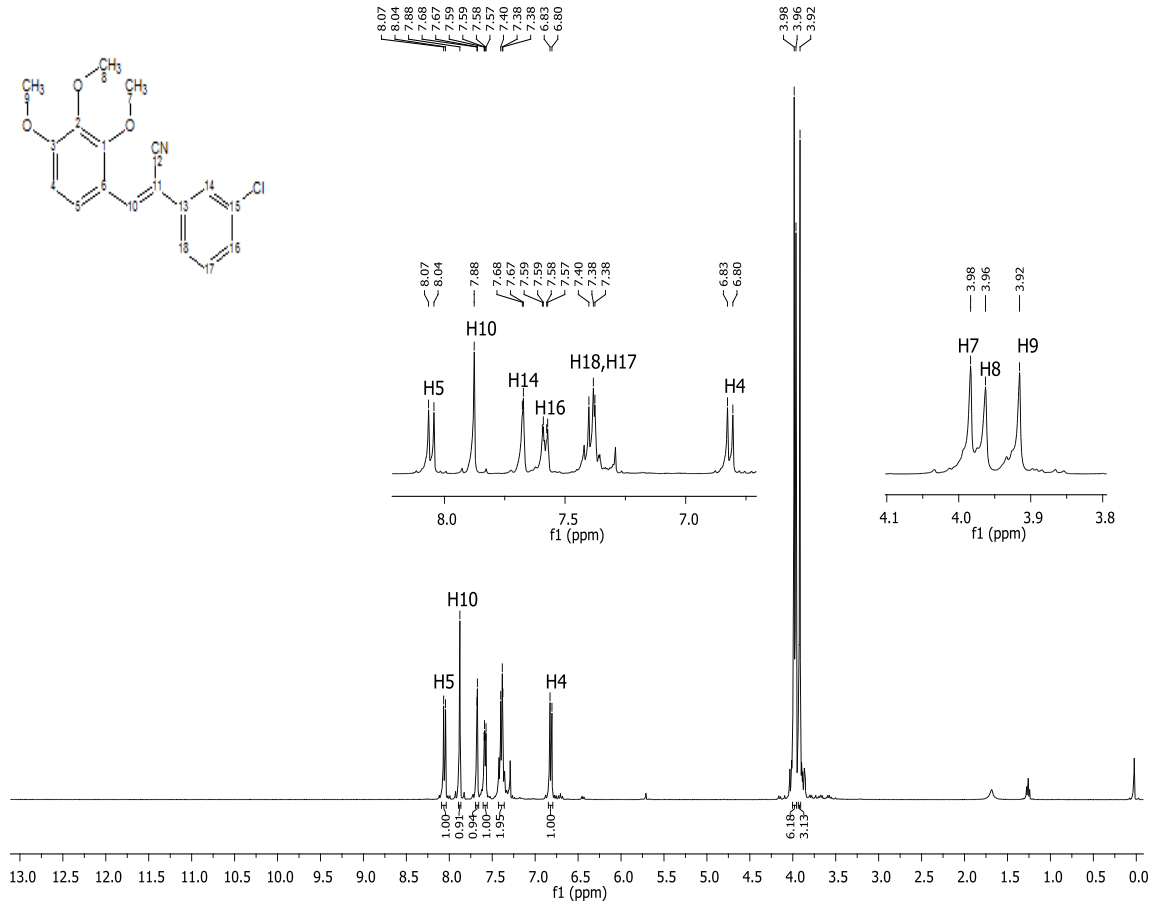
Karakterizasyonu





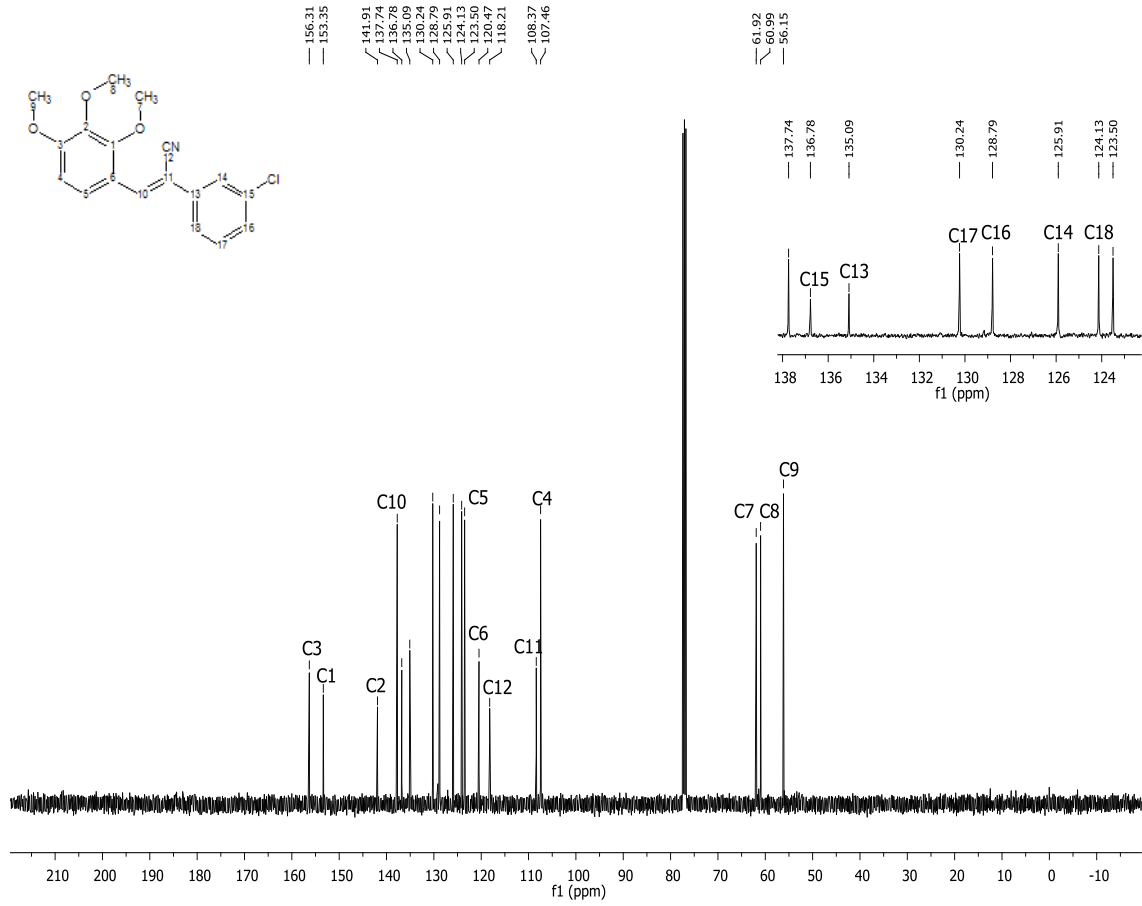
Şekil 3.54: 2h bileşiğinin FT-IR spektrumu

2h bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2994 ve 3054 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2938 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2829 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2211 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1497, 1581, 1596 ve 1626 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (2)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 3-klorofenilasetonitril'e ait nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (2h), 2211 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.55: 2h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

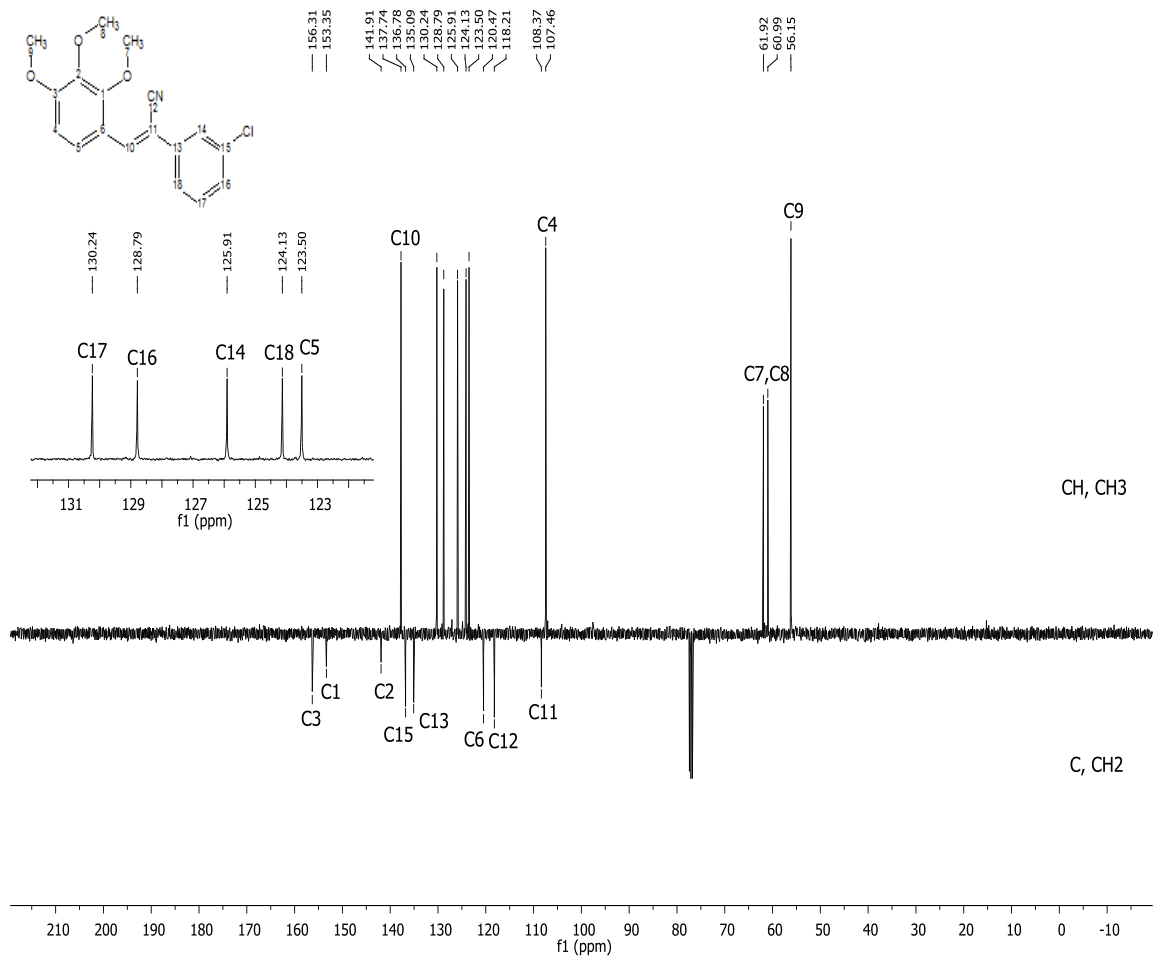
^1H -NMR spektrumunda 3.98, 3.96 ve 3.92 ppm'deki 9 protonluk pikler H^7 , H^8 ve H^9 , 6.83 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.38-7.40 ppm'deki 2 protonluk mutiplet pik H^{18} ve H^{17} , 7.58 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{16} , 7.68 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{14} , 7.88 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} ve 8.07 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehit protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.29 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.



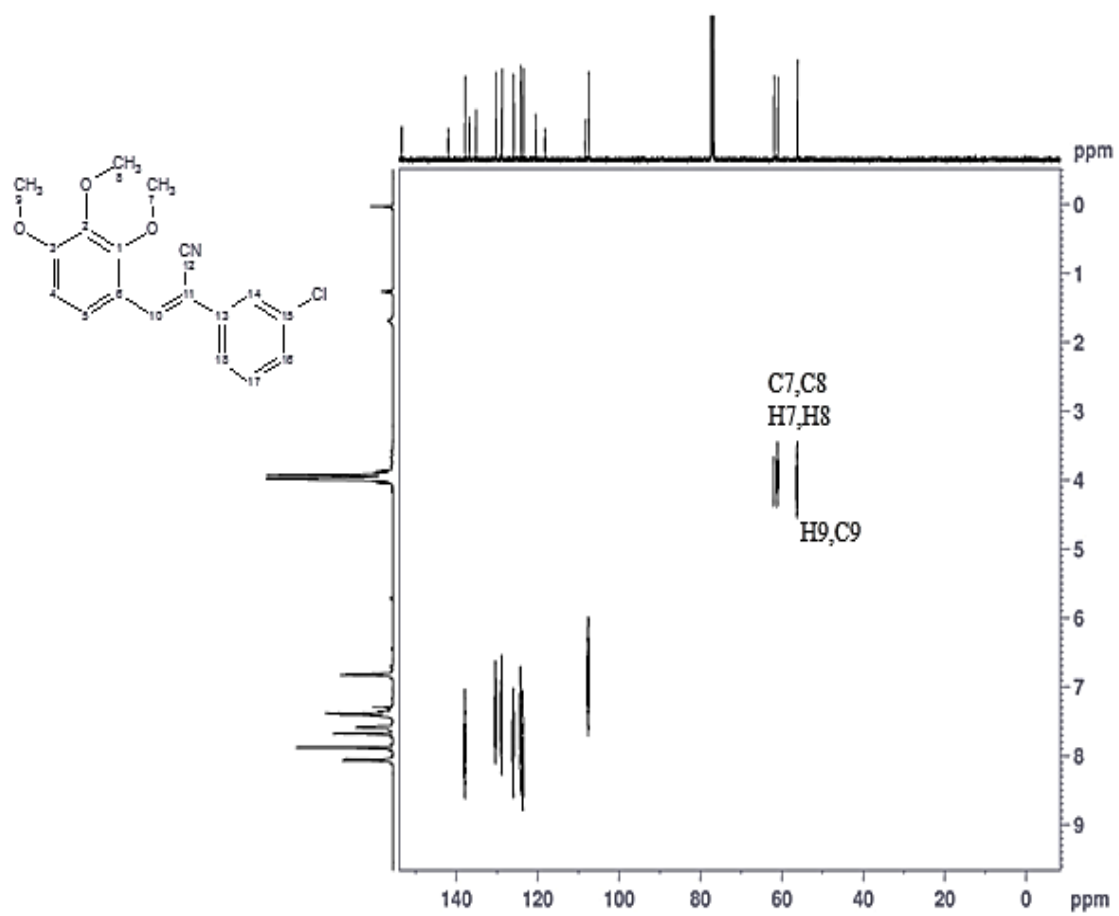
Şekil 3.56: 2h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 61.92, 60.99 ve 56.15 ppm'deki pik C^7 , C^8 ve C^9 , 107.46 ppm'deki pik C^4 , 108.37 ppm'deki pik C^{11} , 118.21 ppm'deki pik C^{12} , 120.47 ppm'deki pik C^6 , 123.50 ppm'deki pik C^5 , 124.13 ppm'deki pik C^{18} , 125.91 ppm'deki pik C^{14} , 128.79 ppm'deki pik C^{16} , 130.24 ppm'deki pik C^{17} , 135.09 ppm'deki pik C^{13} , 136.78 ppm'deki pik C^{15} , 137.74 ppm'deki pik C^{10} , 141.91 ppm'deki pik C^2 , 143.04 ppm'deki pik C^2 , 153.35 ppm'deki pik C^1 ve 156.31 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR (2D) spektrumu ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.57 ve Şekil 3.58'de verilmiştir.



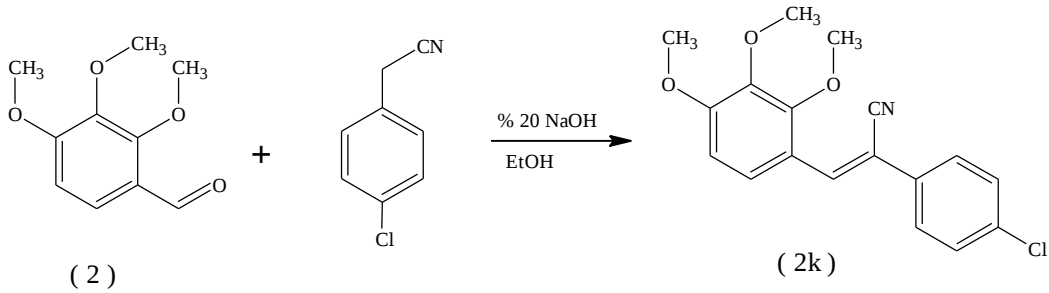
Şekil 3.57: **2h** bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.58: **2h** bileşiğinin HETCOR spektrumu

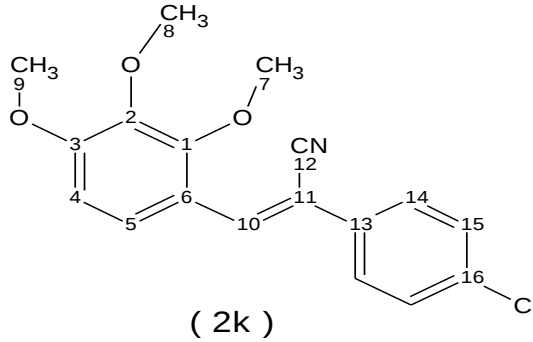
3.3.8. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (2k) Sentezi

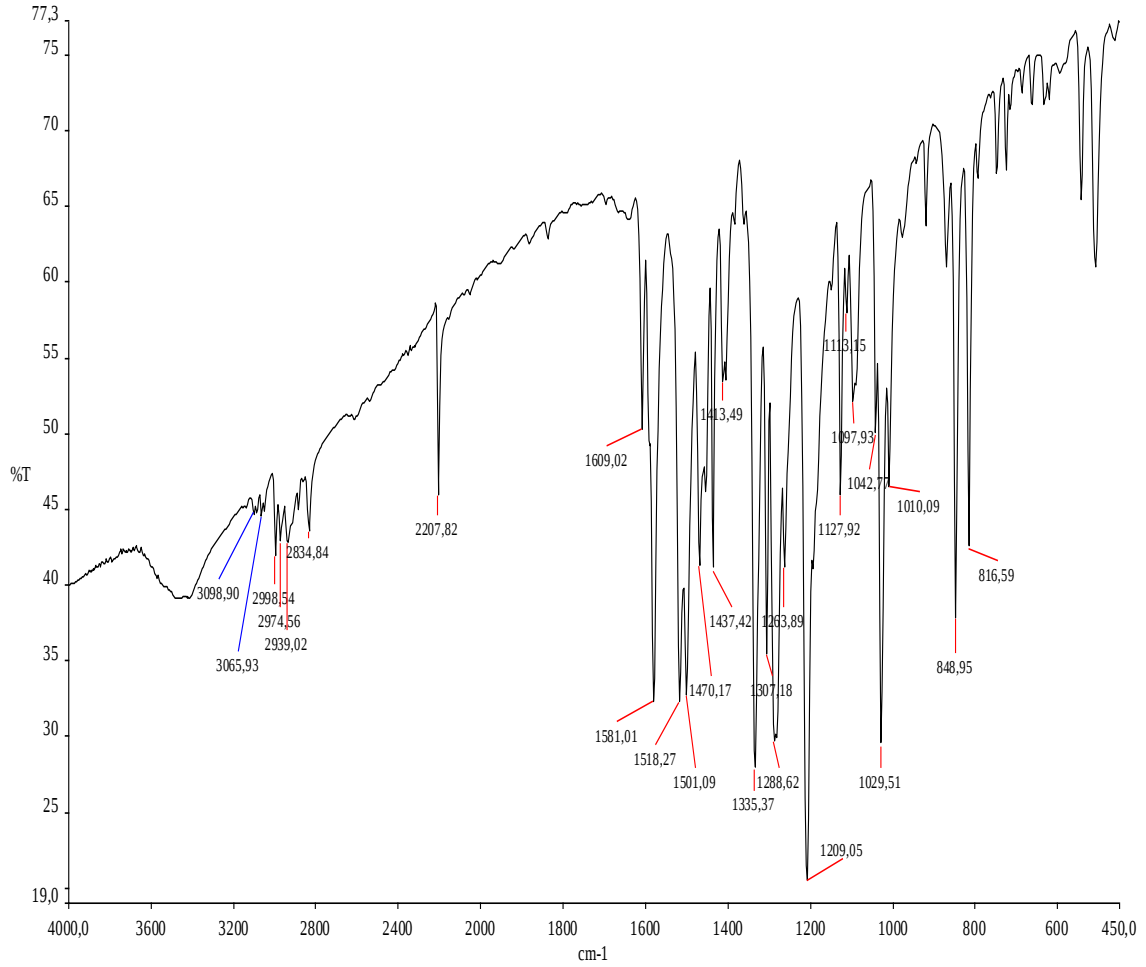
2,3,4-Trimetoksibenzaldehit (**2**) 1.06 g (5.4 mmol) ve 4-klorofenilasetonitril 0.82 g (5.4 mmol) bileşiği 100 mL etanol içinde 70°C’de, argon atmosferi altında çözüldü. Bu sıcaklıkta reaksiyon ortamına bulanıklık gözlenene kadar damla damla % 20’lik NaOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 30 dakika karıştırılarak devam ettirildi. Çöken akrilonitril bileşiği soğutulduktan sonra süzüldü, su ile yıkandı ve etanolde kristallendirildi. 1.40 g sarı renkli katı ürün (**2k**) elde edildi. Verim:% 78. Molekül ağırlığı 329.78 g/mol.



3.3.8.1. 2-(2,3,4-Trimetoksifenil)-1-(4-Klorofenil)Akrilonitrilin (2k)

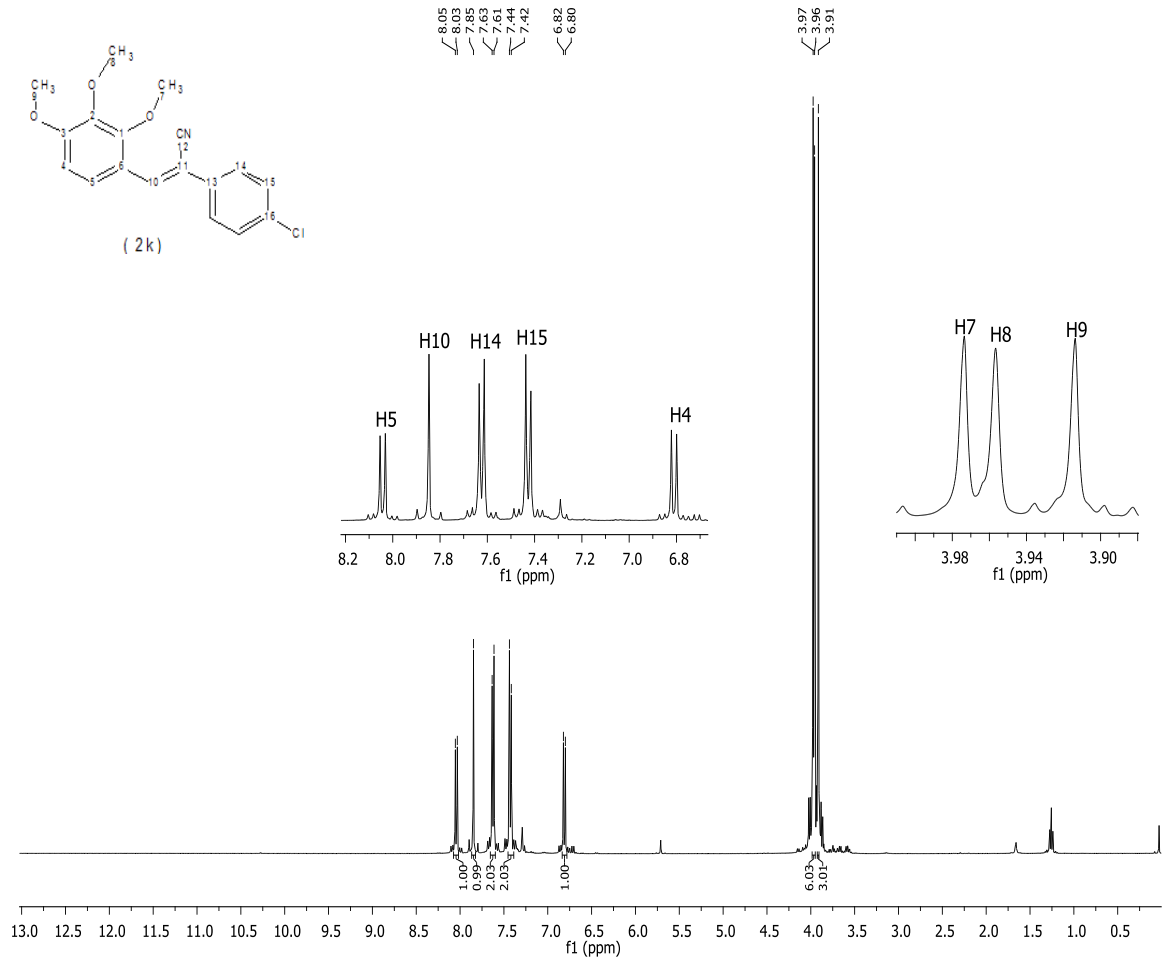
Karakterizasyonu





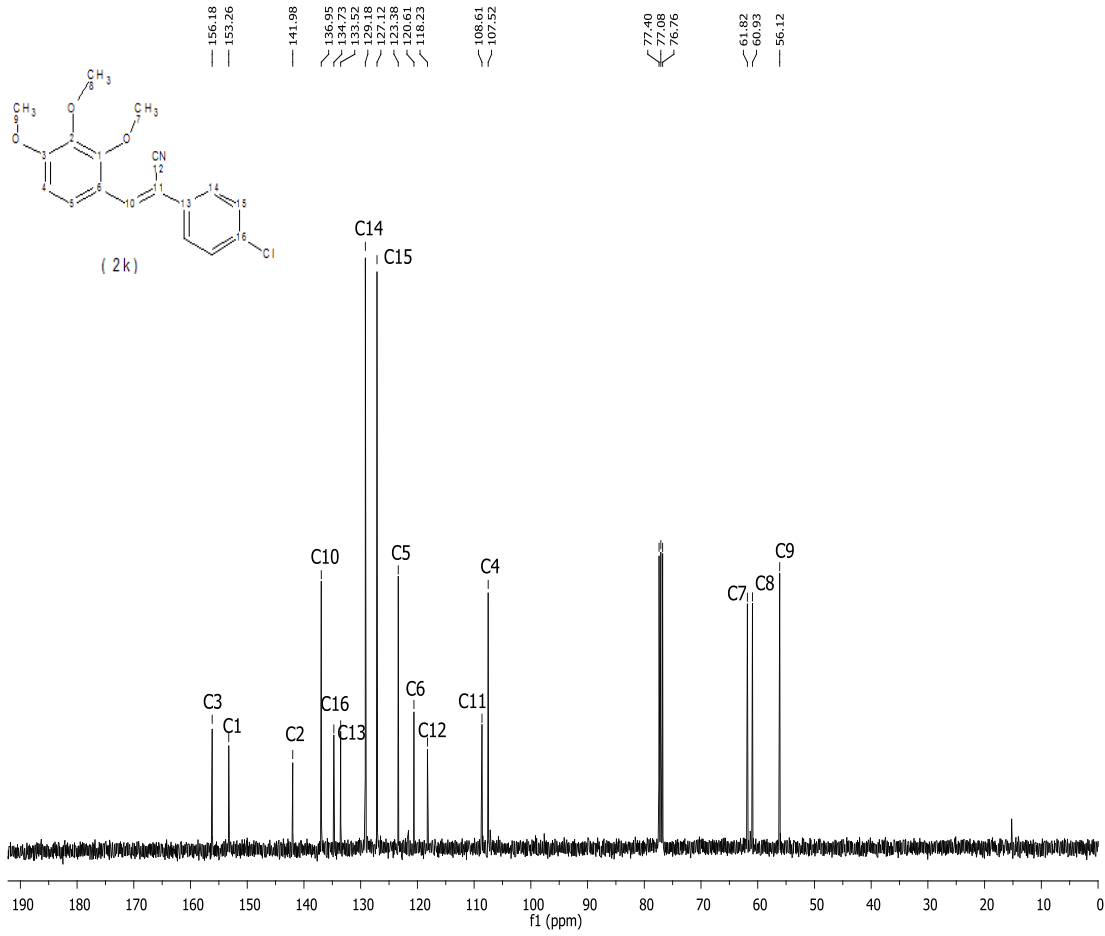
Şekil 3.59: **2k** bileşiğinin FT-IR spektrumu

2k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2998, 3065 ve 3098 cm^{-1} , alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2974 ve 2939 cm^{-1} 'de, $-\text{OCH}_3$ gerilme titreşimine ait pik 2834 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{N}$ 'e ait pik 2207 cm^{-1} 'de, $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimlerine ait pikler 1501, 1518, 1581 ve 1609 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1682 cm^{-1} 'deki karbonil pikinin gözlenmemesi ortamda aldehit safsızlığının olmadığını gösterir. 4-klorofenilasetonitril'e ait nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**2k**), 2207 cm^{-1} 'e kayması yapının oluştuğunu göstermektedir. 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.60: **2k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

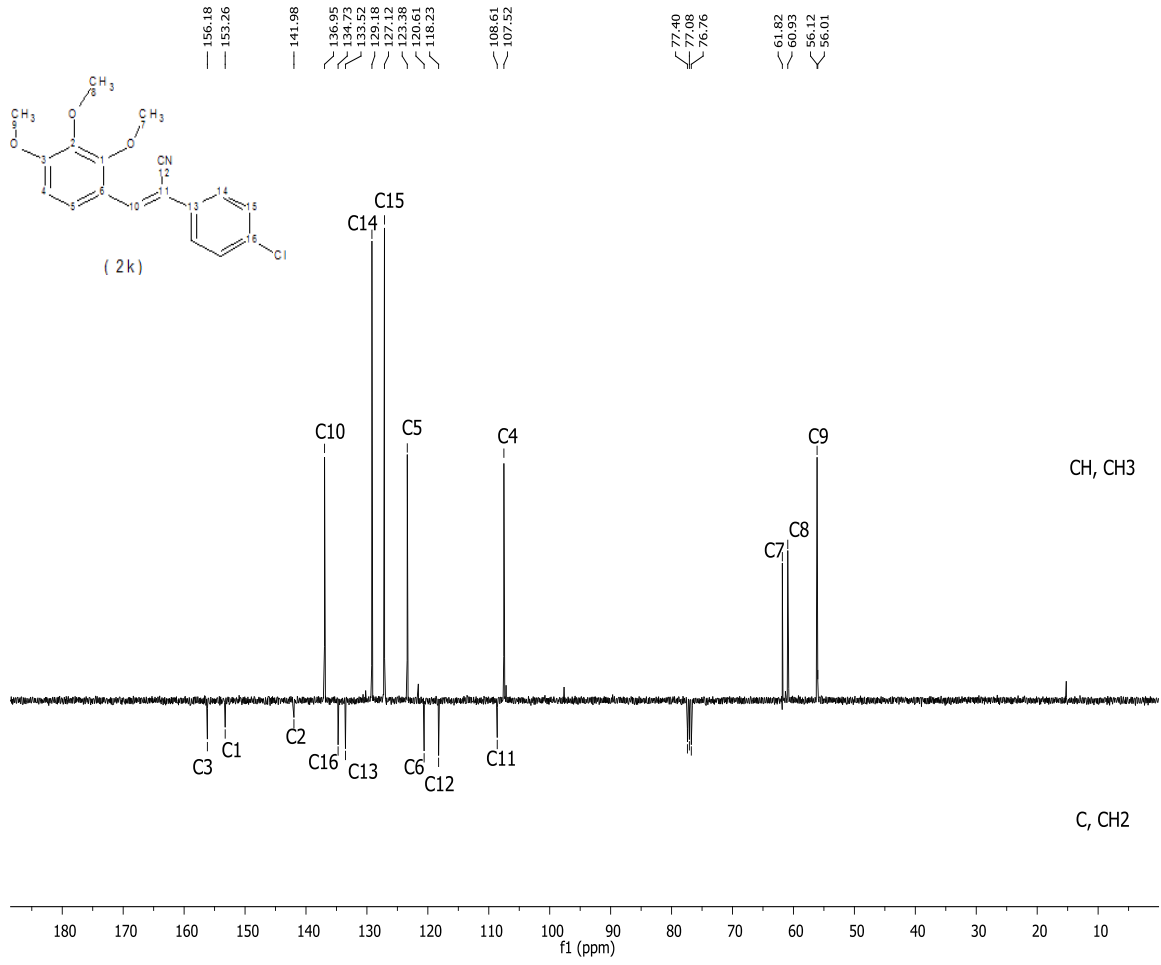
^1H -NMR spektrumunda 3.97, 3.96 ve 3.91 ppm'deki 9 protonluk pikler H^7 , H^8 ve H^9 , 6.82 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.41 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{15} , 7.63 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.85 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{10} , 8.05 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 'e aittir. ^1H -NMR spektrumunda 2,3,4-trimetoksibenzaldehyt (**2**)'in 10.30 ppm'deki aldehyt protonuna ait singlet pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ve 7.29 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir.



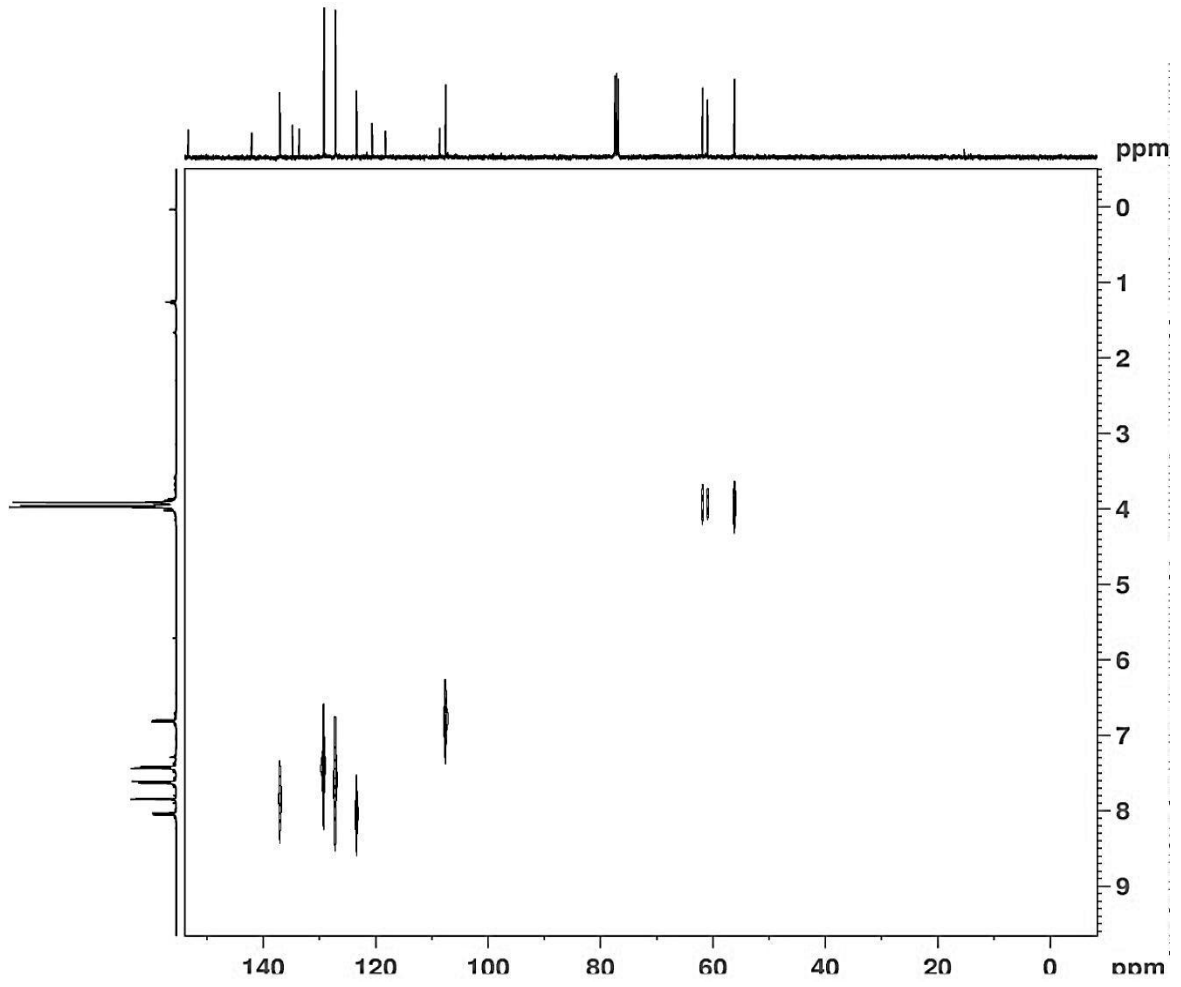
Şekil 3.61: 2k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 61.82, 60.93 ve 56.12 ppm'deki pikler C^7 , C^8 ve C^9 , 107.52 ppm'deki pik C^4 , 108.61 ppm'deki pik C^{11} , 118.23 ppm'deki pik C^{12} , 120.61 ppm'deki pik C^6 , 123.38 ppm'deki pik C^5 , 127.12 ppm'deki pik C^{15} , 129.18 ppm'deki pik C^{14} , 133.52 ppm'deki pik C^{13} , 134.73 ppm'deki pik C^{16} , 136.95 ppm'deki pik C^{10} , 141.98 ppm'deki pik C^2 , 153.26 ppm'deki pik C^1 ve 156.18 ppm'deki pik C^3 'e aittir. Spektrumda 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**2**)'in 193.00 ppm'deki karbonil karbonuna ait pikin gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR (2D) spektrumu ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.62 ve Şekil 3.63'de verilmiştir.



Şekil 3.62: **2k** bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.63: 2k bileşiğinin HETCOR spektrumu

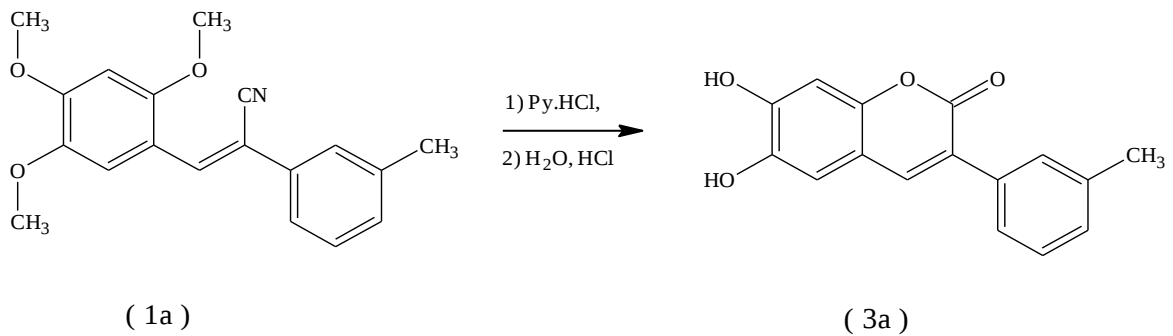
3.4. 6,7-Dihidroksi-3-(Süstitüefenil)Kumarinlerin Sentezi ve Karakterizasyonları



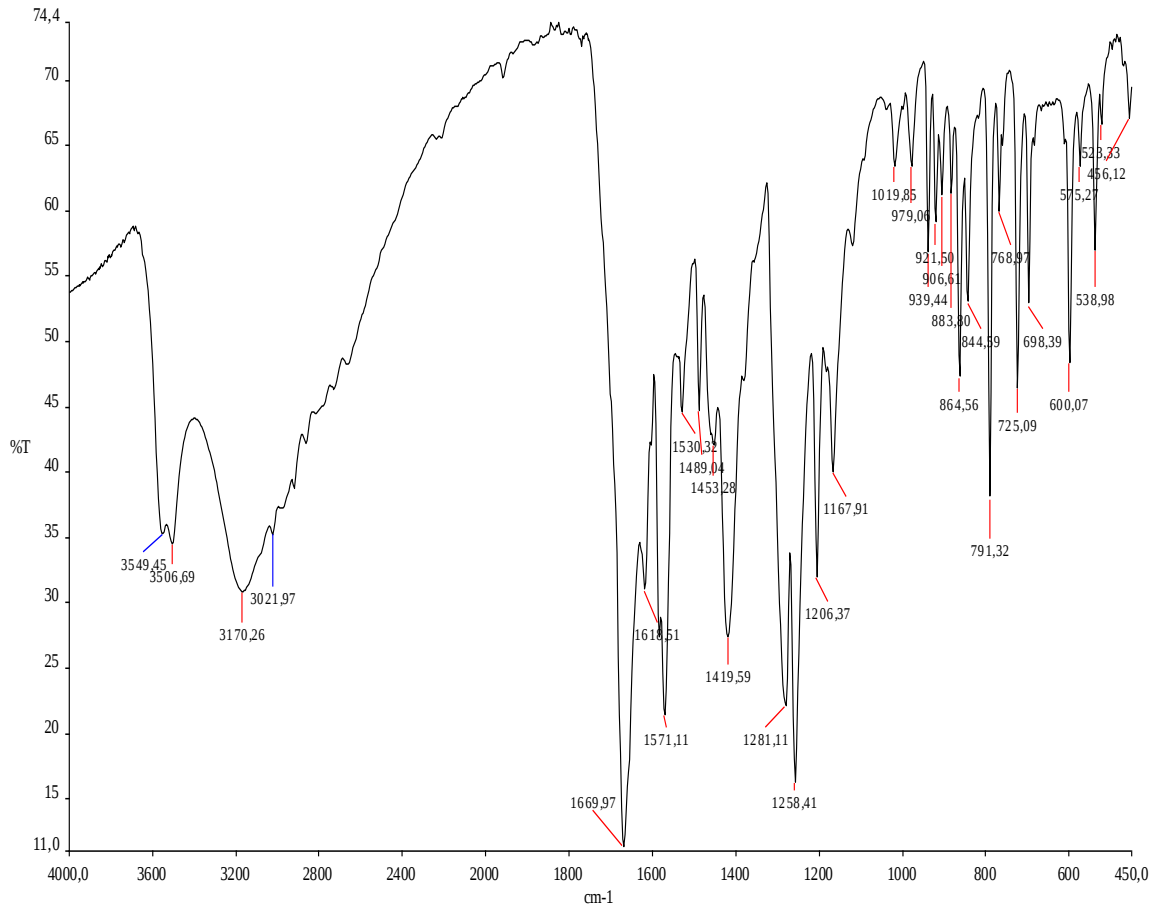
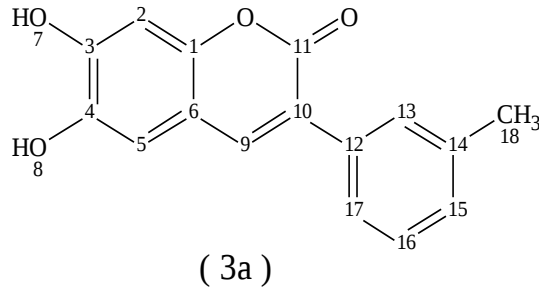
Şekil 3 64: Dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarinlerin sentez düzeneği

3.4.1. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (3a) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.40 g (1.3 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)-akrilonitril (**1a**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzülükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.28 g ürün elde edildi (**3a**). Verim:%80. Molekül ağırlığı 268.26 g/mol.

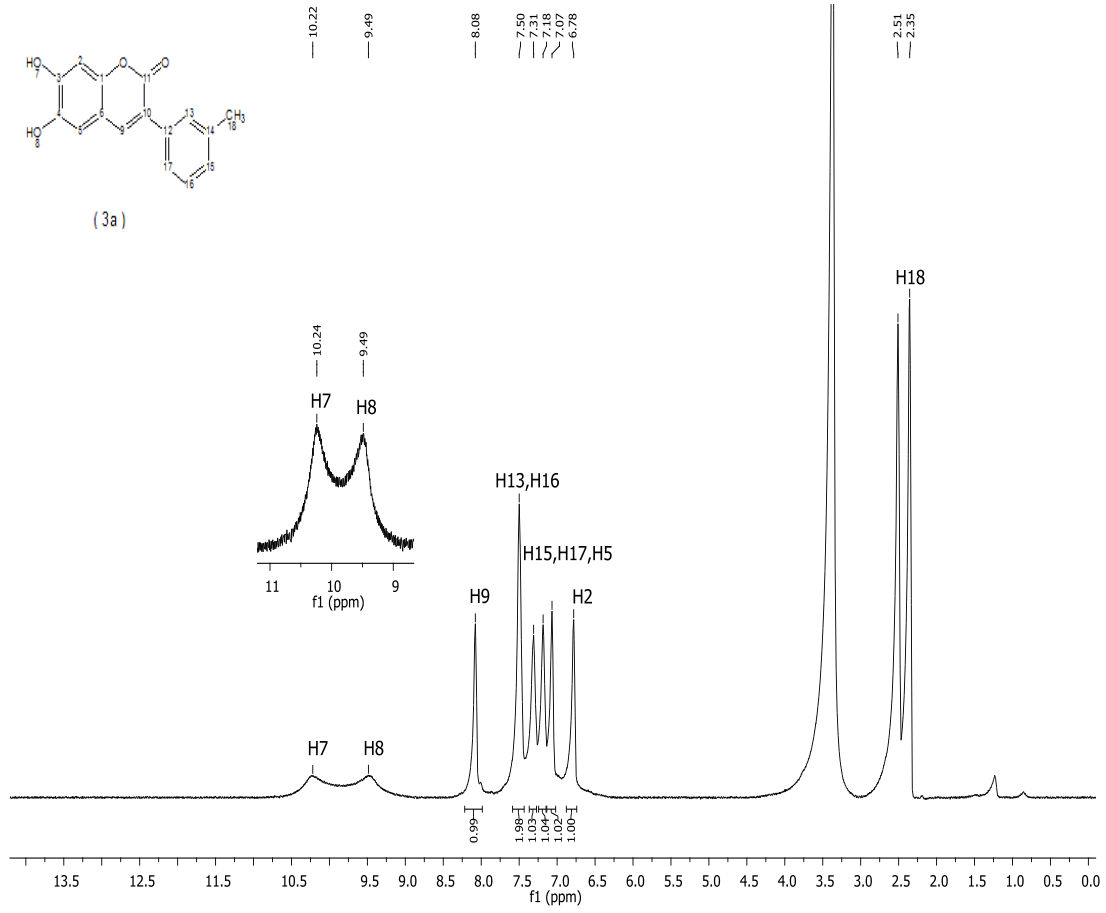


3.4.1.1. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (3a) Karakterizasyonu



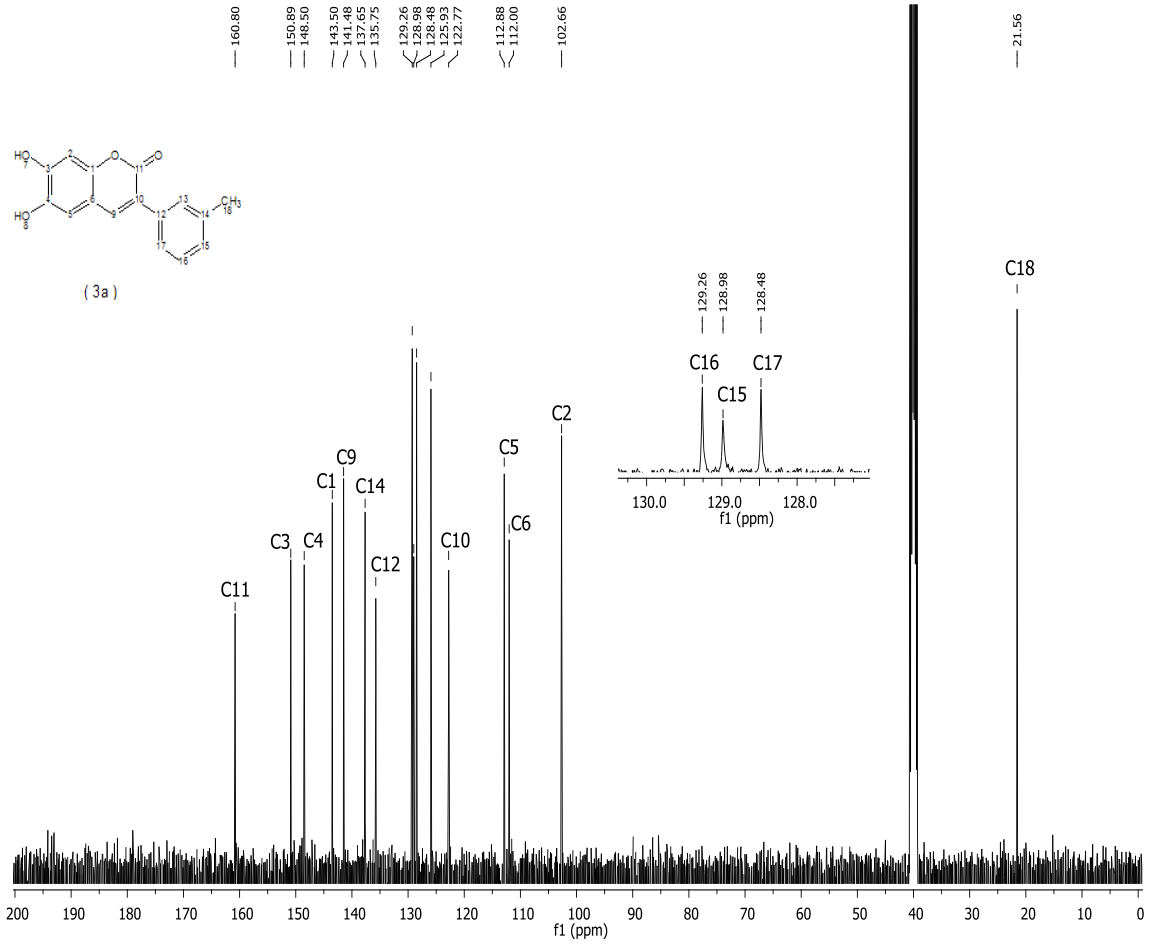
Şekil 3.65: 3a bileşiğinin FT-IR spektrumu

3a bileşiğinin IR spektrumunda bileşikte –OH piki 3506 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki C=O'ye ait pik 1669 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1530, 1571, 1611 cm⁻¹'de gözlenmektedir. 1a bileşiğinde gözlenen 2219 cm⁻¹'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (3a), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. 1a bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.66: **3a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

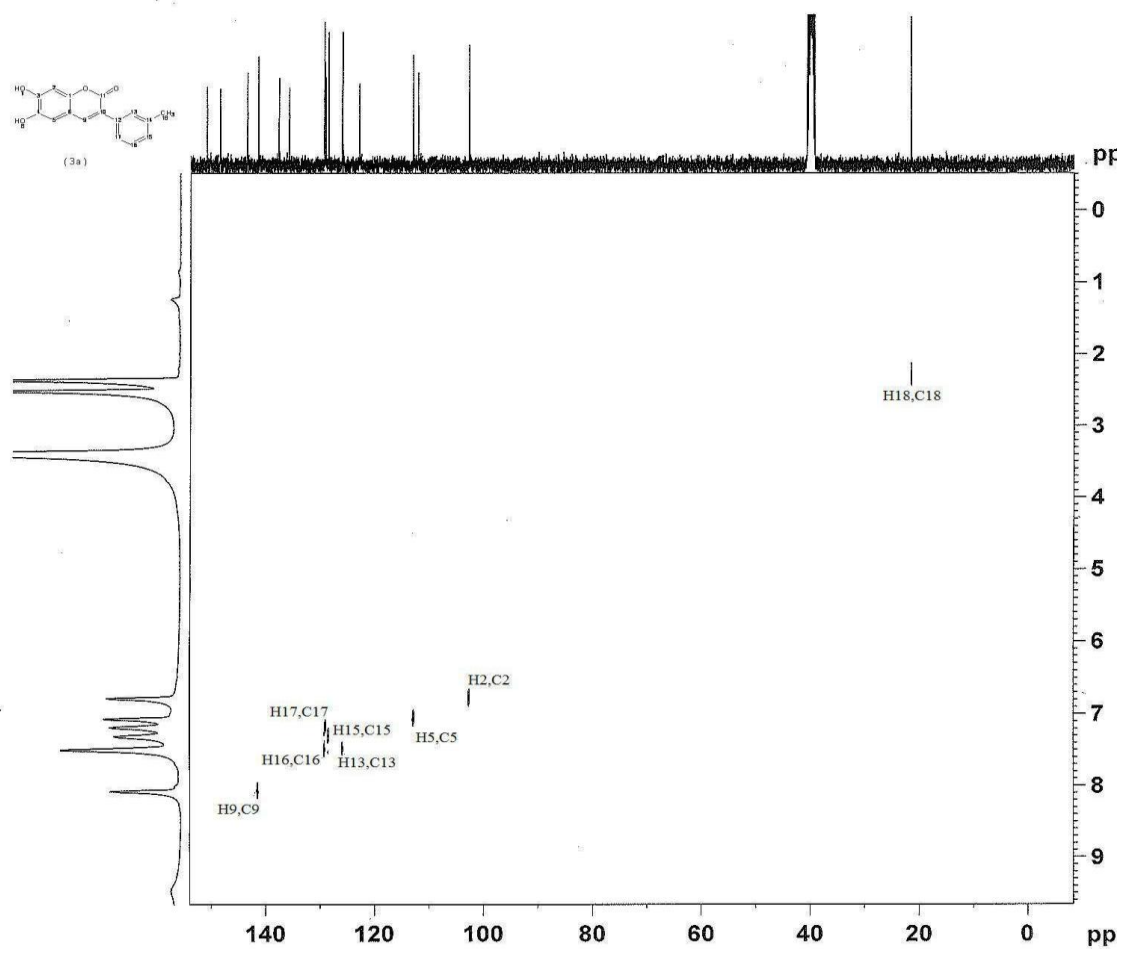
^1H -NMR spektrumunda 2.35 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{18} , 6.78 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.07-7.31 ppm arasındaki pikler sırasıyla H^5 , H^{17} , H^{15} , 7.50 ppm'deki 2 protonluk pik H^{13} ve H^{16} , 8.08 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.49 ve 10.22 ppm'de gözlenen pikler bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1a**) aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler $\text{DMSO}-d_6$ ve suyuna aittir.



Şekil 3.67: **3a** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.56 ppm'deki pik C¹⁸, 102.66 ppm'deki pik C², 112 ppm'deki pik C⁶, 112.88 ppm'deki pik C⁵, 122.77 ppm'deki pik C¹⁰, 125.93 ppm'deki pik C¹³, 128.48 ppm'deki pik C¹⁷, 128.98 ppm'deki pik C¹⁵, 129.26 ppm'deki pik C¹⁶, 135.75 ppm'deki pik C¹², 137.65 ppm'deki pik C¹⁴, 141.48 ppm'deki pik C⁹, 143.50 ppm'deki pik C¹, 148.50 ppm'deki pik C⁴, 150.89 ppm'deki pik C³ ve 160.80 ppm'deki pik C¹¹'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1a**) varolan nitril karbonuna ait 119.23 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.52-56.10 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.80 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

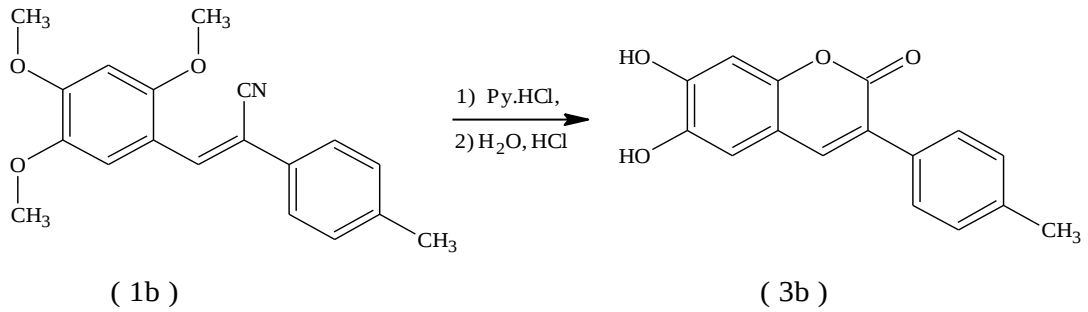
¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumu ile desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.68'de verilmiştir.



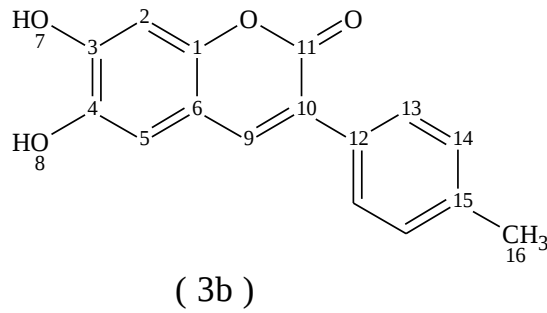
Şekil 3.68: 3a bileşiğinin HETCOR spektrumu

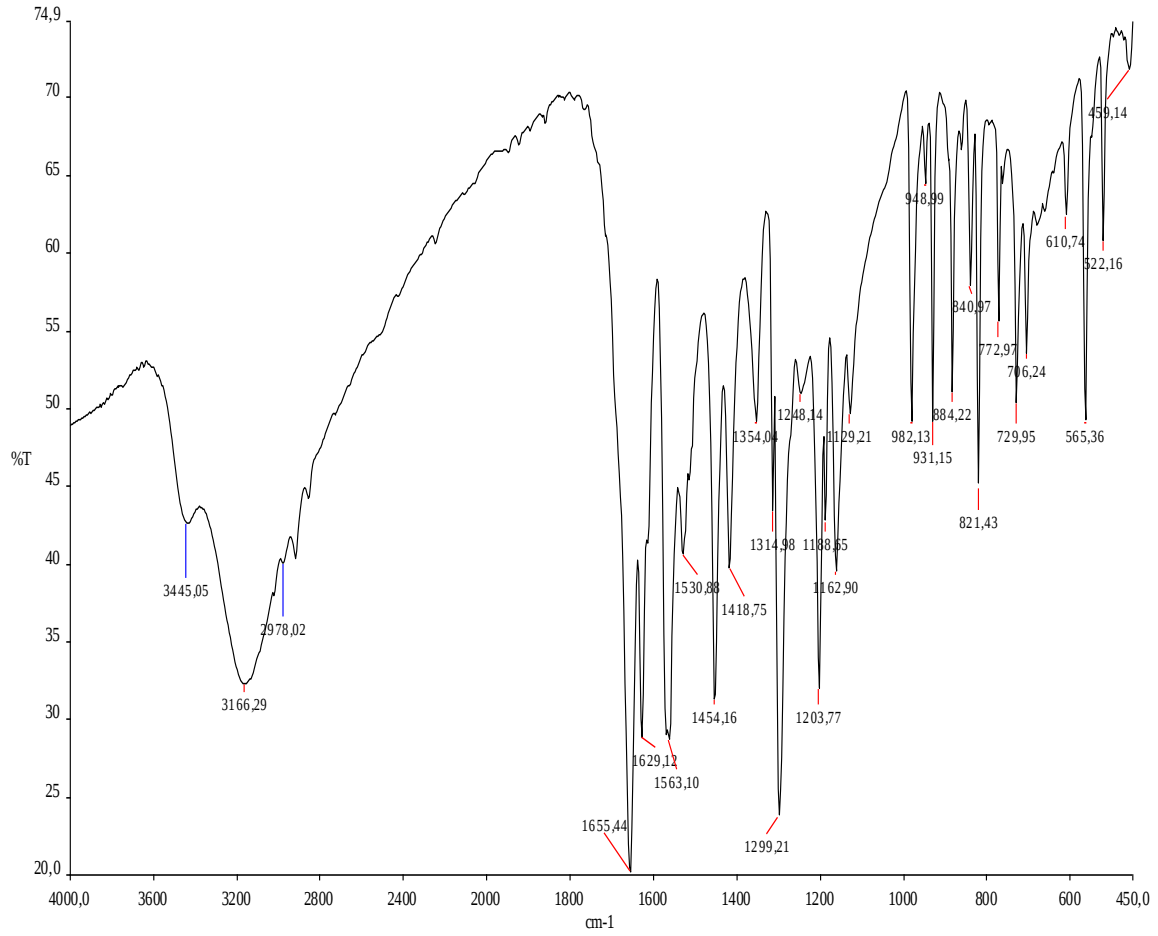
3.4.2. 6,7-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (3b) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.40 g (1.3 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)-akrilonitril (**1b**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.18 g ürün elde edildi. Verim: %50. Molekül ağırlığı 268.26 g/mol.



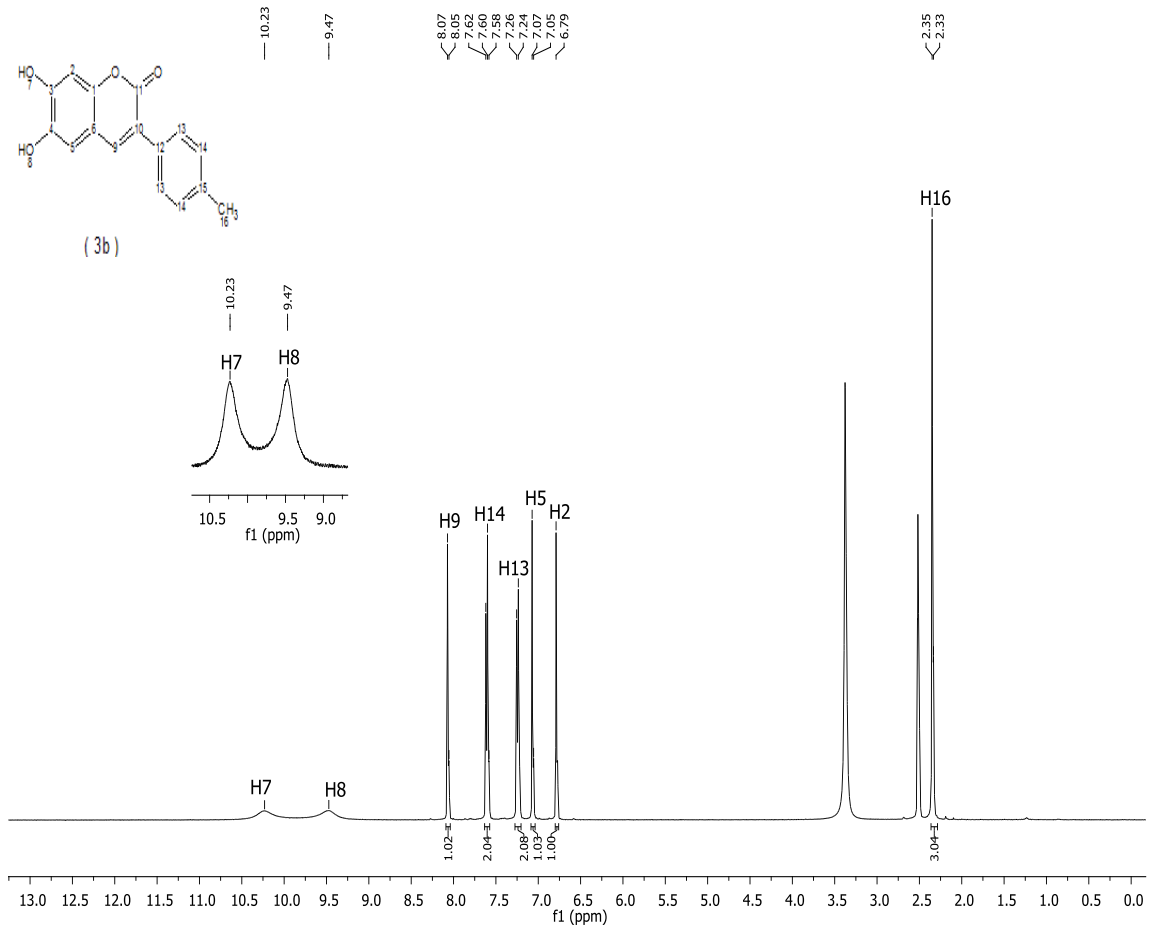
3.4.2.1. 6,7-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (3b) Karakterizasyonu





Şekil 3.69: **3b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

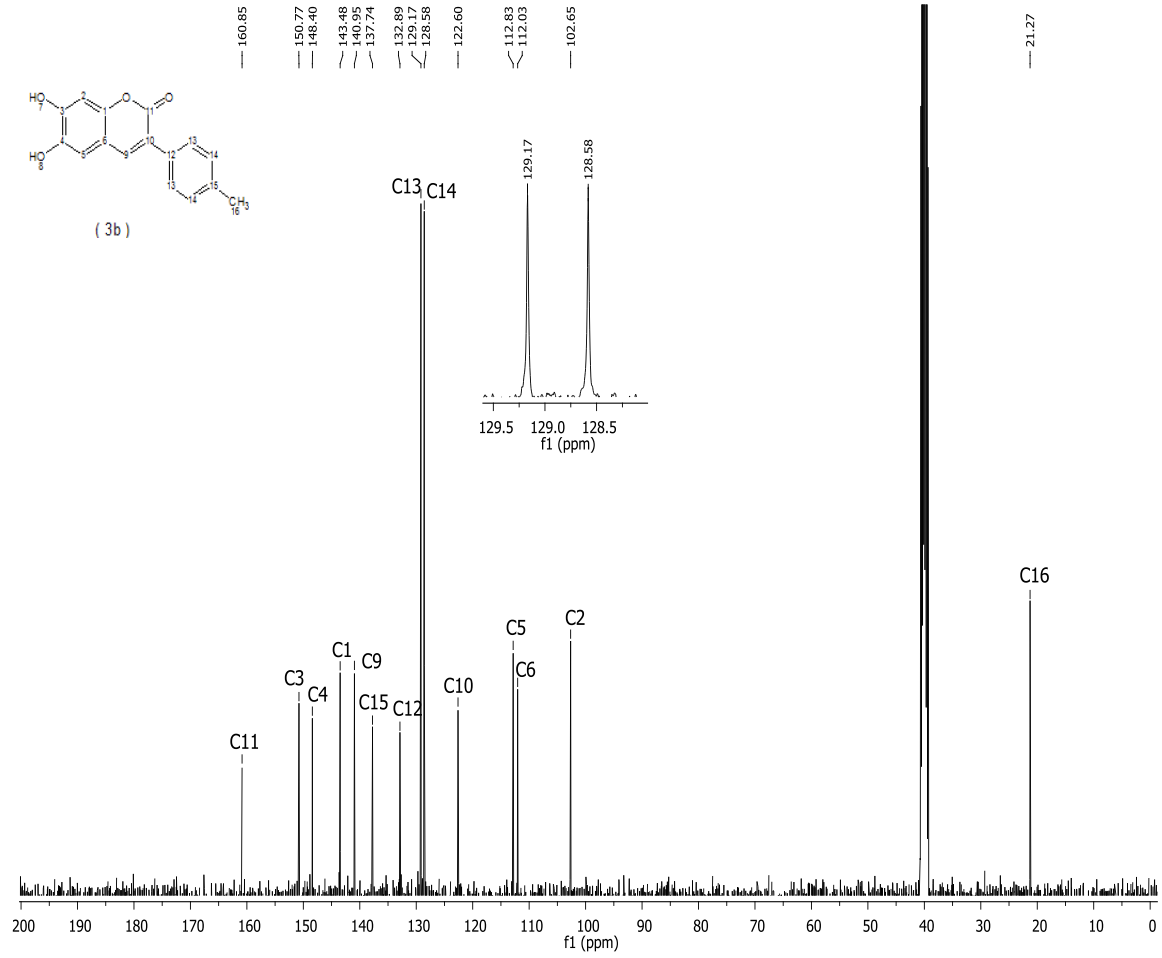
3b bileşiğinin IR spektrumunda --OH pikleri 3166 , 3445 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O 'e ait pik 1655 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1530 , 1563 , 1629 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **1b** bileşiğinde gözlenen 2201 cm^{-1} 'deki nitril pikinin sentezlenen bileşiğin (**3b**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. **1b** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının --OH 'a dönüştüğü IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.70: **3b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.35 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{16} , 6.79 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.07 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 7.24 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{13} , 7.60 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 8.07 ppm'deki 1 protonluk pik H^9 'a aittir. Spektrum da 9.47 ve 10.23 ppm'de görülen pikler bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1b**), aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler $\text{DMSO}-d_6$ 'ya ve suyuna aittir.

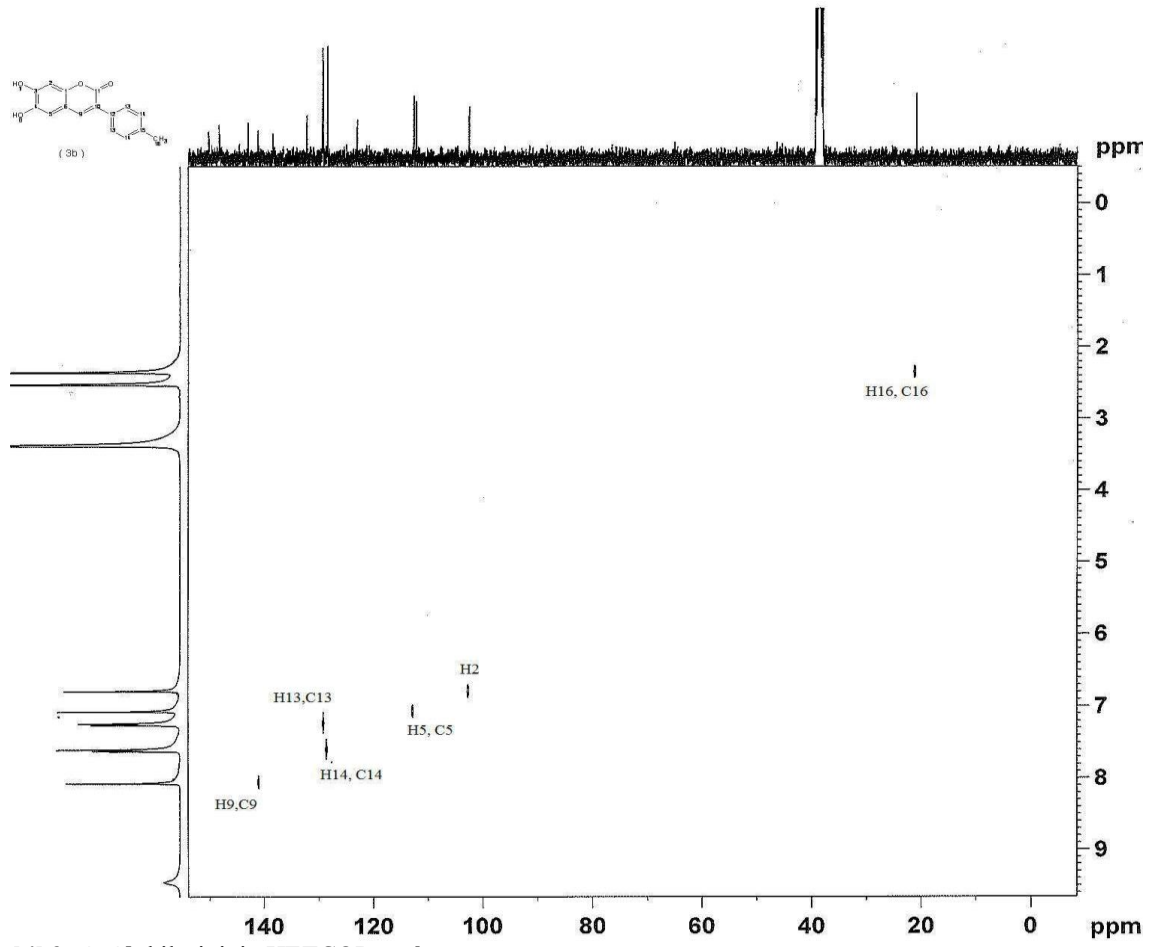
D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumundan da 9.47 ve 10.23 ppm'deki $-\text{OH}$ protonlarının gözlenmemesi $-\text{OH}$ 'a ait olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.72: **3b** bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 21.27 ppm'deki pik C^{16} , 102.65 ppm'deki pik C^2 , 112.03 ppm'deki pik C^6 , 112.83 ppm'deki pik C^5 , 122.60 ppm'deki pik C^{10} , 128.58 ppm'deki pik C^{14} , 129.17 ppm'deki pik C^{13} , 132.89 ppm'deki pik C^{12} , 137.74 ppm'deki pik C^{15} , 140.95 ppm'deki pik C^9 , 143.48 ppm'deki pik C^1 , 148.40 ppm'deki pik C^4 , 150.77 ppm'deki pik C^3 ve 160.85 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1b**) varolan nitril karbonuna ait 119.21 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.53-56.10 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.85 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

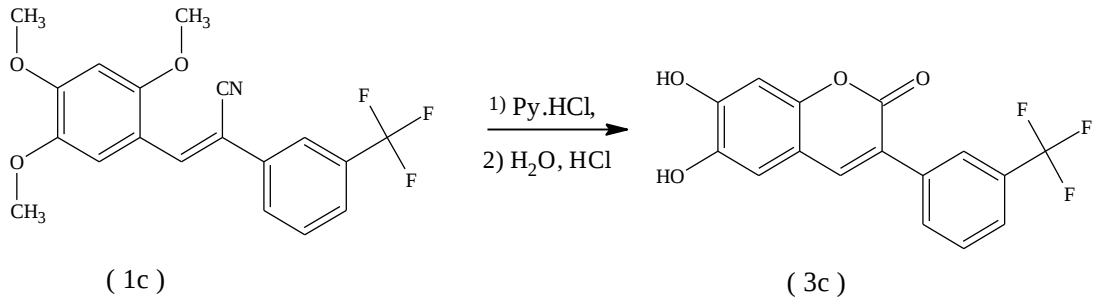
^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumu ile desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.73'de verilmiştir.



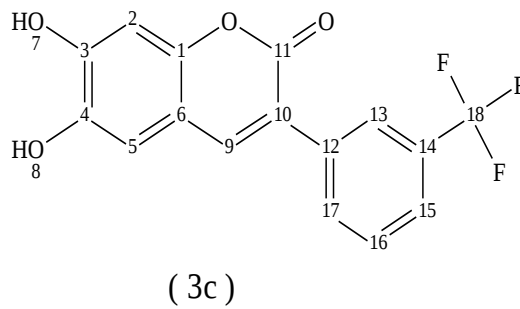
Şekil 3.73: **3b** bileşiğinin HETCOR spektrumu

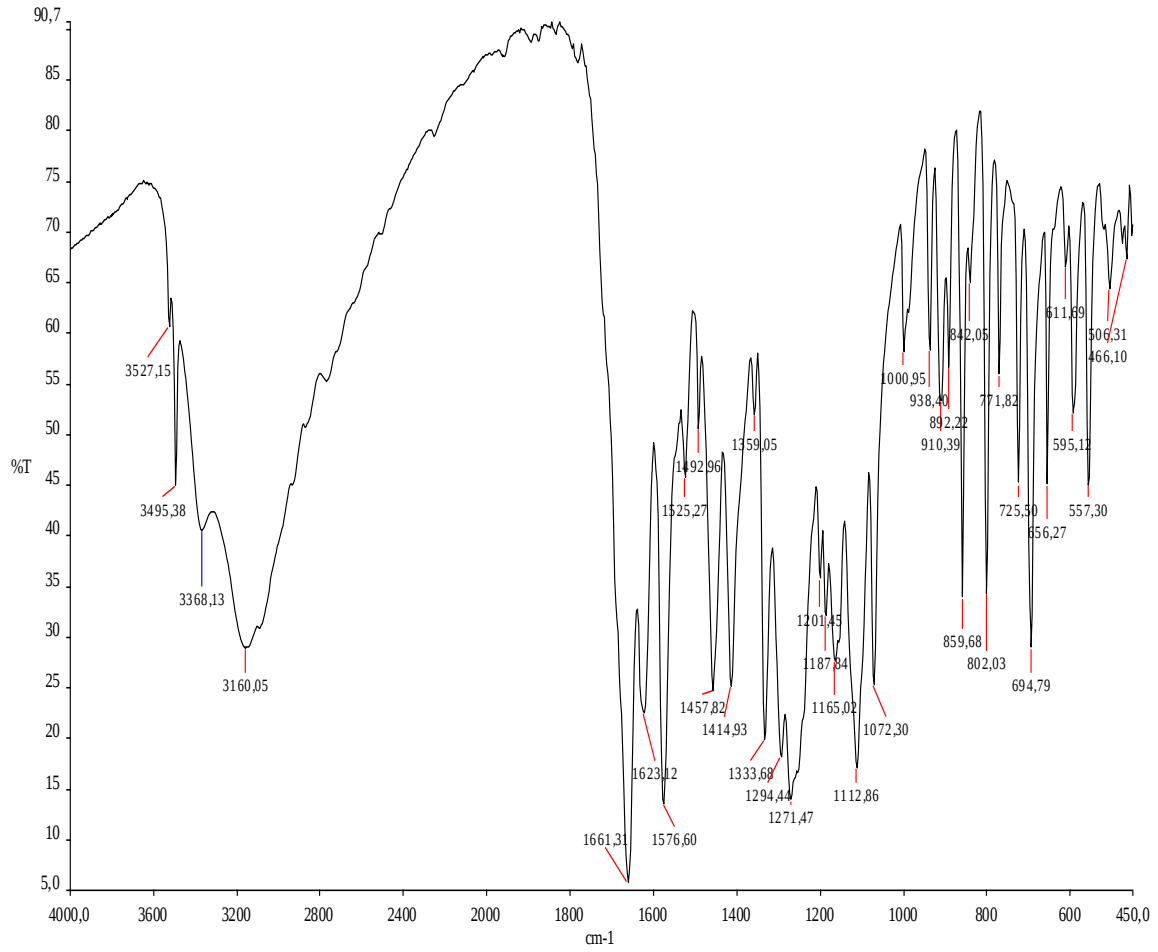
3.4.3. 6,7-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3c) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.47 g (1.3 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-(triflorometil)fenil)akrilonitril (**1c**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.26 g ürün elde edildi (**3c**). Verim: %62. Molekül ağırlığı 322.24 g/mol.



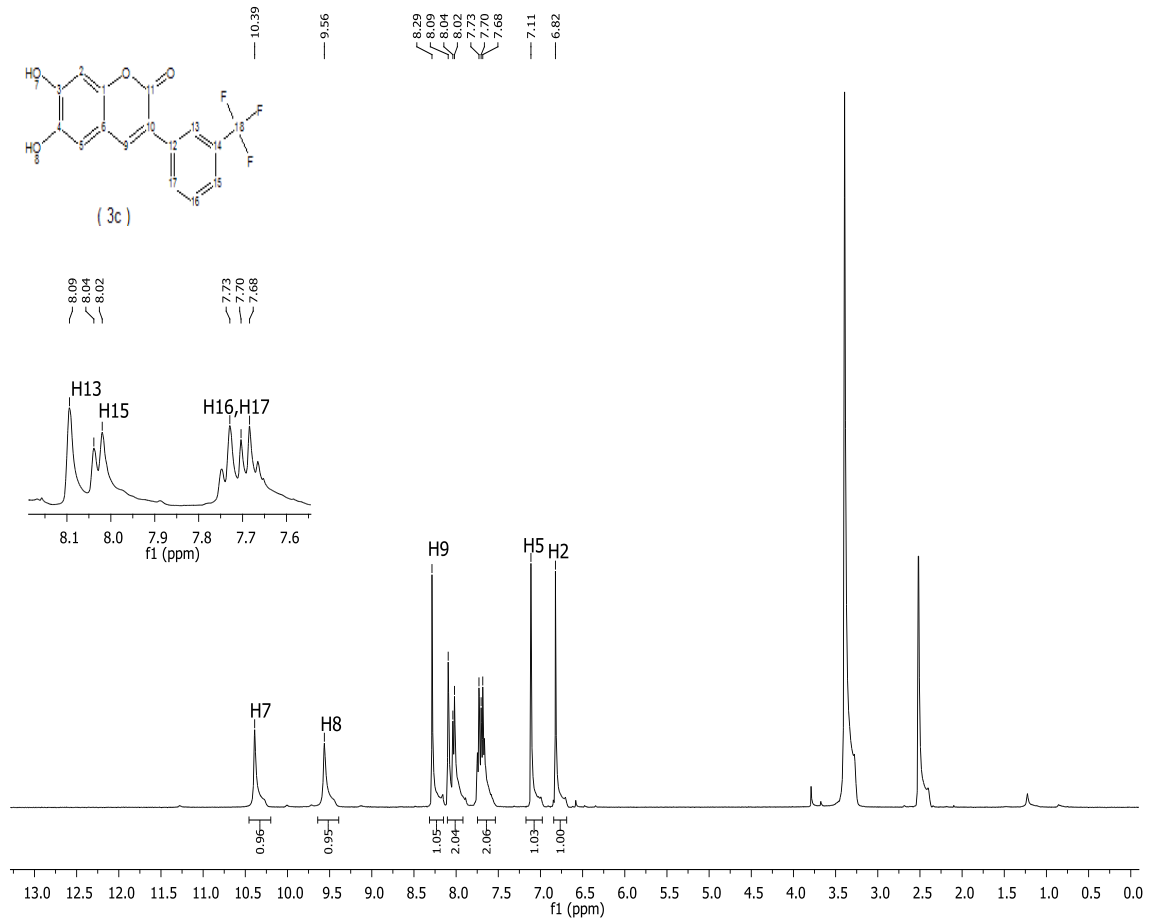
3.4.3.1. 6,7-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3c) Karakterizasyonu



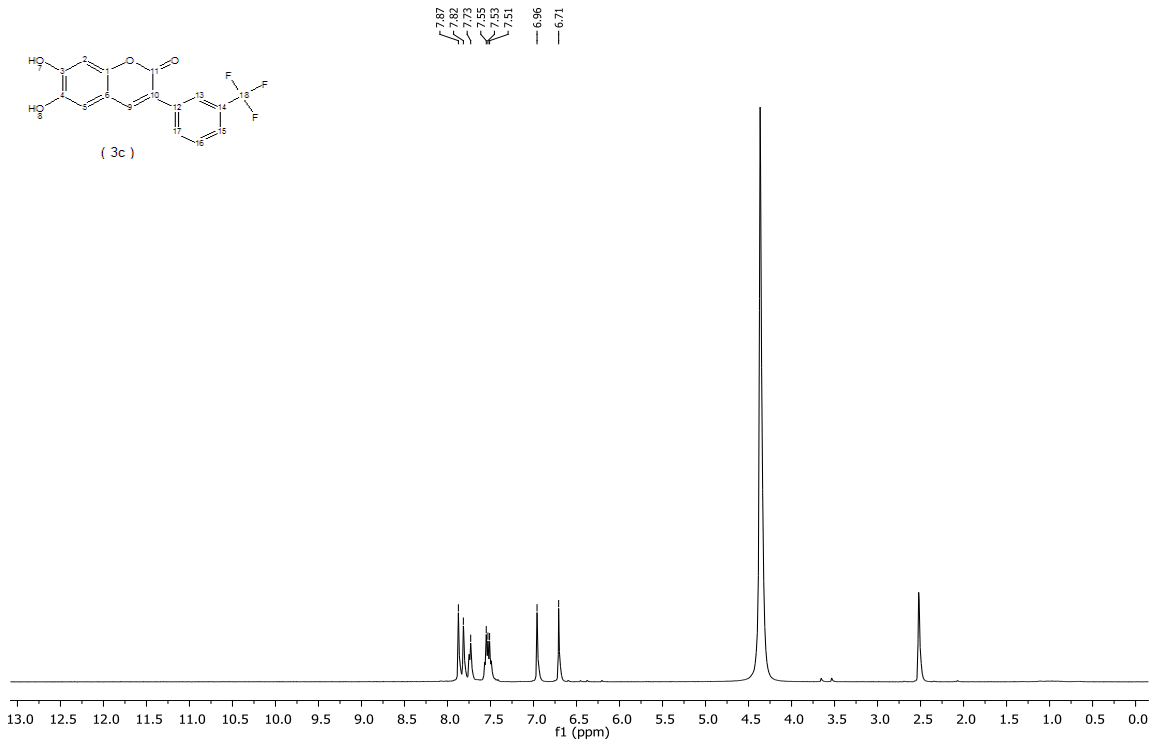


Şekil 3.74: 3c bileşiğinin FT-IR spektrumu

3c bileşiğinin IR spektrumunda bileşikteki –OH pikleri 3368 ve 3162 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3000-3100 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1661 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1525, 1576, 1623 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 1c bileşiğinde gözlenen 2210 cm^{-1} 'deki nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (3c), gözlenmemesi halkanın oluştuğunu göstermektedir. 1c bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü IR spektrumunda gözlenmektedir.

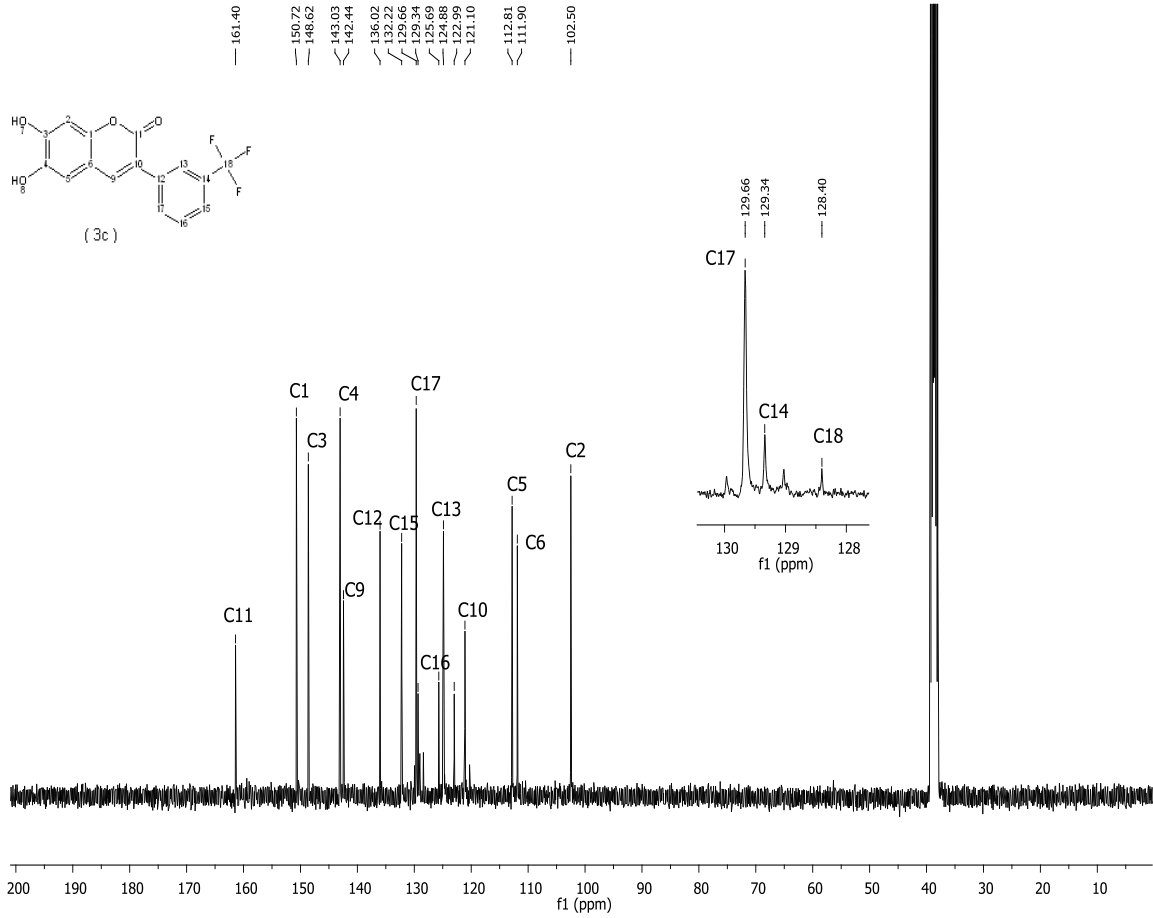


Şekil 3.75: **3c** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.76: **3c** bileşiğinin D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 6.82 ppm'deki 1 protonluk pik H^2 , 7.11 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 7.73-7.68 ppm'deki 2 protonluk pik H^{17} ve H^{16} , 8.04 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{15} , 8.09 ppm'deki 1 protonluk pik H^{13} , 8.29 ppm'deki 1 protonluk pik H^9 , 9.56 ve 10.39 ppm'de gözlenen pikler bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonları H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1c**) aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler DMSO-d_6 'ya ve suyuna aittir.

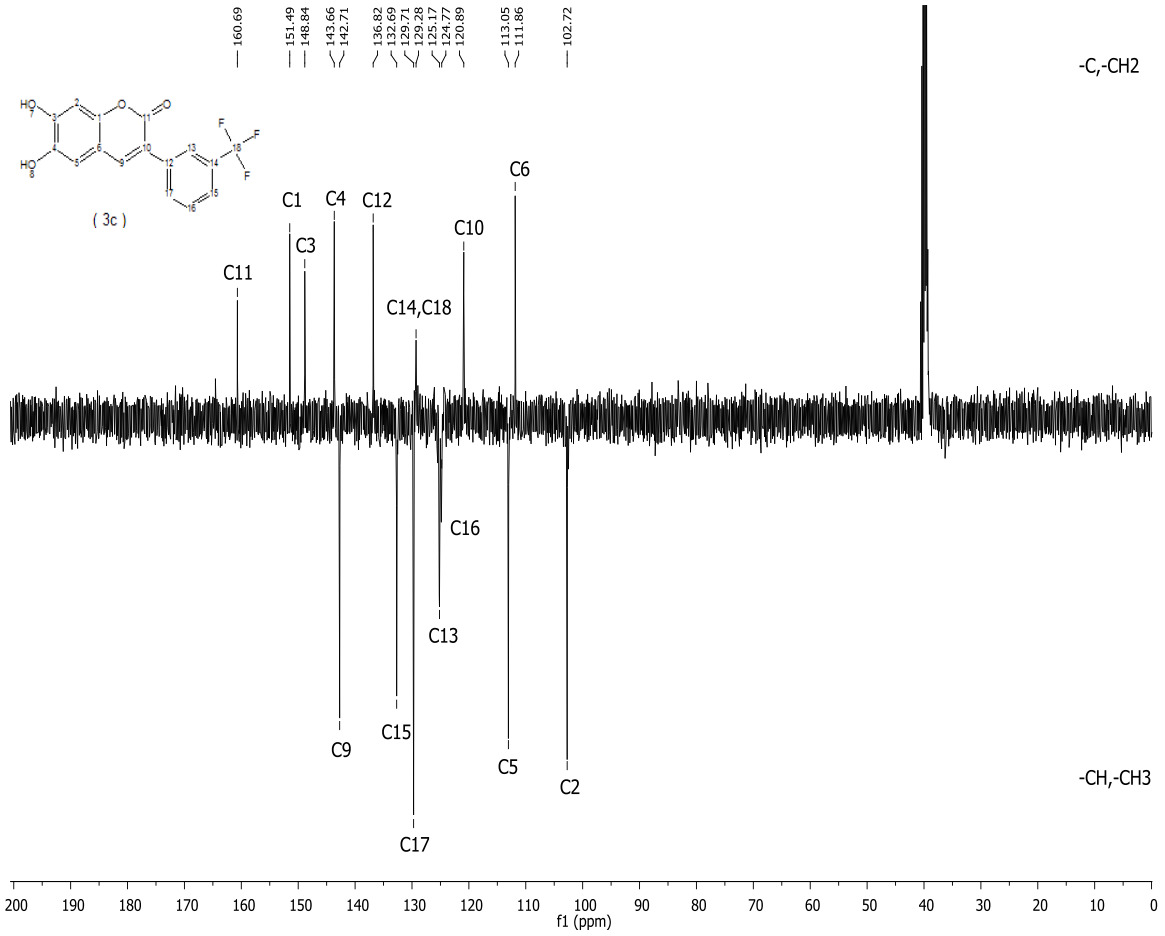


Şekil 3.77: **3c** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

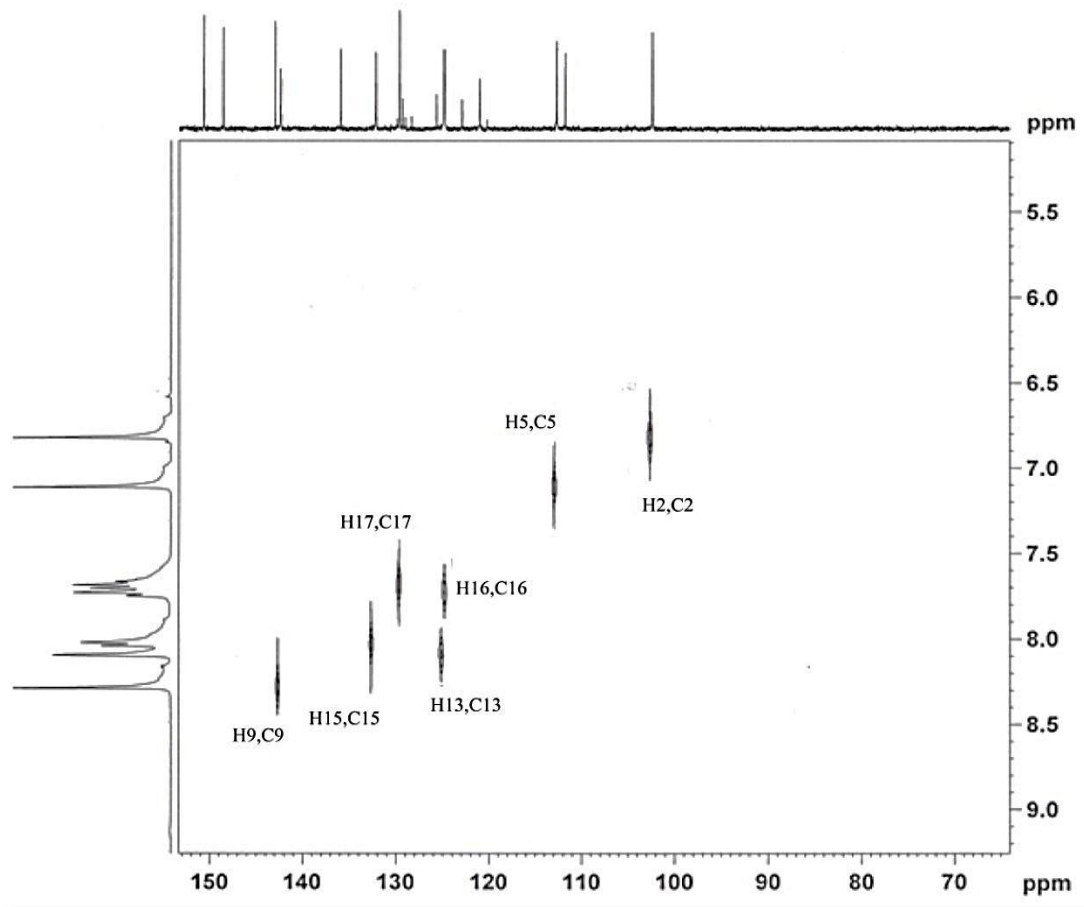
^{13}C -NMR spektrumunda 102.50 ppm'deki pik C^2 , 111.90 ppm'deki pik C^6 , 112.81 ppm'deki pik C^5 , 122.99 ppm'deki pik C^{10} , 124.88 ppm'deki pik C^{13} , 125.69 ppm'deki pik C^{16} , 128.40 ppm'deki pik C^{18} , 129.34 ppm'deki pik C^{14} , 129.66 ppm'deki pik C^{17} , 132.22 ppm'deki pik C^{15} , 136.02 ppm'deki pik C^{12} , 142.44 ppm'deki pik C^9 , 143.03 ppm'deki pik C^4 , 148.62 ppm'deki pik C^3 , 150.72 ppm'deki pik C^1 ve 161.40 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1c**) varolan nitril karbonuna ait 118.71 ppm'deki pik ve metoksi

karbonlarına ait 56.46-56.13 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 161.40 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.78 ve Şekil 3.79'de verilmiştir.



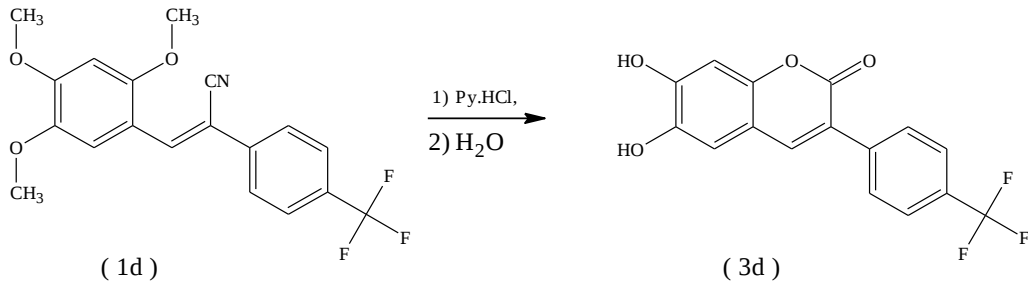
Şekil 3.78: 3c bileşiğinin APT spektrumu



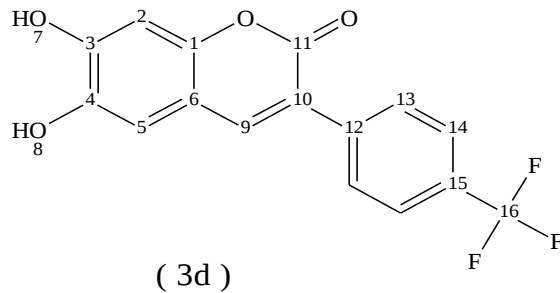
Şekil 3.79: 3c bileşiğinin HETCOR spektrumu

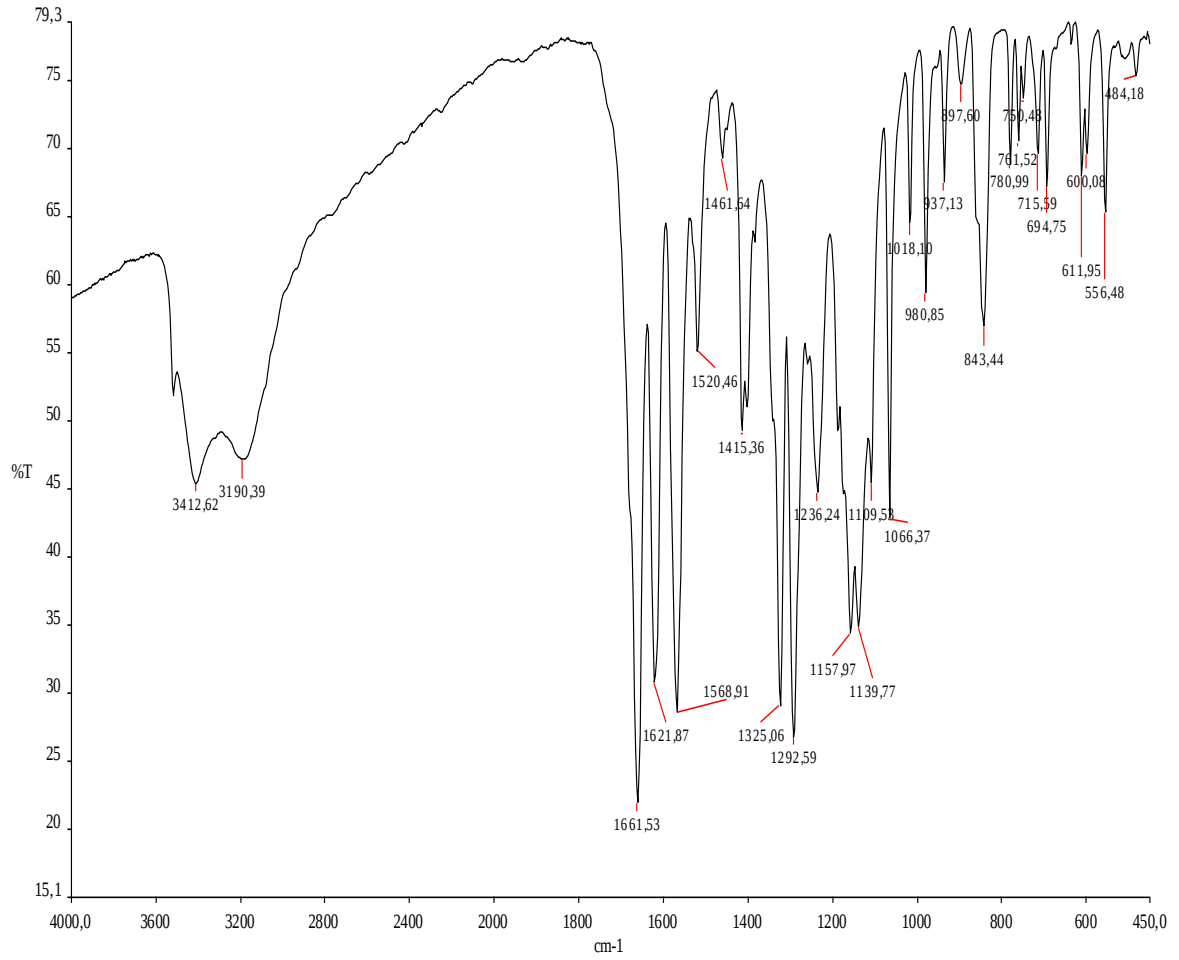
3.4.4. 6,7-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3d) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.47 g (1.3 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-(triflorometil)-fenil)akrilonitril (**1d**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.23 g ürün elde edildi (**3d**). Verim: %55. Molekül ağırlığı 322.24 g/mol.



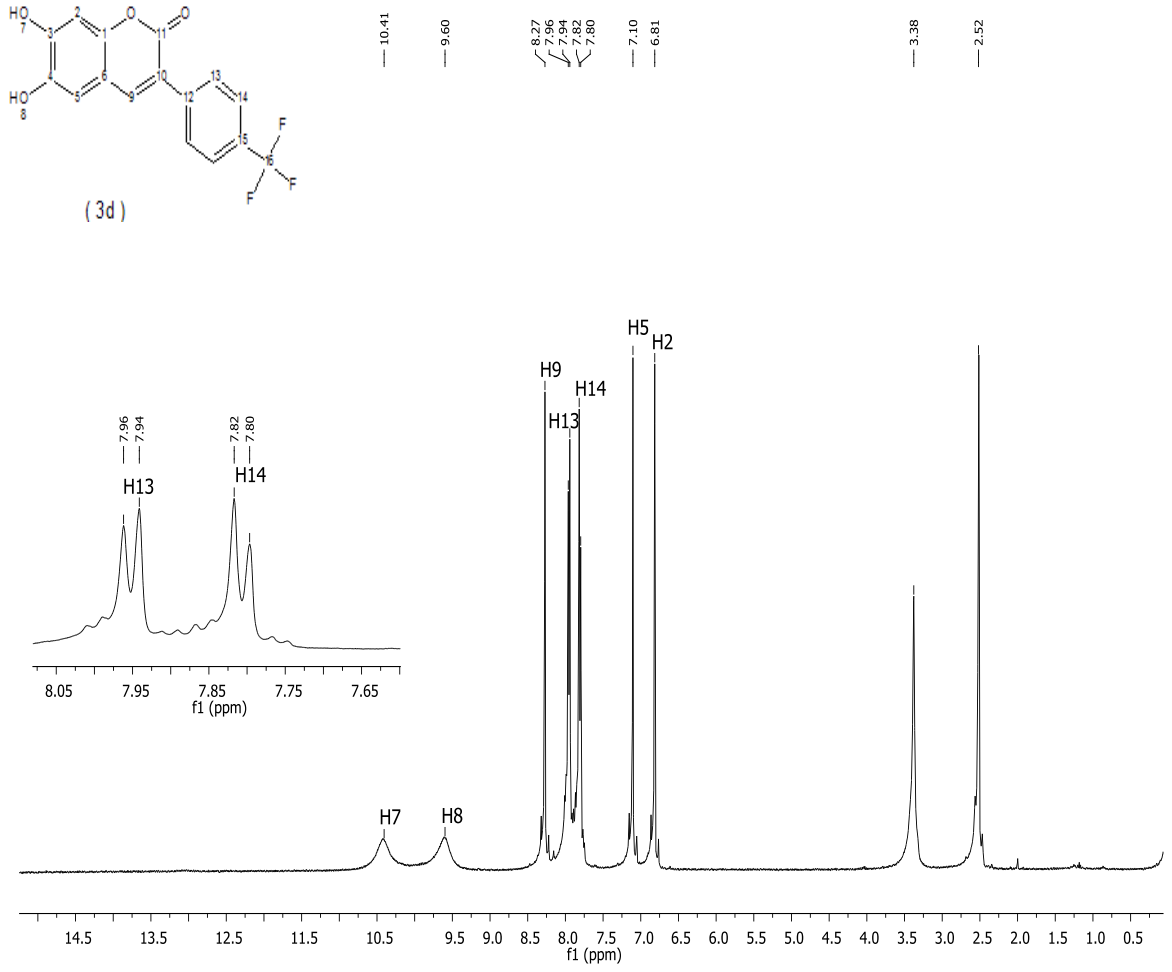
3.4.4.1. 6,7-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3d) Karakterizasyonu





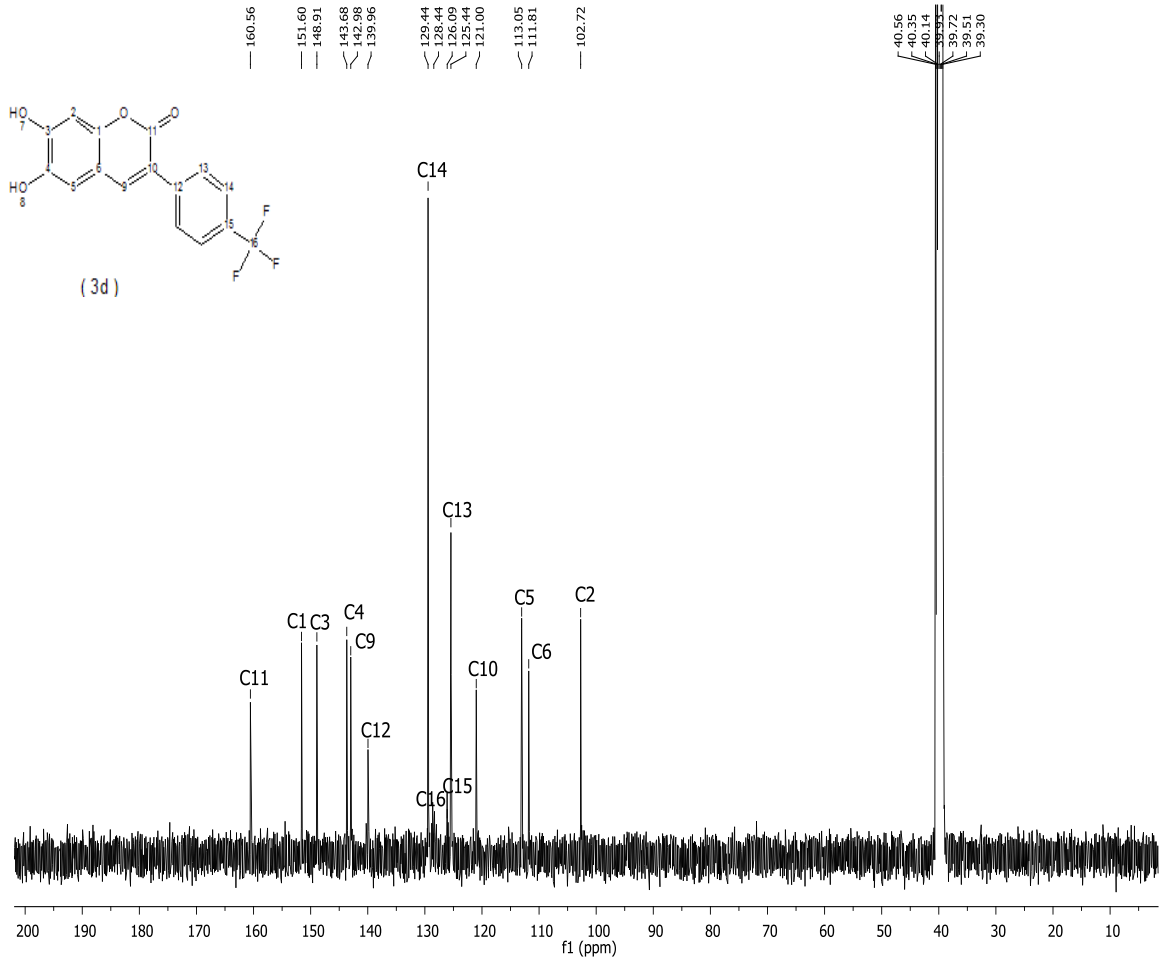
Şekil 3.80: **3d** bileşiğinin FT-IR spektrumu

3d bileşiğinin IR spektrumunda bileşikteki -OH pikleri 3190 ve 3412 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O 'e ait pik 1661 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1520, 1568, 1621 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1139 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **1d** bileşiğindeki 2210 cm^{-1} 'de gözlenen nitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**3d**), gözlenmemesi halkanın oluştuğunu göstermektedir. **1d** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının -OH 'a dönüştüğü IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.81: **3d** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

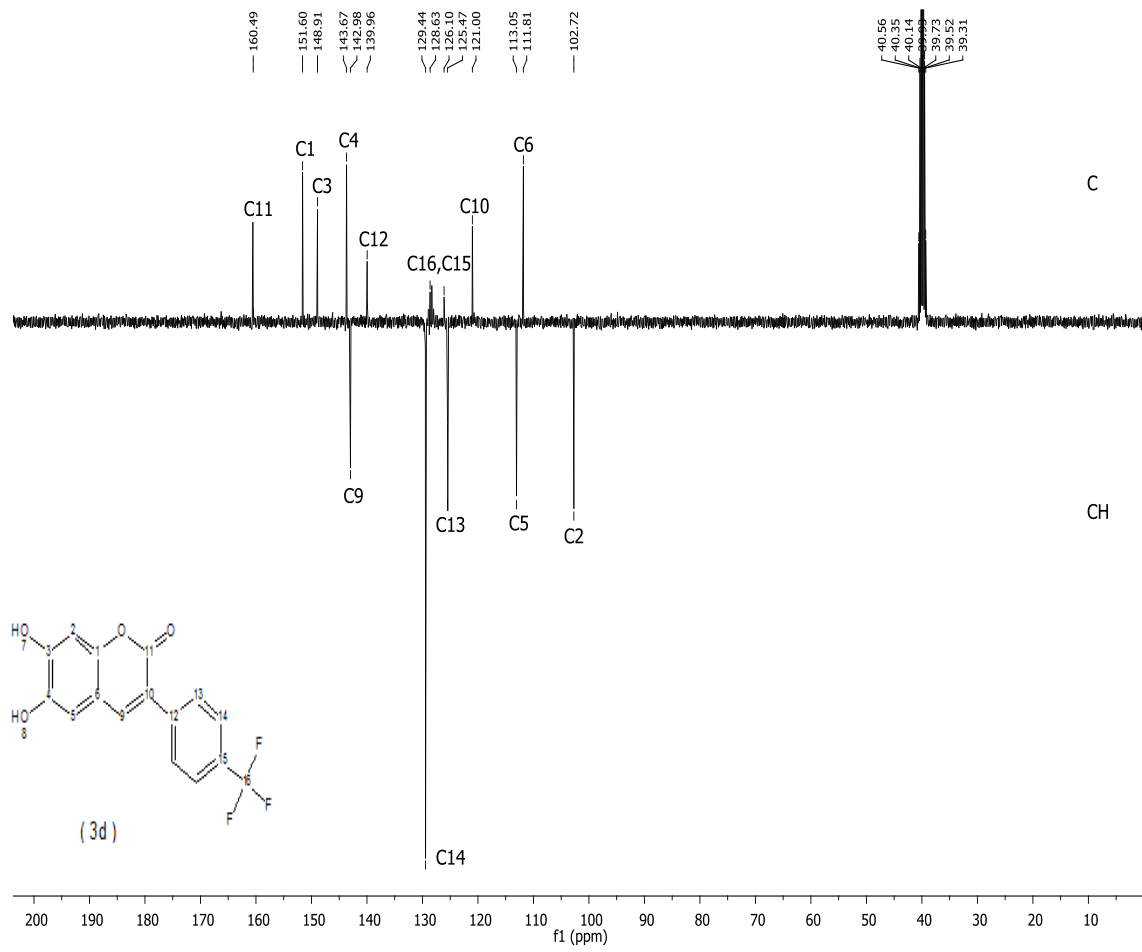
¹H-NMR spektrumunda 6.81 ppm'deki 1 protonluk pik H², 7.10 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H⁵, 7.82 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹⁴, 7.96 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹³, 8.27 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H⁹, 9.60 ve 10.41 ppm de gözlenen pikler bileşikte bulunan –OH protonları H⁷ ve H⁸'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde **(1d)** aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve –OH protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.52 ppm ve 3.38 ppm'deki pikler DMSO-d₆ ve suyuna aittir.



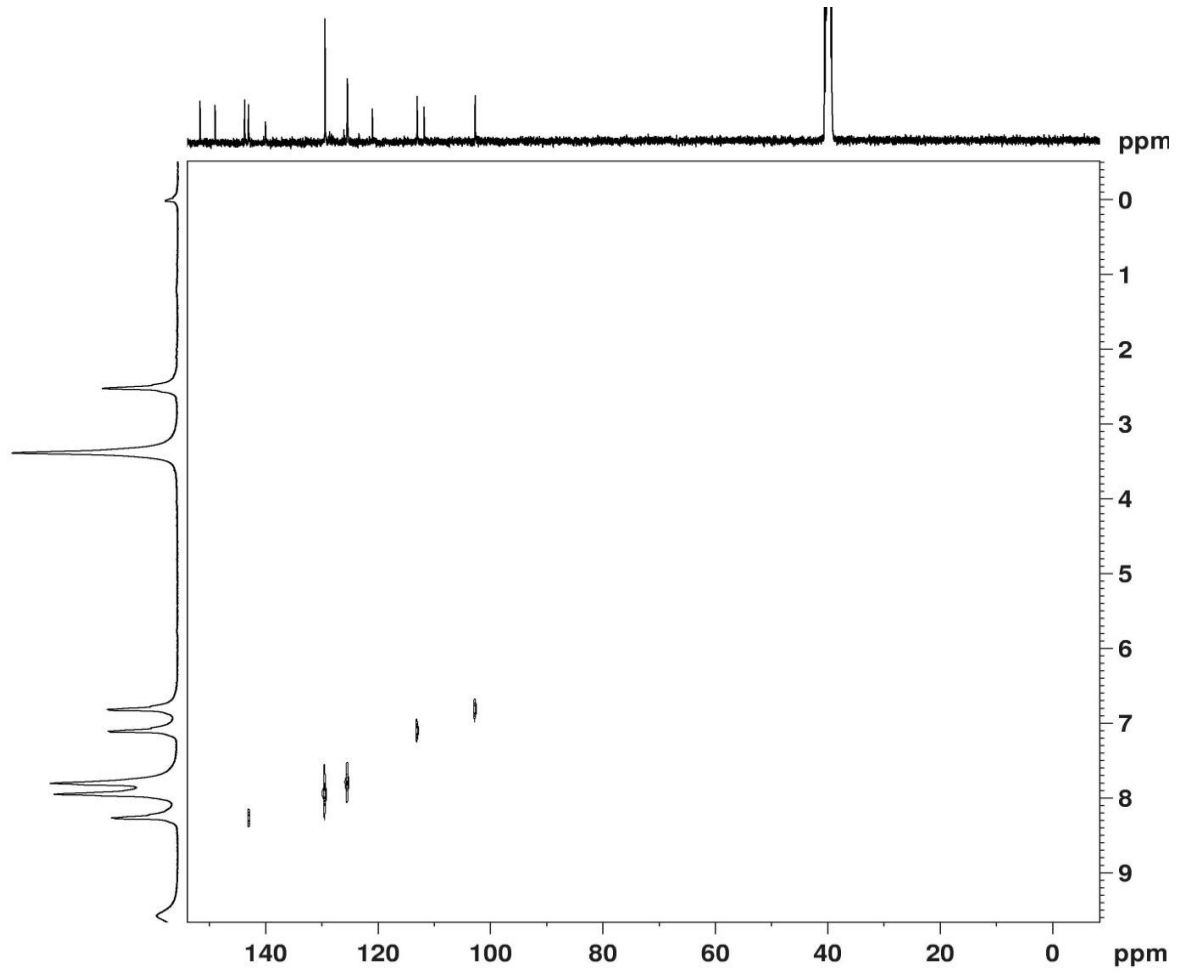
Şekil 3.82: 3d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 102.72 ppm'deki pik C^2 , 111.81 ppm'deki pik C^6 , 113.05 ppm'deki pik C^5 , 121.00 ppm'deki pik C^{10} , 125.44 ppm'deki pik C^{13} , 126.09 ppm'deki pik C^{15} , 128.44 ppm'deki pik C^{16} , 129.44 ppm'deki pik C^{14} , 139.96 ppm'deki pik C^{12} , 142.98 ppm'deki pik C^9 , 143.63 ppm'deki pik C^4 , 148.91 ppm'deki pik C^3 , 150.60 ppm'deki pik C^1 ve 160.56 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1d**) varolan nitril karbonuna ait 118.73 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.45-56.13 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.80 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO- d_6 ya aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.83 ve Şekil 3.84'de verilmiştir.



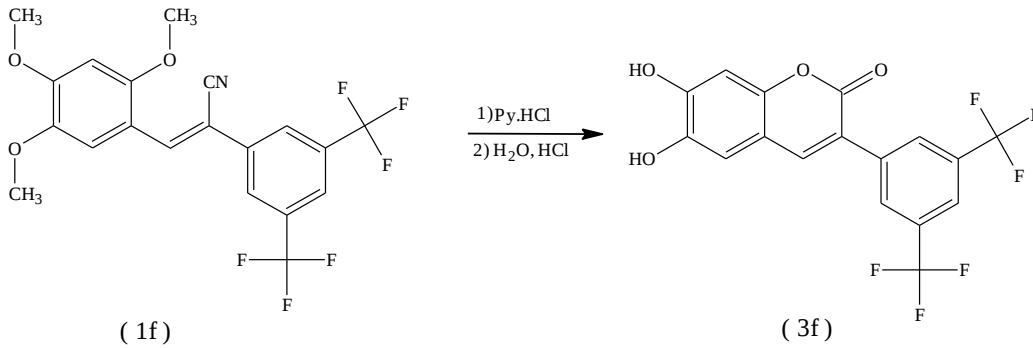
Şekil 3.83: **3d** bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.84: 3d bileşiğinin HETCOR spektrumu

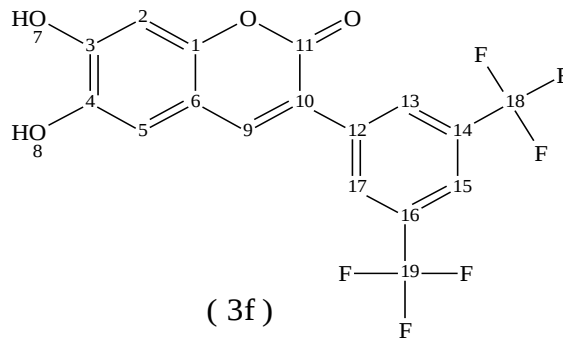
3.4.5. 6,7-Dihidroksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3f) Sentezi

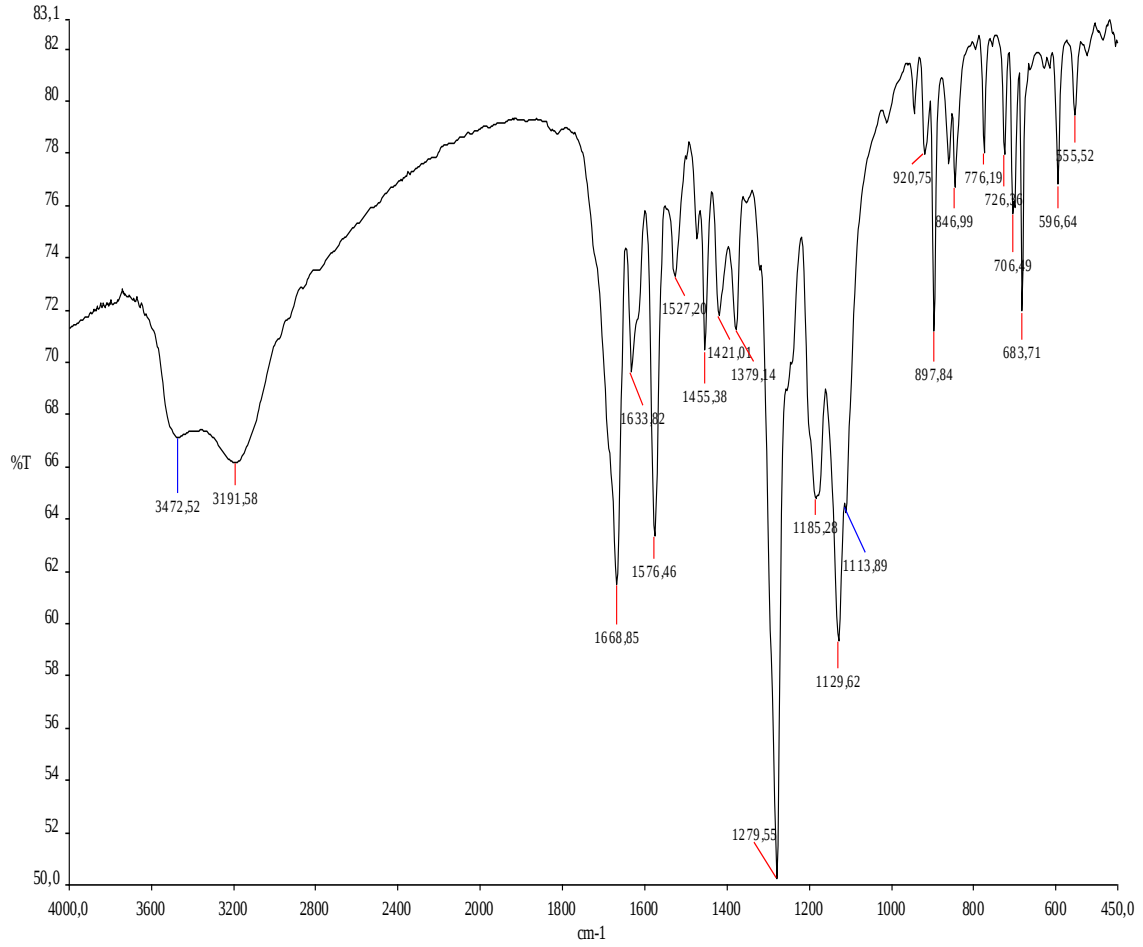
Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.47 g (1.3 mmol-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3,5-bis(triflorometil)fenil)akrilo-nitril (**1f**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.28 g ürün elde edildi (**3f**). Verim: %65. Molekül ağırlığı 390.23 g/mol.



3.4.5.1. 6,7-Dihidroksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (3f)

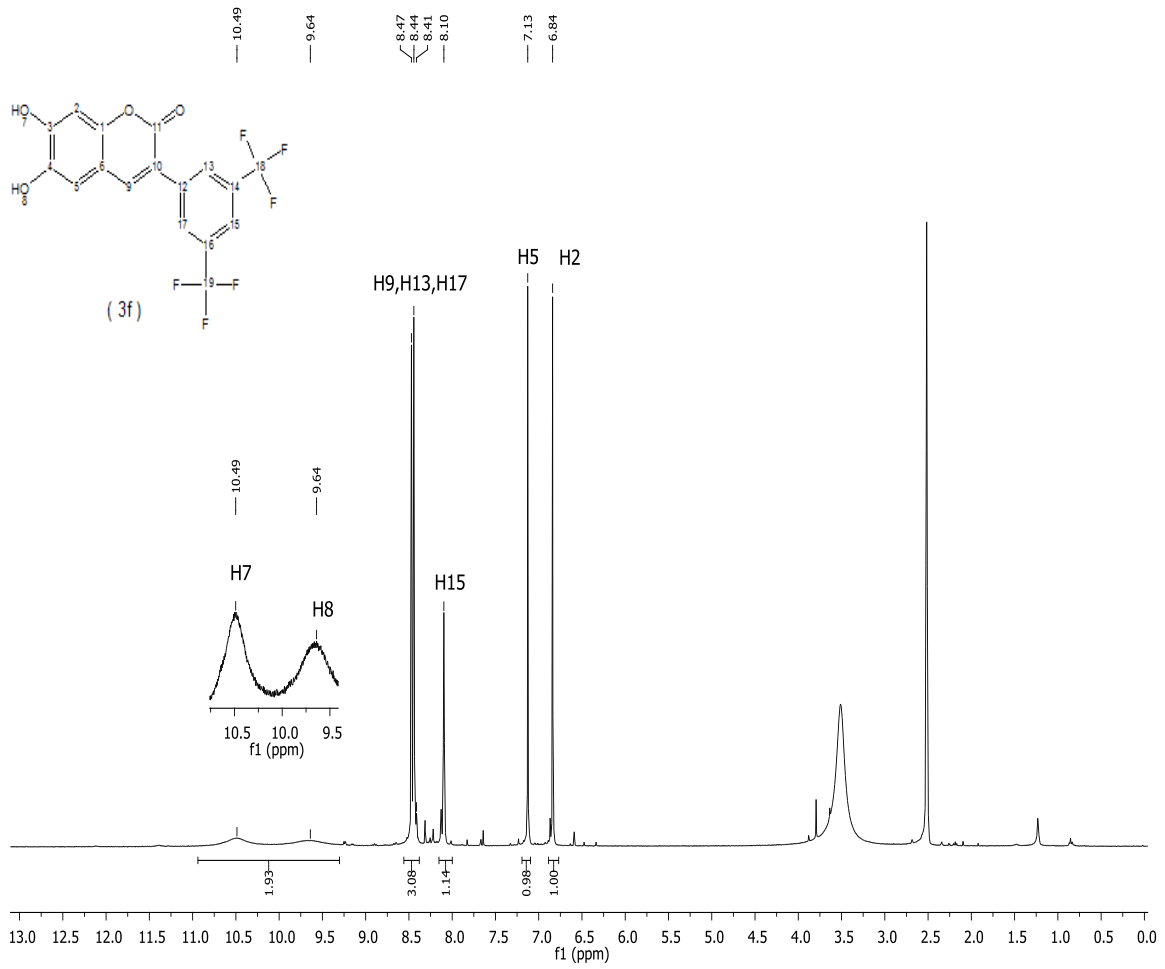
Karakterizasyonu





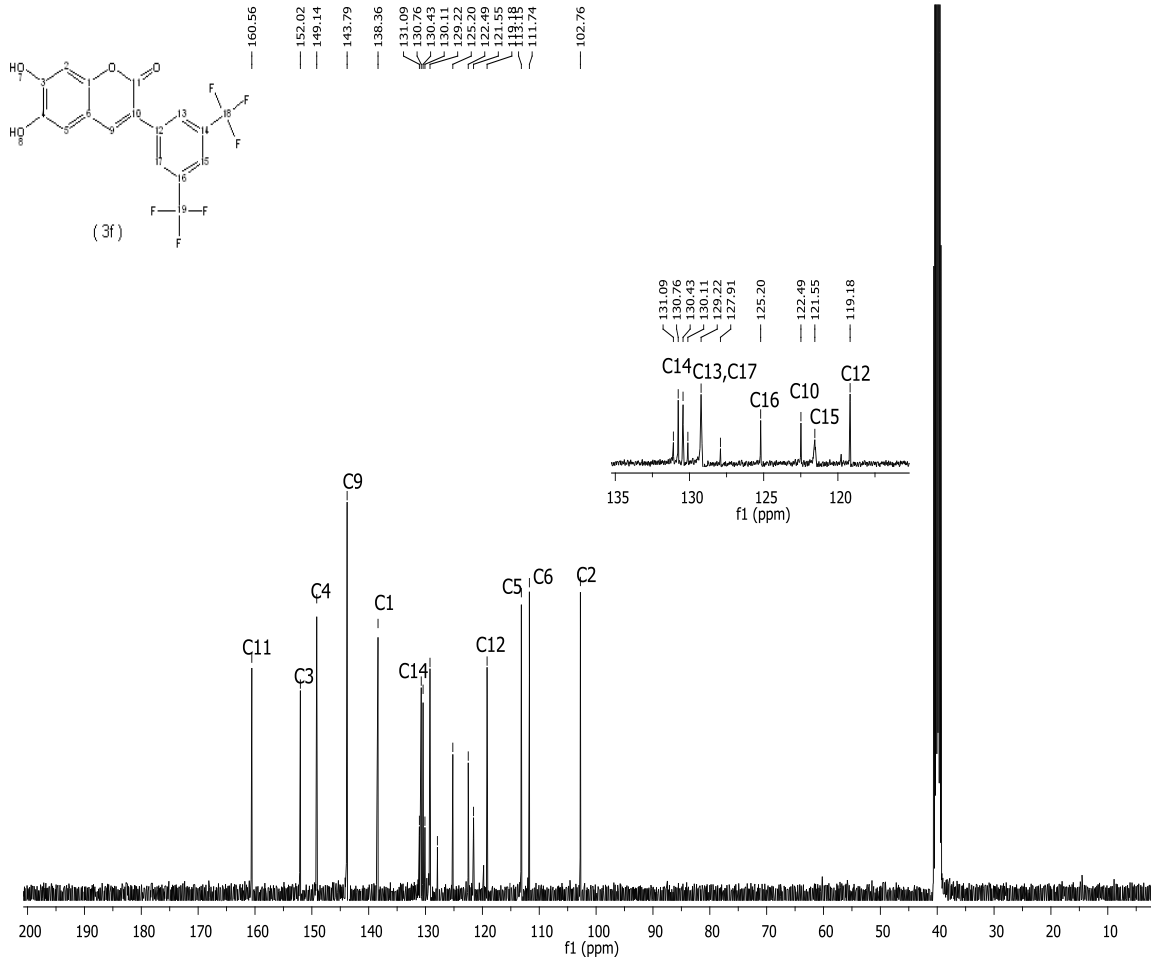
Şekil 3.85: **3f** bileşiğinin FT-IR spektrumu

3f bileşiğinin IR spektrumunda bileşikteki –OH pikleri 3472 ve 3191 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki C=O'ye ait pik 1668 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1527, 1576, 1633 cm⁻¹'de, gözlenmektedir. **1f** bileşiğinde 2210 cm⁻¹'de gözlenennitril pikinin, sentezlenen bileşikte (**3f**), gözlenmemesi halkanın oluştuğunu göstermektedir. **1f** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının -OH'a dönüştüğü de IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.86: 3f bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

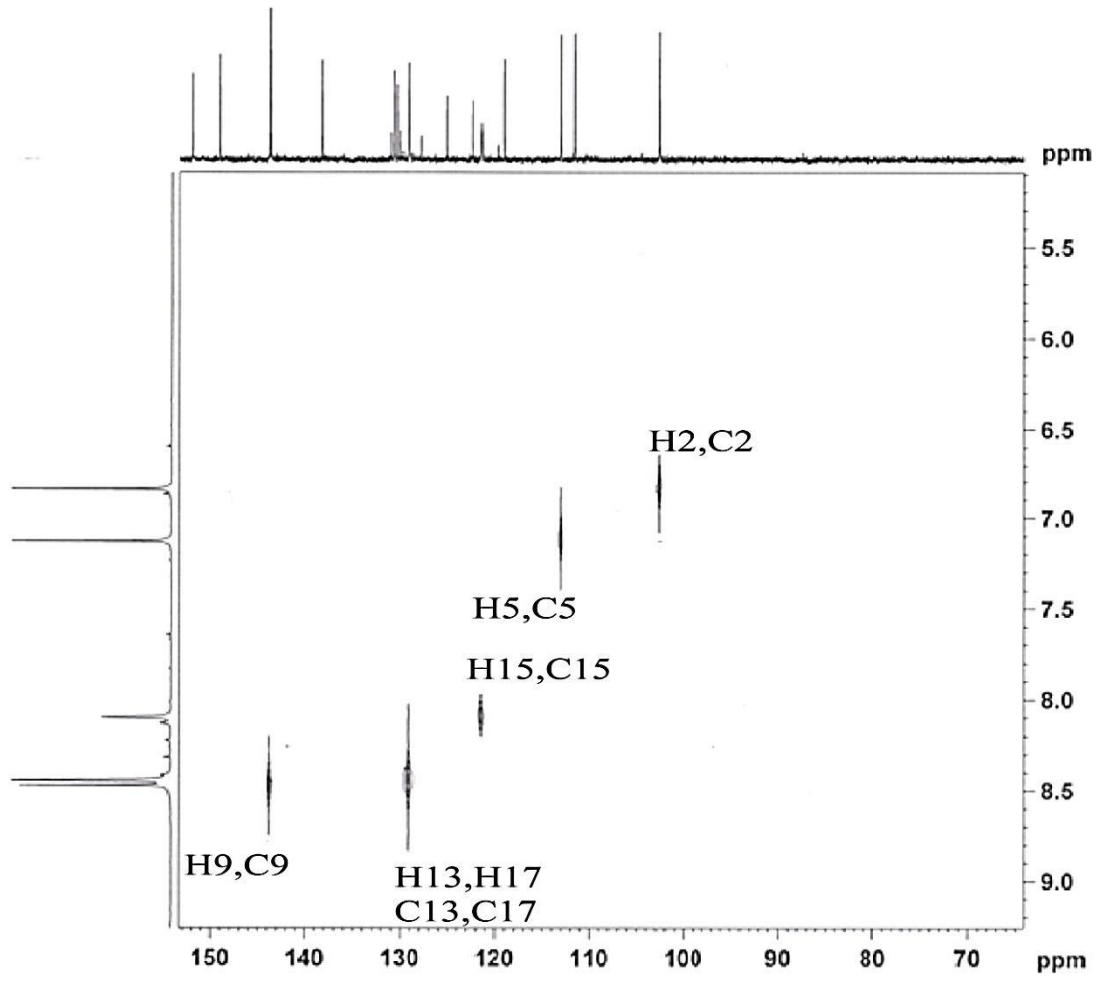
^1H -NMR spektrumunda 6.84 ppm'deki 1 protonluk pik H^2 , 7.13 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 8.10 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{15} , 8.47-8.41 ppm'deki 3 protonluk pik H^9 , H^{13} ve H^{17} , spektrumda 9.64 ve 10.49 ppm'de gözlenen pikler bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1f**), aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pik DMSO-d_6 ve suyunu aittir.



Şekil 3.87: 3f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 102.76 ppm'deki pik C^2 , 111.74 ppm'deki pik C^6 , 113.15 ppm'deki pik C^5 , 119.18 ppm'deki pik C^{12} , 121.55 ppm'deki pik C^{15} , 122.49 ppm'deki pik C^{10} , 125.20 ppm'deki pik C^{16} , 127.91 ppm'deki pik C^{17} , 129.2 ppm'deki pik C^{13} , 131.09 ppm'deki pik C^{14} , 138.36 ppm'deki pik C^1 , 143.79 ppm'deki pik C^9 , 149.14 ppm'deki pik C^4 , 152.02 ppm'deki pik C^3 ve 160.56 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (1f) varolan nitril karbonuna ait 118.25 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.46-56.16 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.56 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

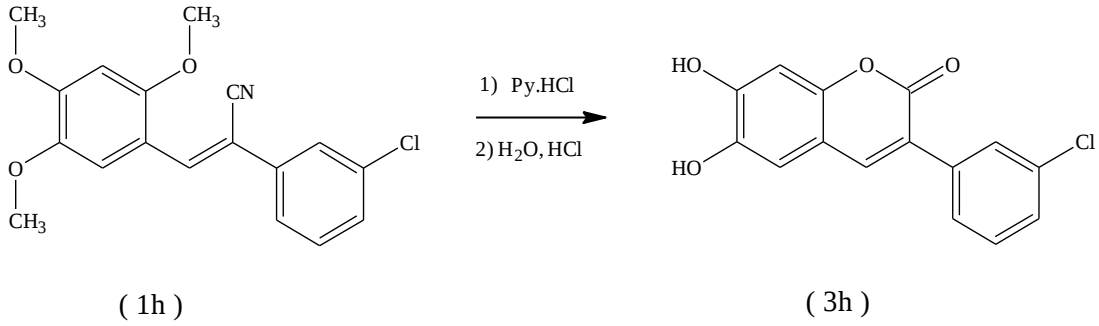
^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumu ile desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.88'de verilmiştir.



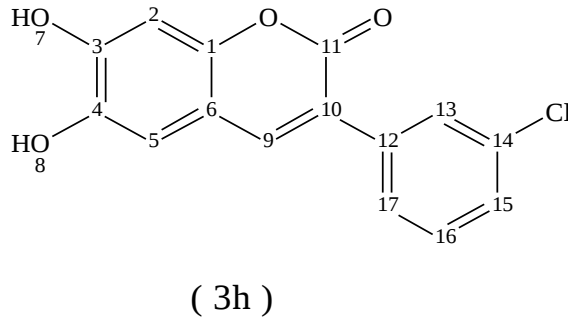
Şekil 3.88: 3f bileşiğinin HETCOR spektrumu

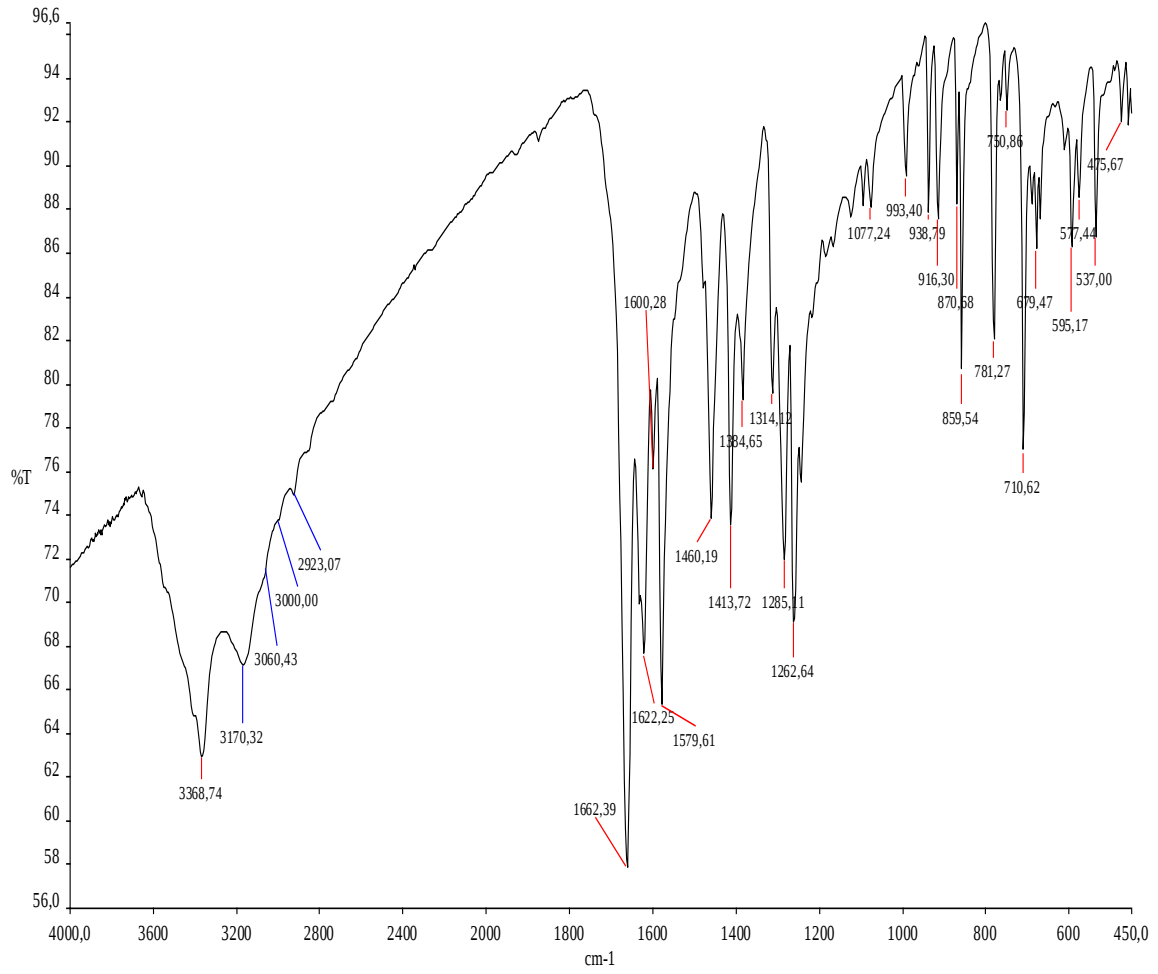
3.4.6. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (3h) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 1.00 g (3.03 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil)-akrilonitril (**1h**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzülükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.79 g ürün elde edildi. Verim: %90. Molekül ağırlığı 288.68 g/mol.



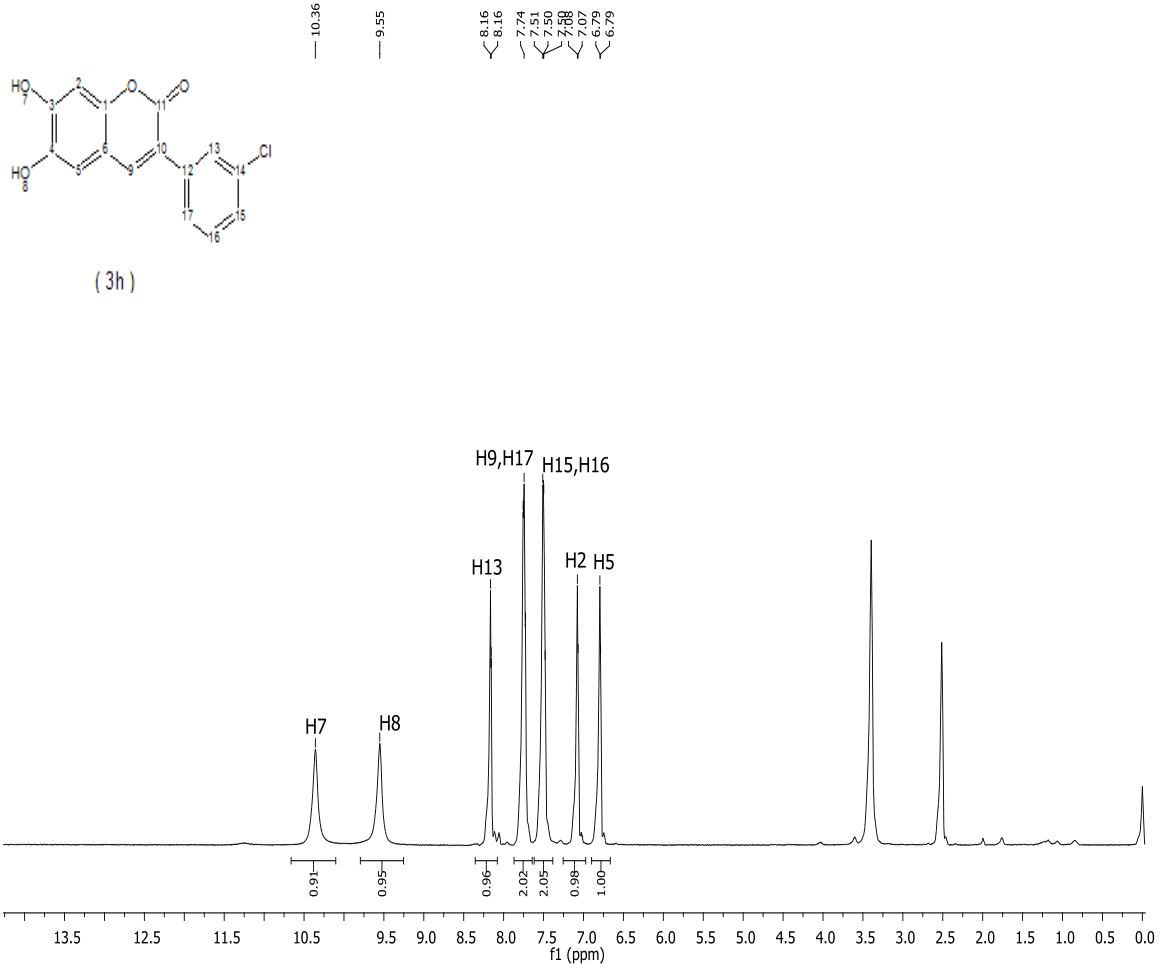
3.4.6.1. 6,7-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (3h) Karakterizasyonu





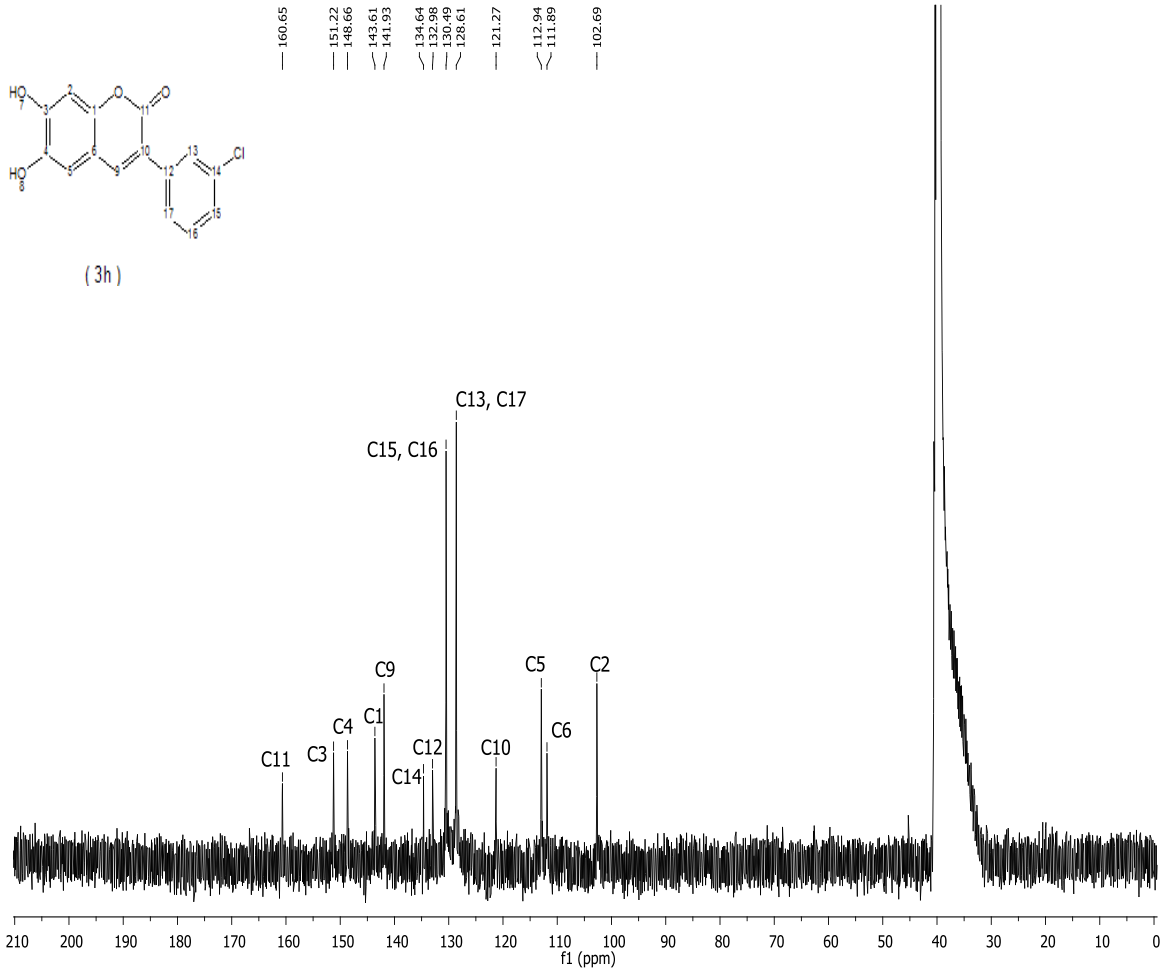
Şekil 3.89: **3h** bileşiğinin FT-IR spektrumu

3h bileşiğinin IR spektrumunda yapıki –OH pikleri 3170 ve 3368 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000-3060 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'e ait pik 1662 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1579, 1600, 1622 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **1h** bileşiğinde 2196 cm^{-1} 'de gözlenen nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (**3h**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. **1h** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.90: **3h** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

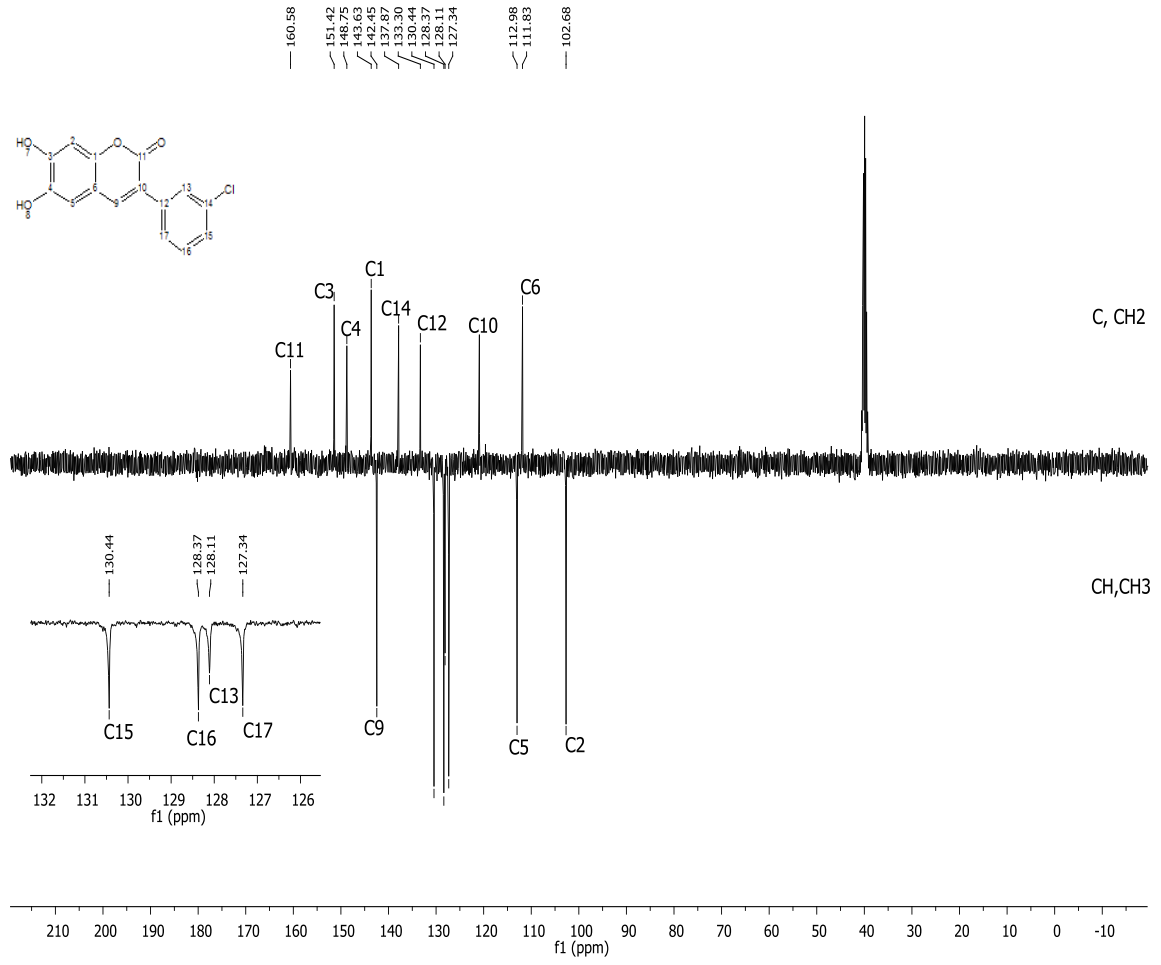
^1H -NMR spektrumunda 6.79 ppm'deki 1 protonluk pik H^5 , 7.07 ppm'deki 1 protonluk pik H^2 , 7.49-7.51 ppm arasındaki 2 protonluk pik H^{15} ve H^{16} , 7.73 ppm'deki 2 protonluk pik H^9 ve H^{17} , 8.16 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^{13} , spektrumda 9.55 ve 10.36 ppm'de gözlenen pikler bileşiğe ait $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrlonitril bileşiğinde (**1h**) aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler DMSO-d_6 ve suyunu aittir.



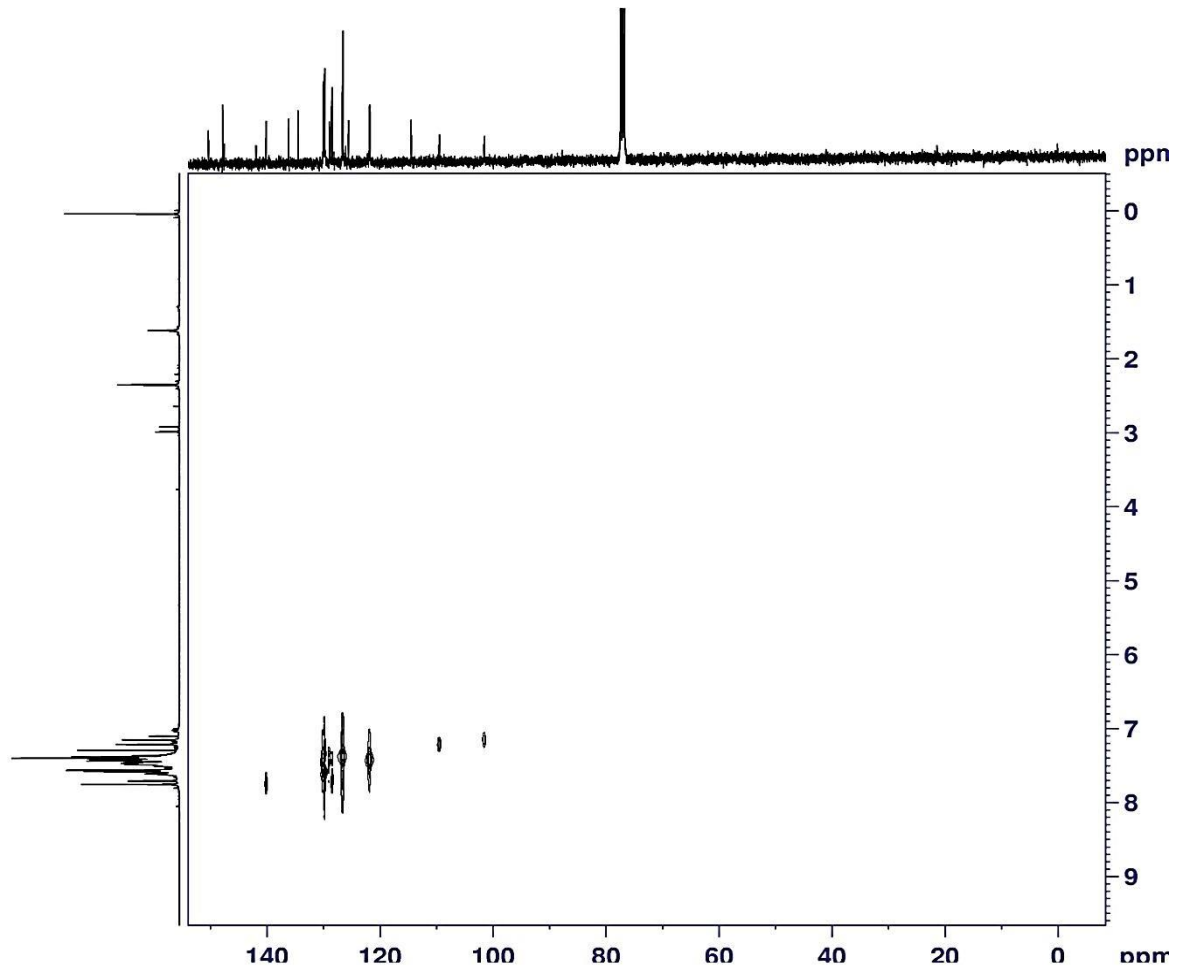
Şekil 3.91: 3h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 102.69 ppm'deki pik C^2 , 111.89 ppm'deki pik C^6 , 112.94 ppm'deki pik C^5 , 121.27 ppm'deki pik C^{10} , 128.61 ppm'deki pik C^{13} ve C^{17} , 130.49 ppm'deki pik C^{15} ve C^{16} , 132.98 ppm'deki pik C^{12} , 134.64 ppm'deki pik C^{14} , 141.93 ppm'deki pik C^9 , 143.61 ppm'deki pik C^1 , 148.66 ppm'deki pik C^4 , 151.22 ppm'deki pik C^3 ve 160.65 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1h**) varolan nitril karbonuna ait 118.81 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 56.43-54.84 ppm'deki pikler gözlenmemektedir. Karbonil karbonuna ait 160.65 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumu ile desteklendi. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.92 ve Şekil 3.93'de verilmiştir.



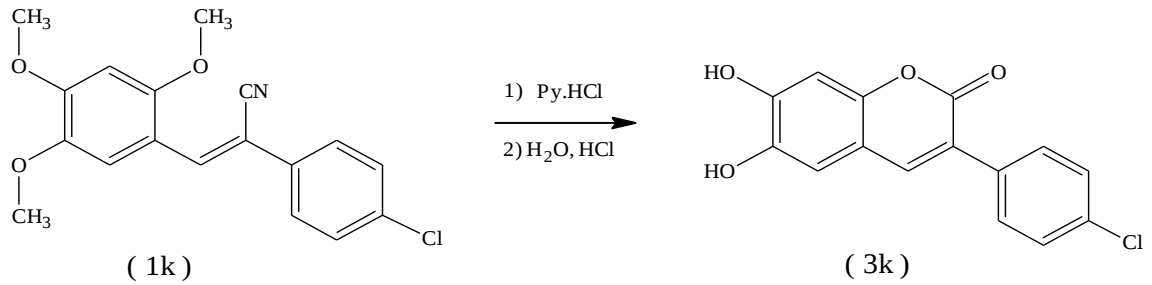
Şekil 3.92: **3h** bileşiğinin APT spektrumu



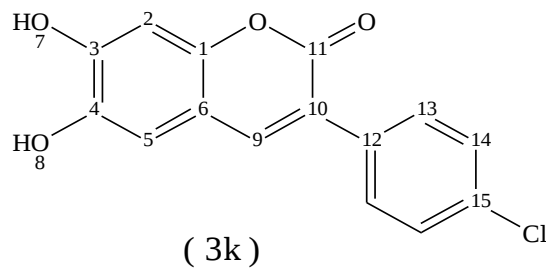
Şekil 3.93: 3h bileşiğinin HETCOR spektrumu

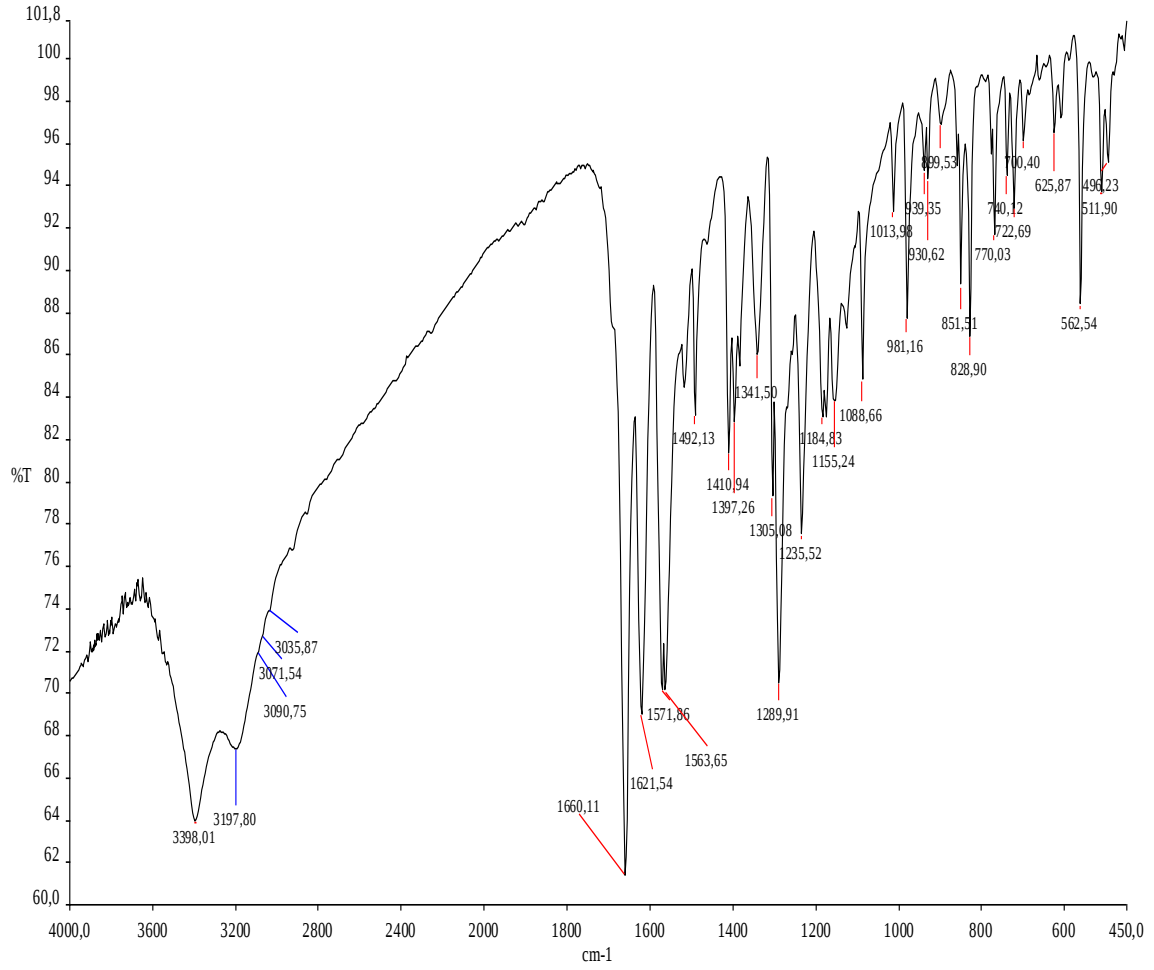
3.4.7. 6,7-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (3k) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 1.00 g (3.03 mmol) 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-klorofenil)-akrilonitril (**1k**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.75 g ürün elde edildi (**3k**). Verim: %85. Molekül ağırlığı 288.68 g/mol.



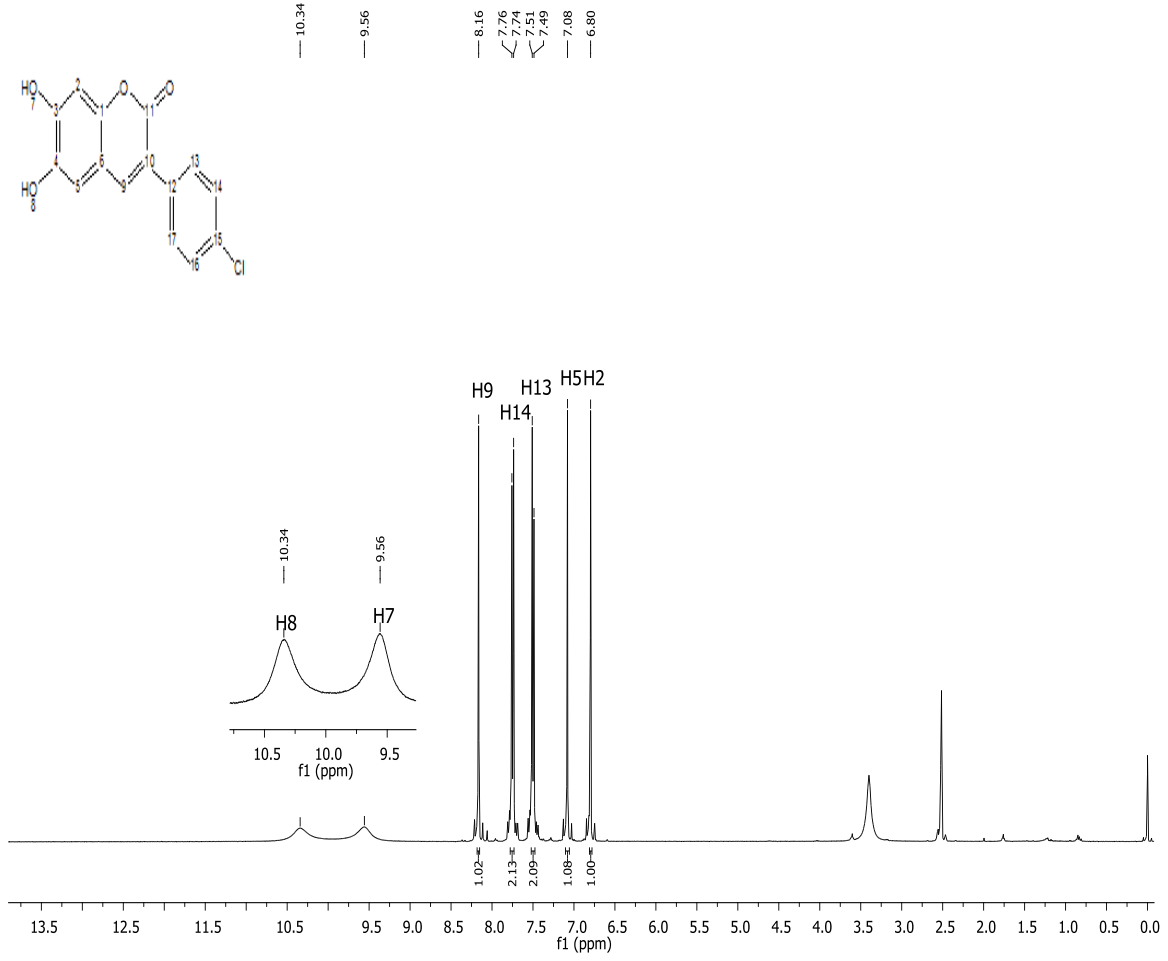
3.4.7.1. 6,7-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (3k) Karakterizasyonu





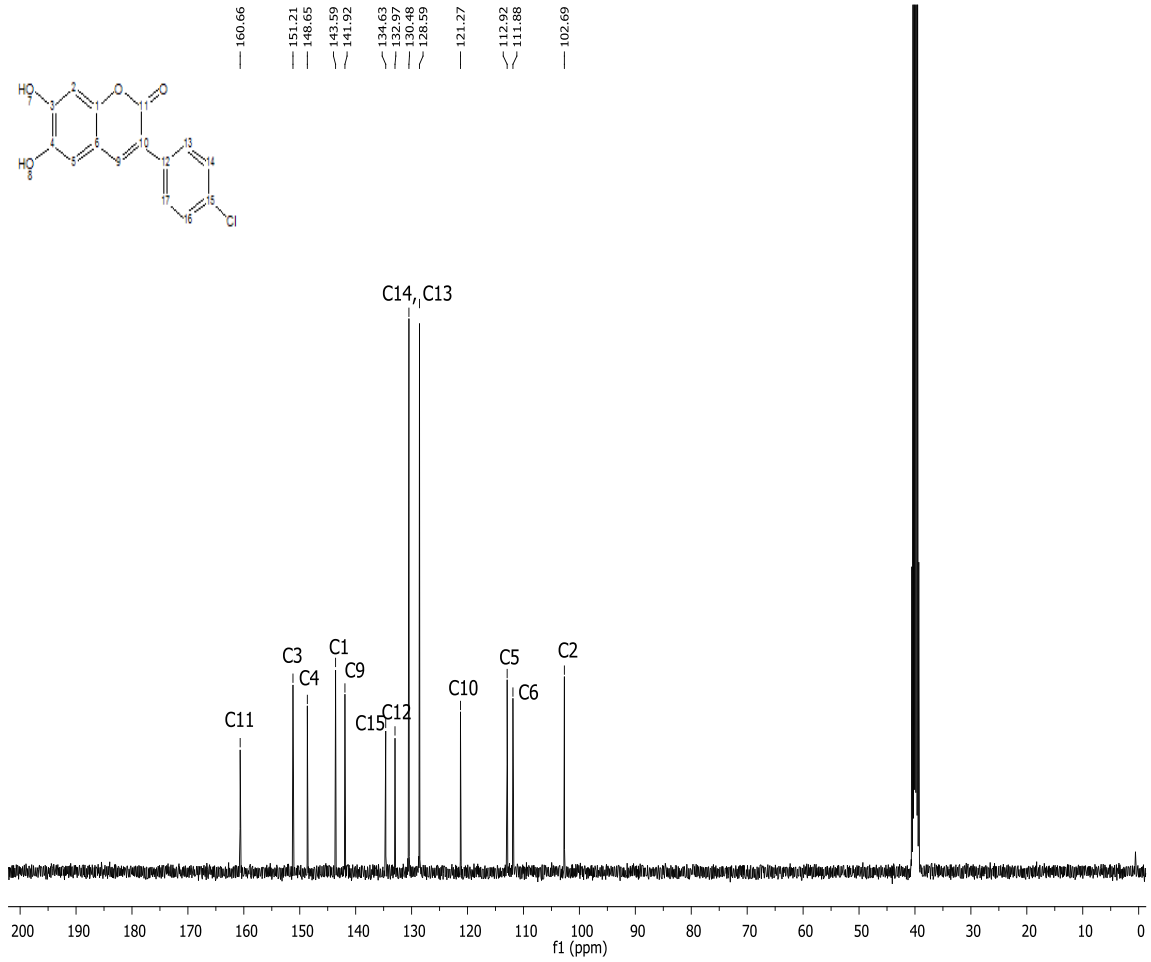
Şekil 3.94: **3k** bileşiğinin FT-IR spektrumu

3k bileşiğinin IR spektrumunda –OH pikleri 3197 ve 3398 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3000-3090 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O e ait pik 1660 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1563, 1571, 1621 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **1k** bileşiğinde 2207 cm^{-1} 'de gözlenen nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (**3k**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. **1k** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de FT-IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.95: **3k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

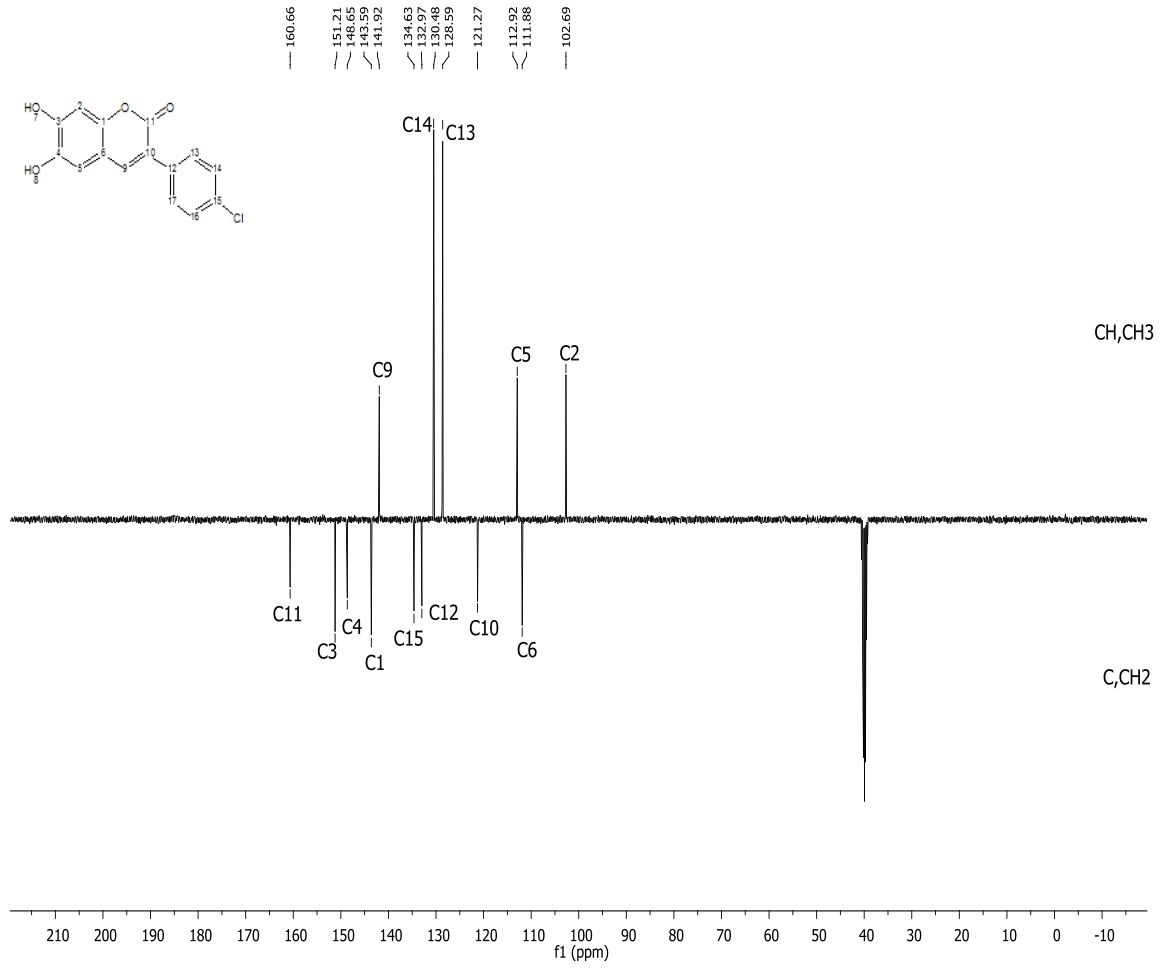
^1H -NMR spektrumunda 6.80 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^2 , 7.08 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^5 , 7.51 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{13} , 7.74 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 8.16 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.56 ve 10.34 ppm'de gözlenen pikler yapıya ait $-\text{OH}$ protonları olan H^7 ve H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1k**), aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pik DMSO- d_6 ve suyuna aittir.



Şekil 3.96: **3k** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 102.69 ppm'deki pik C^2 , 111.88 ppm'deki pik C^6 , 112.92 ppm'deki pik C^5 , 121.27 ppm'deki pik C^{10} , 128.59 ppm'deki pik C^{13} , 130.48 ppm'deki pik C^{14} , 132.97 ppm'deki pik C^{12} , 134.63 ppm'deki pik C^{15} , 141.92 ppm'deki pik C^9 , 143.59 ppm'deki pik C^1 , 148.65 ppm'deki pik C^4 , 151.21 ppm'deki pik C^3 ve 160.66 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**1k**) varolan nitril karbonuna ait 118.90 ppm'deki ve metoksi karbonlarına ait 56.45-56.11 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 160.66 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 ya aittir.

^{13}C spektrum değerlendirilmesi APT spektrumu ile desteklenmiştir. APT spektrumu Şekil 3.97'de verilmiştir.

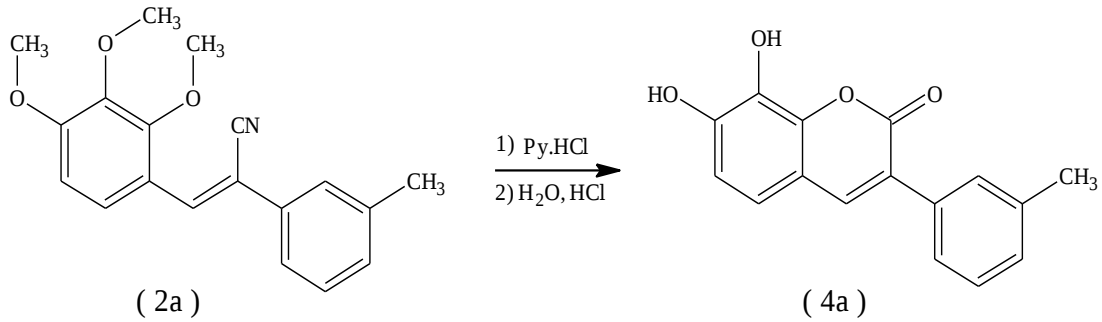


Şekil 3.97: **3k** bileşiğinin APT spektrumu

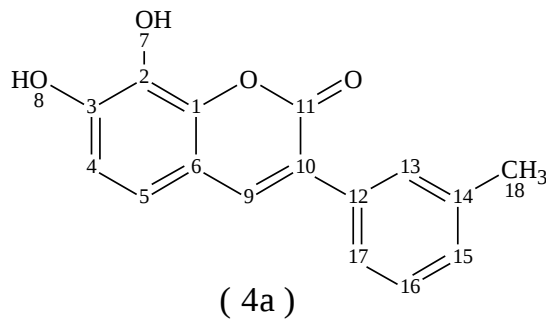
3.5. 7, 8-Dihidroksi-3-(Süstitüefenil)Kumarinlerin Sentezi ve Karakterizasyonları

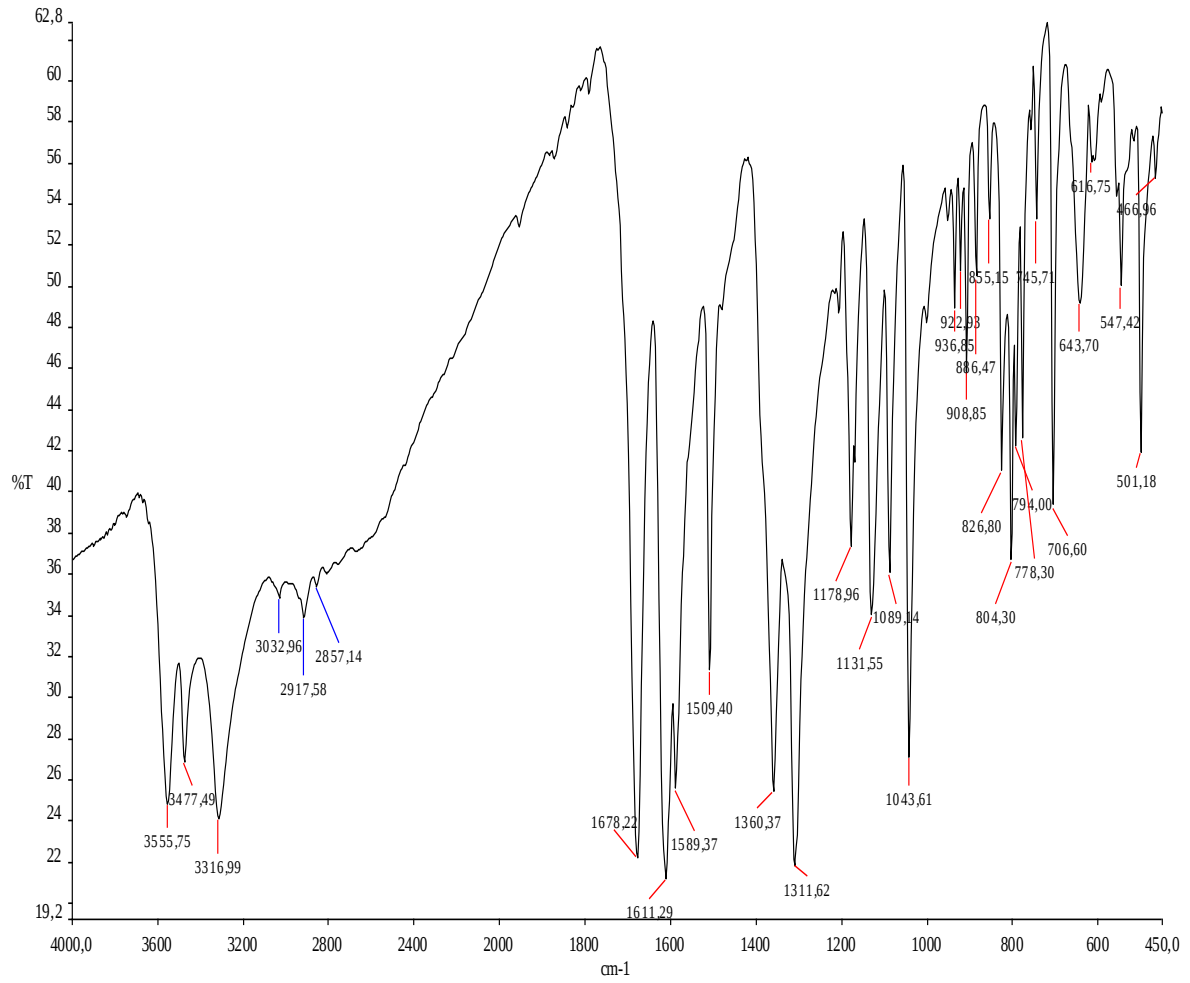
3.5.1. 7,8-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4a) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.40 g (1.3 mmol) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-3-(3-metilfenil)-akrilonitril (**2a**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzildükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.28 g ürün elde edildi (**4a**). Verim: %80. Molekül ağırlığı 268.26 g/mol.



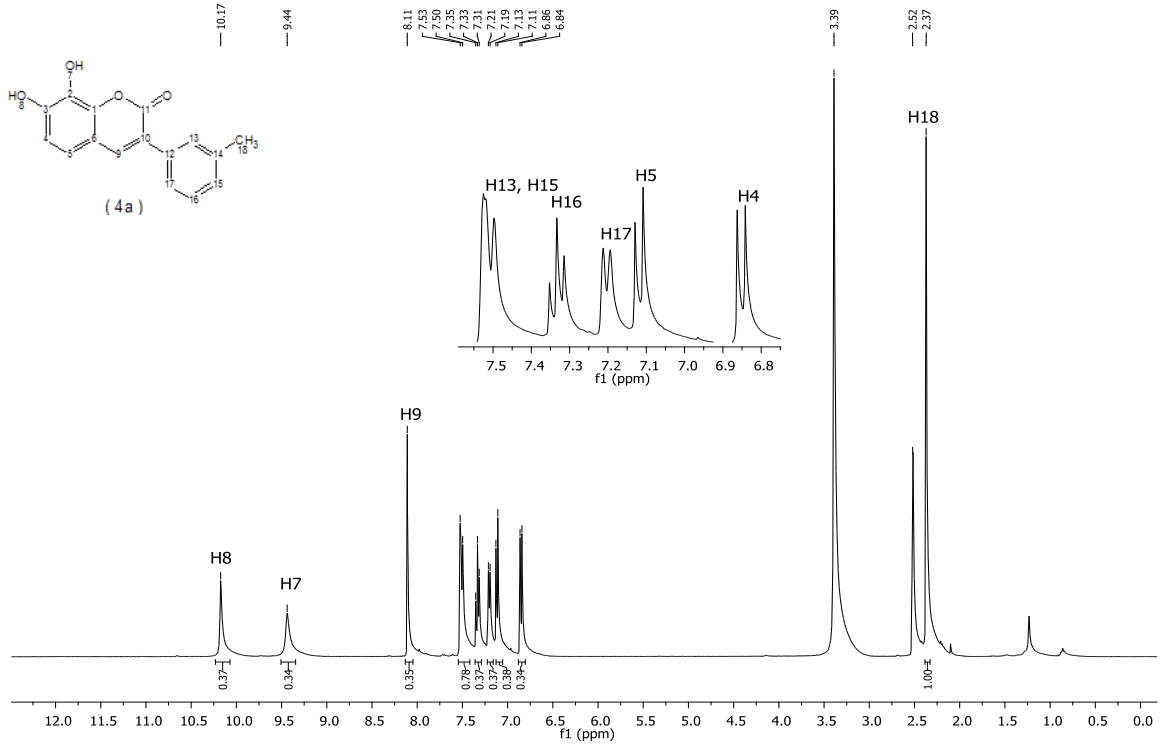
3.5.1.1. 7,8-Dihidroksi-3-(3-Metilfenil)Kumarinin (4a) Karakterizasyonu



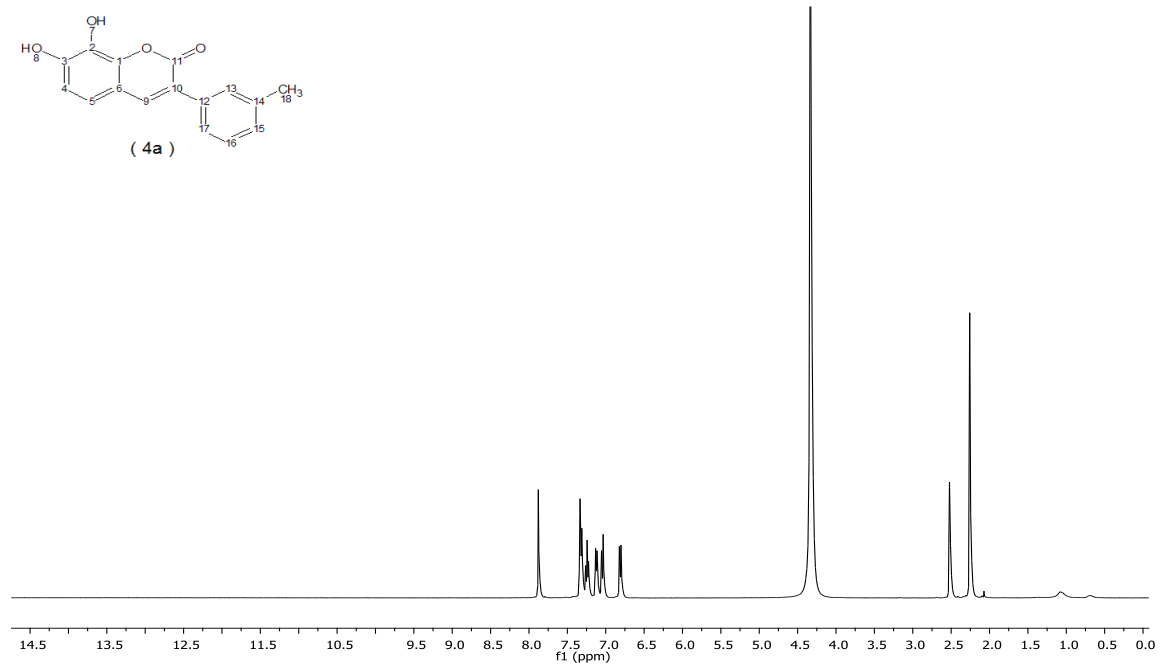


Şekil 3.98: **4a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

4a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik OH gerilme titreşimlerine ait pikler 3316 ve 3477 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3052 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2857 ve 2917 cm^{-1} 'de, C=O ait pik 1676 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1509, 1589 ve 1611 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **2b** bileşiğine ait 2214 cm^{-1} 'de gözlenen nitril pikinin gözlenmemesi ve C=O ait karbonil grubuna ait pikin 1678 cm^{-1} 'de gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.99: **4a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.100: **4a** bileşiğinin D₂O'lu ^1H -NMR spektrumu

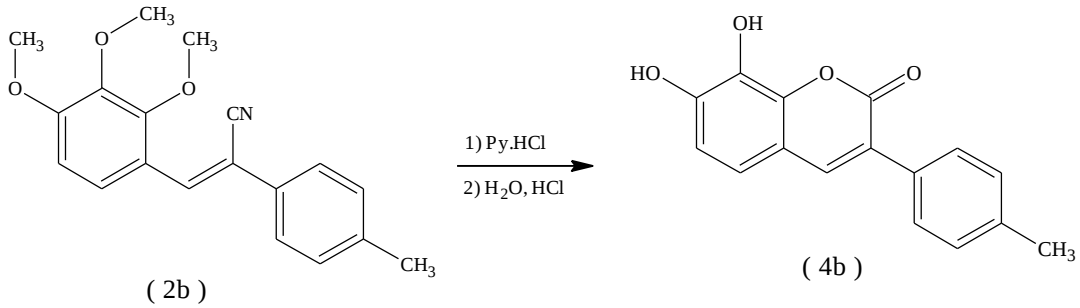
^1H -NMR spektrumunda 2.27 ppm'deki 3 protonluk siglet pik H¹⁸, 6.86 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁴, 7.13 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H⁵, 7.21 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H¹⁷, 7.33 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H¹⁶, 7.53 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H¹³ ve H¹⁵, 8.11 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H⁹, 9.44 ppm'deki

Chemical structure of compound **4a** is shown with carbon atoms numbered 1 through 18. The ¹³C NMR spectrum (CDCl₃) displays the following chemical shifts (ppm): 196.17, 161.07, 149.20, 148.78, 143.08, 142.06, 138.77, 138.01, 134.99, 131.61, 131.61, 129.02, 129.02, 128.57, 125.64, 122.74, 119.88, 113.16, 113.28, 113.16, 39.36, 38.94, 38.94, 38.52, 38.31, 38.10, and 21.19. The inset shows the aromatic region with peaks for C15, C16, and C17.

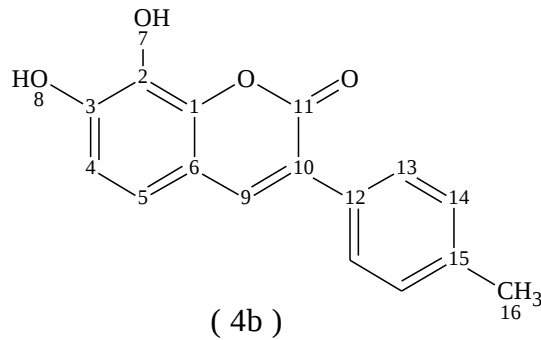
¹³C-NMR spektrumunda 21.19 ppm'deki pik C¹⁸, 113.16 ppm'deki pik C⁶, 113.28 ppm'deki pik C⁴, 119.89 ppm'deki pik C⁵, 122.71 ppm'deki pik C¹⁰, 125.64 ppm'deki pik C¹³, 128.57 ppm'deki pik C¹⁵, 129.02 ppm'deki pik C¹⁷, 129.23 ppm'deki pik C¹⁶, 131.61 ppm'deki pik C¹², 134.99 ppm'deki pik C¹⁴, 138.01 ppm'deki pik C², 142.06 ppm'deki pik C⁹, 143.08 ppm'deki pik C¹, 149.20 ppm'deki pik C³ ve 161.17 ppm'deki pik C¹¹'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**2a**) varolan nitril karbonuna ait 118.69 ppm'deki pik ve metoksi karonlarına ait 61.87-56.12 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 161.17 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d₆'ya aittir.

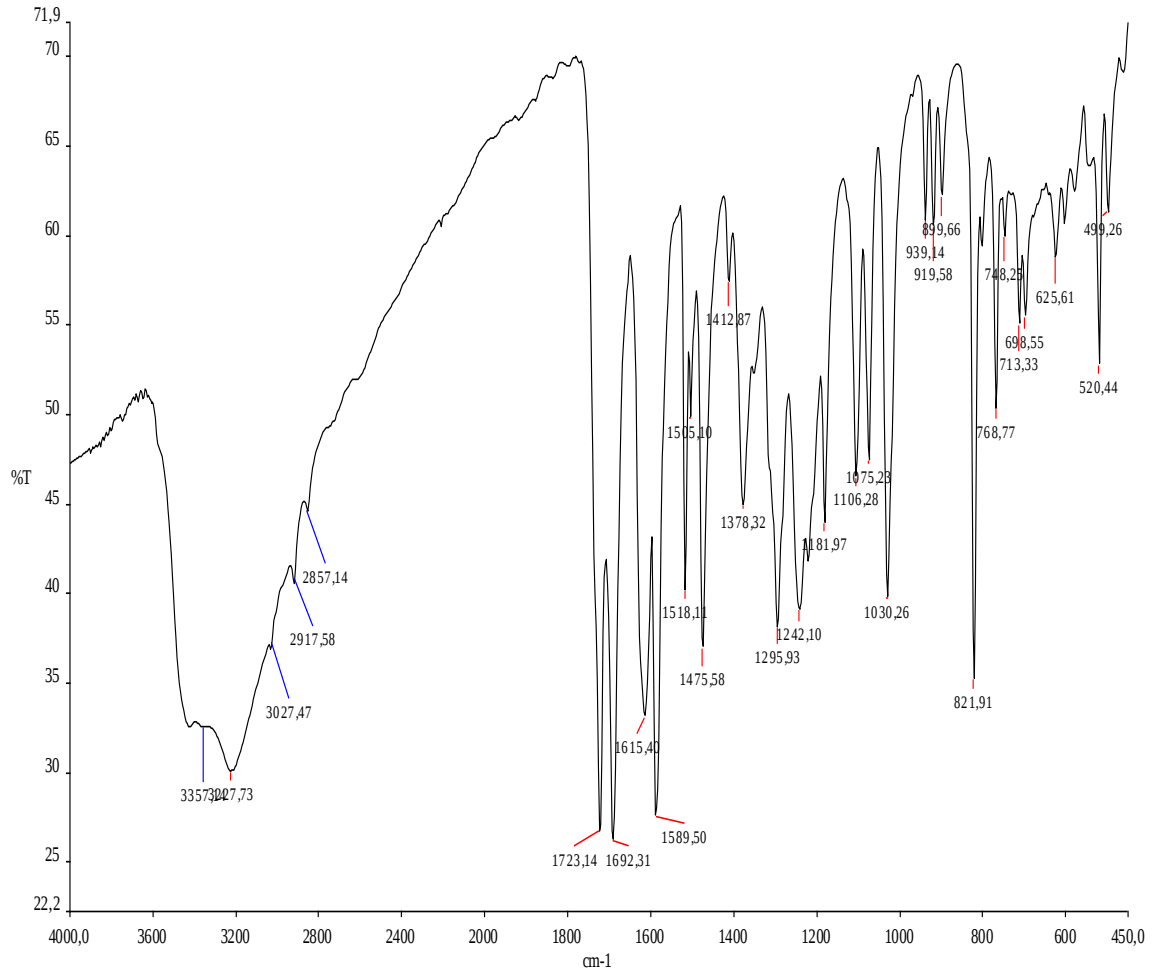
3.5.2. 7,8-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (4b) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.40 g (1.3 mmol) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)-akrilonitril (**2b**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.26 g ürün elde edildi. Verim: %74. Molekül ağırlığı 268.26 g/mol.



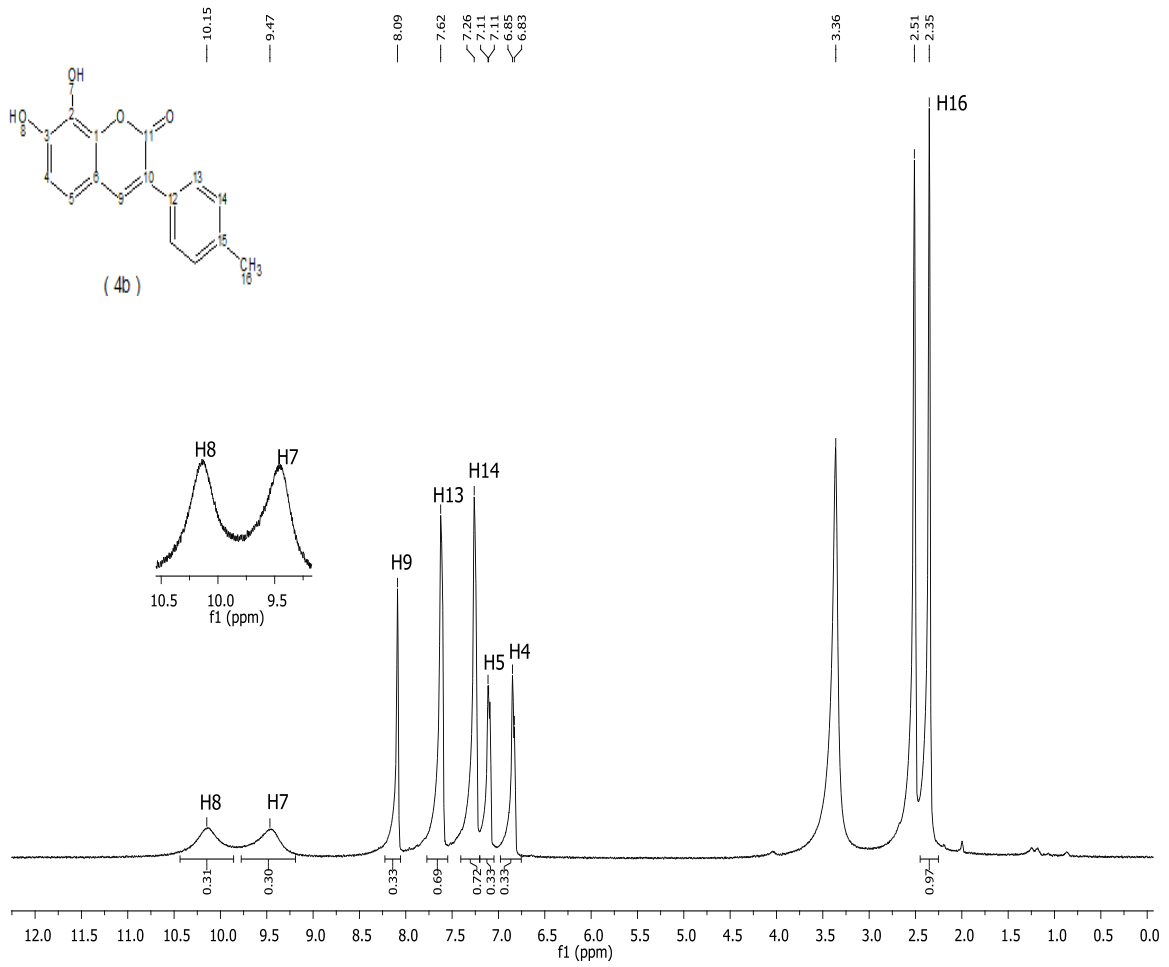
3.5.2.1. 7,8-Dihidroksi-3-(4-Metilfenil)Kumarinin (4b) Karakterizasyonu





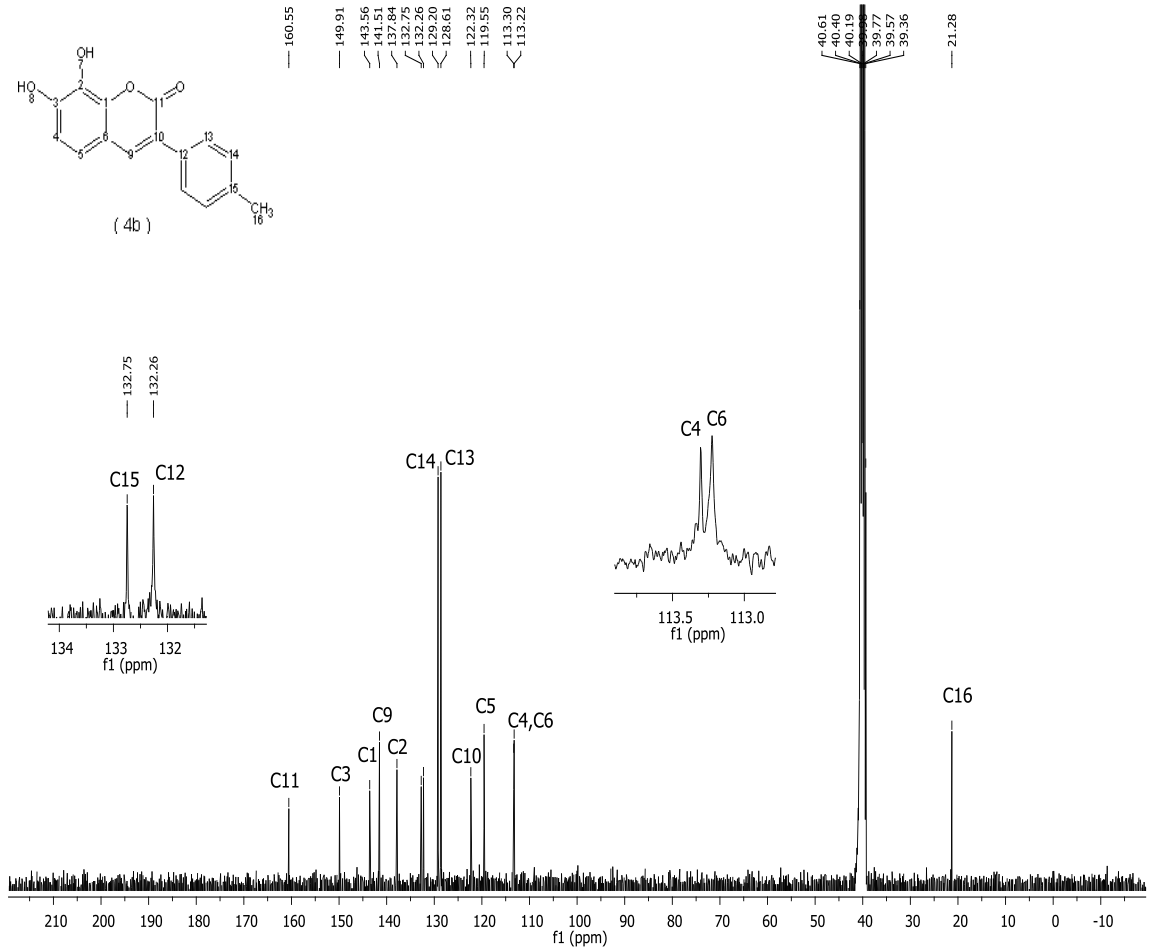
Şekil 3.102: 4b bileşiğinin FT-IR spektrumu

4b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH gerilme titreşimlerine ait pikler 3227 ve 3357 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3027 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2855 ve 2918 cm^{-1} 'de, C=O ait pik 1723 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1503, 1581 ve 1619 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 2b bileşiğine ait 2212 cm^{-1} de gözlenen nitril pikinin gözlenmemesi ve C=O ait karbonil grubuna ait pikin 1723 cm^{-1} 'de gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.103: 4b bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

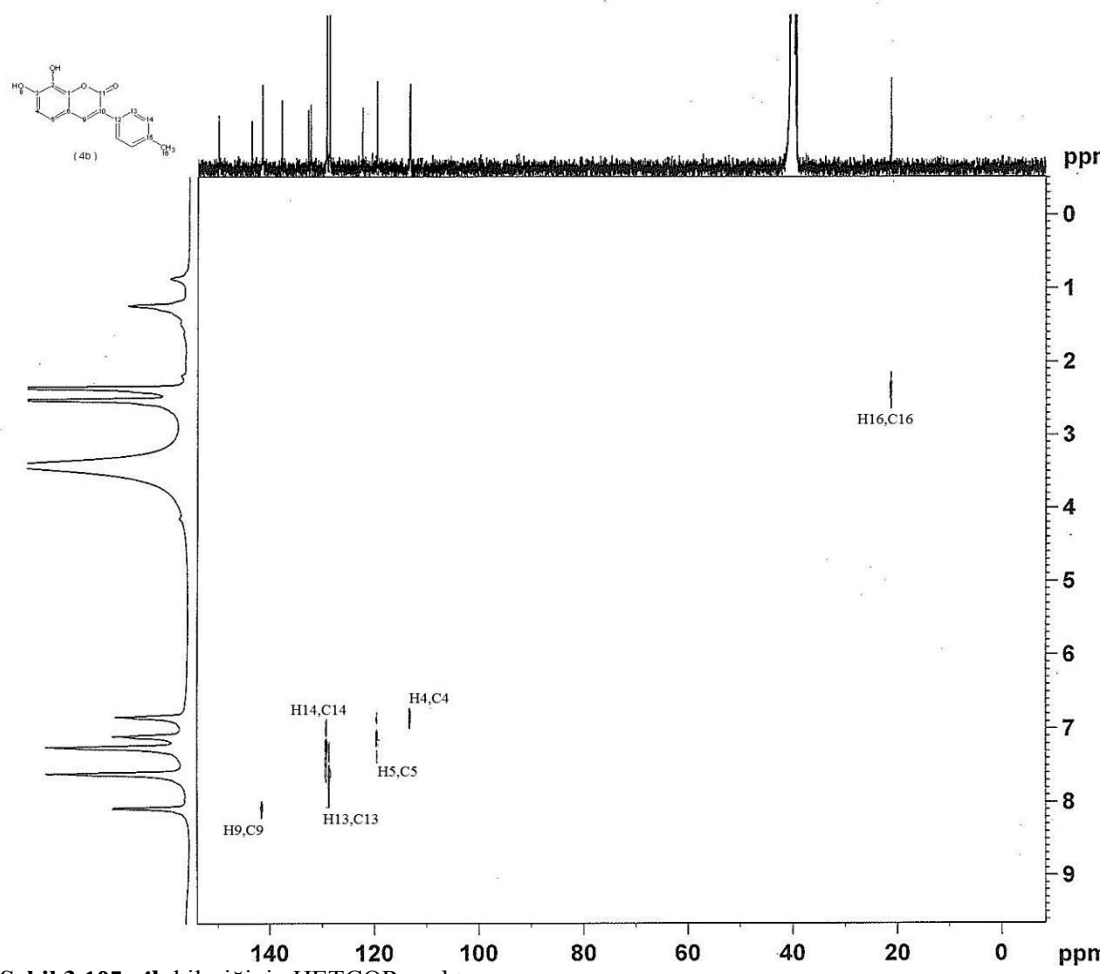
^1H -NMR spektrumunda 2.35 ppm'deki siglet pik H^{16} , 6.85 ppm'deki 1 protonluk dubletpik H^4 , 7.11 ppm'deki 1 protonluk dubletpik H^5 , 7.26 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 7.62 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{13} , 8.09 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.47 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^7 ve 10.15 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (2b) aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ppm ve 3.35 ppm'deki pikler DMSO- d_6 ve suyuna aittir.



Şekil 3.104: 4b bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 21.19 ppm'deki pik C^{16} , 113.22 ppm'deki pik C^6 , 113.30 ppm'deki pik C^4 , 119.55 ppm'deki pik C^5 , 122.32 ppm'deki pik C^{10} , 128.61 ppm'deki pik C^{13} , 129.20 ppm'deki pik C^{14} , 132.26 ppm'deki pik C^{12} , 132.75 ppm'deki pik C^{15} , 137.84 ppm'deki pik C^2 , 141.51 ppm'deki pik C^9 , 143.56 ppm'deki pik C^1 , 149.91 ppm'deki pik C^3 ve 160.55 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (2b) varolan nitril karbonuna ait 118.67 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 61.83-56.11 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 160.55 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO- d_6 'ya aittir.

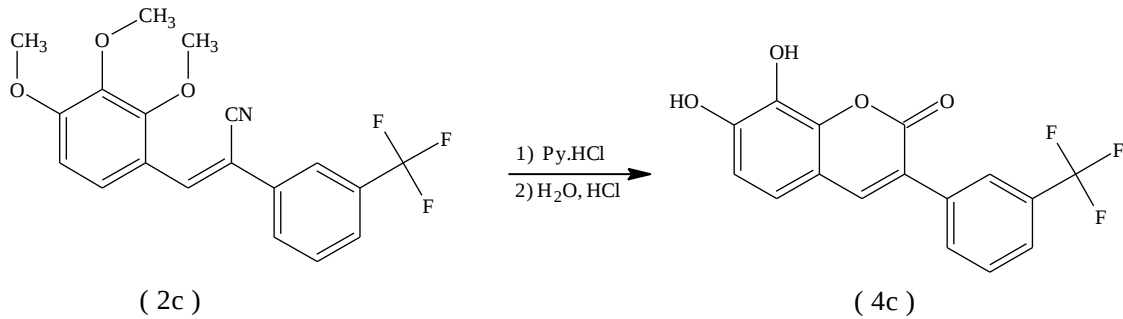
^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumu ile desteklendi. HETCOR spektrumu Şekil 3.105'de verilmiştir.



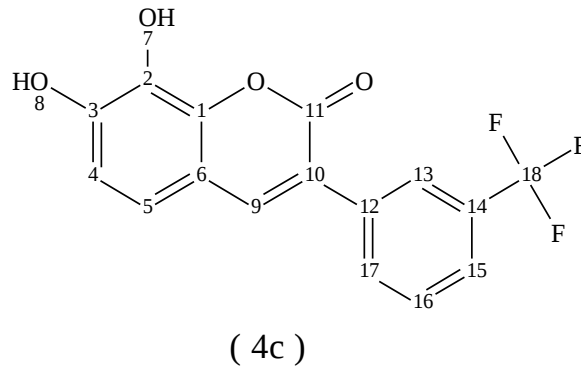
Şekil 3.105: **4b** bileşiğinin HETCOR spektrumu

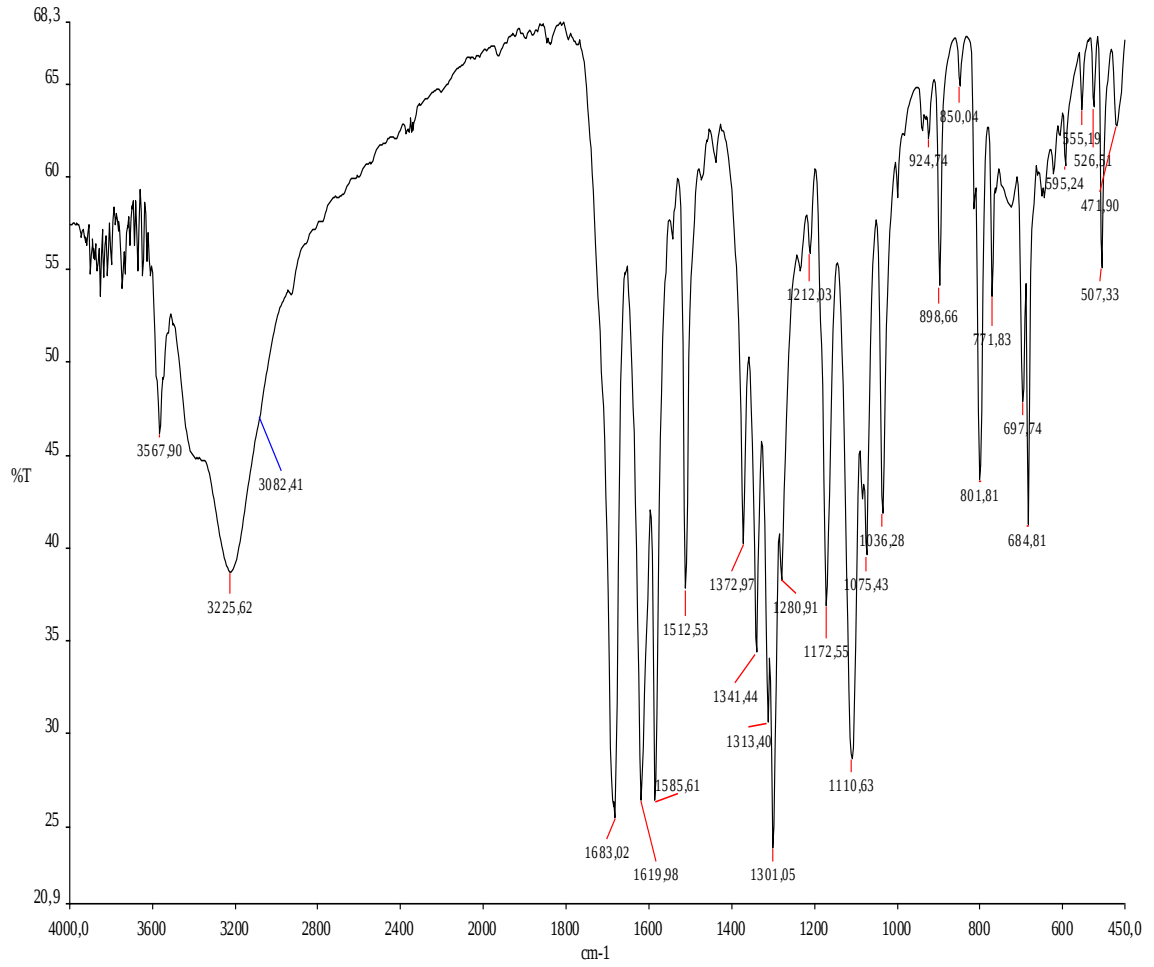
3.5.3. 7,8-Dihidroksi-3-(3-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (4c) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 0.47 g (1.3 mmol) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3-(triflorometil)-fenil)akrilonitril (**2c**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.34 g ürün elde edildi (**4c**). Verim: %82. Molekül ağırlığı 322.24 g/mol.



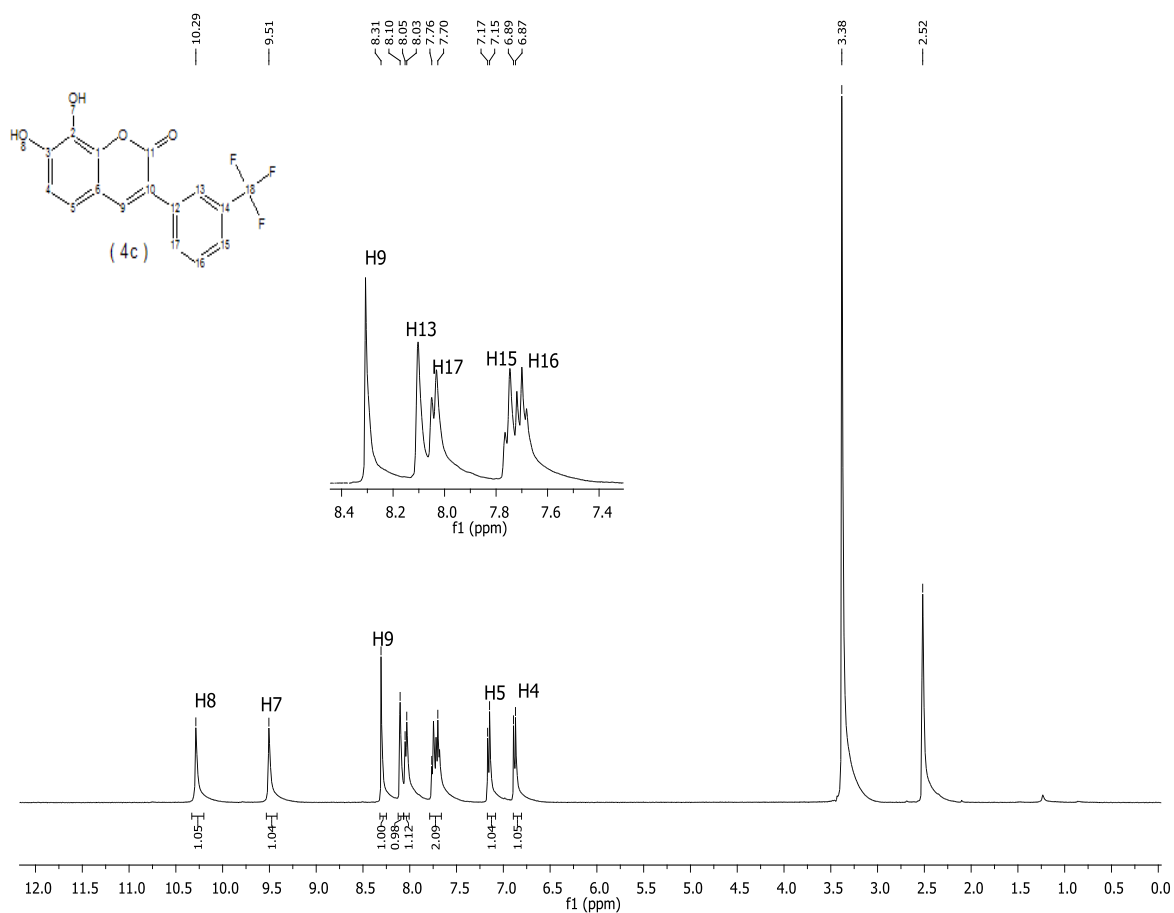
3.5.3.1. 7,8-Dihidroksi-3-(4-(Triflorometil)Fenil)Kumarinin (4c) Karakterizasyonu



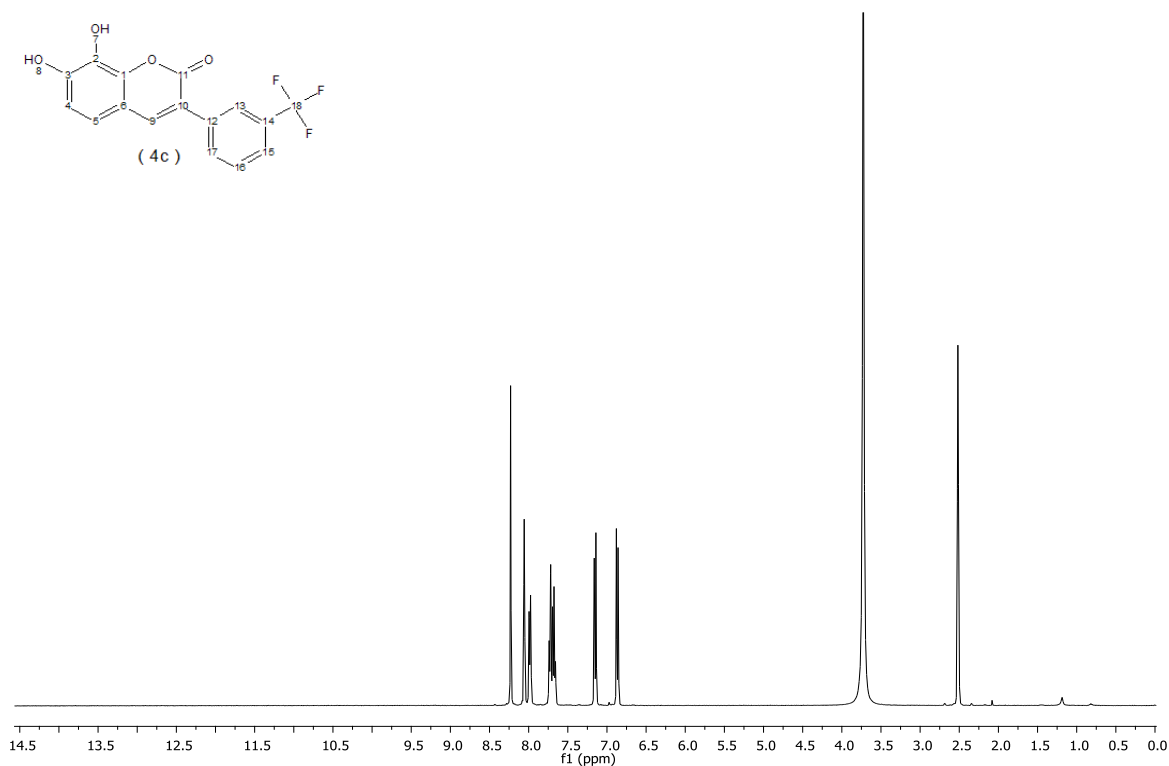


Şekil 3.106: 4c bileşiğinin FT-IR spektrumu

4c bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik -OH gerilme titreşimlerine ait pik 3225 cm^{-1} 'de, C=O ait pik 1684 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1512 , 1585 ve 1619 cm^{-1} 'de ve C-F titreşimine ait pik 1110 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 4c bileşiğine ait 2212 cm^{-1} 'deki nitril pikinin gözlenmemesi ve C=O ait karbonil grubuna ait pikin 1683 cm^{-1} 'de gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir.



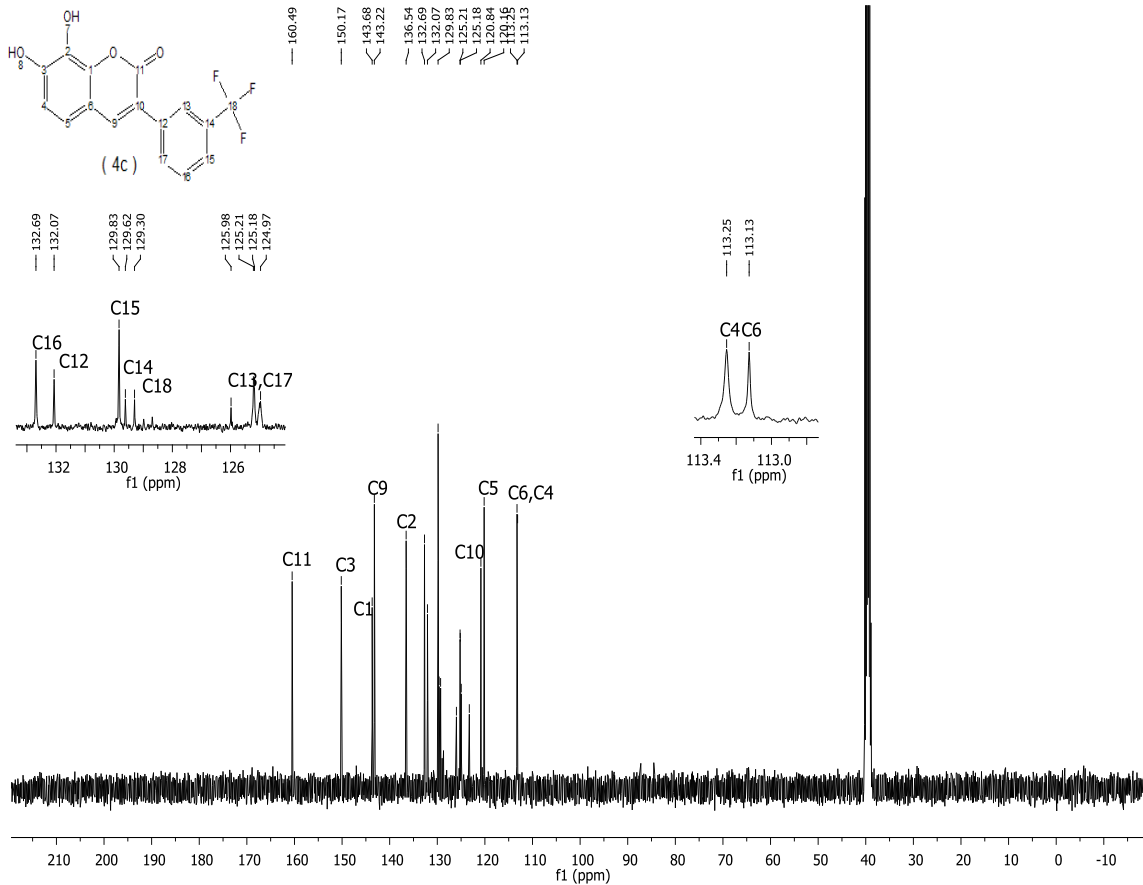
Şekil 3.107: 4c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.108: 4c bileşiğinin D₂O'lu ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 6.89 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.17 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 , 7.70 ppm'deki 1 protonluk triplet pik H^{16} , 7.76 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{15} , 8.03 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{17} , 8.10 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^{13} , 8.31 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.51 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^7 , 10.29 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^8 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**2c**), aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir.

D_2O 'lu ^1H -NMR spektrumun da 9.51 ve 10.29 ppm'deki $-\text{OH}$ protonlarının gözlenmemesi $-\text{OH}$ 'a ait olduğunun göstermektedir. İntegral yükseklikleri de hidrojen sayısını doğrulamaktadır. 2.50 ve 3.35 ppm'deki pikler DMSO-d_6 ve suyuna aittir.

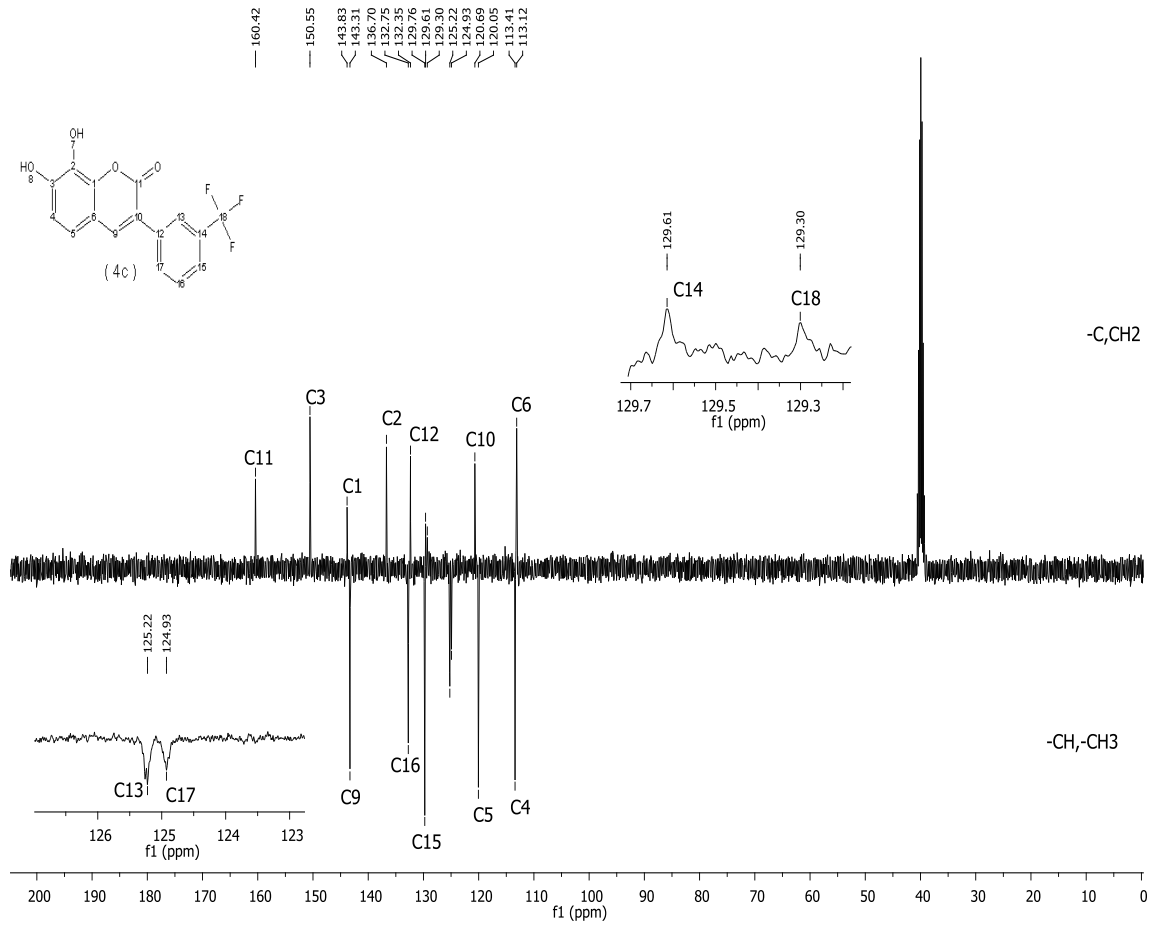


Şekil 3.109: 4c bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

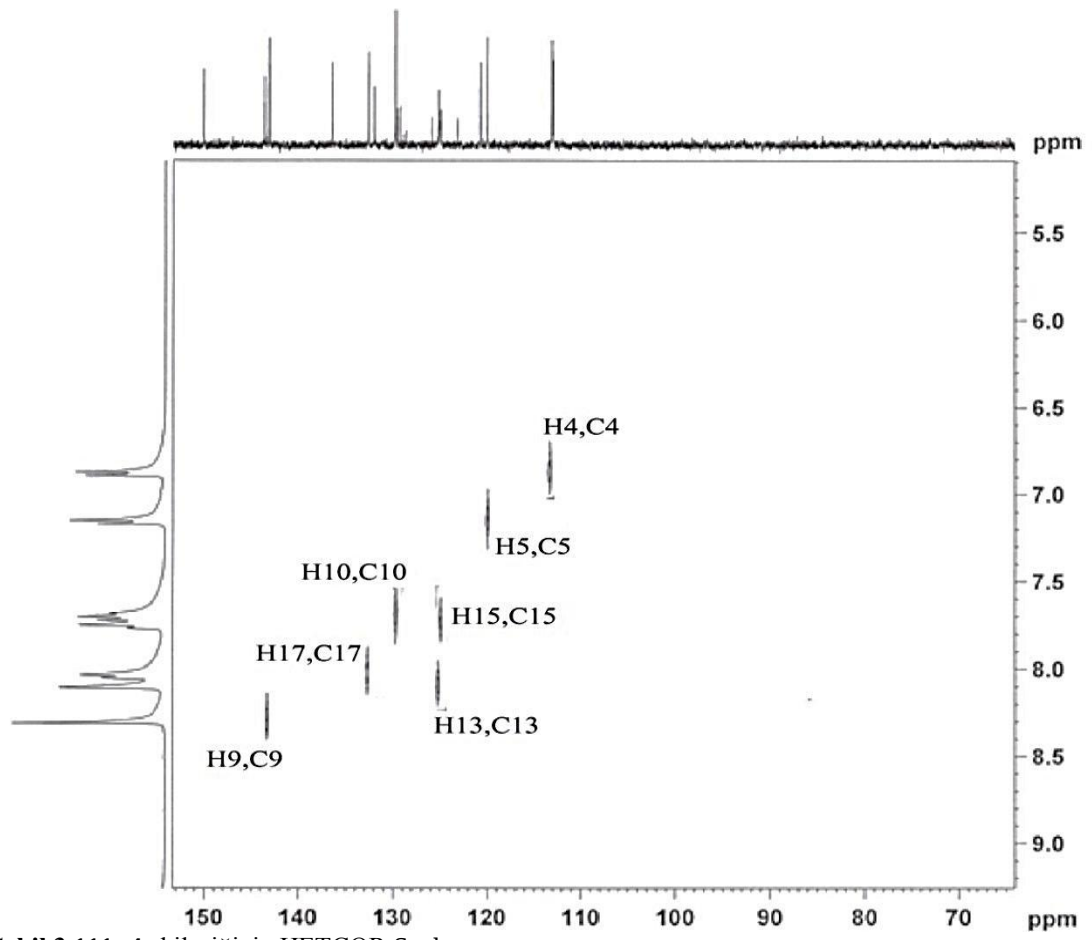
^{13}C -NMR spektrumunda 113.12 ppm'deki pik C^6 , 113.25 ppm'deki pik C^4 , 120.16 ppm'deki pik C^5 , 120.84 ppm'deki pik C^{10} , 124.97 ppm'deki pik C^{17} , 125.17 ppm'deki pik C^{13} , 129.30 ppm'deki pik C^{18} , 129.62 ppm'deki pik C^{14} , 129.83 ppm'deki pik C^{15} , 132.07

ppm'deki pik C^{12} , 132.69 ppm'deki pik C^{16} , 136.54 ppm'deki pik C^2 , 143.22 ppm'deki pik C^9 , 143.68 ppm'deki pik C^1 , 150.17 ppm'deki pik C^3 ve 160.48 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**2c**) varolan nitril karbonuna ait 118.12 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 61.90-56.16 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 160.48 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO- d_6 'ya aittir.

^{13}C ve 1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumlarıyla desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.110 ve Şekil 3.111'de verilmiştir.



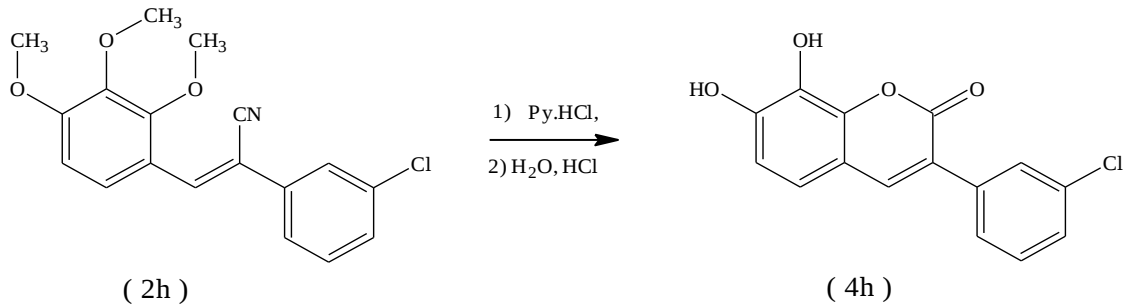
Şekil 3.110: 4c bileşiğinin APT spektrumu



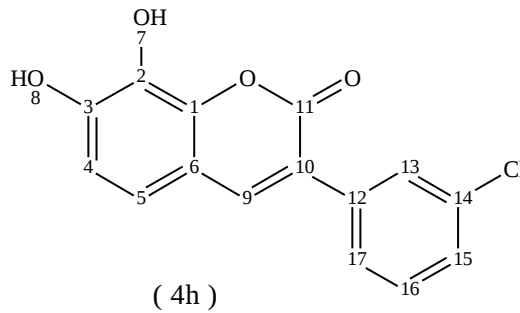
Şekil 3.111: 4c bileşiğinin HETCOR Spektrumu

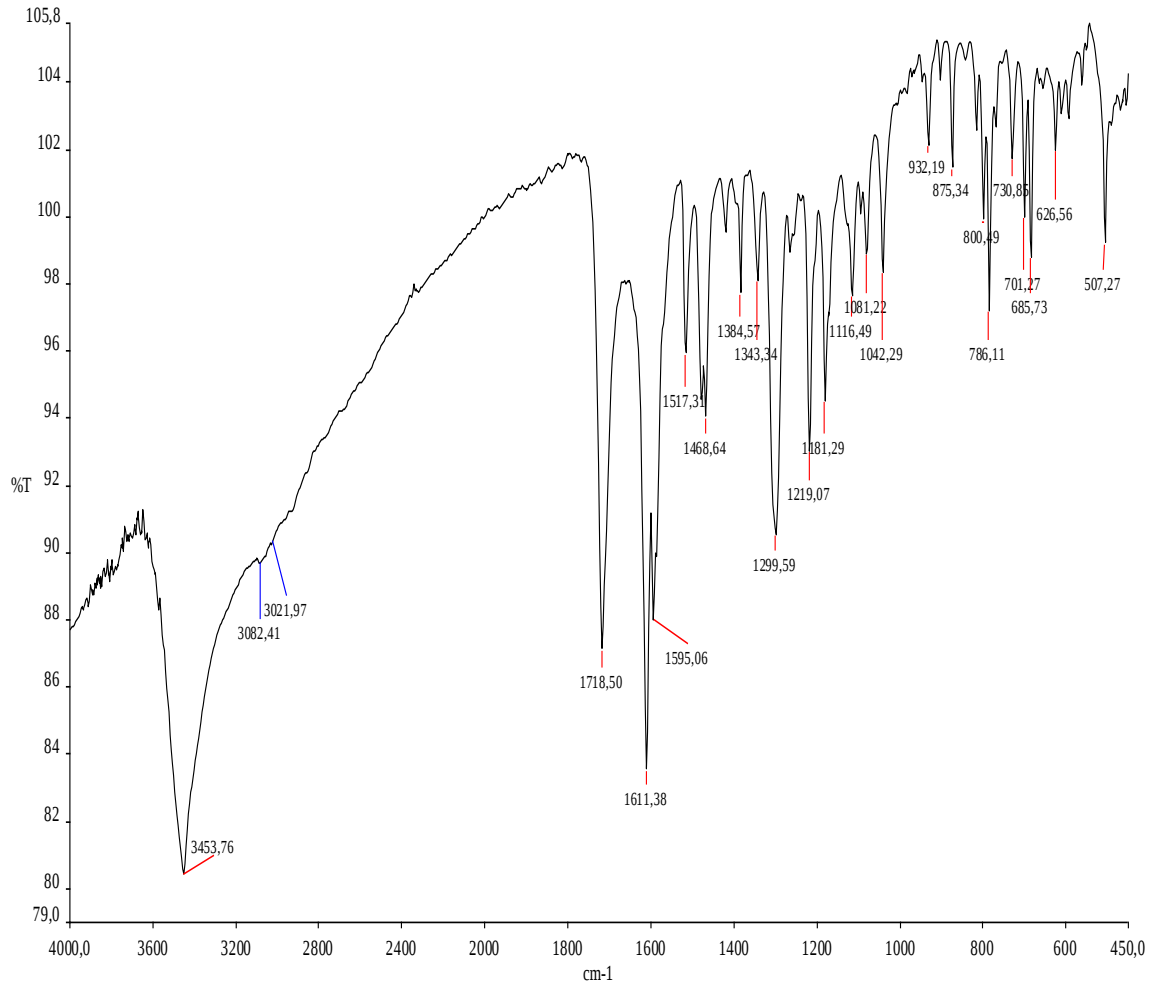
3.5.4. 7,8-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (4h) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 1.00 g (3.03 mmol) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil)-akrilonitril (**2h**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.71 g ürün elde edildi (**4h**). Verim: %80. Molekül ağırlığı 288.68 g/mol.



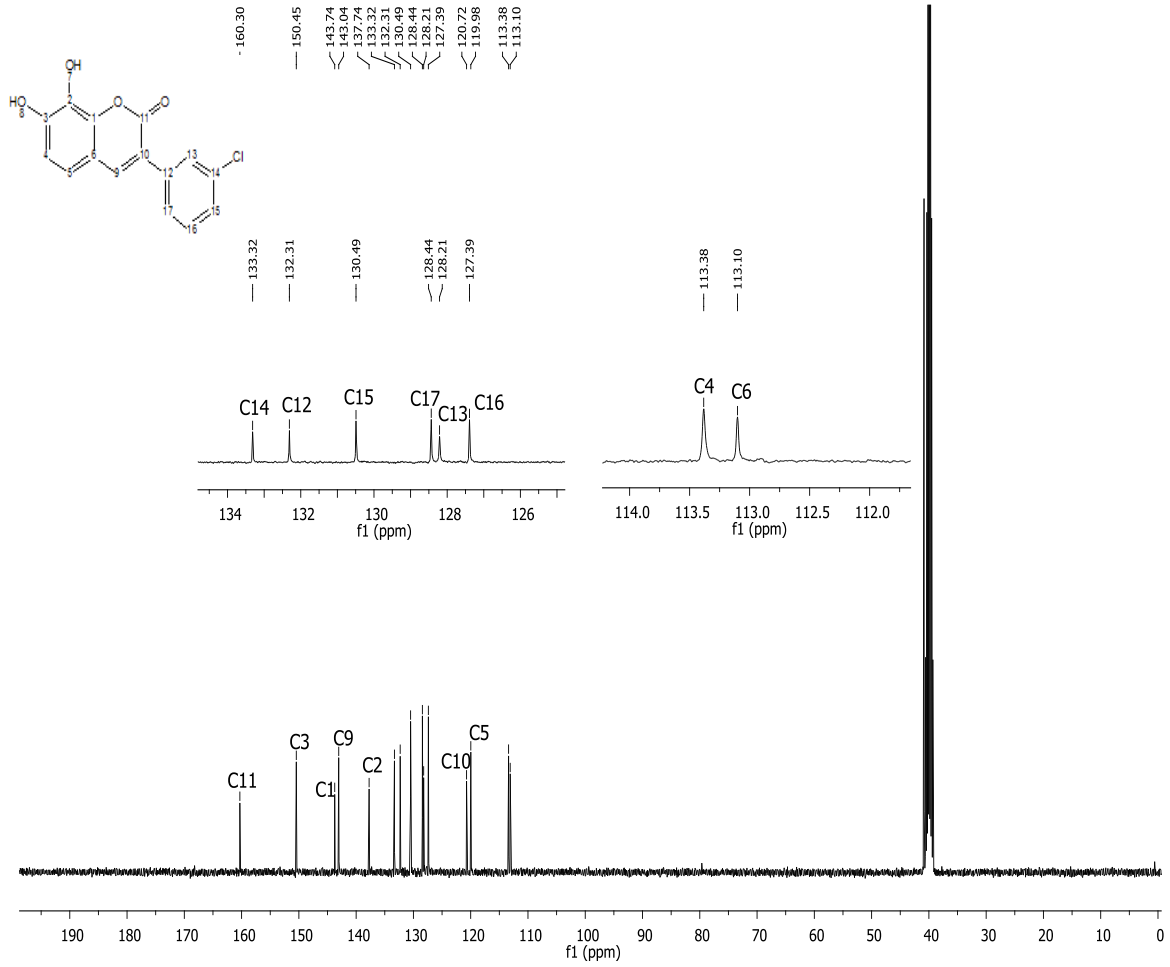
3.5.4.1. 7,8-Dihidroksi-3-(3-Klorofenil)Kumarinin (4h) Karakterizasyonu





Şekil 3.112: **4h** bileşiğinin FT-IR spektrumu

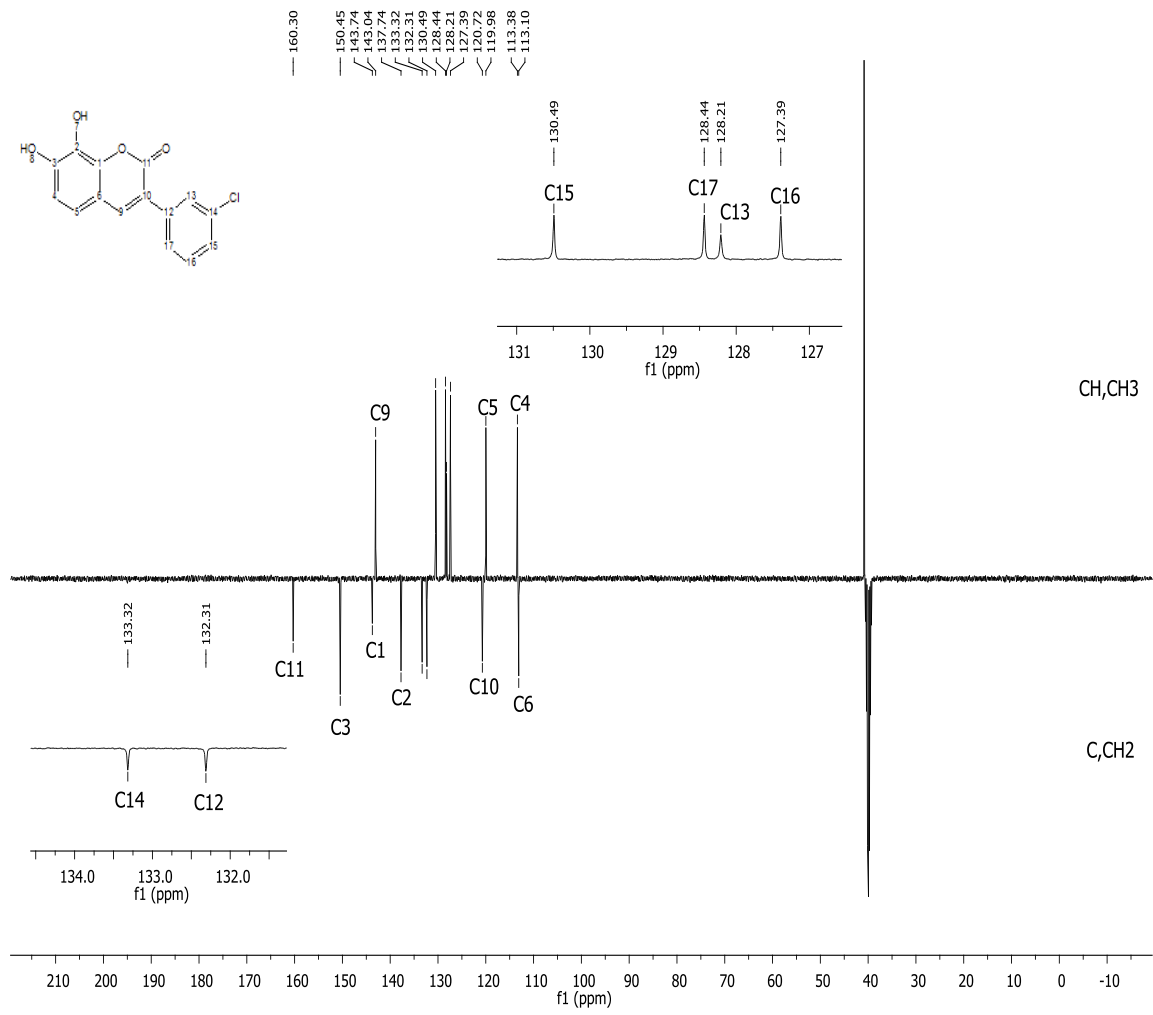
4h bileşiğinin IR spektrumunda yapıdaki –OH piki 3453 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3021 ve 3082 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1517 , 1595 , 1611 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki C=O'ye ait pik 1718 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. **2h** bileşiğinde 2211 cm^{-1} 'de gözlenen nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (**4h**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. **2h** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de IR spektrumunda gözlenmektedir.



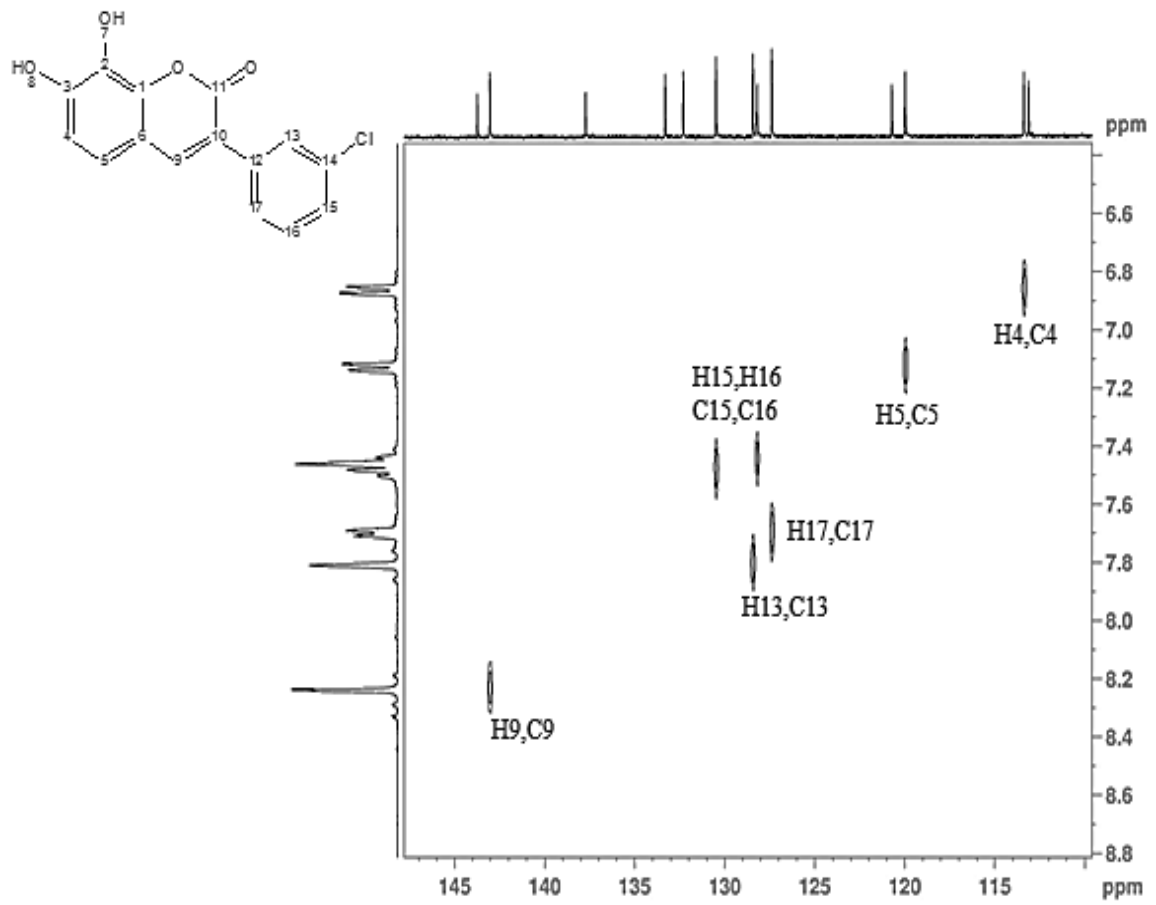
Şekil 3.114: 4h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 113.10 ppm'deki pik C^6 , 113.38 ppm'deki pik C^4 , 119.98 ppm'deki pik C^5 , 120.72 ppm'deki pik C^{10} , 127.39 ppm'deki pik C^{16} , 128.21 ppm'deki pik C^{13} , 128.44 ppm'deki pik C^{17} , 130.49 ppm'deki pik C^{15} , 132.31 ppm'deki pik C^{12} , 133.32 ppm'deki pik C^{14} , 137.74 ppm'deki pik C^2 , 143.04 ppm'deki pik C^9 , 143.74 ppm'deki pik C^1 , 150.45 ppm'deki pik C^3 ve 160.30 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (2h) varolan nitril karbonuna ait 118.23 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 61.82-56.12 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 160.30 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR (2D) spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.115 ve Şekil 3.116'de verilmiştir.



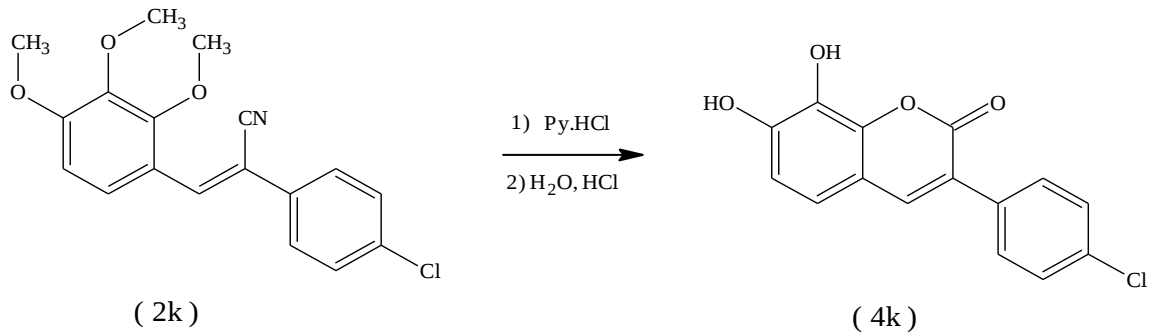
Şekil 3.115: 4h bileşiğinin APT spektrumu



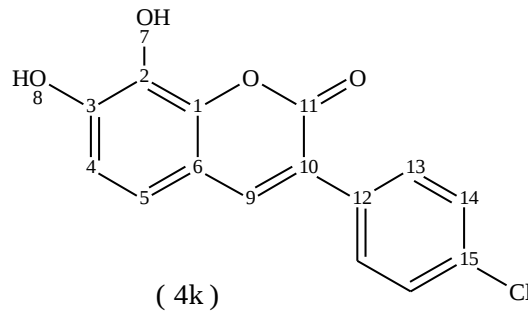
Şekil 3.116: **4h** bileşiğinin HETCOR spektrumu

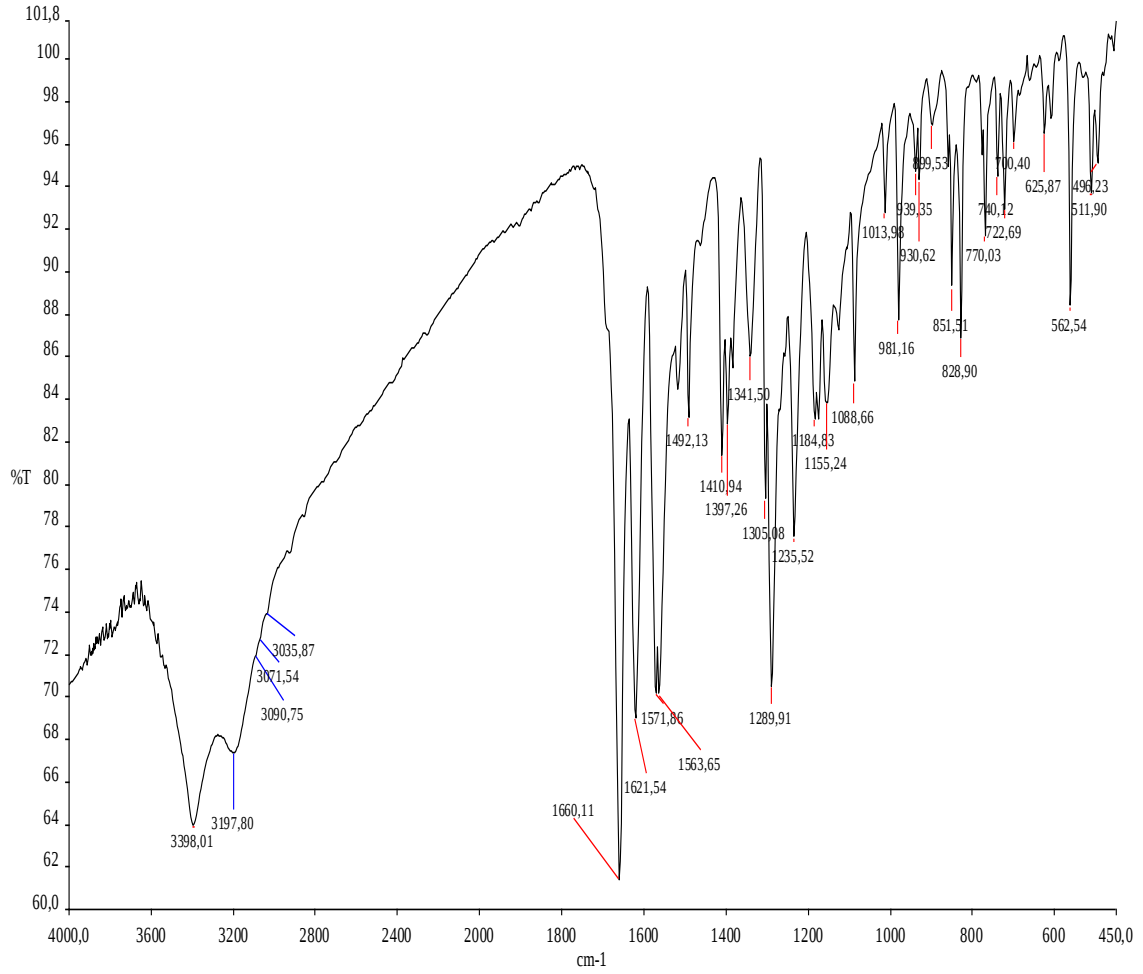
3.5.5. 7,8-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (4k) Sentezi

Çözücüsüz, argon atmosferinde, 250 mL'lik balona 1.00 g (3.03 mmol) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-klorofenil)-akrilonitril (**2k**), 15 g silikajel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Ev tipi Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde, döndürmek suretiyle 25 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu. Balondaki karışım, HCl çözeltisine alınıp 15 dk. oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra, kumarin asetonla ortamdan alındı ve suda çöktürüldü. Çöken kısım etilasetatta çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. 0.56 g ürün elde edildi (**4k**). Verim: %63. Molekül ağırlığı 288.68 g/mol.



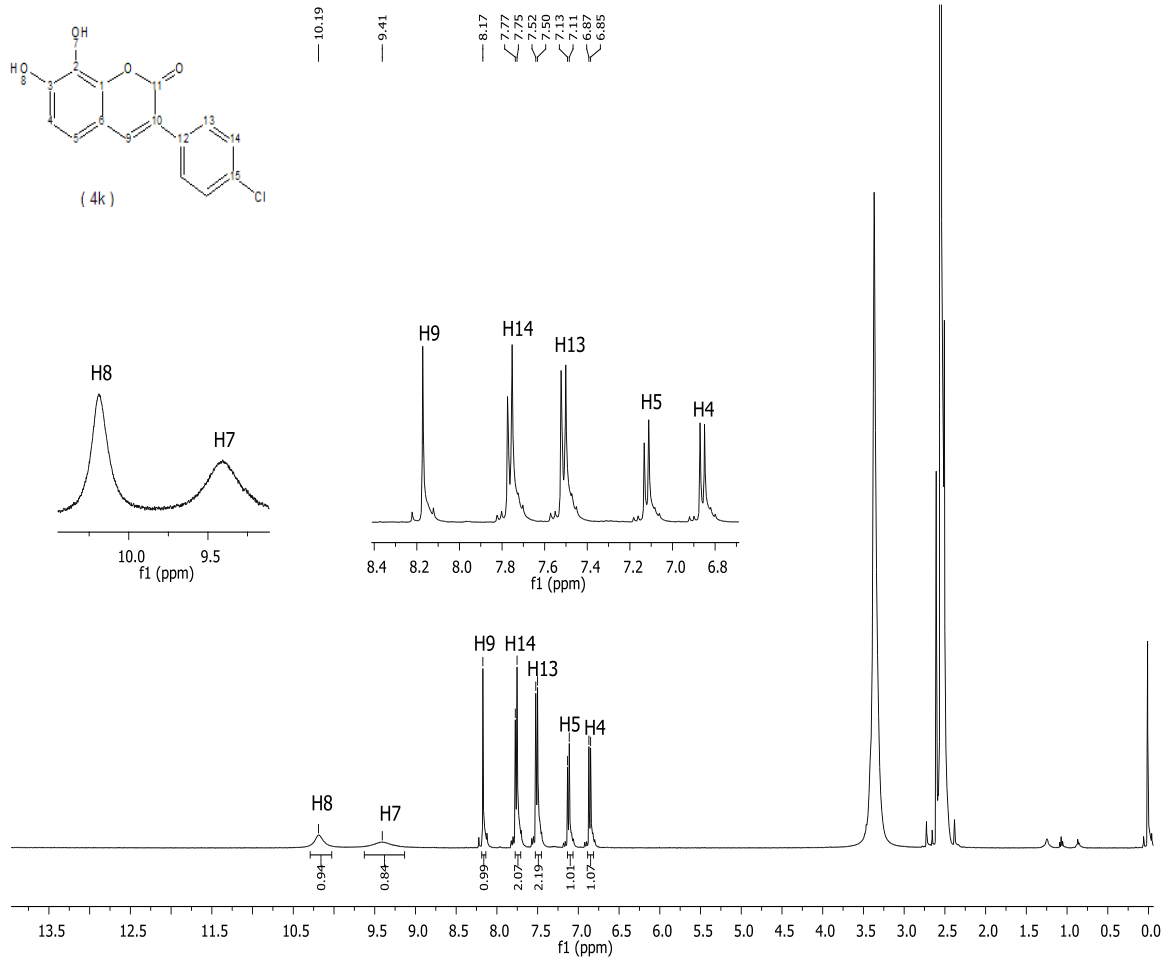
3.5.5.1. 7,8-Dihidroksi-3-(4-Klorofenil)Kumarinin (4k) Karakterizasyonu





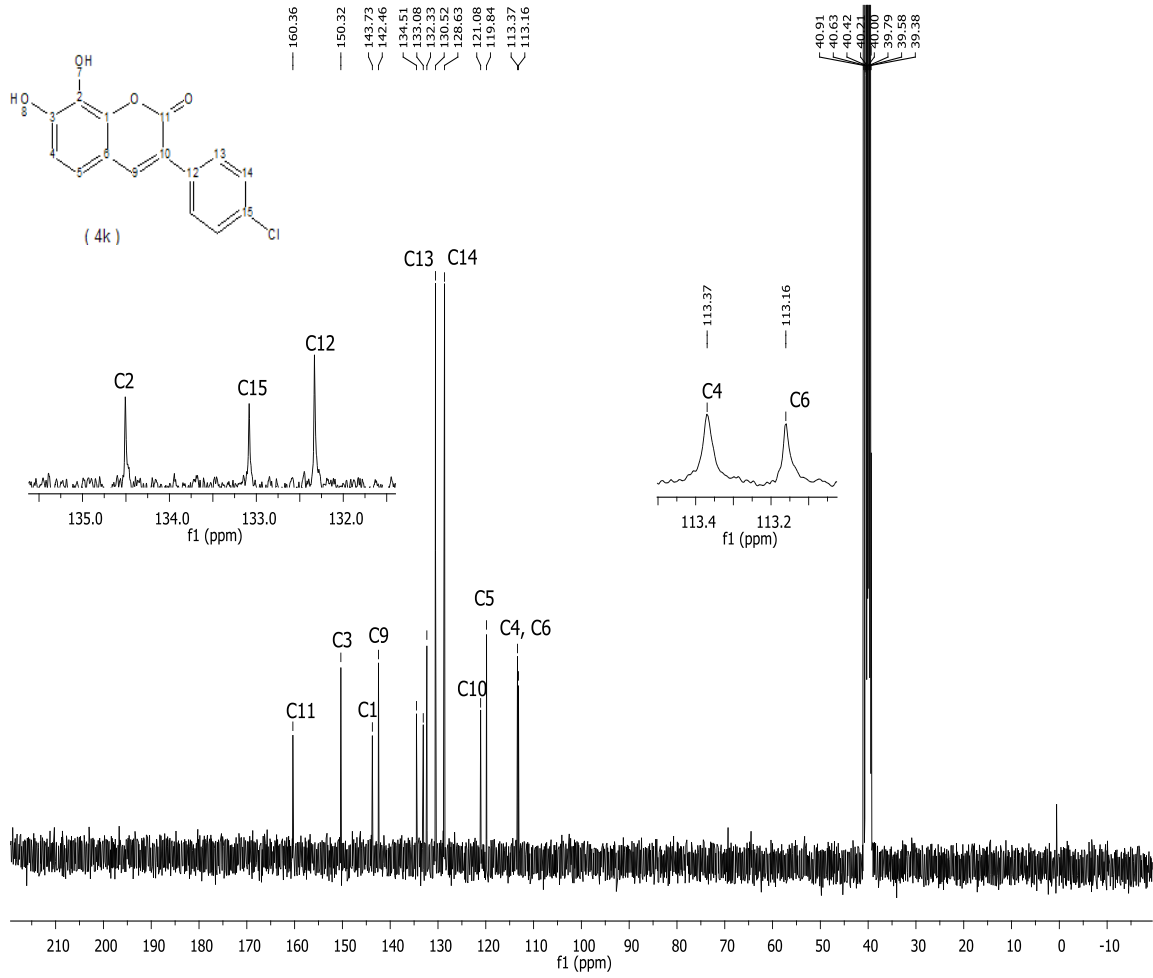
Şekil 3.117: **4k** bileşiğinin FT-IR spektrumu

4k bileşiğinin IR spektrumunda yapıdaki –OH pikleri 3398 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3000-3090 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1563, 1571 ve 1621 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki C=O e ait pik 1660 cm⁻¹'de gözlenmektedir. **2k** bileşiğindeki 2207 cm⁻¹'de gözlenen nitril pikinin, sentezlenen bileşiğin (**4k**), FT-IR spektrumunda gözlenmemesi, halkanın oluştuğunu göstermektedir. **2k** bileşiğinde var olan metoksi gruplarının –OH'a dönüştüğü de FT-IR spektrumunda gözlenmektedir.



Şekil 3.118: **4k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

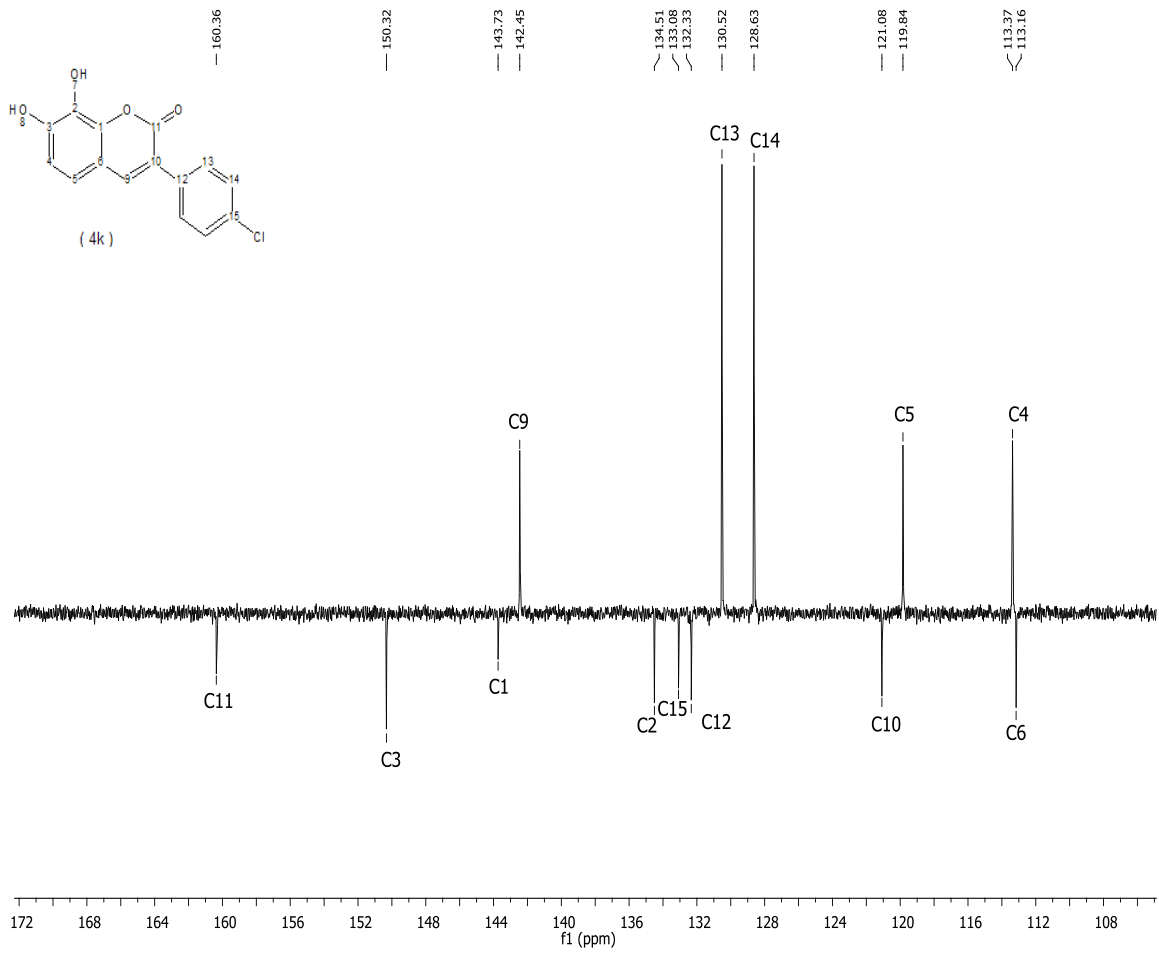
^1H -NMR spektrumunda 6.87 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^4 , 7.13 ppm'deki 1 protonluk dublet pik H^5 , 7.52 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{13} , 7.77 ppm'deki 2 protonluk dublet pik H^{14} , 8.17 ppm'deki 1 protonluk singlet pik H^9 , 9.41 ve 10.28 ppm'de gözlenen pikler H^7 ve H^8 bileşikte bulunan $-\text{OH}$ protonlarına aittir. Akrilonitril bileşiğinde (2k), aromatik halkaya bağlı 3.50-4.00 ppm aralığında gözlenen metoksi protonlarının gözlenmemesi ve $-\text{OH}$ protonlarının varlığı yapının oluştuğunu göstermektedir. 2.50 ve 3.35 ppm'deki pikler DMSO-d_6 ve suyuna aittir



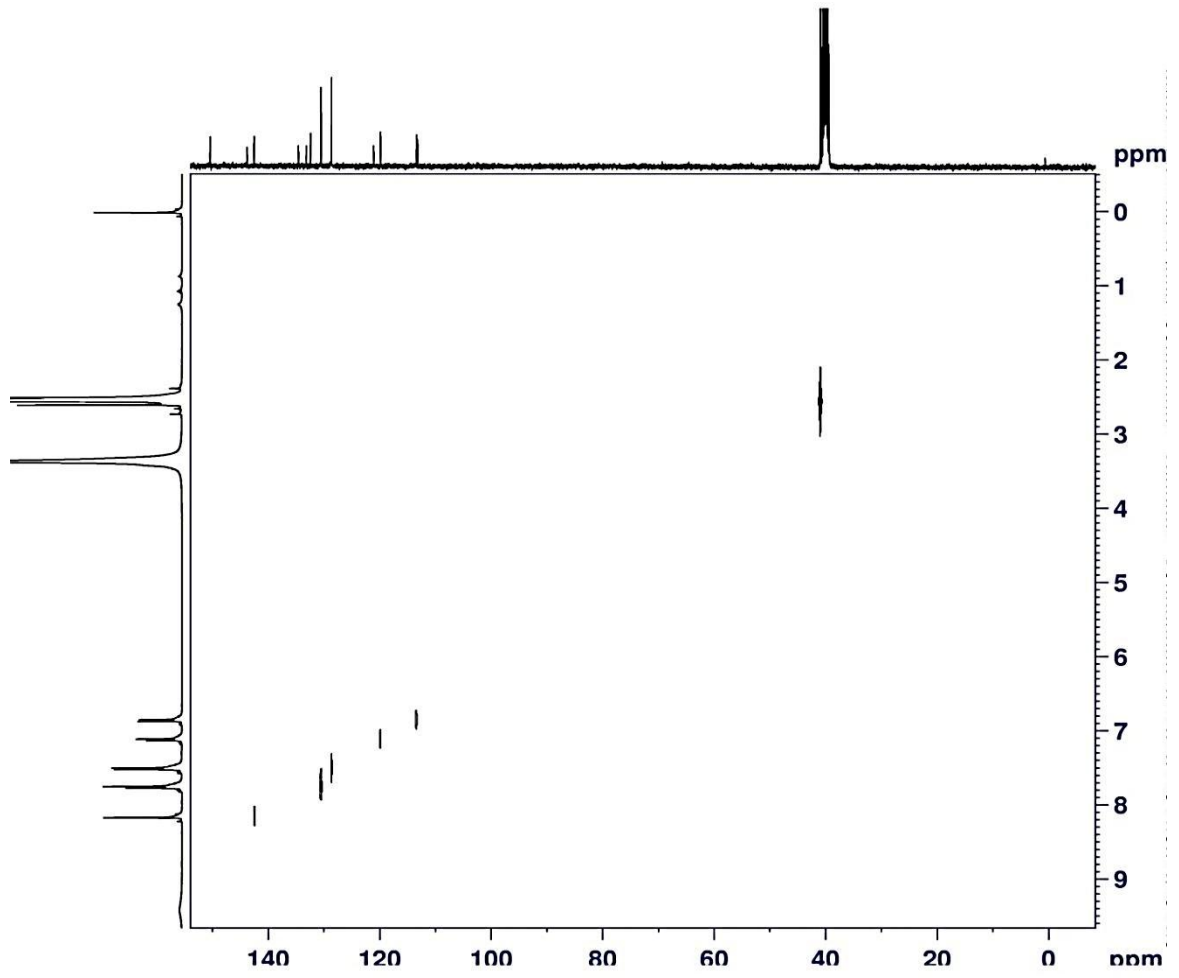
Şekil 3.119: **4k** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 113.16 ppm'deki pik C^6 , 113.37 ppm'deki pik C^4 , 119.84 ppm'deki pik C^5 , 121.08 ppm'deki pik C^{10} , 128.63 ppm'deki pik C^{14} , 130.52 ppm'deki pik C^{13} , 132.23 ppm'deki pik C^{12} , 133.08 ppm'deki pik C^{15} , 134.51 ppm'deki pik C^2 , 142.46 ppm'deki pik C^9 , 143.74 ppm'deki pik C^1 , 150.32 ppm'deki pik C^3 ve 160.36 ppm'deki pik C^{11} 'e aittir. Akrilonitril bileşiğinde (**2k**) varolan nitril karbonuna ait 118.23 ppm'deki pik ve metoksi karbonlarına ait 61.82-56.12 ppm'deki piklerin gözlenmeyip yerine karbonil karbonuna ait 160.36 ppm'deki pikin gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. 40.00 ppm'deki pik çözücü olan DMSO-d_6 'ya aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR (2D) spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.120 ve Şekil 3.121'de verilmiştir.



Şekil 3.120: **4k** bileşiğinin APT spektrumu

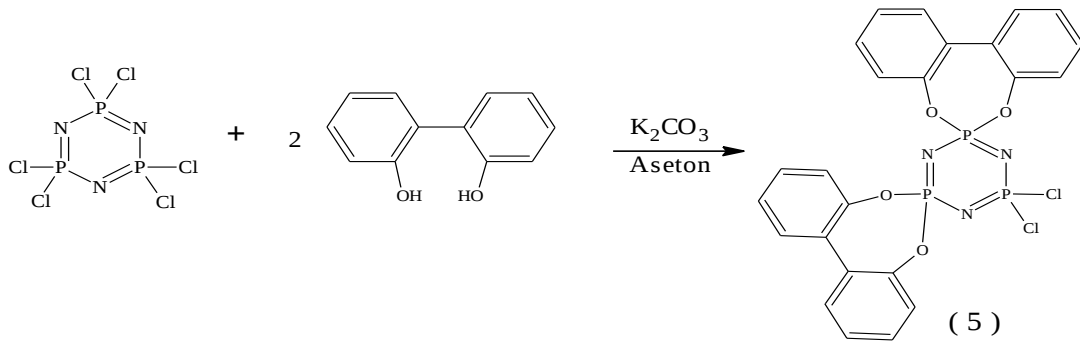


Şekil 3.121: 4k bileşiğinin HETCOR spektrumu

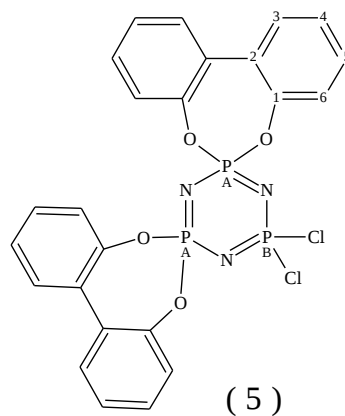
3.6. 2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin Kumarinlerle Reaksiyonu

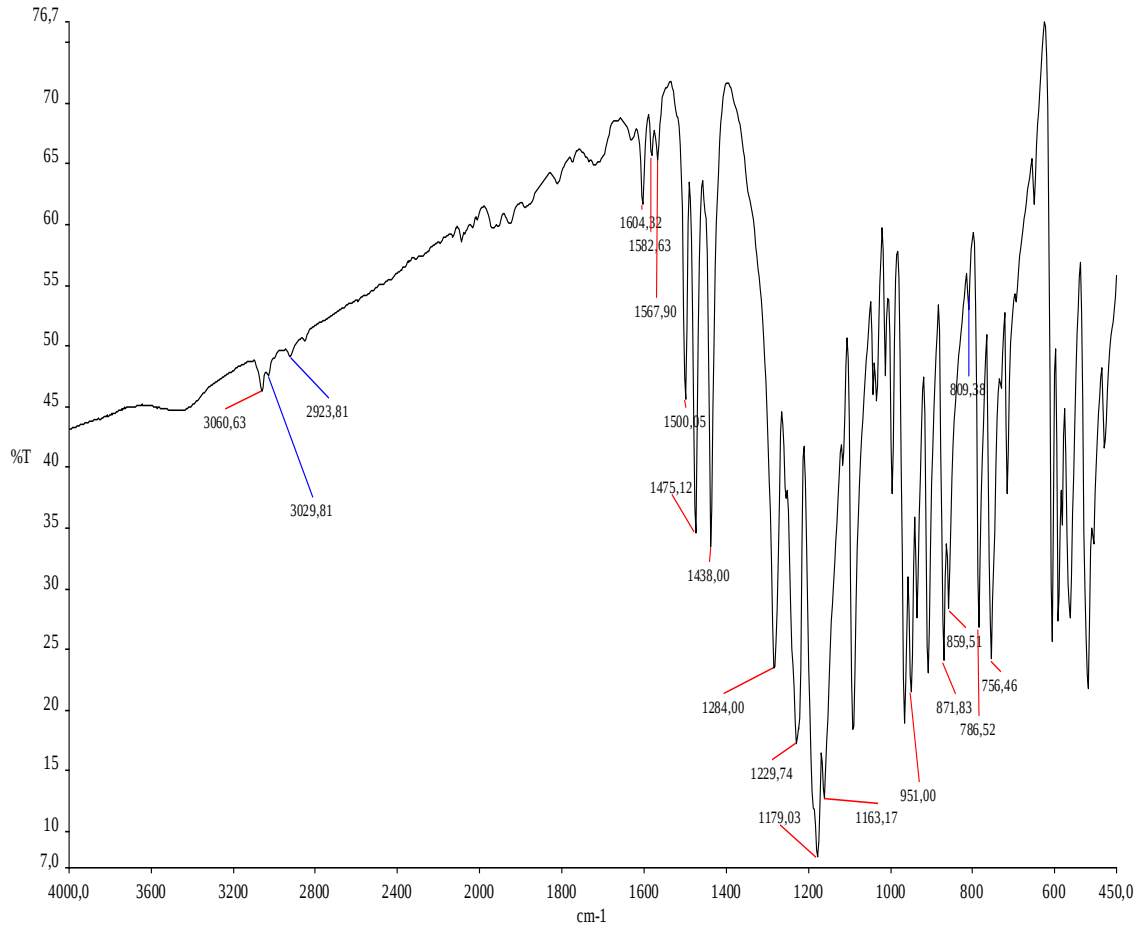
3.6.1. 2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin (5) Sentezi

Argon atmosferinde, 20 g (144.80 mmol) K_2CO_3 , üzerine 50 mL aseton ve 10.7 g (57.49 mmol) 2,2'-bifenol eklenerek reaksiyon ortamı buz ile $0^\circ C$ 'ye soğutuldu. Magnetik karıştırıcı ile 5-10 dk. karıştırıldı. Üzerine 10.2 g (29.38 mmol) heksaklorosiklotrifosfazen eklenerek reaksiyon başlatıldı [9]. Reaksiyon oda sıcaklığında ve argon atmosferinde 2 saat devam edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra vakum altında süzöldü süzgeç kâğıdın da kalan kısım aseton ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra süzgeç kâğıdında kalan madde diklorometan ile ekstrakte (5x50 mL) edilerek alındı. Diklorometan dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırılmasıyla beyaz katı madde elde edildi. 5 bileşiği asetonunda kristallendirildi. 14.32 g (5) bileşiği elde edildi. Verim: % 85. Elde edilen 5 bileşiğinin moleköl ağırlığı 574.23 g/mol'dür.



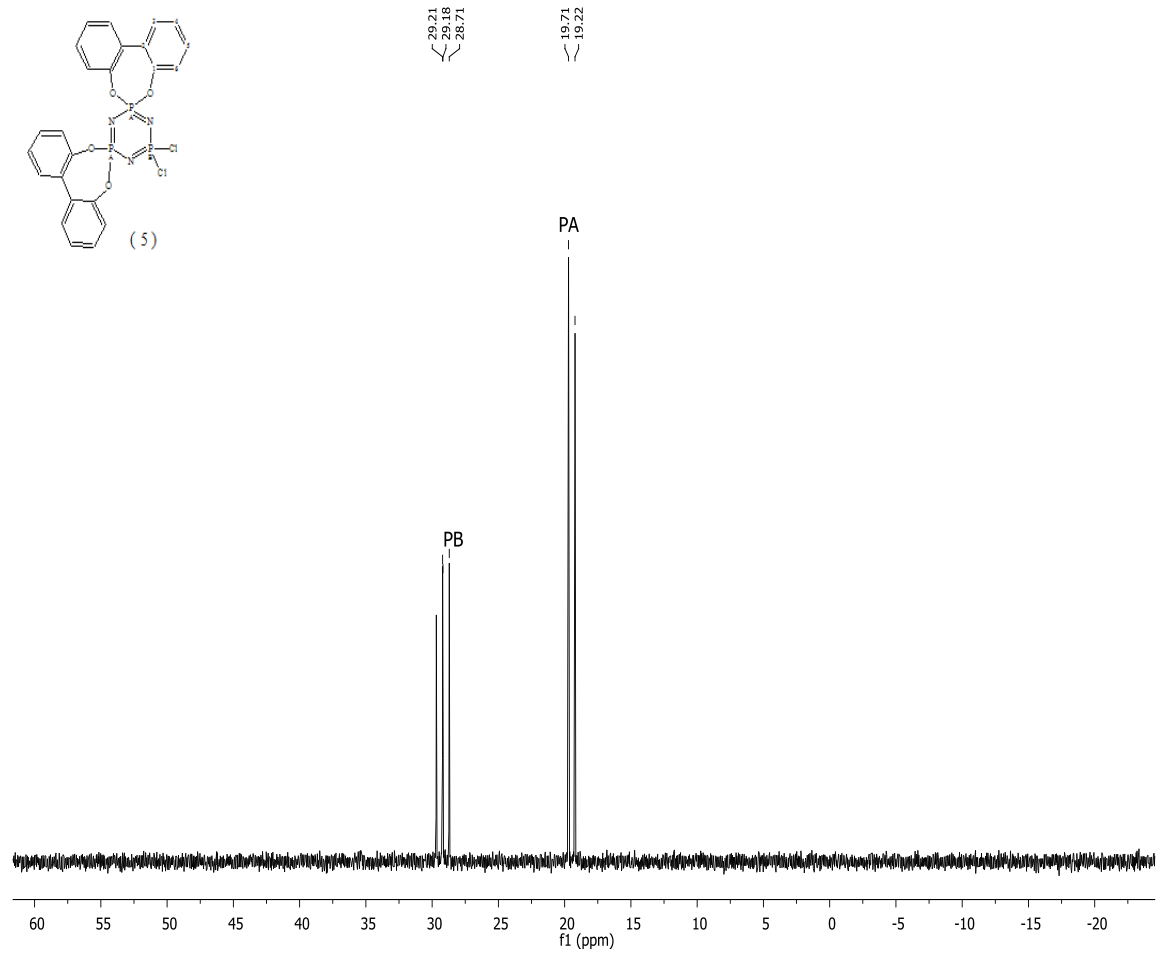
3.6.1.1. 2,2-Dikloro-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)Siklotrifosfazenin (5) Karakterizasyonu





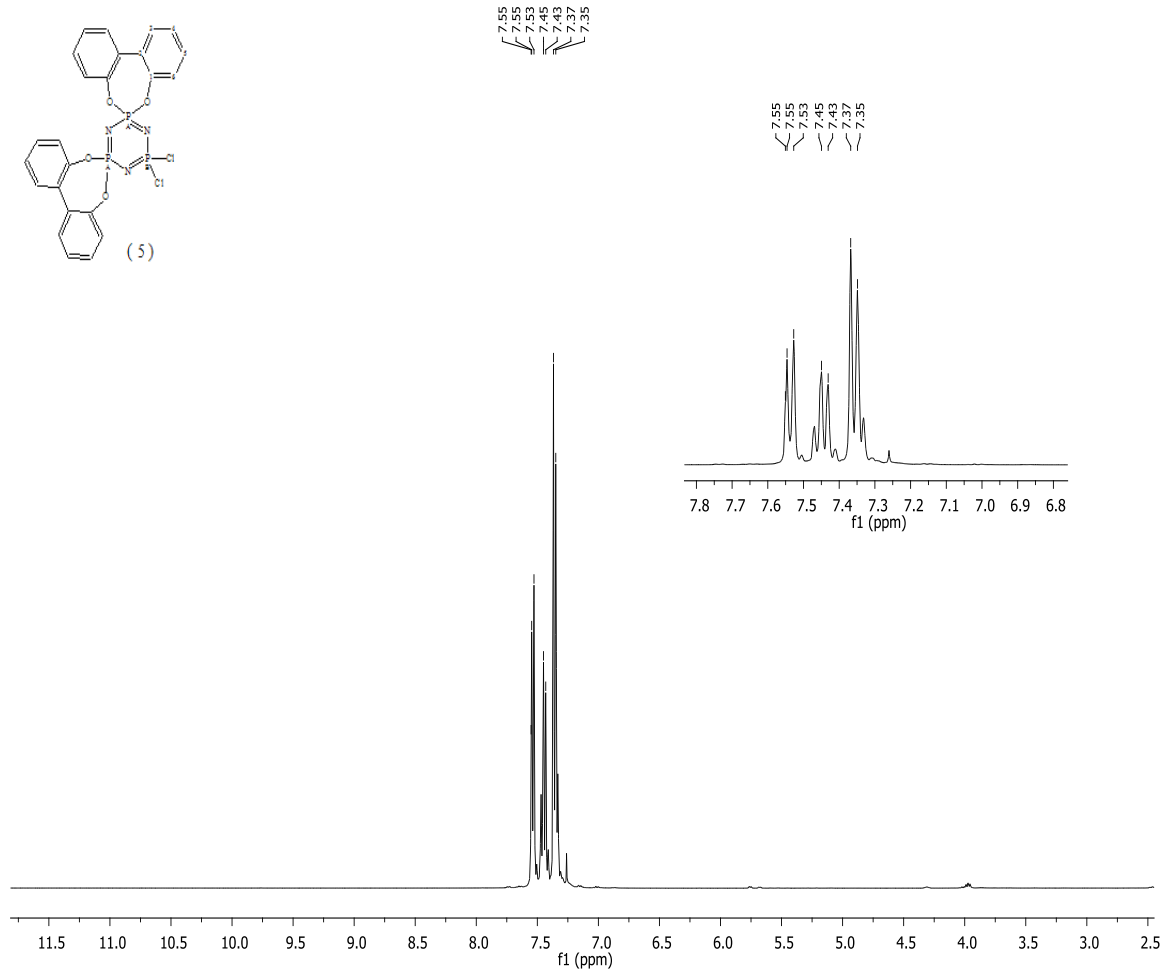
Şekil 3.122: 5 bileşiğinin FT-IR spektrumu

5 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3034 ve 3071 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2923 cm^{-1} 'de aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1438, 1475, 1500, 1567, 1582 ve 1604 cm^{-1} 'de, fosfazen halkasındaki P=N gerilme titreşimlerine ait pik 1163, 1179 ve 1229 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 951 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 756, 786, 809, 859 ve 871 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



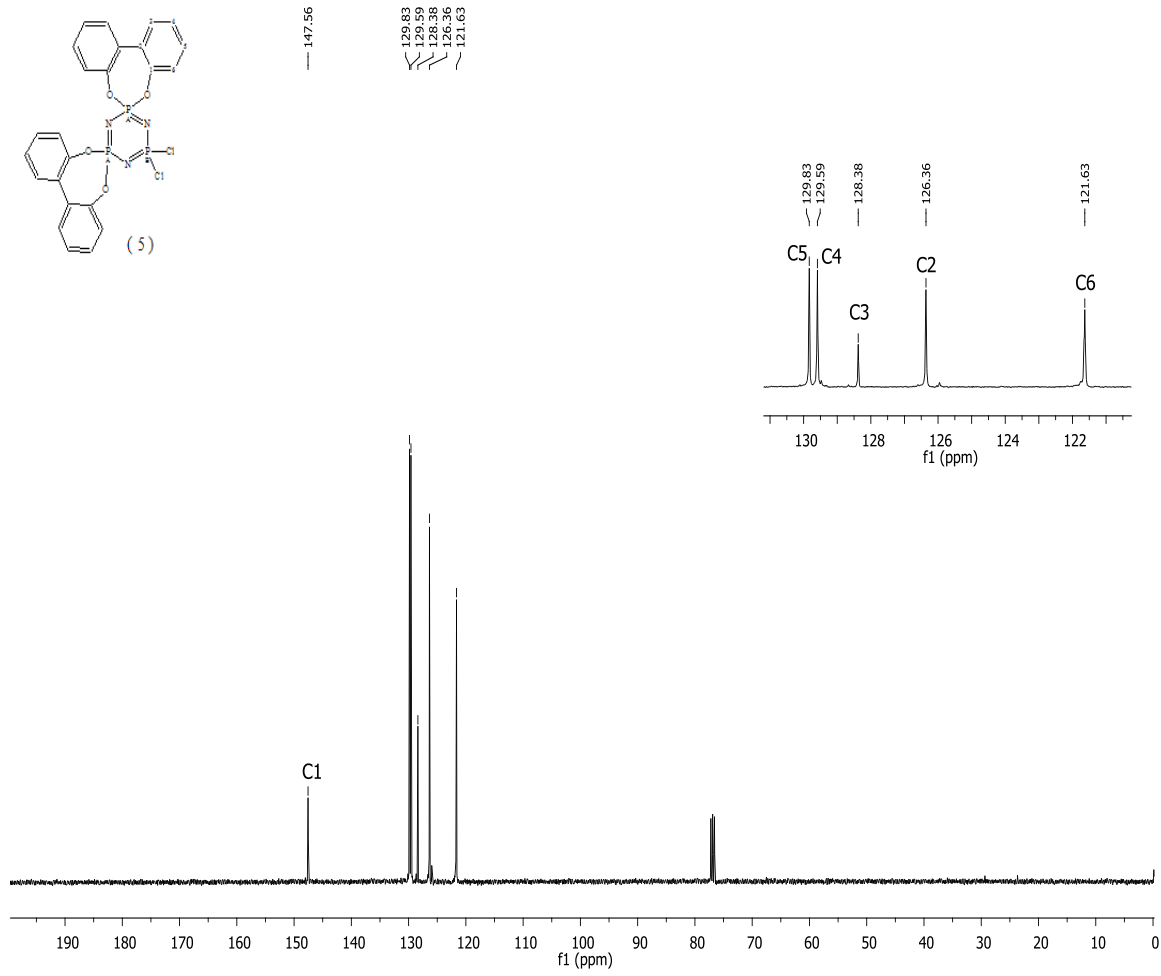
Şekil 3.123: 5 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 19.9 [d, 2P, $\text{P}(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)$], 29.6 [t, 1P, PCl_2] gözlenmektedir.



Şekil 3.124: 5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik protonlara ait pikler 7.35-7.55 ppm de (m, 16H, C_{12}H_8) gözlenmektedir.

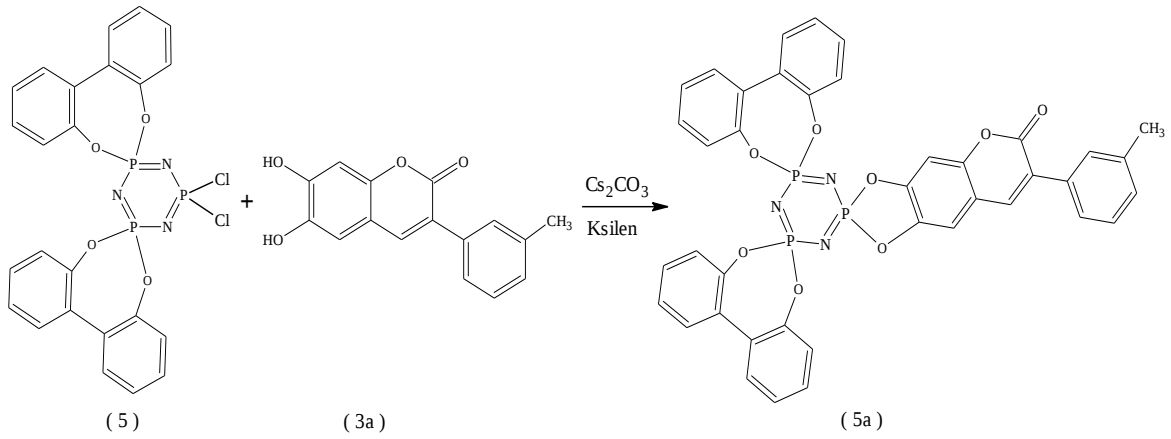


Şekil 3.125: 5 bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

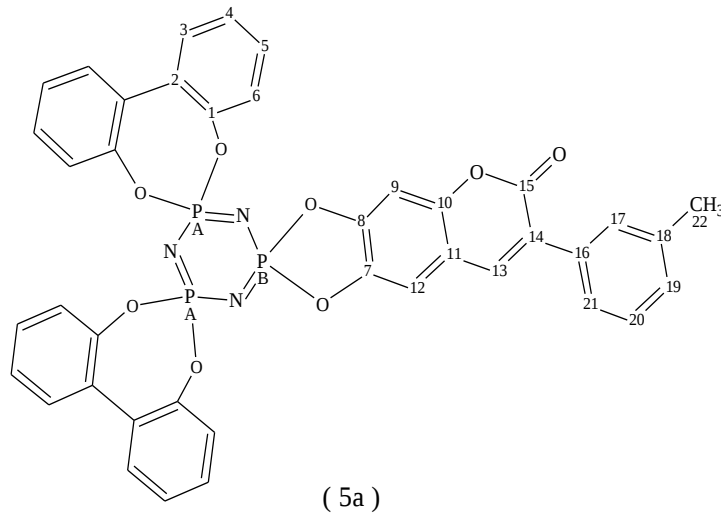
5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik karbonlara ait pikler 121.63 ppm'deki pik C⁶, 126.36 ppm'deki pik C², 128.38 ppm'deki pik C³, 129.59 ppm'deki pik C⁴, 129.83 ppm'deki pik C⁵ ve 147.56 ppm'deki pik C¹'e aittir.

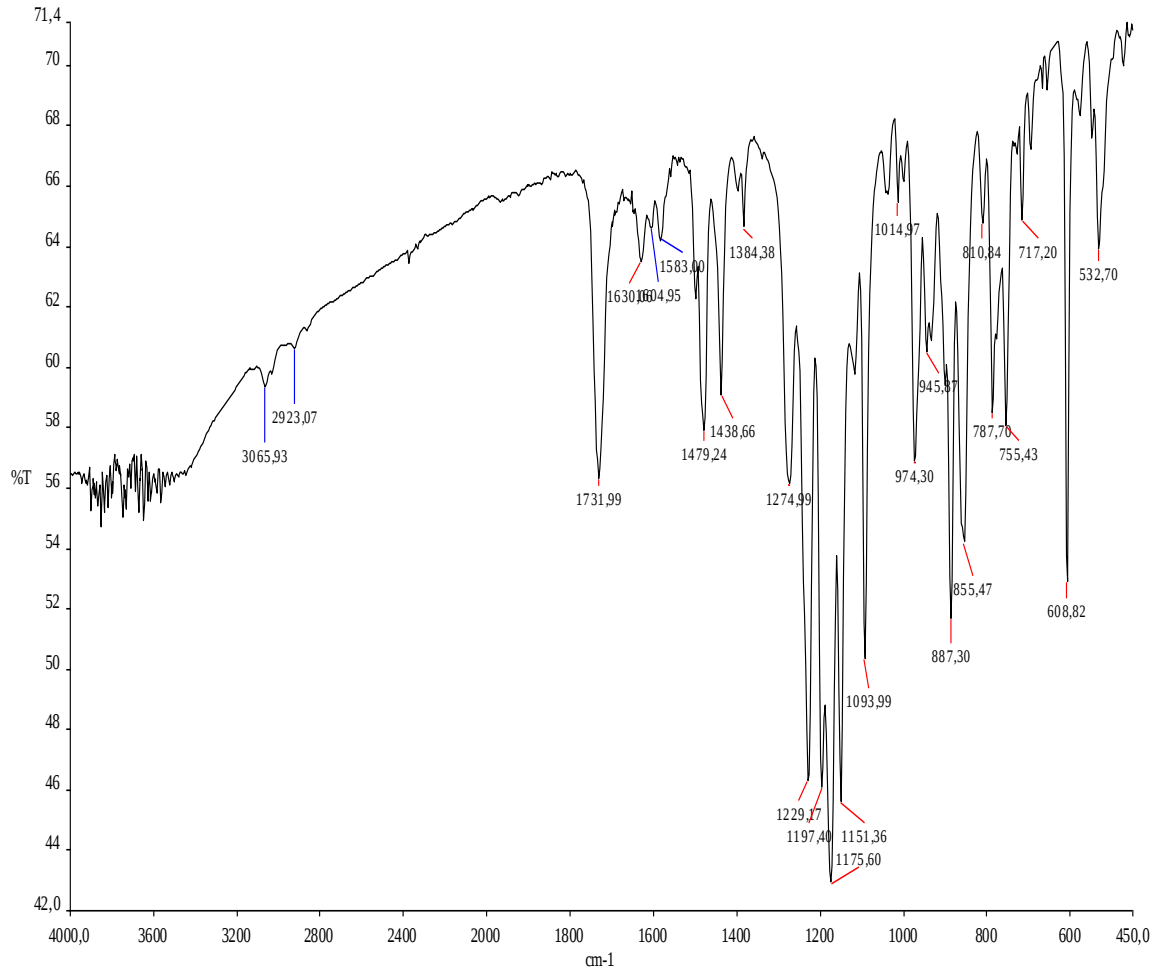
3.6.2. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5a) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs_2CO_3 ve 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (3a) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.28 g beyaz katı ürün (5a), %52 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 769.57 g/mol'dür.



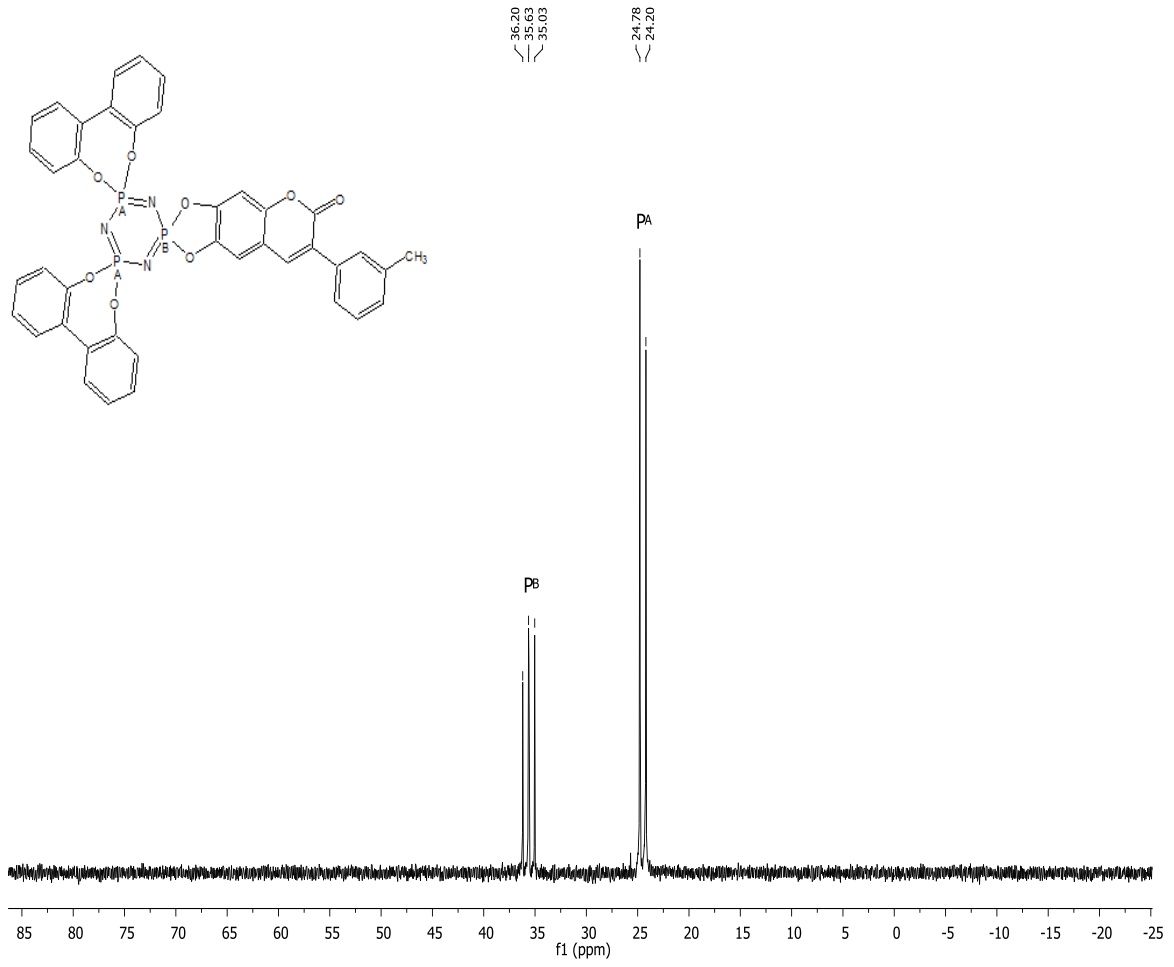
3.6.2.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5a) Karakterizasyonu





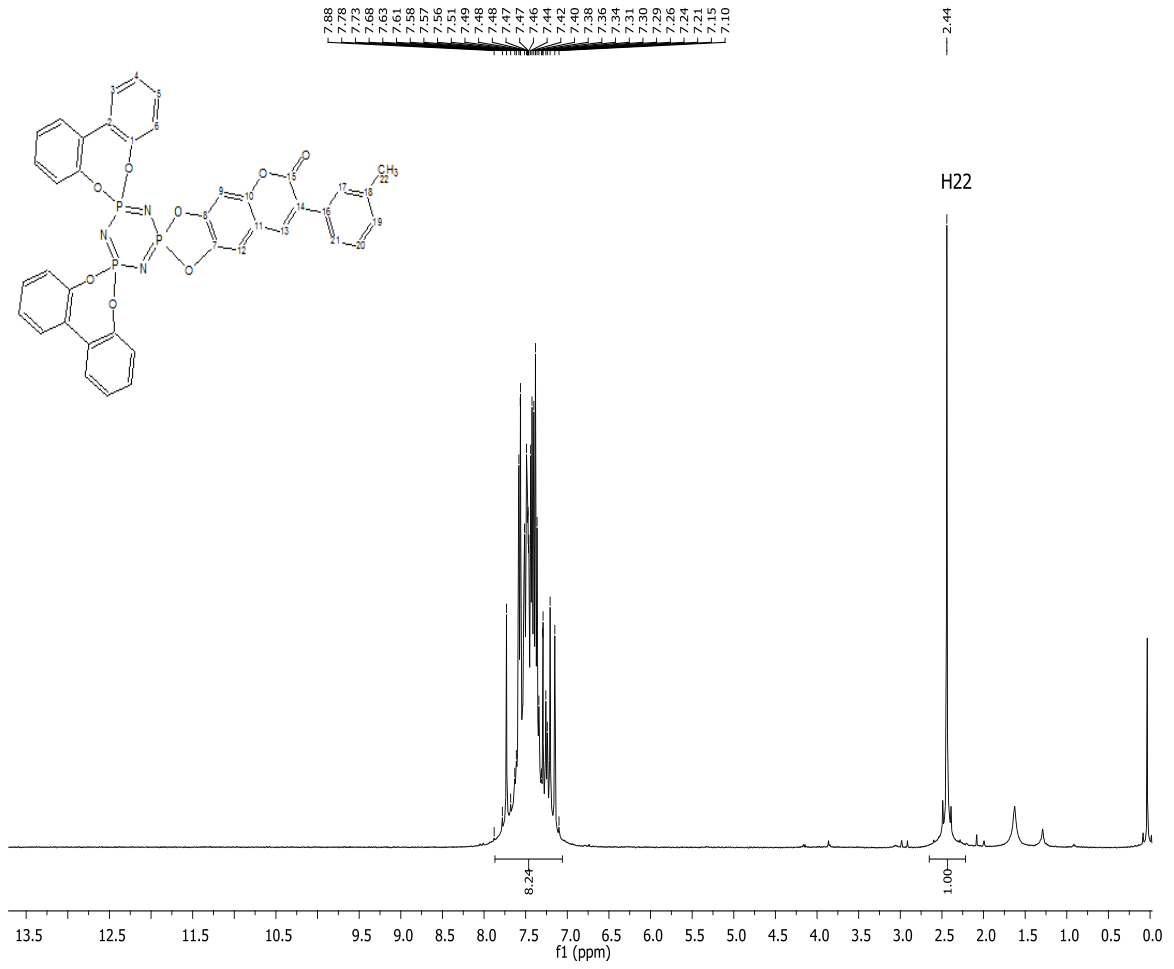
Şekil 3.126: 5a bileşiğinin FT-IR spektrumu

5a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2923 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1731 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1630, 1583 ve 1479 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1197, 1175 ve 1151 cm⁻¹'de, P-O-C piki 974 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 887 ve 855 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3a), 3181 cm⁻¹'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait piki, 5a bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



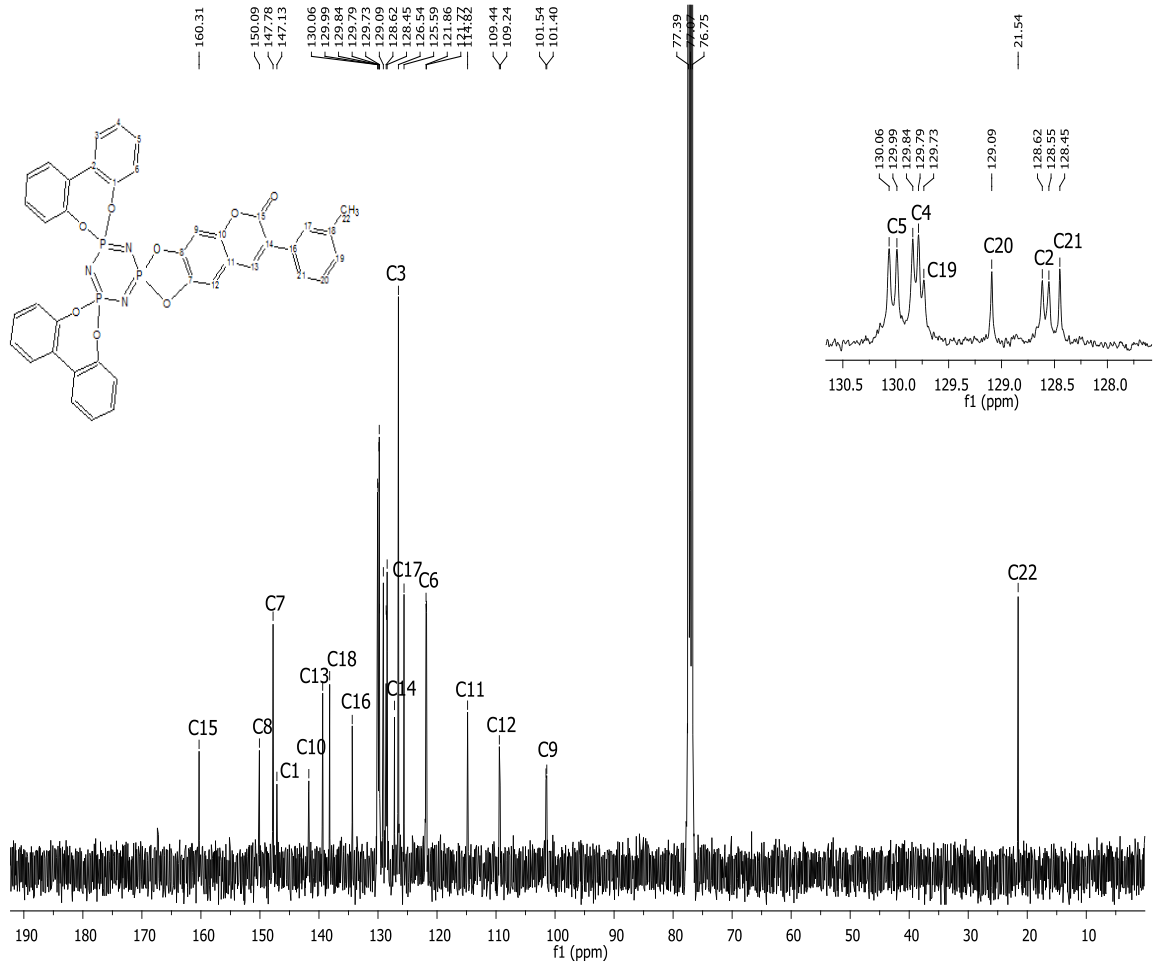
Şekil 3.127: 5a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.78 [d, 2P], 35.20[t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda 5 bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kaymada kumarin bileşiğinin 5 bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.128: 5a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

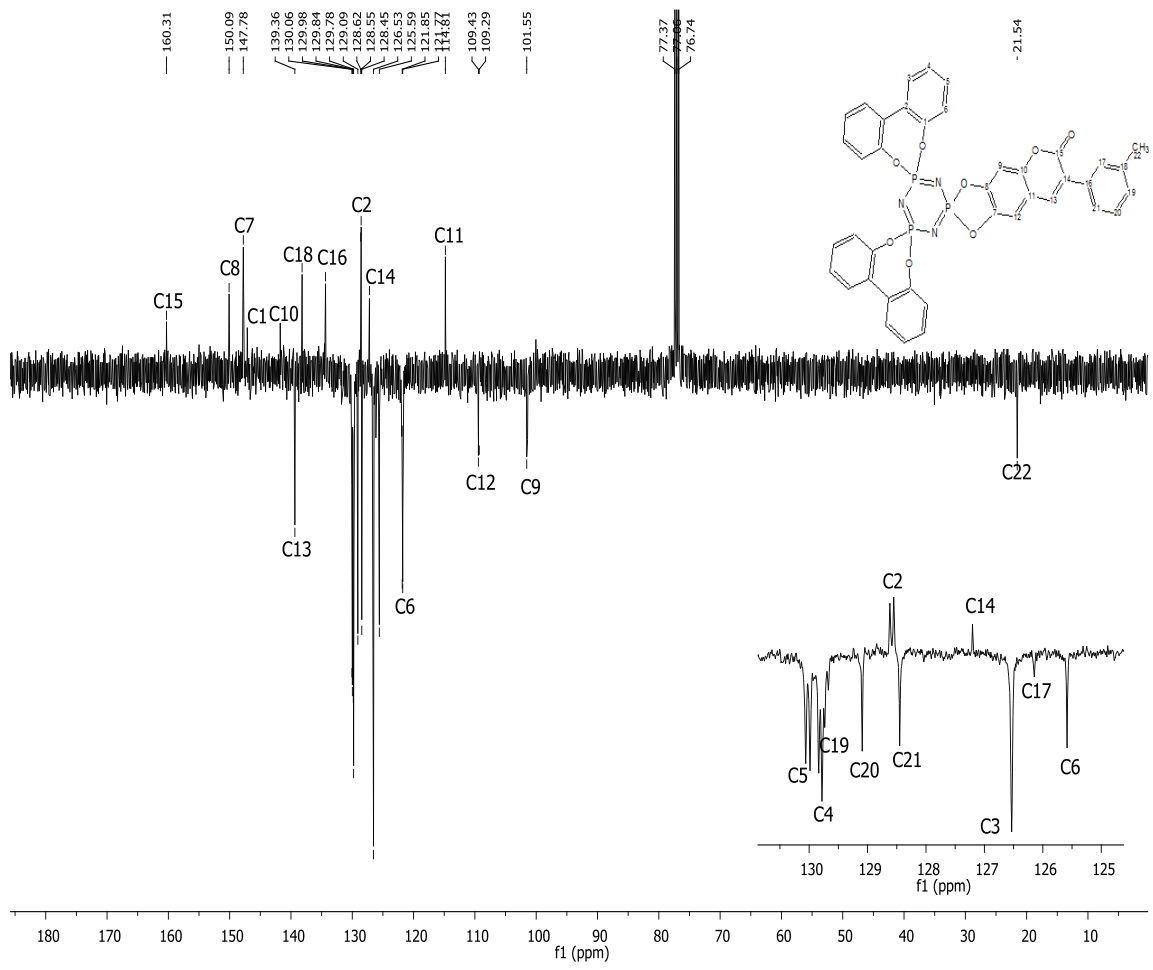
^1H -NMR spektrumunda 2.44 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{22} , 7.88-7.10 ppm'deki multiplet aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{19} , H^{20} , H^{21})'a aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.49 ve 10.24 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, 5a bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, yapının oluştuğunu göstermektedir. 1.50 ppm'deki pik CDCl_3 'e aittir.



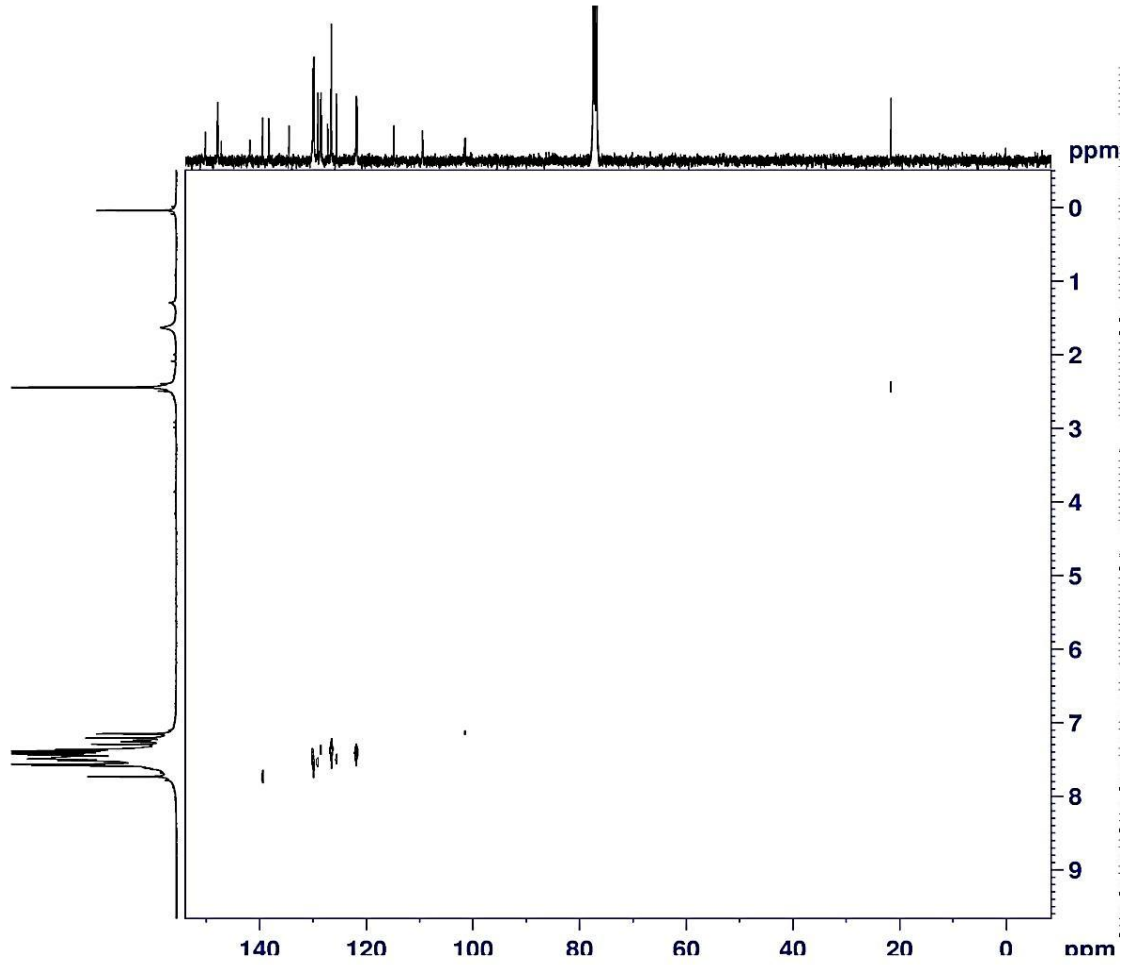
Şekil 3.129: 5a bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 21.54 ppm'deki pik C^{22} , 101.54 ppm'deki pik C^9 , 109.44 ppm'deki pik C^{12} , 114.82 ppm'deki pik C^{11} , 121.86 ppm'deki pik C^6 , 125.59 ppm'deki pik C^{17} , 126.54 ppm'deki pik C^3 , 127.20 ppm'deki pik C^{14} , 128.45 ppm'deki pik C^{21} , 128.62 ppm'deki pik C^2 , 129.09 ppm'deki pik C^{20} , 129.73 ppm'deki pik C^{19} , 129.84 ppm'deki pik C^4 , 130.06 ppm'deki pik C^5 , 134.37 ppm'deki pik C^{16} , 138.18 ppm'deki pik C^{18} , 139.37 ppm'deki pik C^{13} , 141.73 ppm'deki pik C^{10} , 147.13 ppm'deki pik C^1 , 147.78 ppm'deki pik C^7 , 150.09 ppm'deki pik C^8 ve 160.31 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.130 ve Şekil 3.131'de verilmiştir.



Şekil 3.130: 5a bileşiğinin APT spektrumu

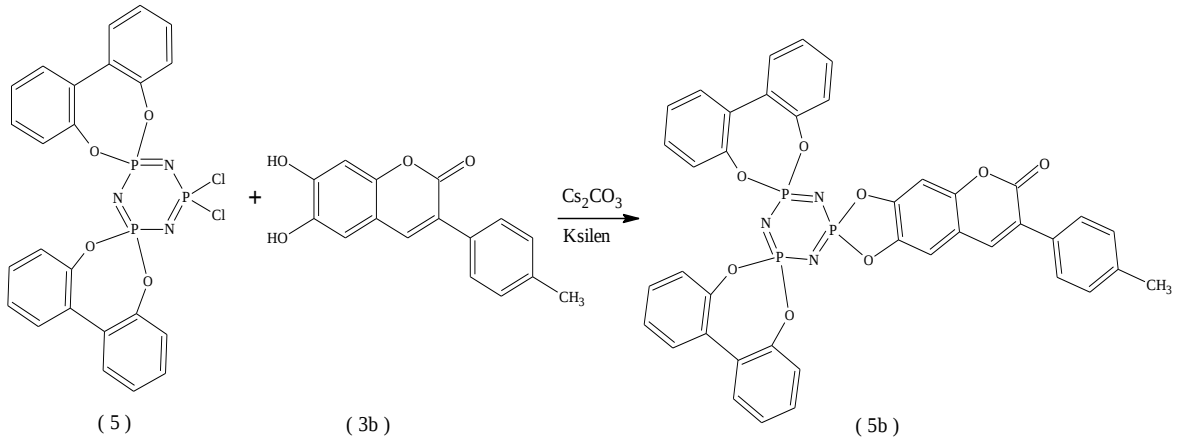


Şekil 3.131: 5a bileşiğinin HETCOR spektrumu

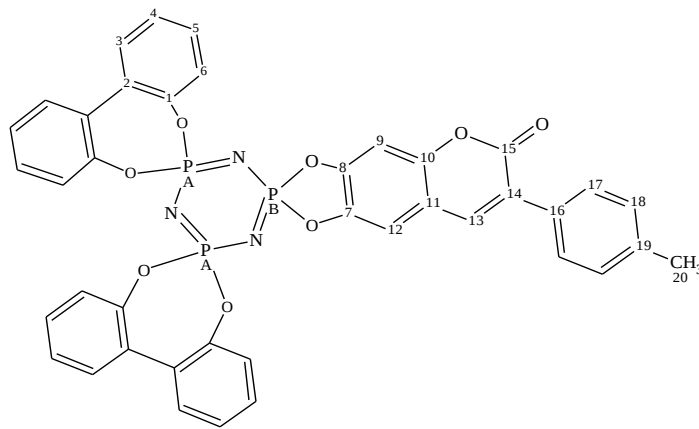
Sentezlenen **5a** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunda, bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi nedeniyle iç içe sinyaller vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiği belirlenememiştir.

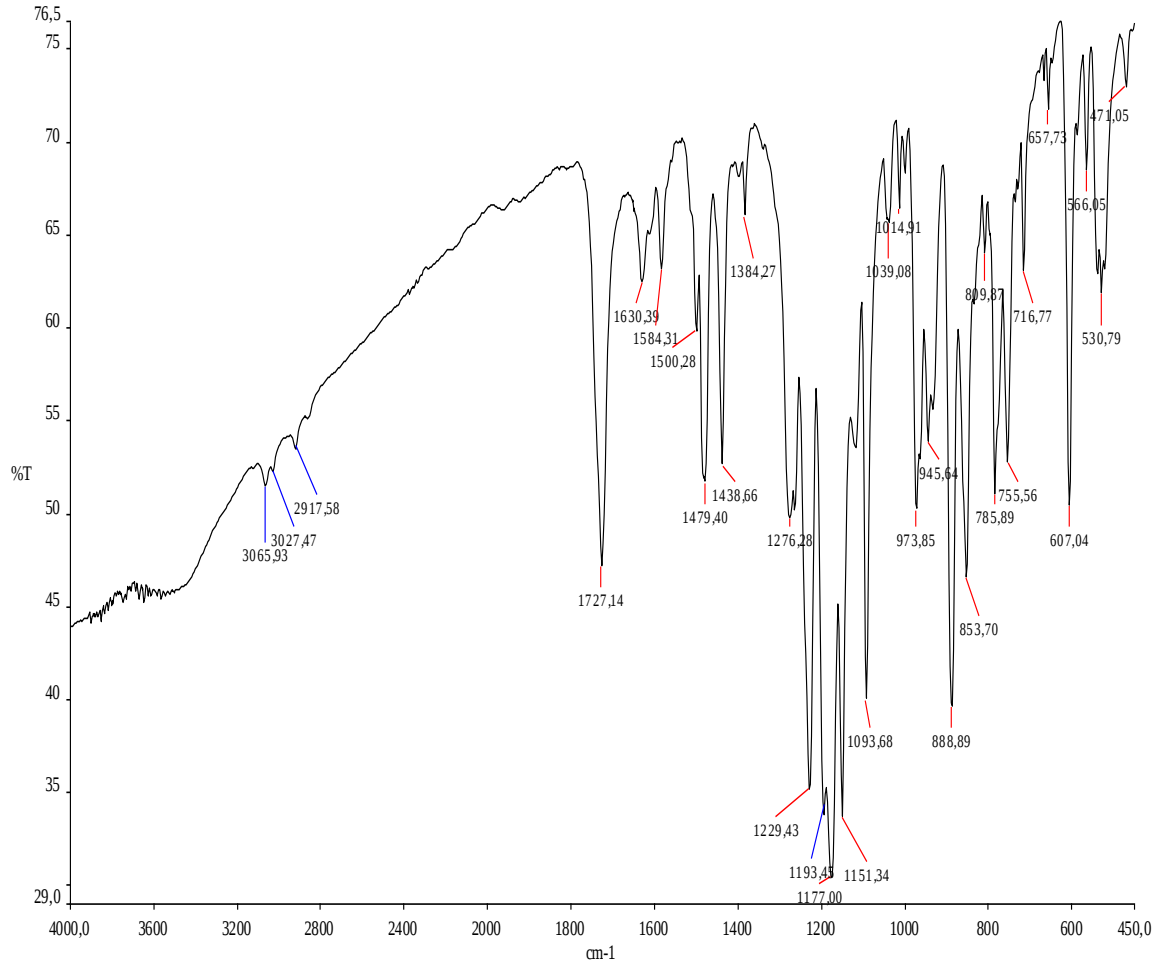
3.6.3. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5b) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5) üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin (3b) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.10 g beyaz katı ürün (5b), %18 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 769.57 g/mol'dür.



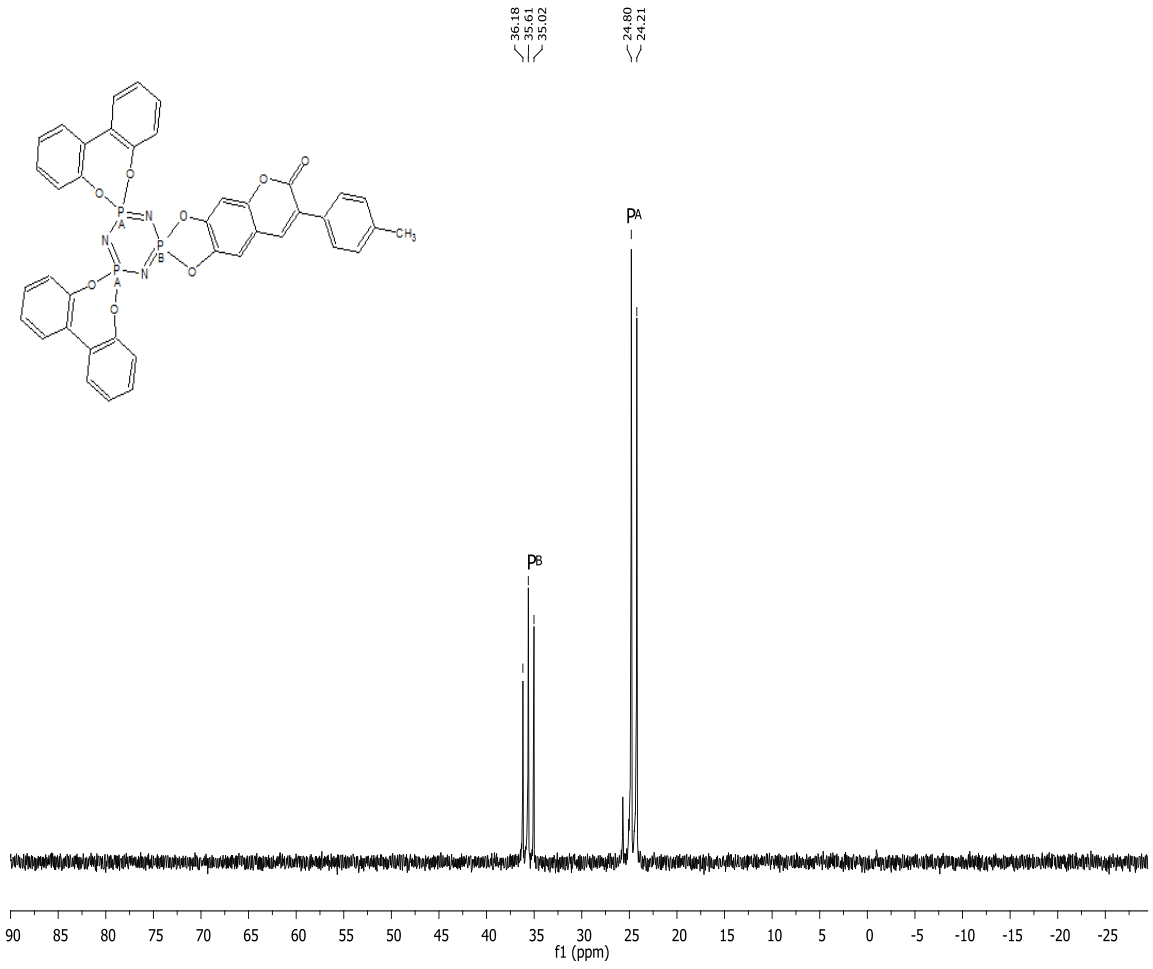
3.6.3.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5b) Karakterizasyonu





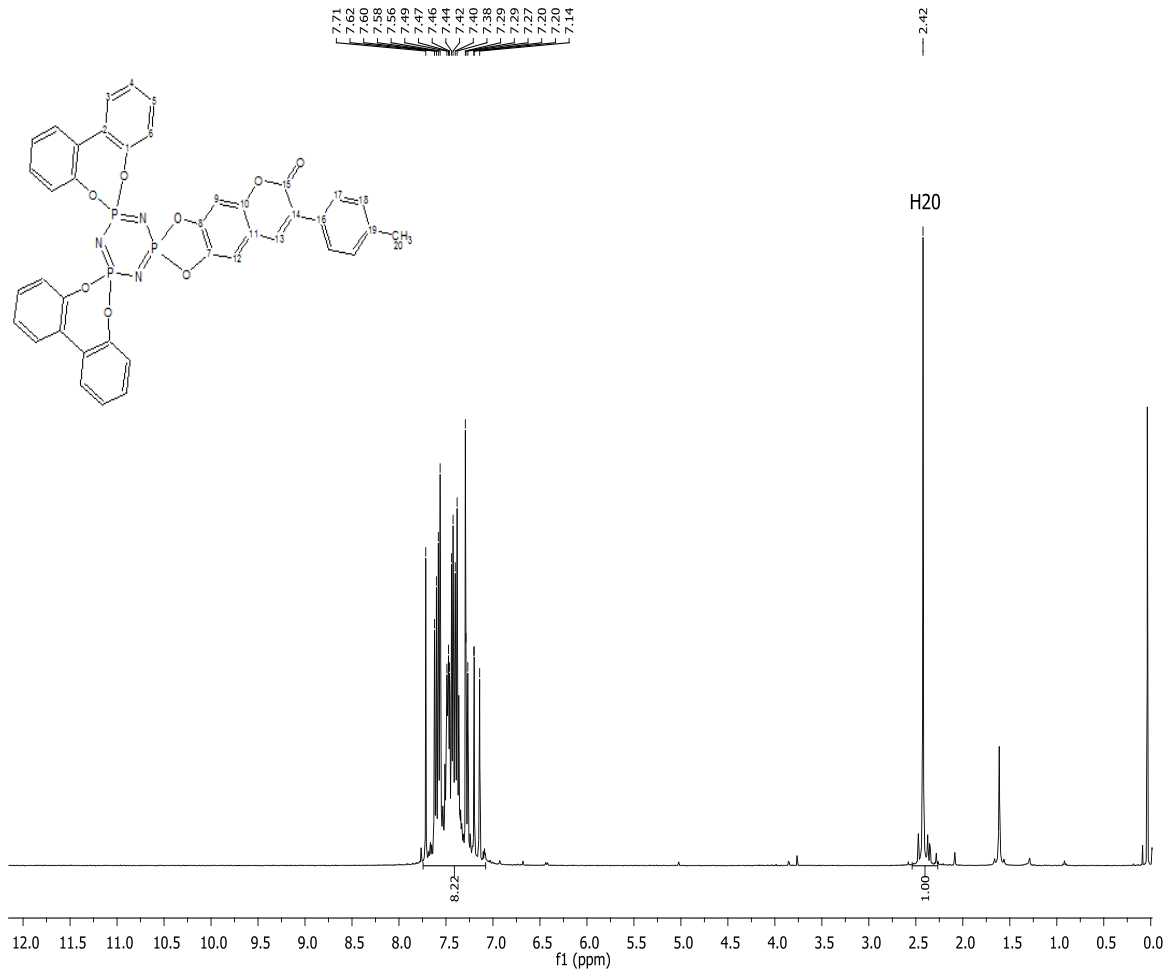
Şekil 3.132: 5b bileşiğinin FT-IR spektrumu

5b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 ve 3027 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2917 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1727 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1630, 1584 ve 1500 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1193, 1177 ve 1151 cm^{-1} , P-O-C piki 973 cm^{-1} de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 888 ve 853 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3b), 3166 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 5b bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



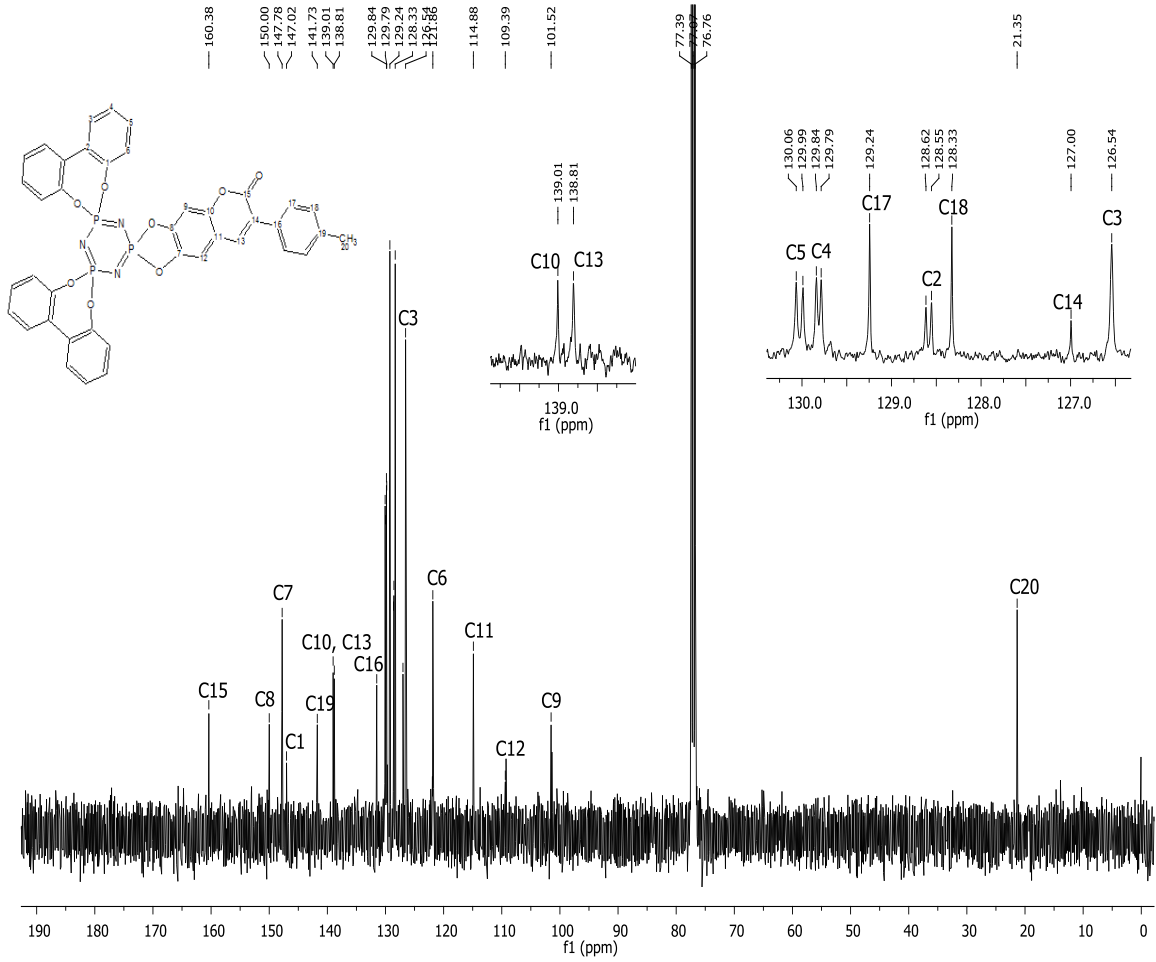
Şekil 3.133: **5b** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5b bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.80 [d, 2P], 35.61 [t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kayma da kumarin bileşiğinin **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.134: **5b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

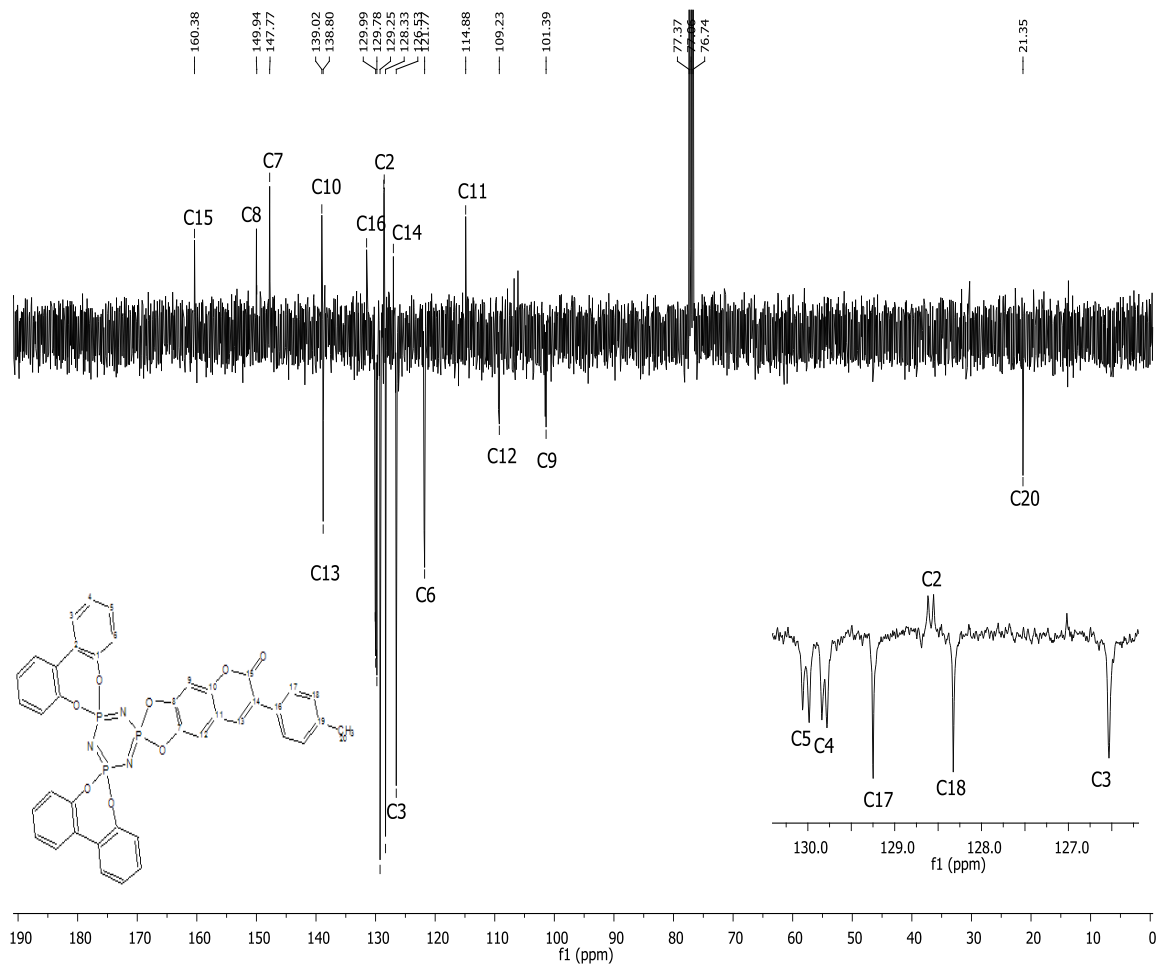
^1H -NMR spektrumunda 2.42 ppm'deki 3 protonluk singlet H^{20} , 7.73-7.14 ppm'de gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.47 ve 10.23 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **5b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir. 1.50 ppm'deki pik CDCl_3 'e aittir.



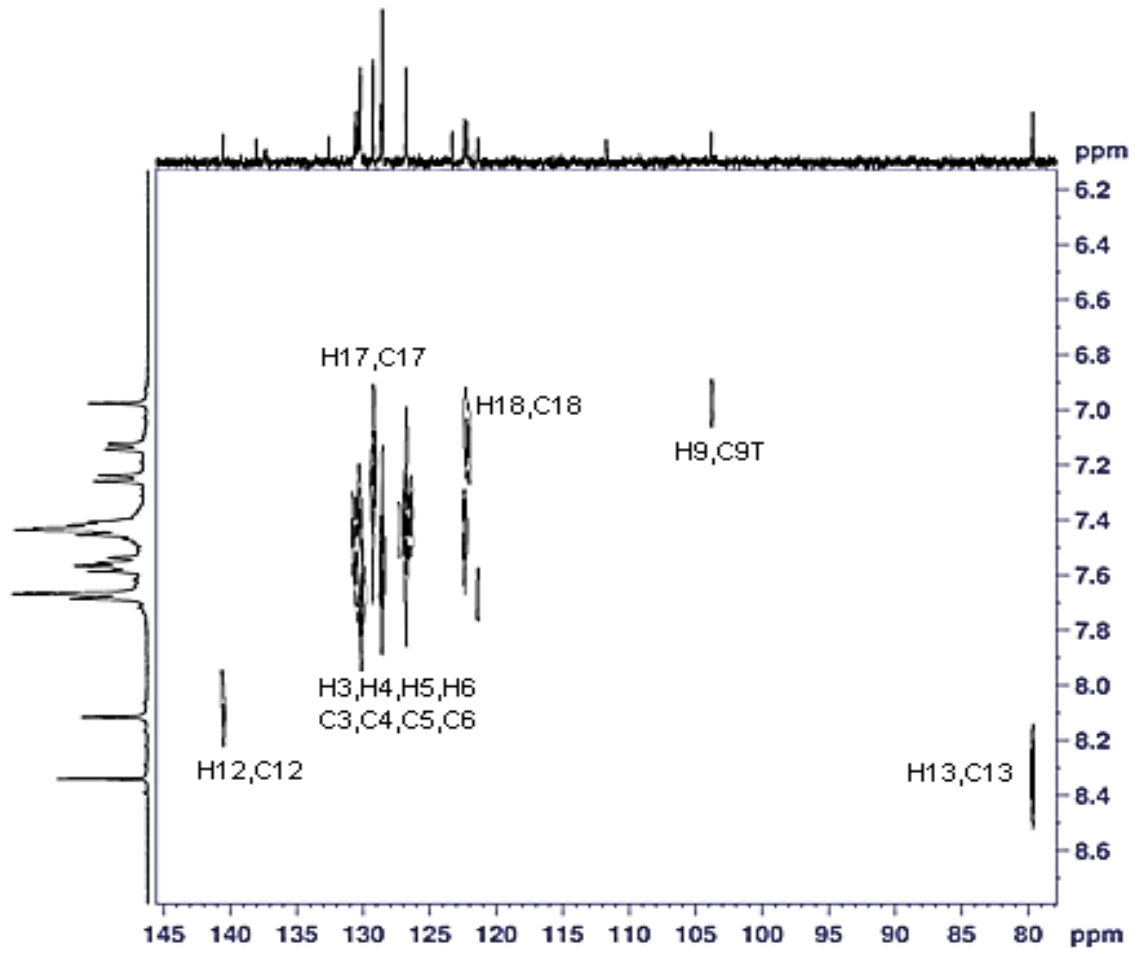
Şekil 3.135: 5b bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.35 ppm'deki pik C²⁰, 101.52 ppm'deki pik C⁹, 109.39 ppm'deki pik C¹², 114.88 ppm'deki pik C¹¹, 121.86 ppm'deki pik C⁶, 126.54 ppm'deki pik C³, 127.00 ppm'deki pik C¹⁴, 128.33 ppm'deki pik C¹⁸, 128.62 ppm'deki pik C², 129.24 ppm'deki pik C¹⁷, 129.84 ppm'deki pik C⁴, 130.06 ppm'deki pik C⁵, 131.50 ppm'deki pik C¹⁶, 138.81 ppm'deki pik C¹³, 139.01 ppm'deki pik C¹⁰, 141.73 ppm'deki pik C¹⁹, 147.02 ppm'deki pik C¹, 147.78 ppm'deki pik C⁷, 150.00 ppm'deki pik C⁸ ve 160.38 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'ye aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.136 ve Şekil 3.137'de verilmiştir.



Şekil 3.136: 5b bileşiğinin APT spektrumu

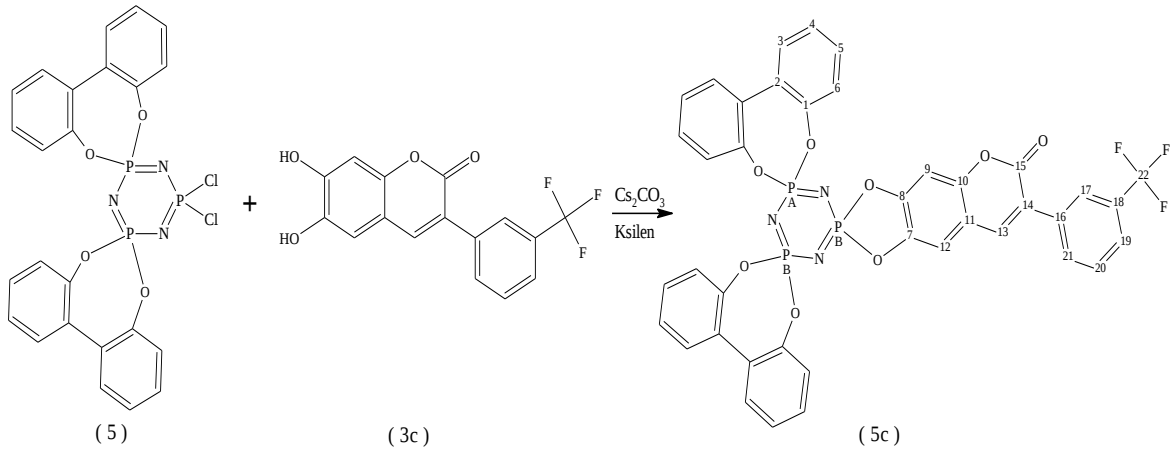


Şekil 3.137: 5b bileşiğinin HETCOR spektrumu

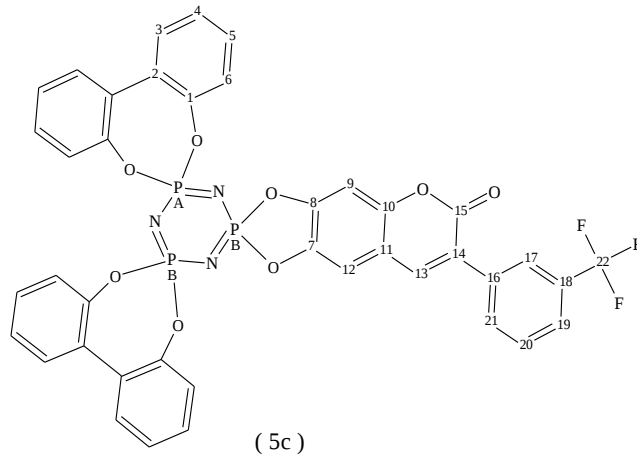
Sentezlenen **5b** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiği belirlenememektedir.

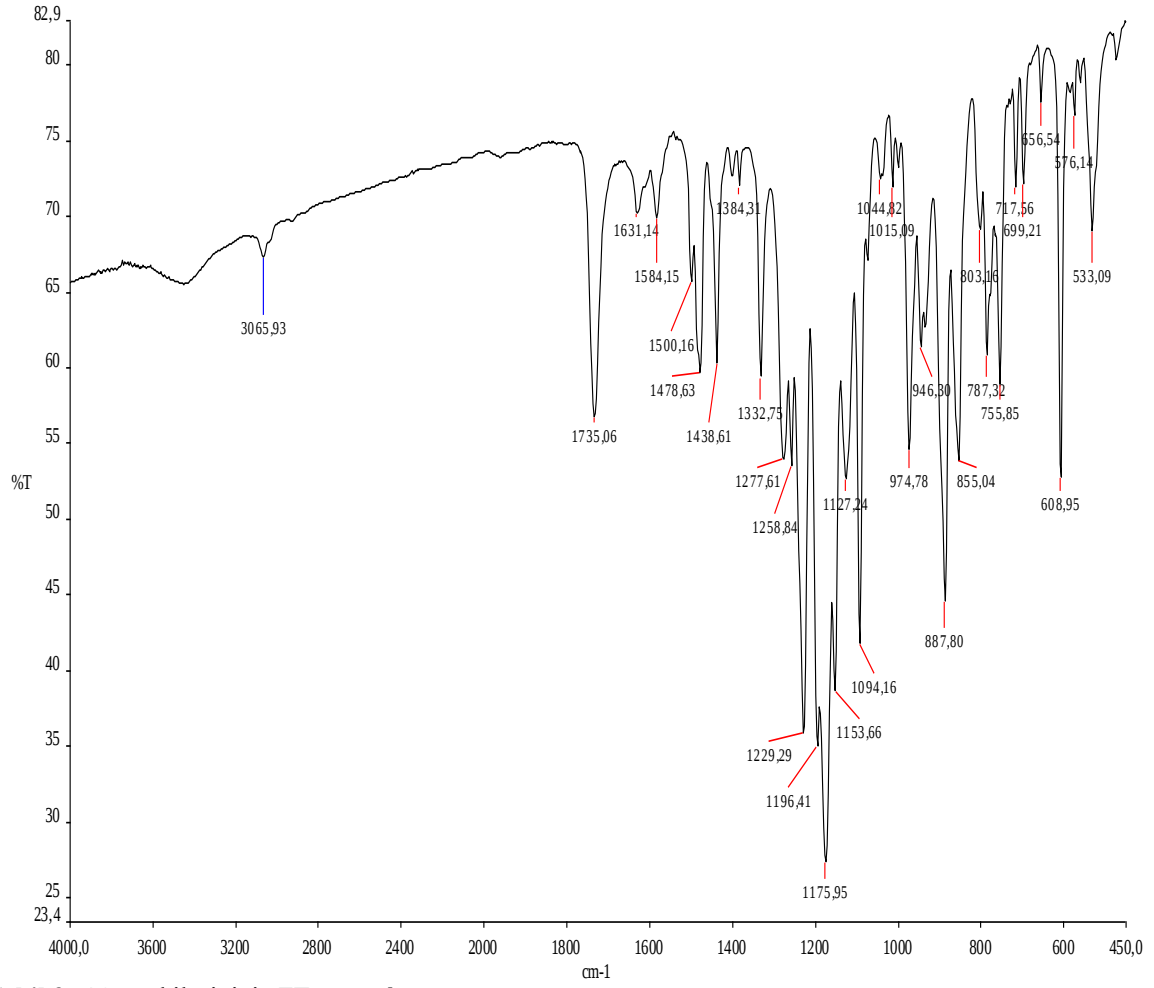
3.6.4. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-(Triflorometil)Fenilkumarin))]-4,4,6,6-Bis[Spiro-(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5c) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (5), üzerine 1.33 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.33 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenilkumarin (3c) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.07 g beyaz katı ürün (5c), %16 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 823.54 g/mol'dür.



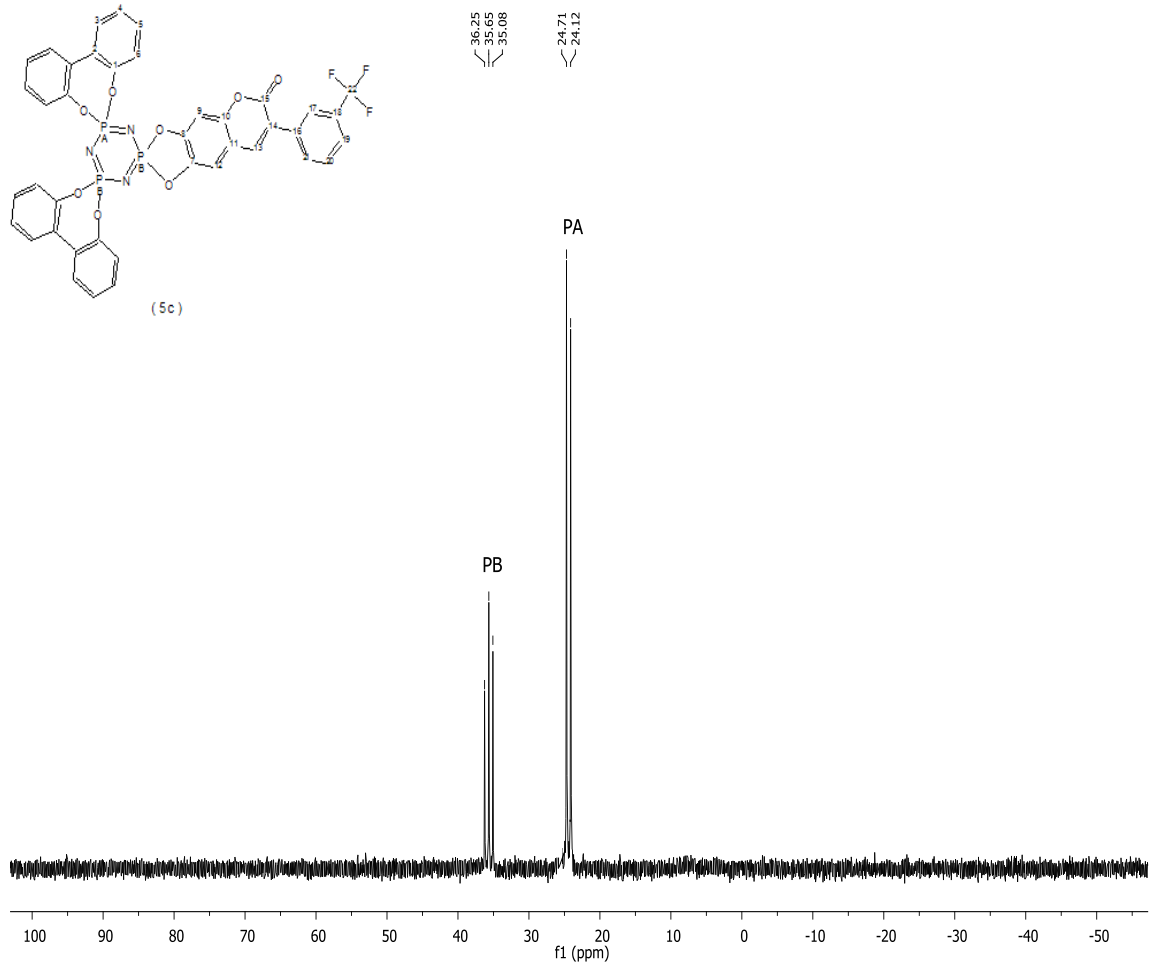
3.6.4.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-(Triflorometil)Fenilkumarin))]-4,4,6,6-Bis[Spiro-(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5c) Karakterizasyonu





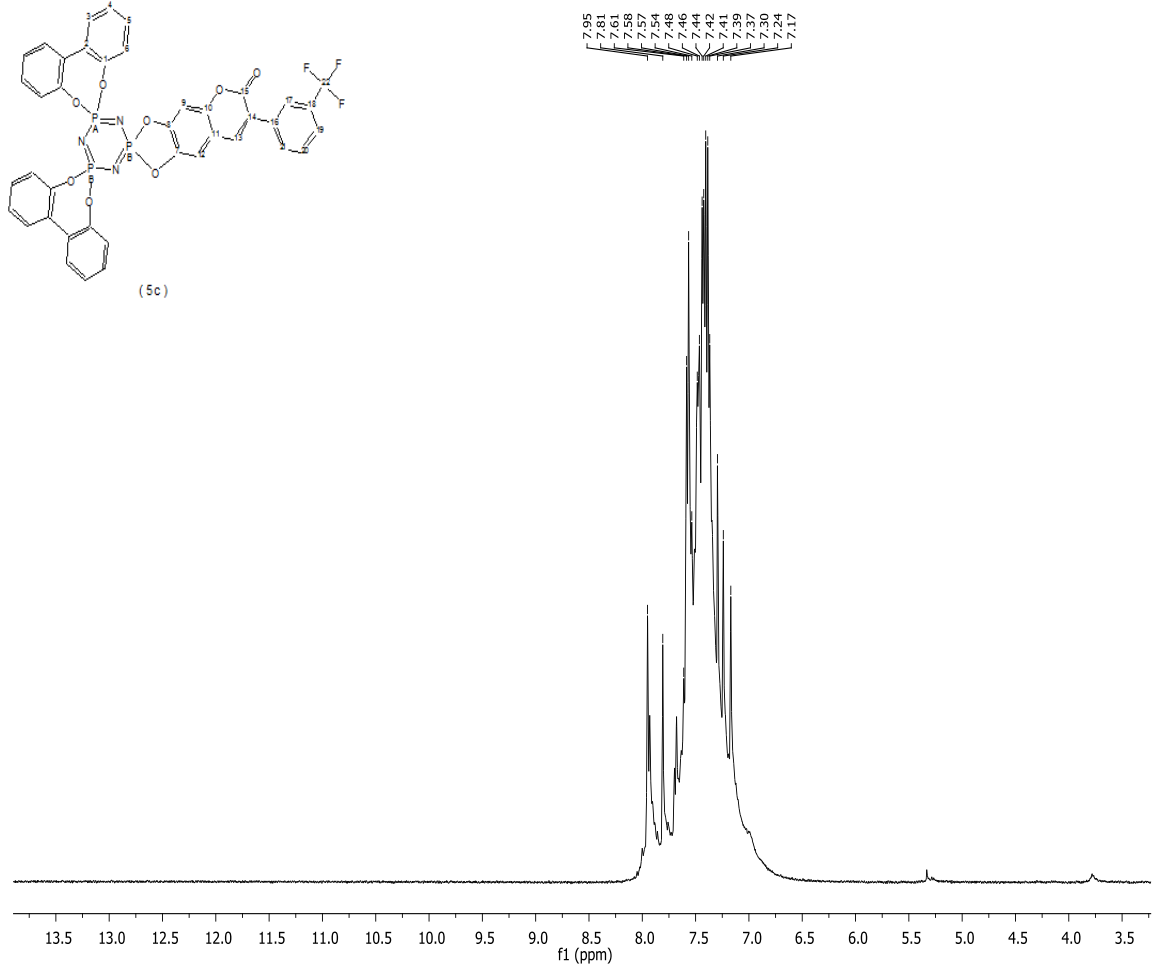
Şekil 3.138: 5c bileşiğinin FT-IR spektrumu

5c bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1735 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1631, 1584, 1500 ve 1478 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1196, 1175 ve 1153 cm⁻¹'de, C-F ait pik 1127 cm⁻¹'de, P-O-C piki 974 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 887 ve 855 cm⁻¹'de gözlenmektedir. IR spektrumunda 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



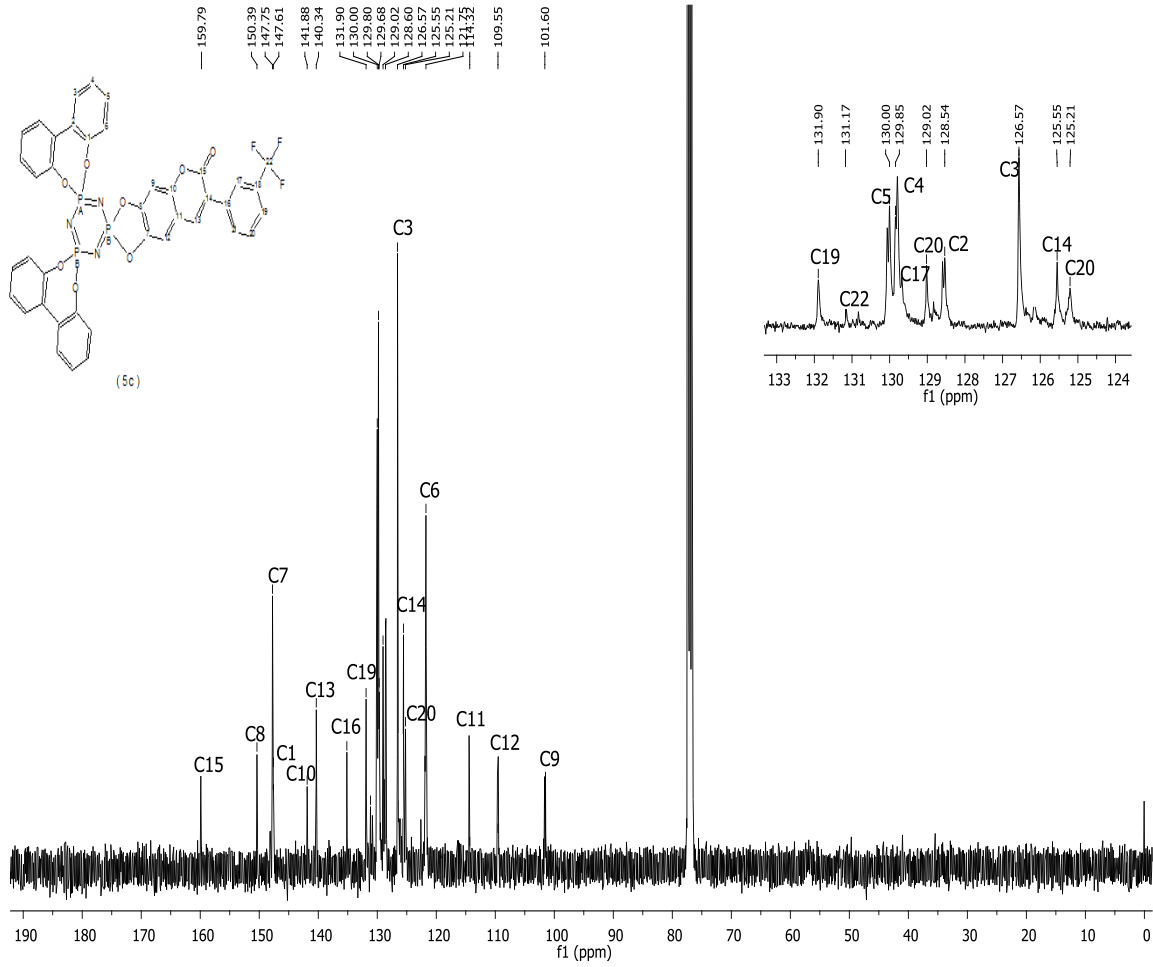
Şekil 3.139: 5c bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5c bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 35.65 [t, 2P], 24.71 [d, P] gözlenmektedir. 5 bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması kumarin bileşiğinin 5 bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.140: 5c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

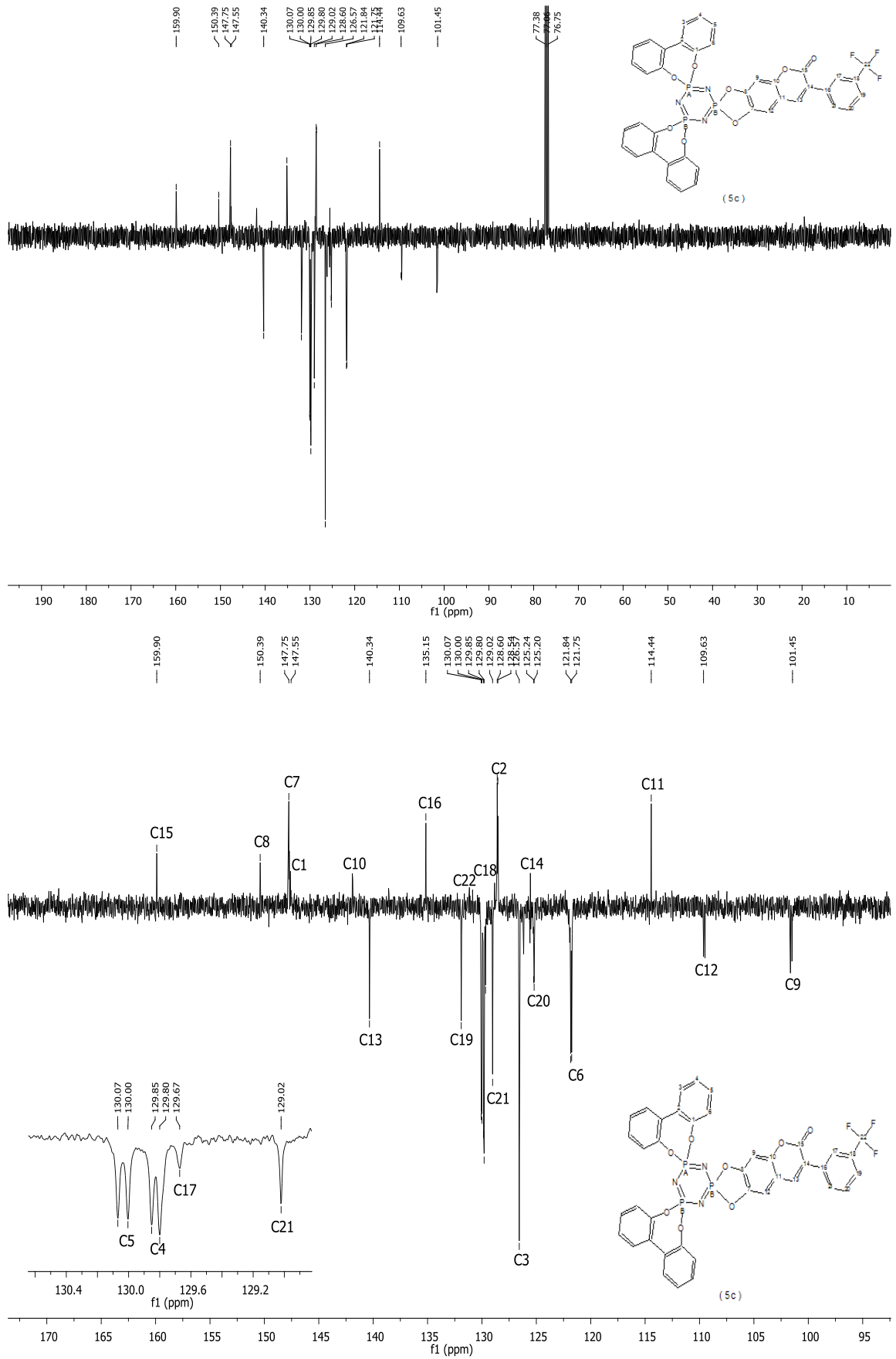
^1H -NMR spektrumunda 7.17-7.95 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{19} , H^{20} , H^{21})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.56 ve 10.39 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, 5c bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



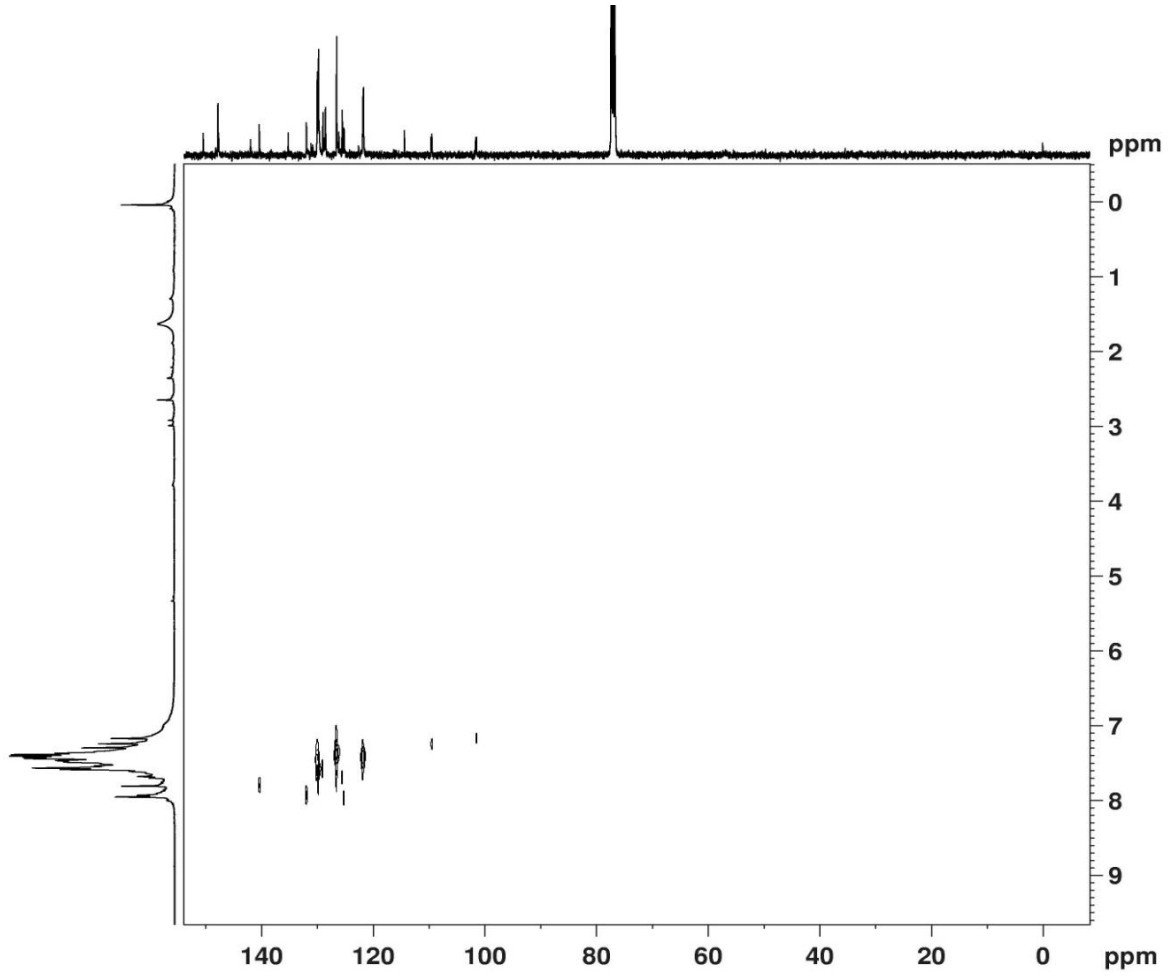
Şekil 3.141: 5c bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 101.65 ppm'deki pik C⁹, 109.63 ppm'deki pik C¹², 114.44 ppm'deki pik C¹¹, 121.82 ppm'deki pik C⁶, 125.21 ppm'deki pik C²⁰, 125.55 ppm'deki pik C¹⁴, 126.57 ppm'deki pik C³, 128.54 ppm'deki pik C², 129.02 ppm'deki pik C²⁰, 129.60 ppm'deki pik C¹⁷, 129.85 ppm'deki pik C⁴, 130.08 ppm'deki pik C⁵, 131.17 ppm'deki pik C²², 131.90 ppm'deki pik C¹⁹, 135.15 ppm'deki pik C¹⁶, 140.34 ppm'deki pik C¹³, 141.88 ppm'deki pik C¹⁰, 147.61 ppm'deki pik C¹, 147.75 ppm'deki pik C⁷, 150.39 ppm'deki pik C⁸ ve 159.90 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumu ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.142 ve Şekil 3.143'de verilmiştir.



Şekil 3.142: 5c bileşiğinin APT spektrumu

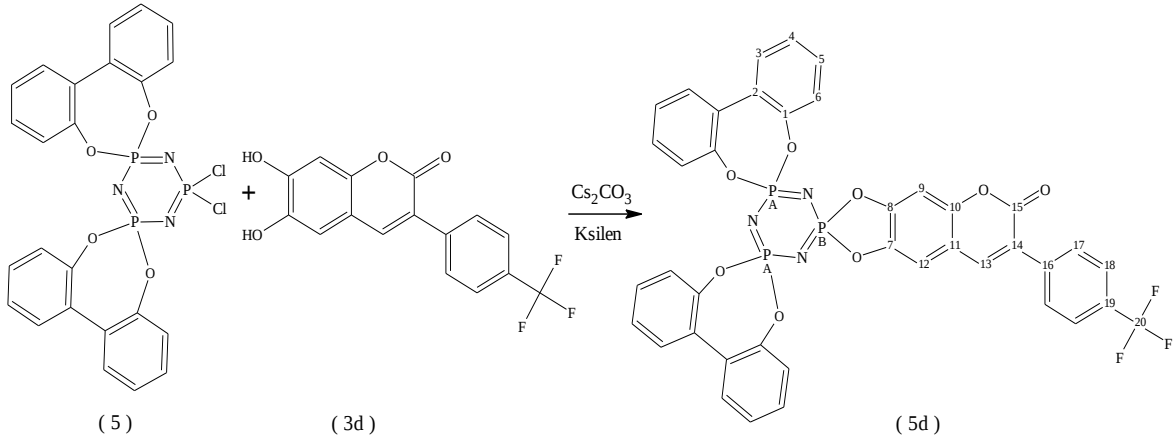


Şekil 3.143: 5c bileşiğinin HETCOR spektrumu

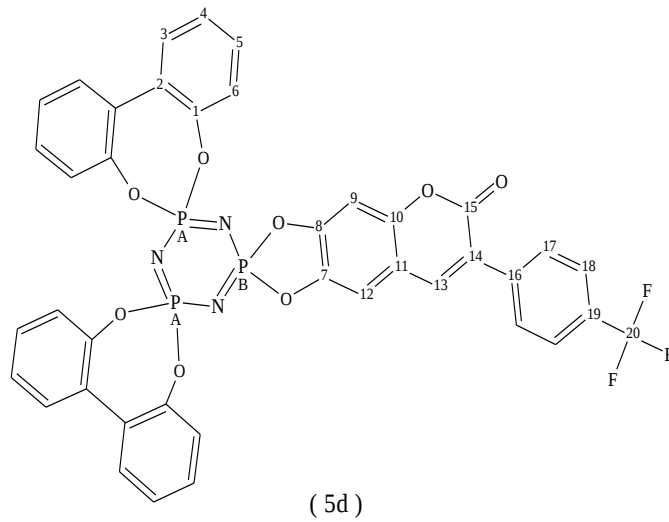
Sentezlenen 5c bileşiğinde aromatik $-CH$; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiği belirlenememiştir.

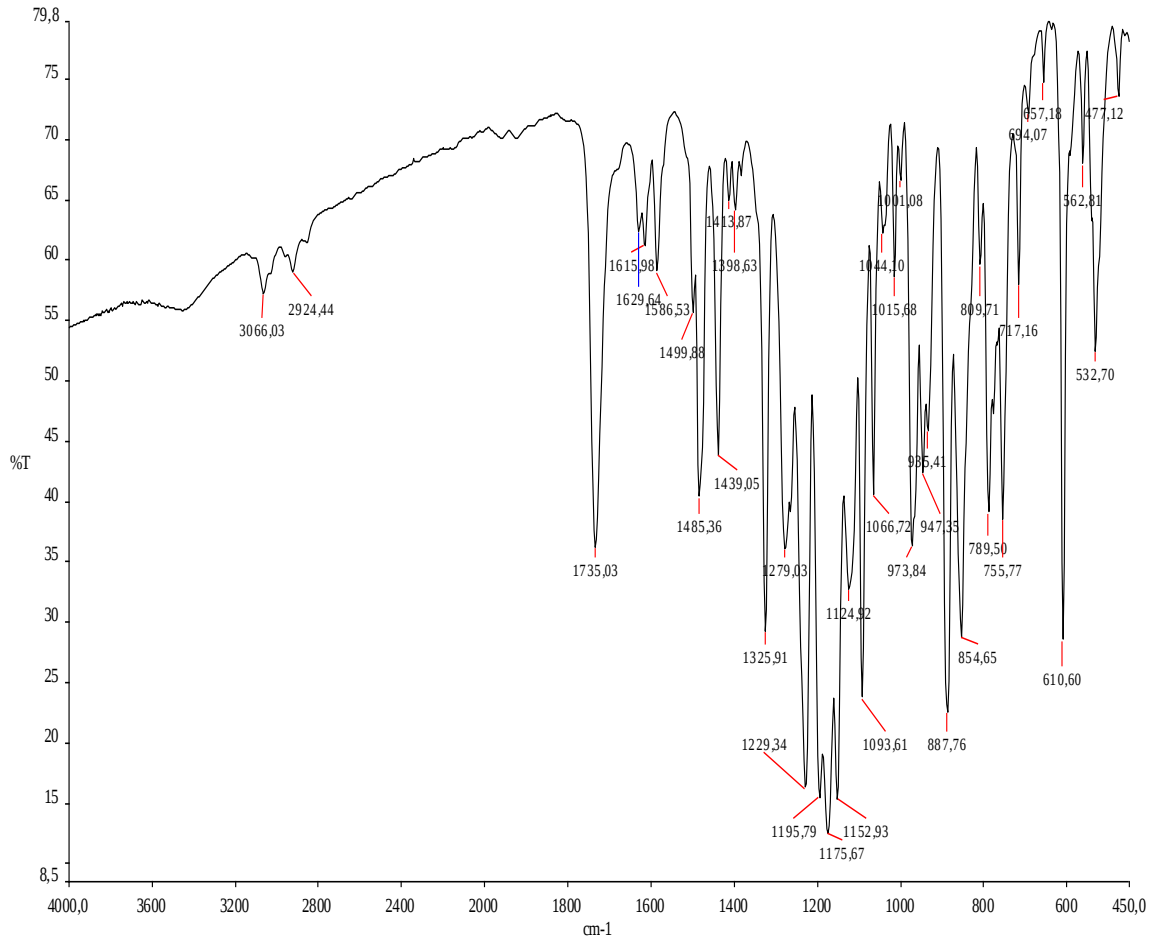
3.6.5. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Florofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5d) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.33 g (4.16 mmol) Cs_2CO_3 ve 0.33 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin (3d) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.05 g beyaz katı ürün (5d), %12 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 853.54 g/mol'dür.



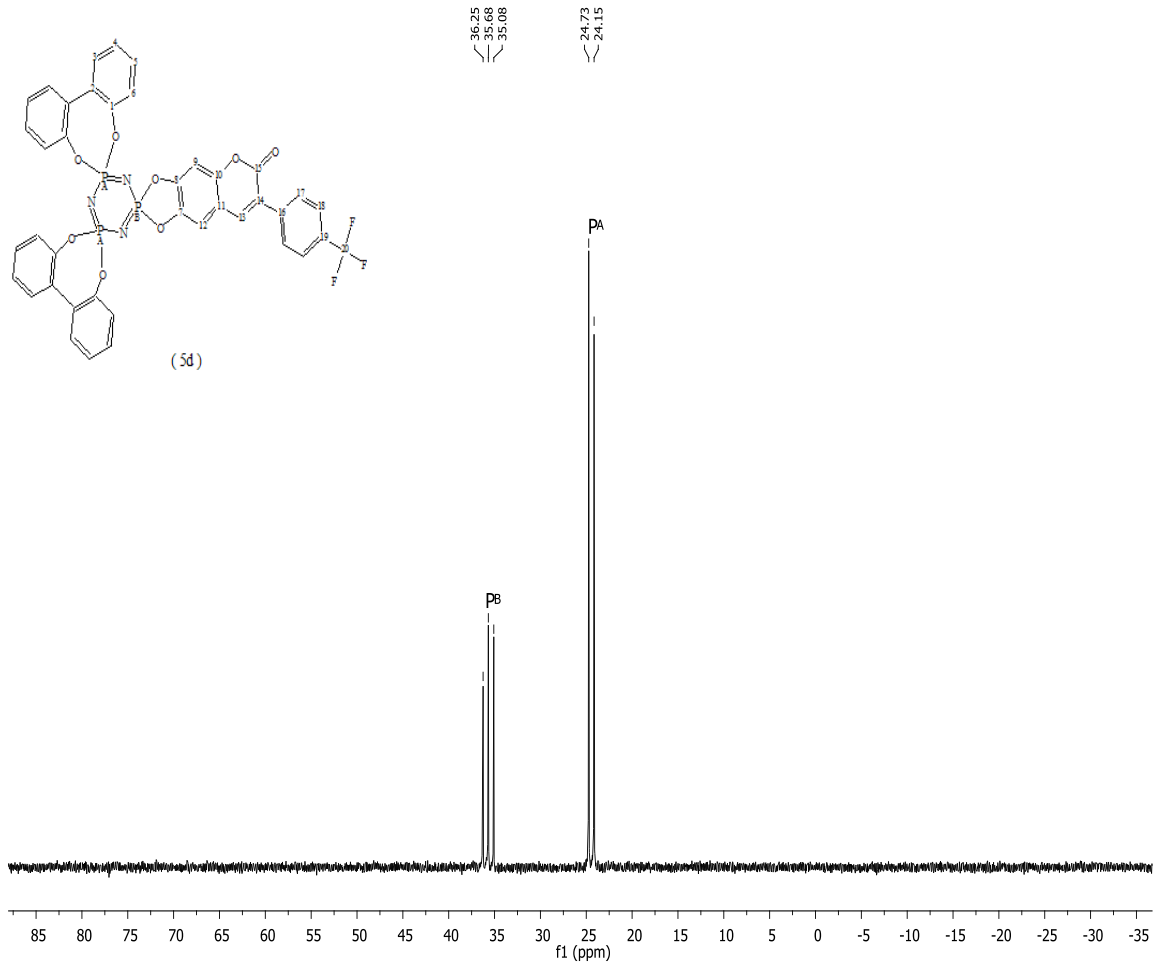
3.6.5.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Florofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5d) Karakterizasyonu





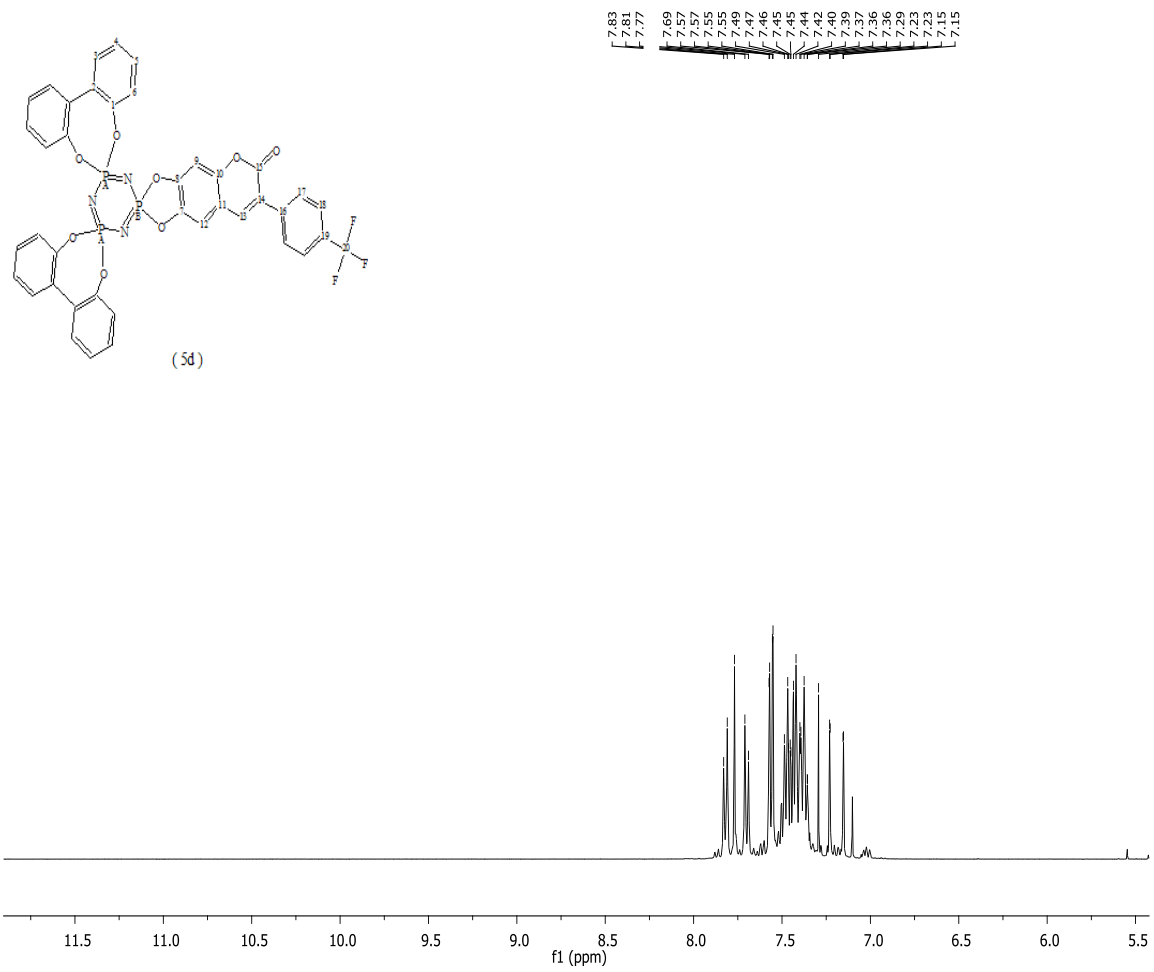
Şekil 3.144: 5d bileşiğinin FT-IR spektrumu

5d bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3066cm^{-1} , kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1735cm^{-1} , C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1629 , 1615 , 1586 ve 1499cm^{-1} , P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1195 , 1175 ve 1152cm^{-1} 'de, P-O-C piki 973cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 887 ve 854cm^{-1} 'de gözlenmektedir. IR spektrumunda $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



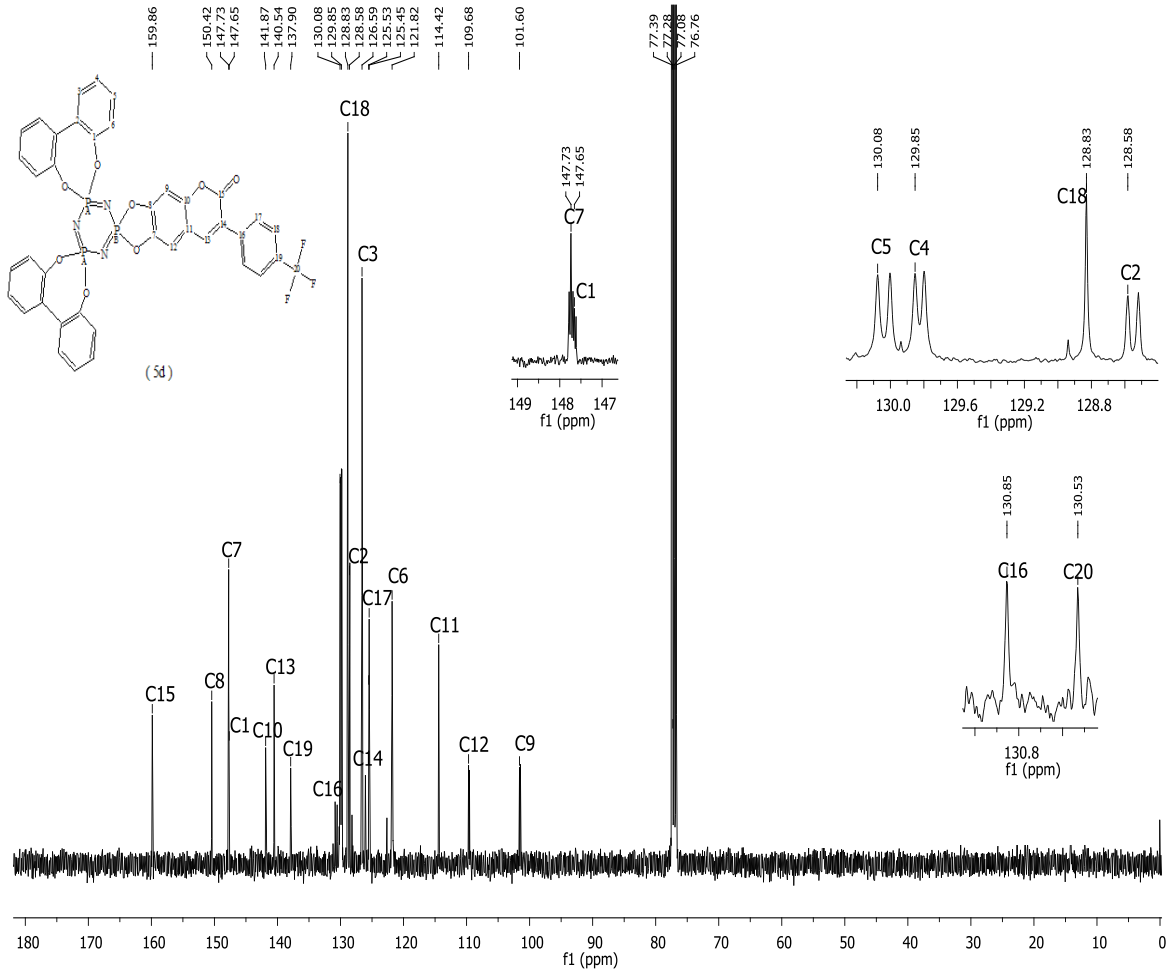
Şekil 3 145: 5d bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5d bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 35.68 [t, 2P], 24.73 [d, 1P] gözlenmektedir. 5 bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin 5 bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.146: 5d bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

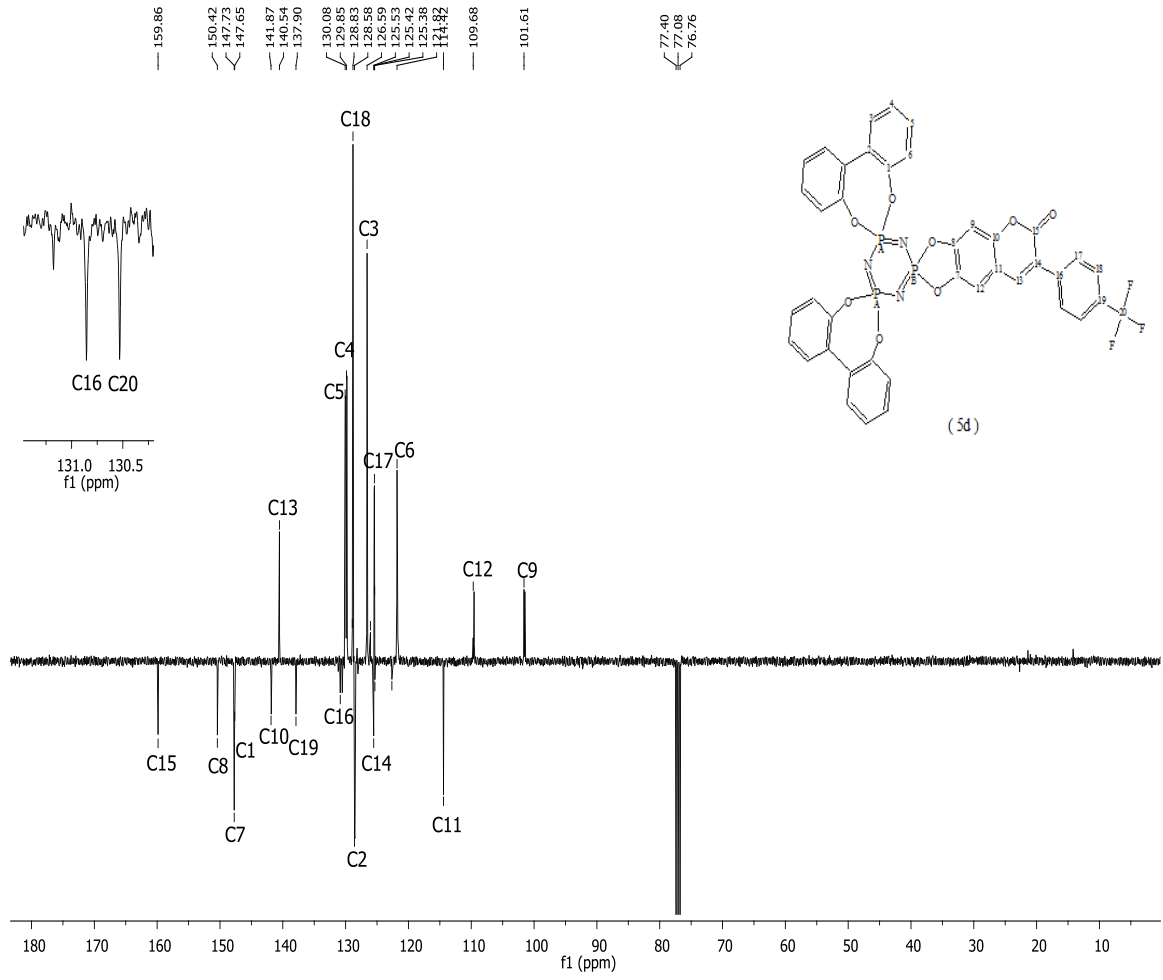
¹H-NMR spektrumunda 7.15-7.83 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁹, H¹², H¹³, H¹⁷, H¹⁸)'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.60 ve 10.41 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, 5a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



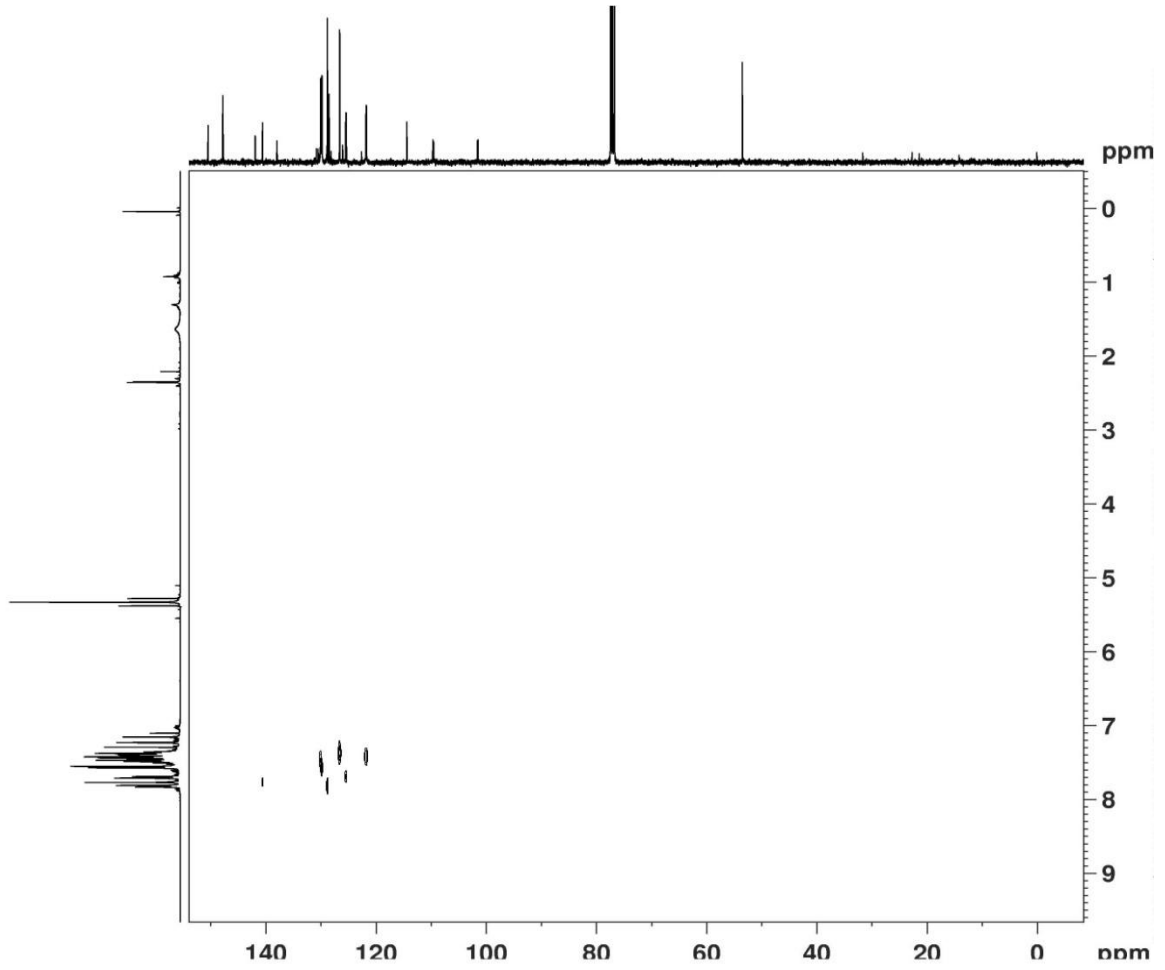
Şekil 3.147: 5d bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.61 ppm'deki pik C⁹, 109.68 ppm'deki pik C¹², 114.42 ppm'deki pik C¹¹, 121.82 ppm'deki pik C⁶, 125.45 ppm'deki pik C¹⁷, 125.53 ppm'deki pik C¹⁴, 126.59 ppm'deki pik C³, 128.58 ppm'deki pik C², 128.83 ppm'deki pik C¹⁸, 129.85 ppm'deki pik C⁴, 130.08 ppm'deki pik C⁵, 130.53 ppm'deki pik C²⁰, 130.85 ppm'deki pik C¹⁶, 137.90 ppm'deki pik C¹⁹, 140.54 ppm'deki pik C¹³, 141.87 ppm'deki pik C¹⁰, 147.65 ppm'deki pik C¹, 147.73 ppm'deki pik C⁷, 150.42 ppm'deki pik C⁸ ve 159.86 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.148 ve Şekil 3.149'de verilmiştir.



Şekil 3.148: 5d bileşiğinin APT spektrumu

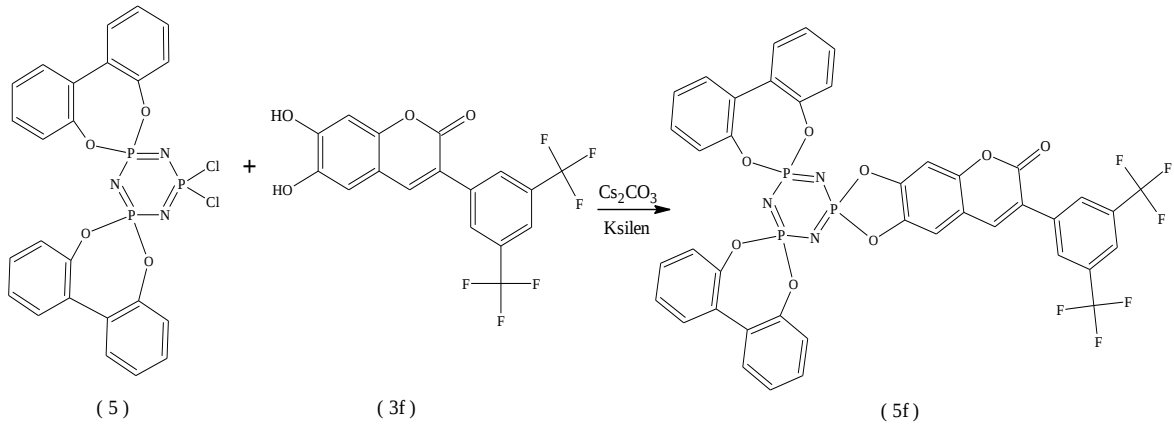


Şekil 3.149: 5d bileşiğinin HETCOR spektrumu

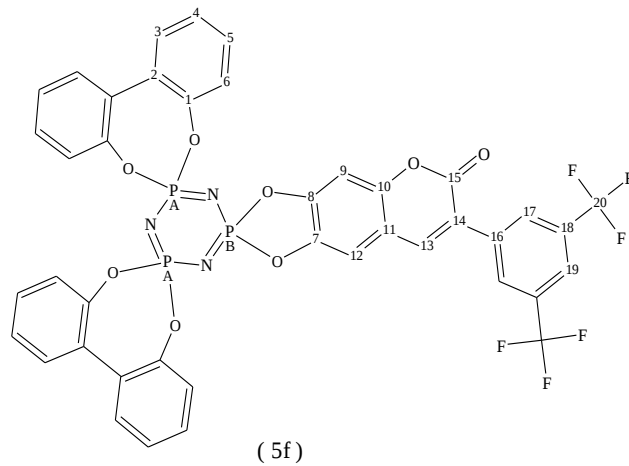
Sentezlenen **5d** bileşiğinde aromatik –CH; C karbonlarının bulunması ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiği belirlenememiştir.

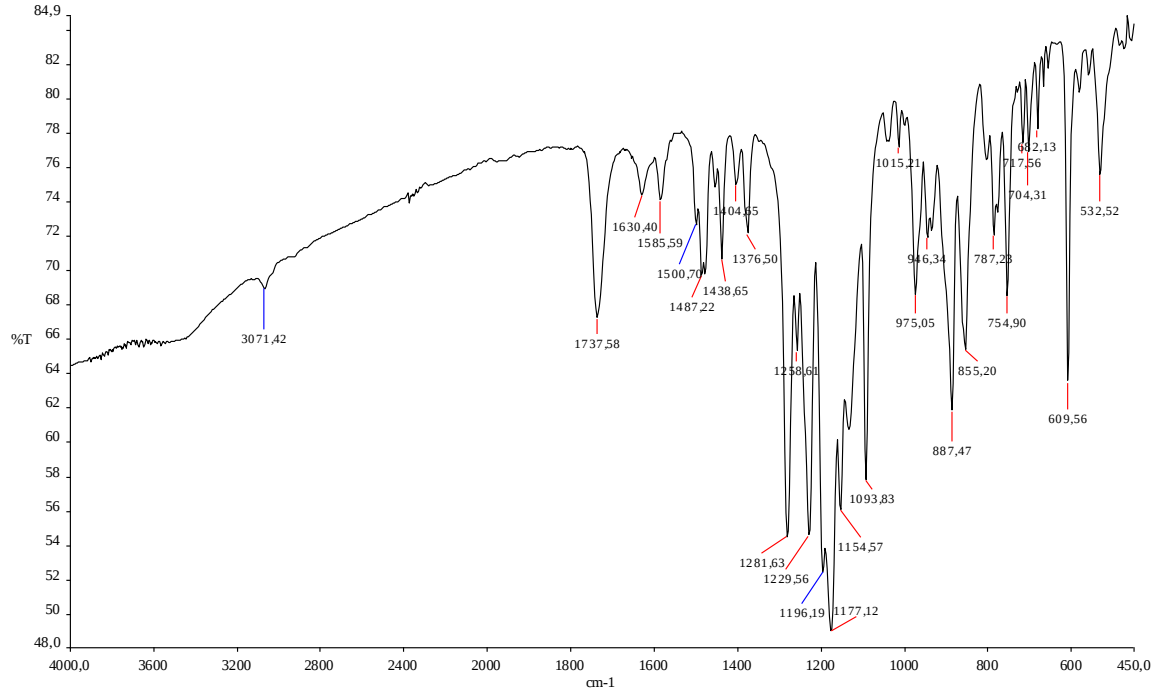
3.6.6. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5f) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.40 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin (3f) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.14 g beyaz katı ürün (5f), %30 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 891.54 g/mol'dür.



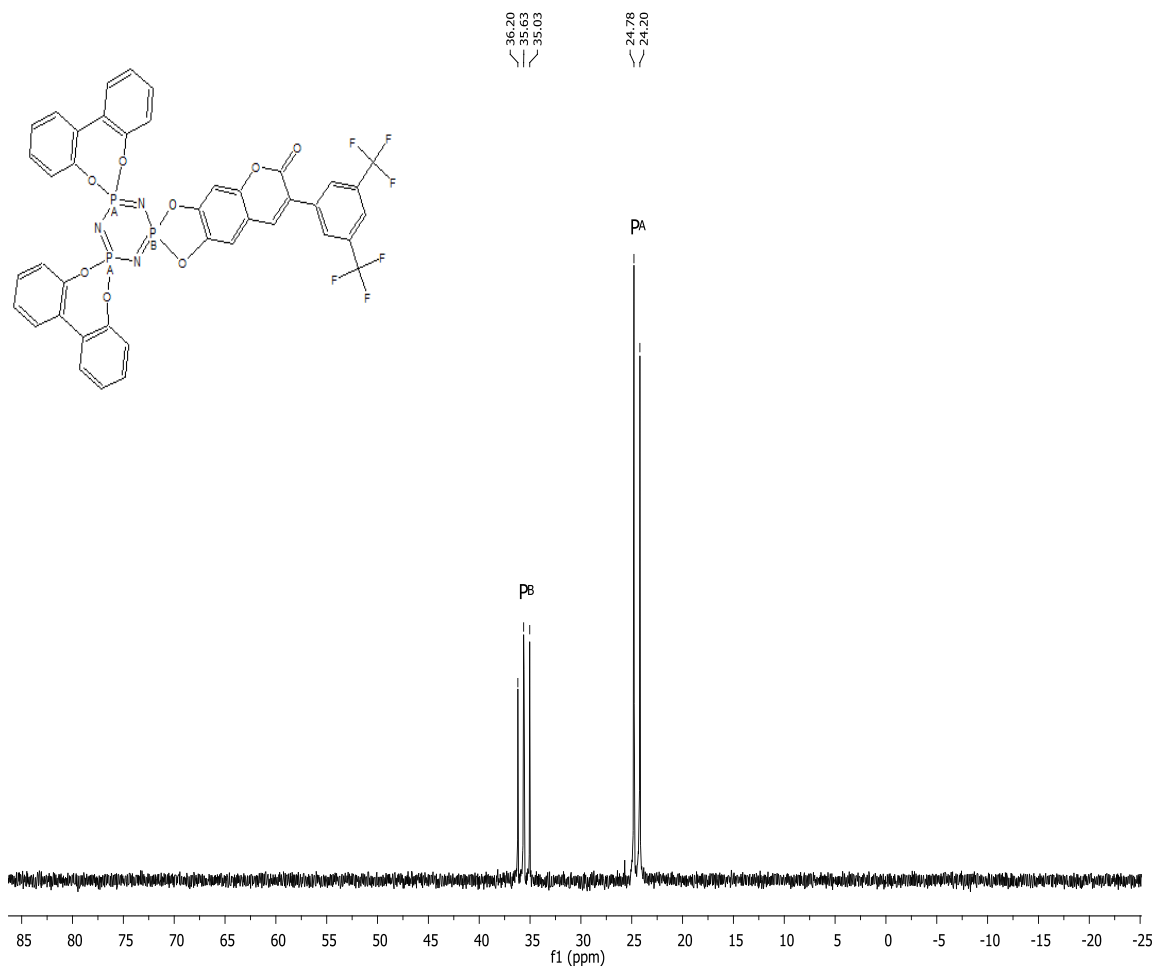
3.6.6.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5f) Karakterizasyonu





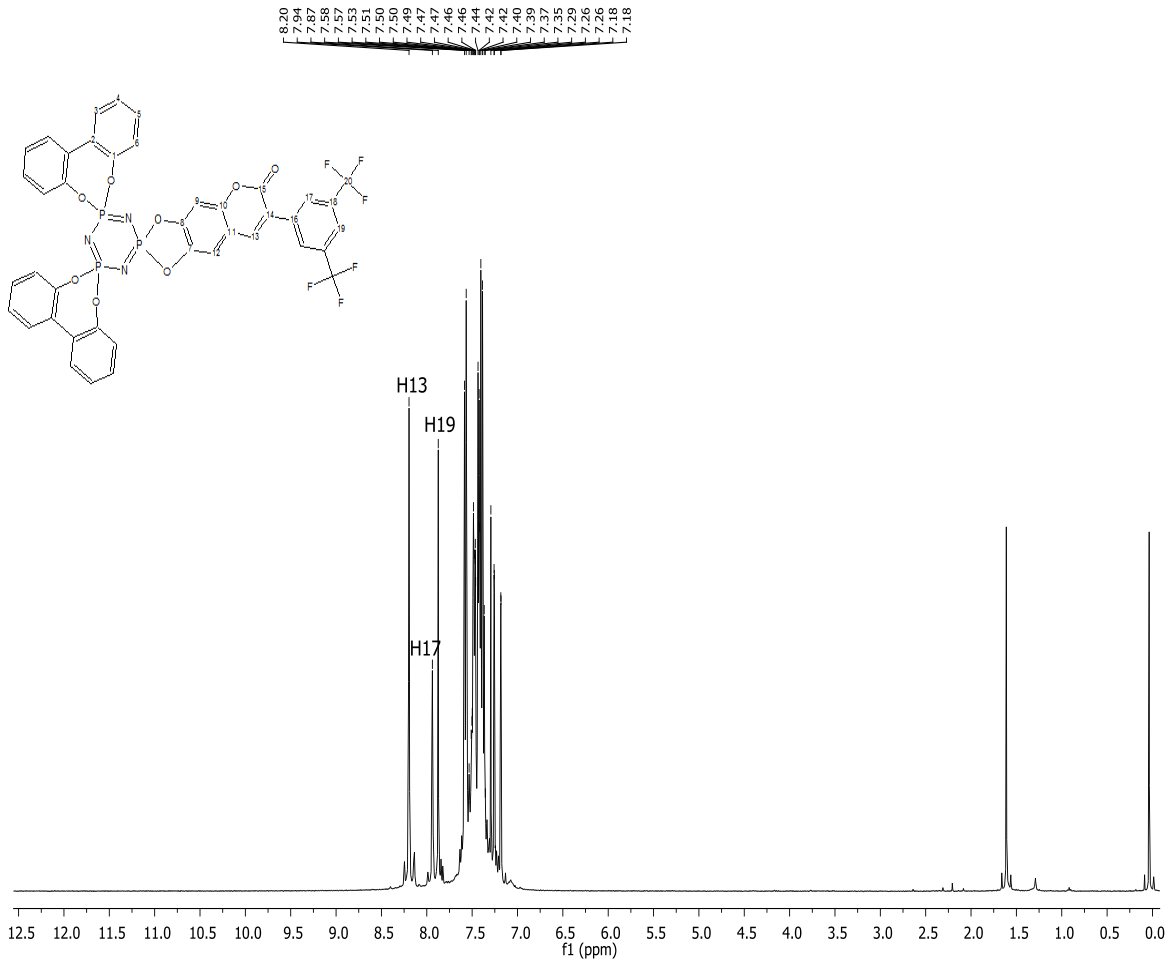
Şekil 3.150: 5f bileşiğinin FT-IR spektrumu

5f bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm^{-1} , kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1737 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1630 , 1585 ve 1500 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1196 , 1177 ve 1154 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 975 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 887 ve 855 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3f), 3191 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 5f bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



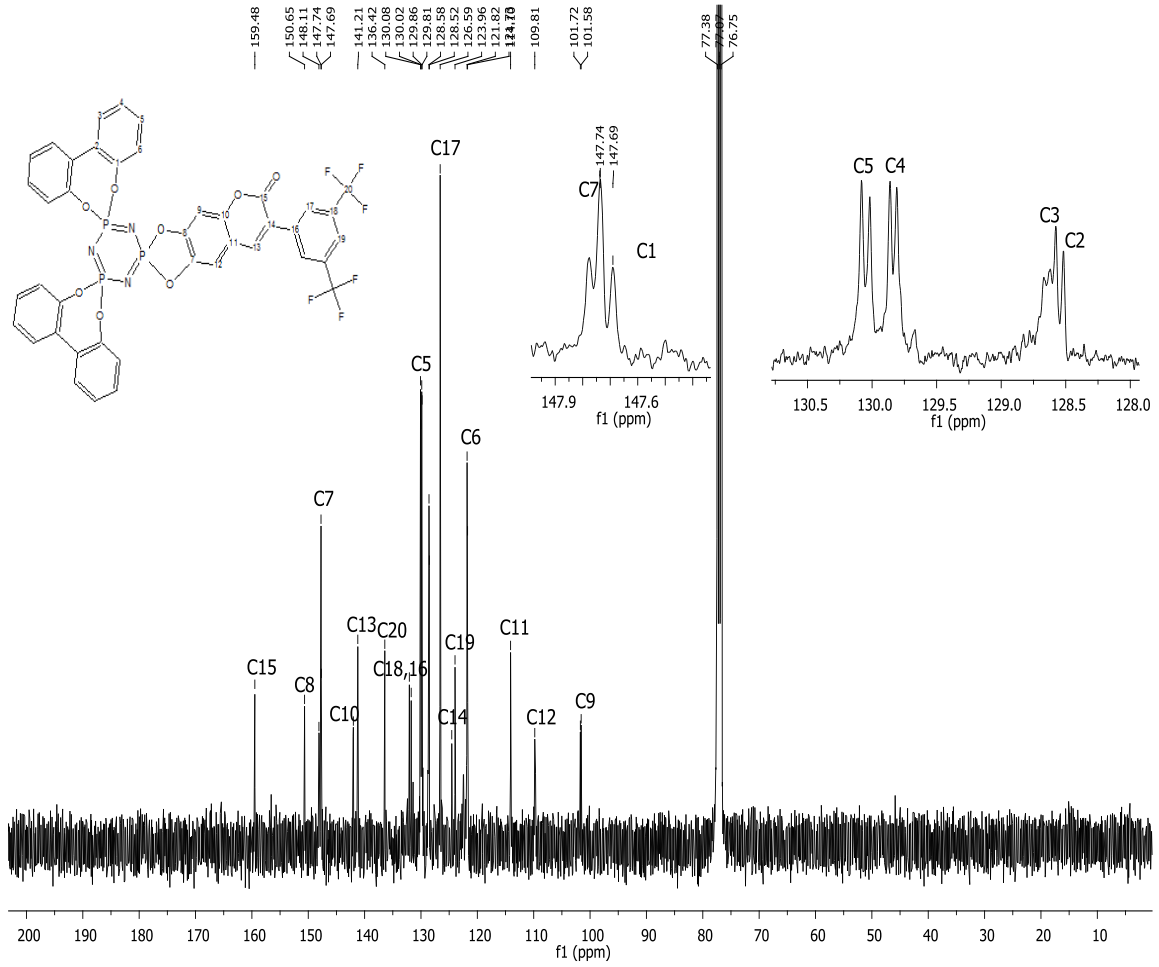
Şekil 3.151: 5f bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5f bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.78 [d, 2P], 35.63 [t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda 5 bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kaymada kumarin bileşiğinin, 5 bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.152: 5f bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

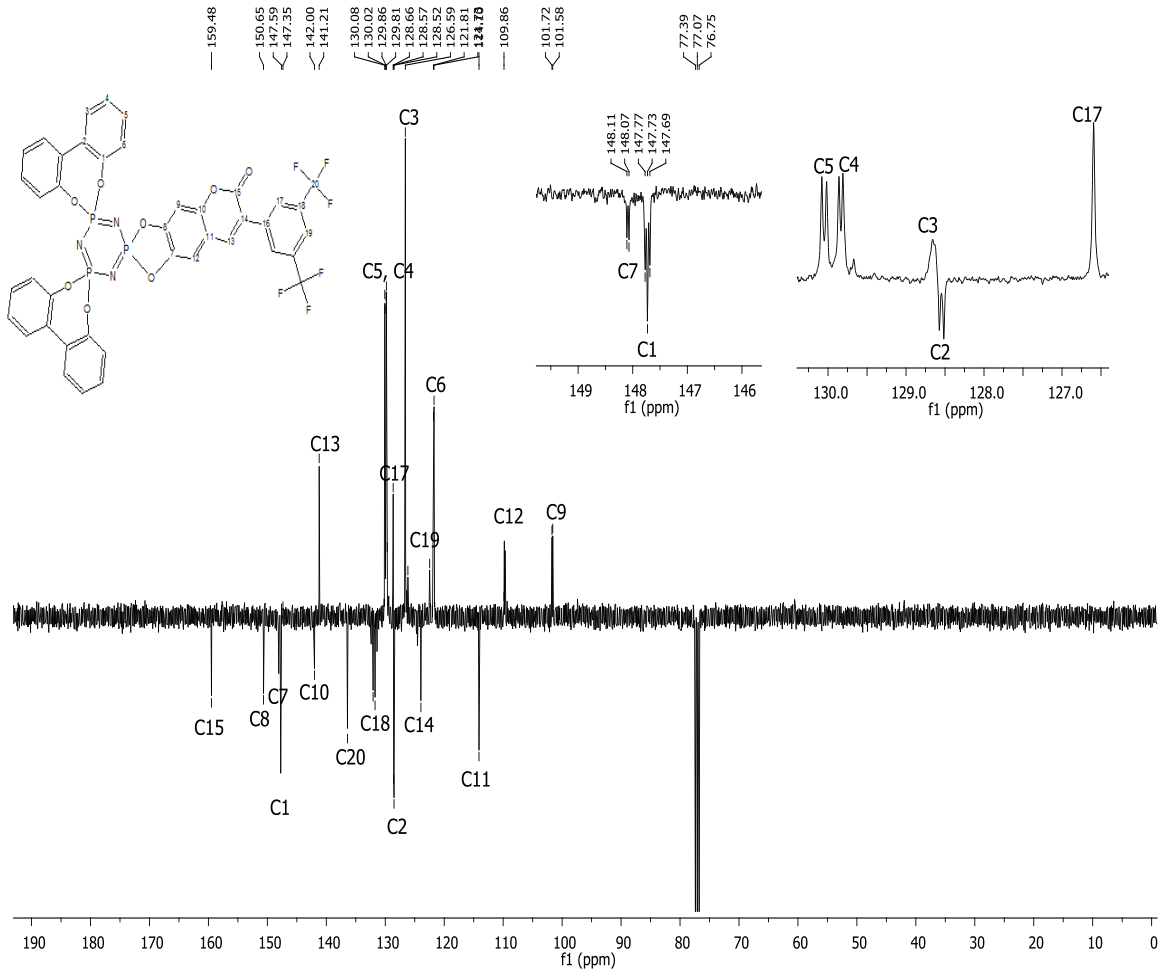
¹H-NMR spektrumunda 7.18-7.50 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 14H, H³, H⁴, H⁶, H⁹, H¹²), 7.57 ppm'deki dublet pik H⁵, 7.87 ppm'deki singlet pik H¹⁹, 7.94 ppm'deki singlet pik H¹⁷ ve 8.20 ppm'deki singlet pik H¹³'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.64 ve 10.49 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, 5f bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir. 1.50 ppm'deki pik CDCl₃'e aittir.



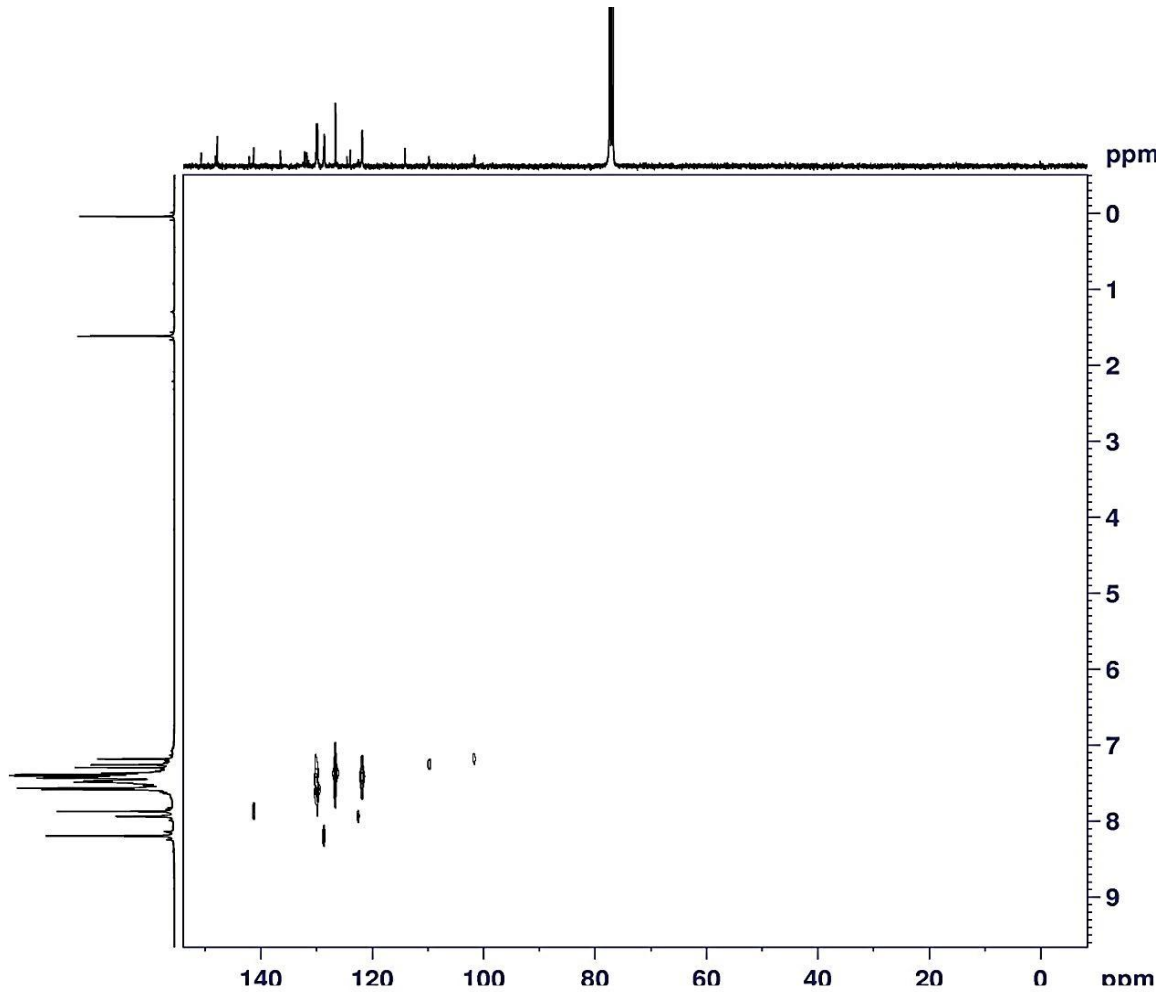
Şekil 3.153: 5f bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.72 ppm'deki pik C^9 , 109.81 ppm'deki pik C^{12} , 114.10 ppm'deki pik C^{11} , 121.82 ppm'deki pik C^6 , 123.96 ppm'deki pik C^{19} , 124.54 ppm'deki pik C^{14} , 126.59 ppm'deki pik C^{17} , 128.58 ppm'deki pik C^2 , 128.66 ppm'deki pik C^3 , 129.86 ppm'deki pik C^4 , 130.08 ppm'deki pik C^5 , 131.73 ppm'deki pik C^{16} , 132.06 ppm'deki pik C^{18} , 136.42 ppm'deki pik C^{20} , 141.21 ppm'deki pik C^{13} , 142.00 ppm'deki pik C^{10} , 147.69 ppm'deki pik C^1 , 147.74 ppm'deki pik C^7 , 150.65 ppm'deki pik C^8 ve 159.48 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.154 ve Şekil 3.155'te verilmiştir.



Şekil 3.154: 5f bileşiğinin APT spektrumu

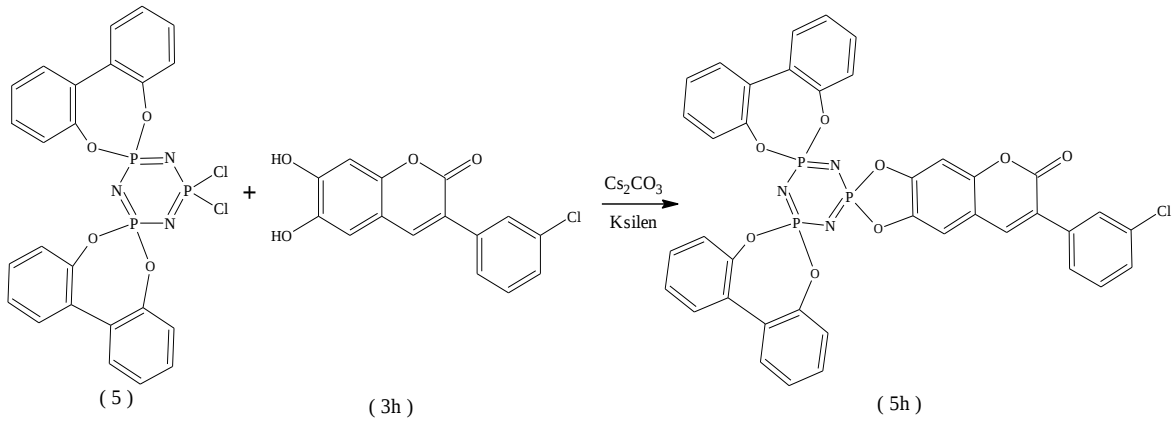


Şekil 3.155: 5f bileşiğinin HETCOR spektrumu

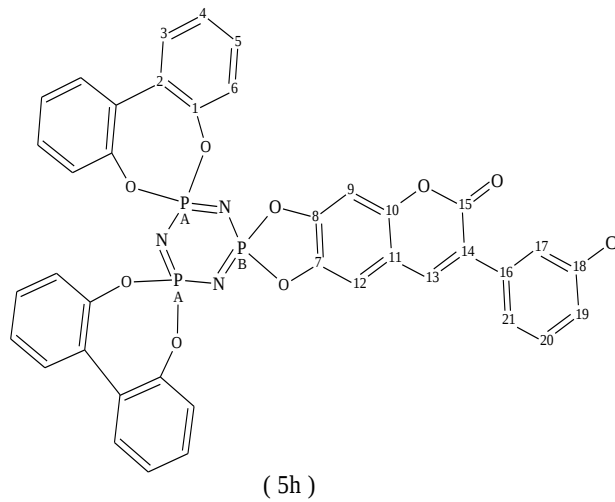
Sentezlenen **5f** bileşiğinde aromatik $-\text{CH}$; C karbonlarının bulunması ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiği belirlenememiştir.

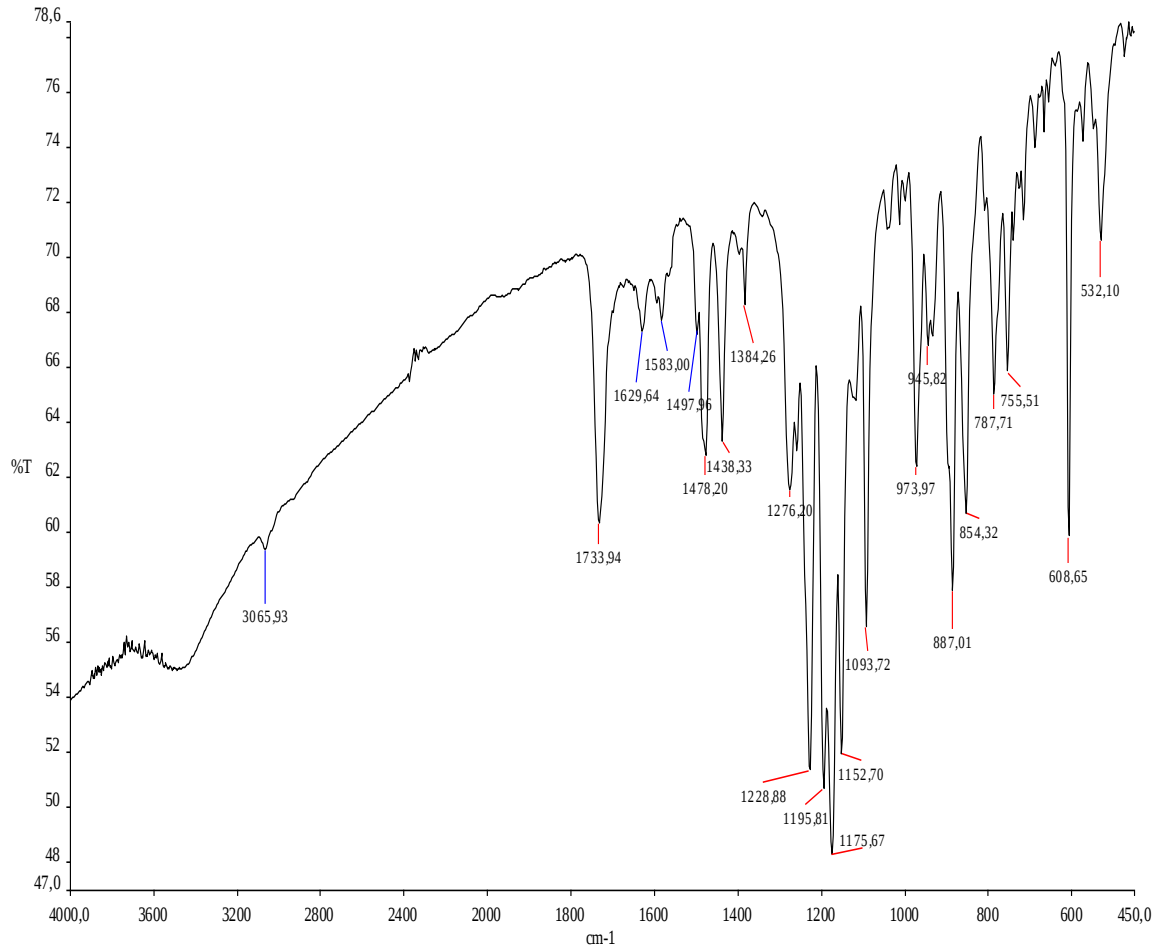
3.6.7. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5h) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.3 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (3h) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.28 g beyaz katı ürün (5h), %52 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 789.94 g/mol'dür.



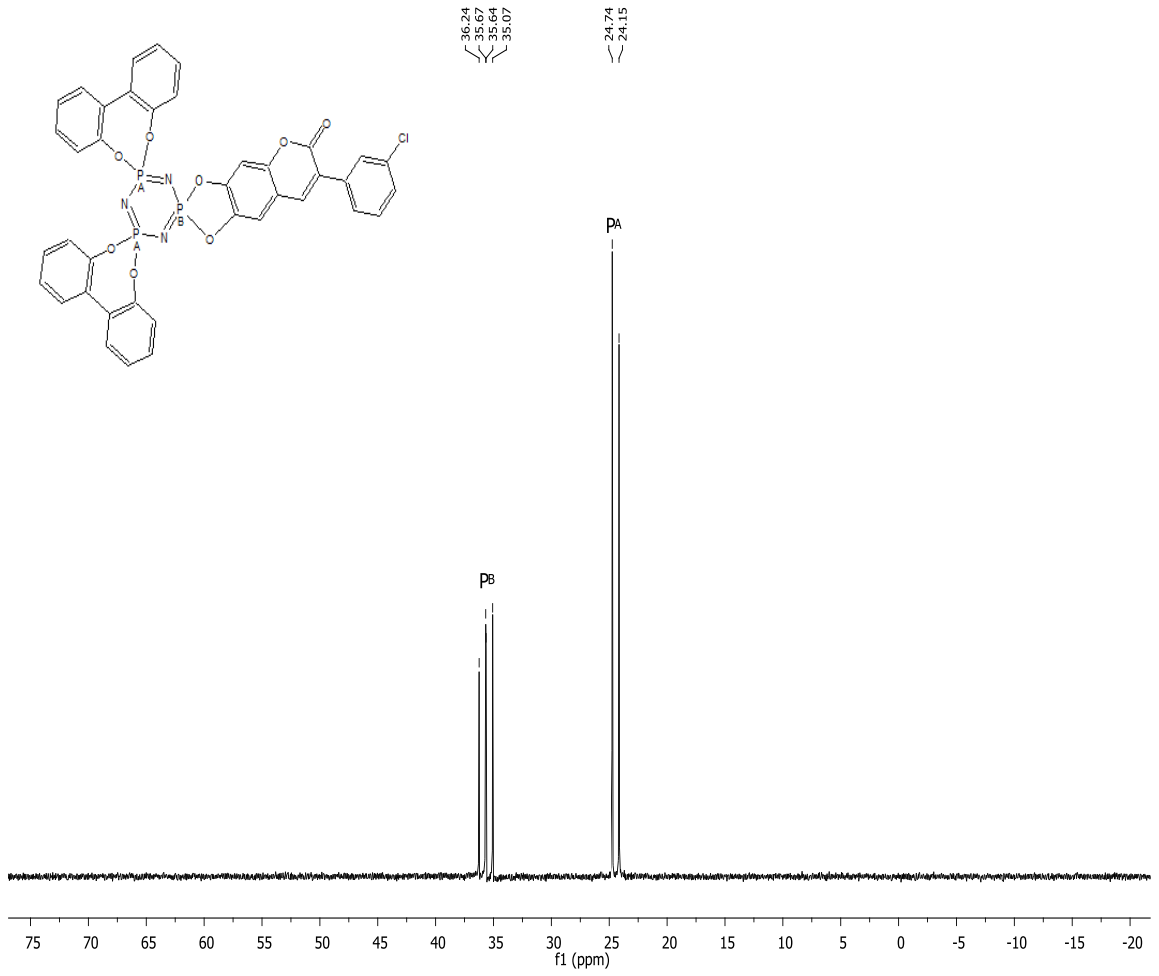
3.6.7.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5h) Karakterizasyonu





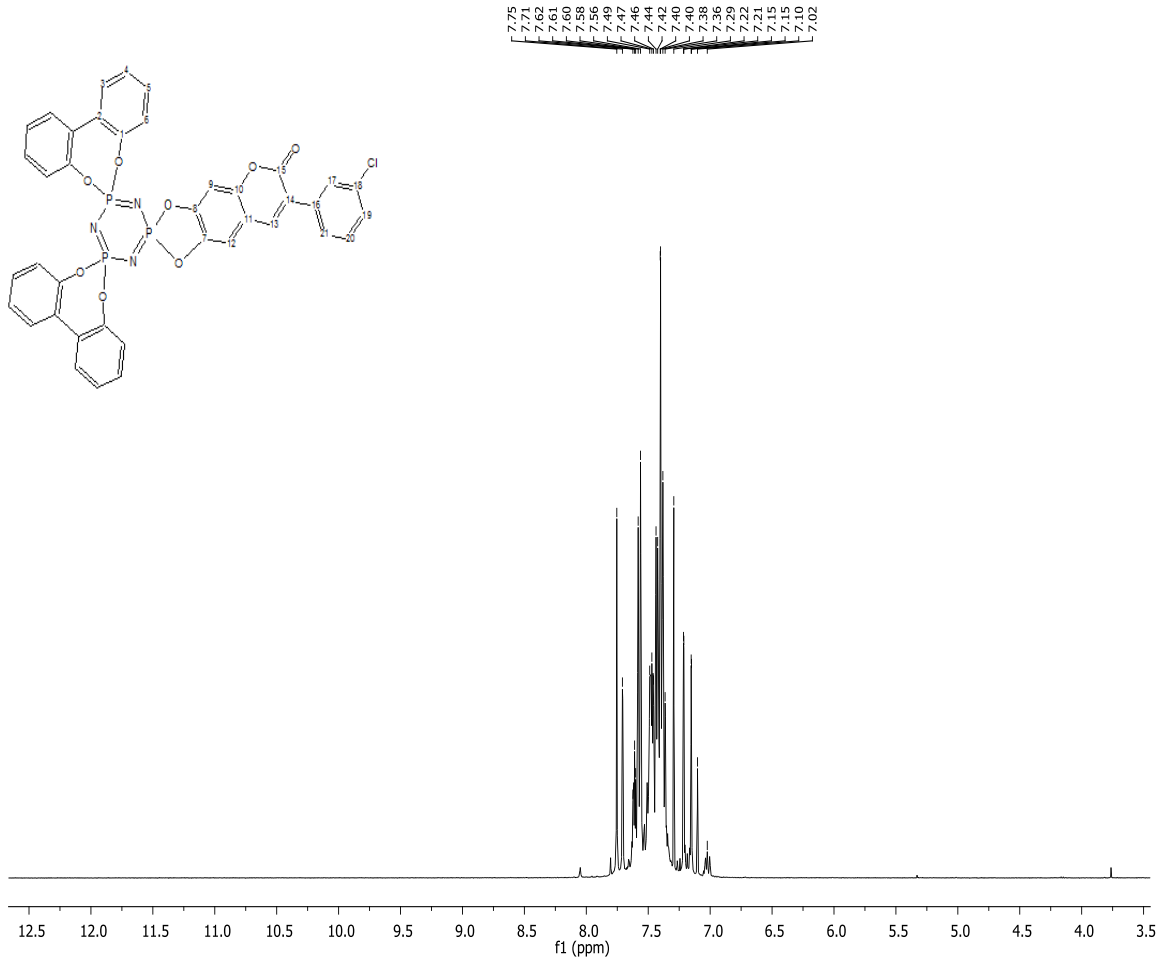
Şekil 3.156: 5h bileşiğinin FT-IR spektrumu

5h bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1733 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1629, 1583 ve 1497 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1195, 1175 ve 1152 cm⁻¹'de, P-O-C piki 973 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleride 887 ve 854 cm⁻¹'de gözlenmektedir. IR spektrumunda 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



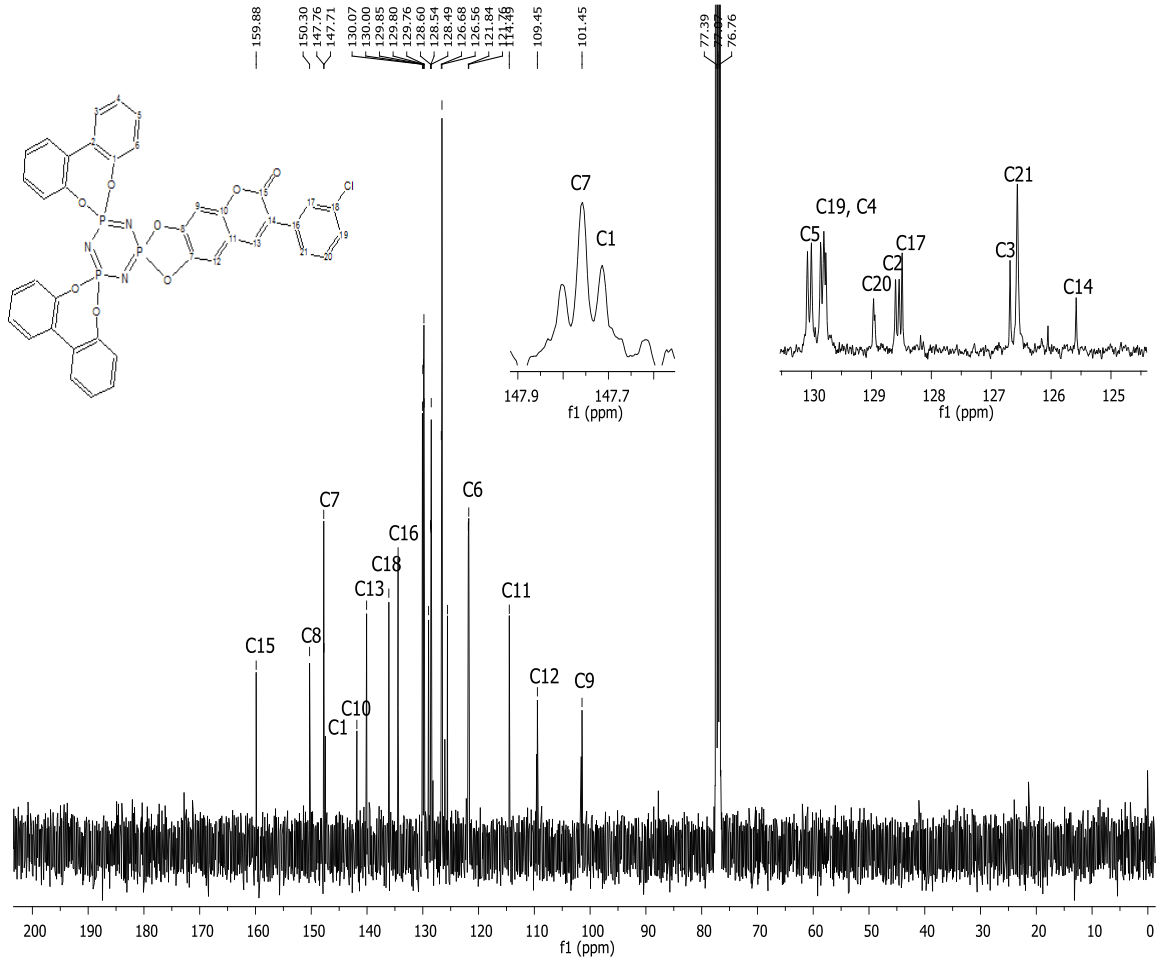
Şekil 3.157: **5h** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5h bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.74 [d, 2P], 36.24[t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kayma da kumarin bileşiğinin, **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.158: 5h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

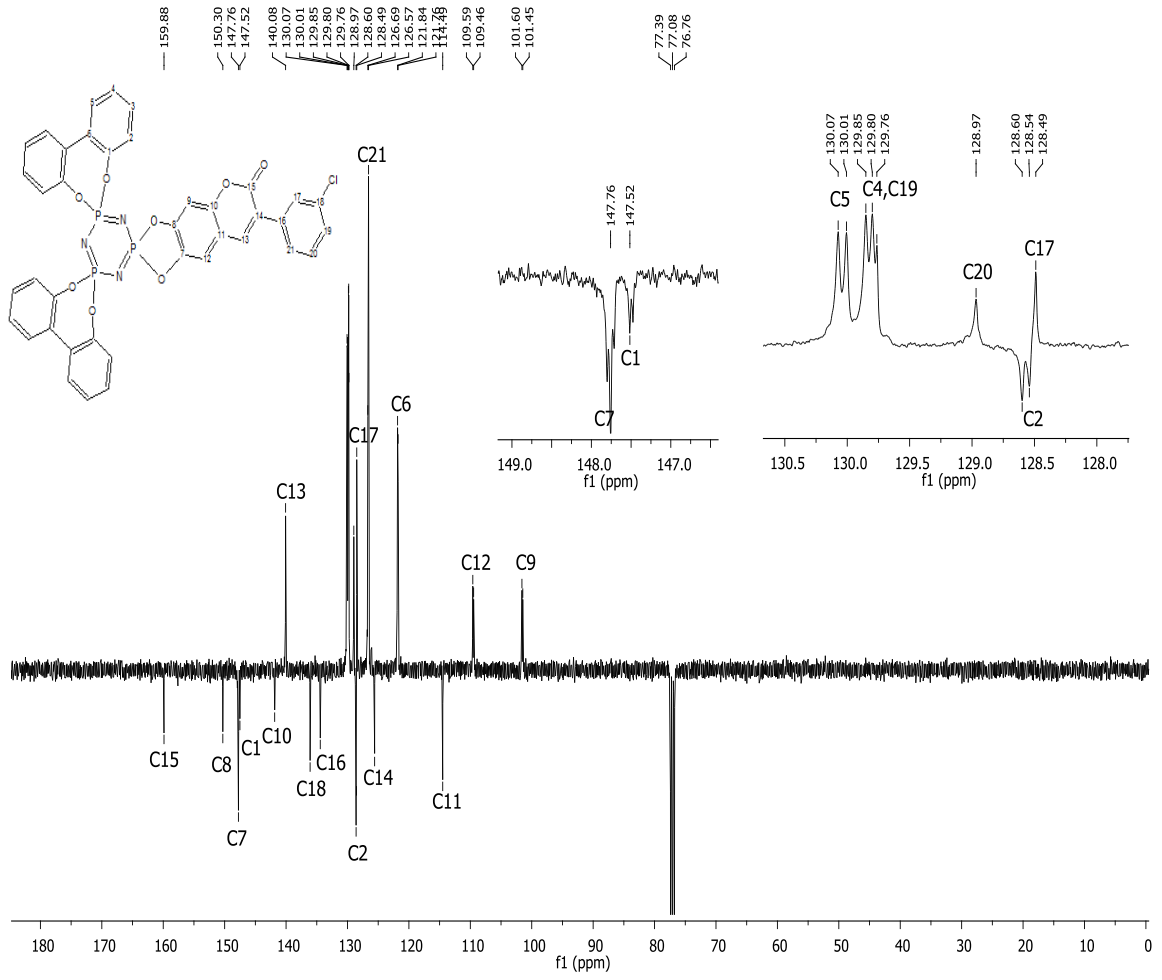
^1H -NMR spektrumunda 7.75-7.02 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{19} , H^{20} , H^{21})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.55 ve 10.36 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, 5h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



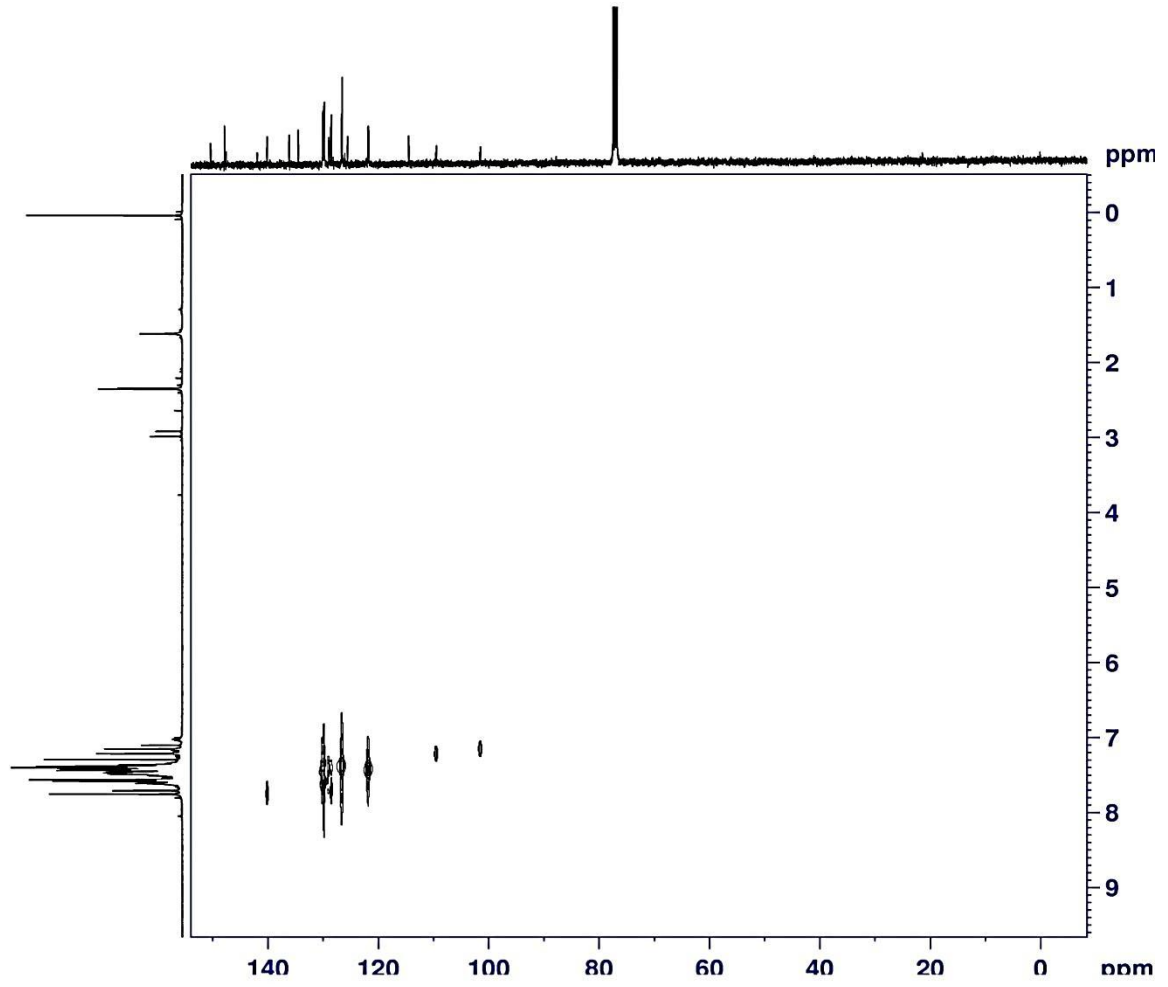
Şekil 3.159: 5h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.45 ppm'deki pik C⁹, 109.45 ppm'deki pik C¹², 114.49 ppm'deki pik C¹¹, 121.84 ppm'deki pik C⁶, 125.58 ppm'deki pik C¹⁴, 126.56 ppm'deki pik C²¹, 126.68 ppm'deki pik C³, 128.49 ppm'deki pik C¹⁷, 128.60 ppm'deki pik C², 128.97 ppm'deki pik C²⁰, 129.76 ppm'deki pik C¹⁹, 129.85 ppm'deki pik C⁴, 130.00 ppm'deki pik C⁵, 134.43 ppm'deki pik C¹⁶, 136.09 ppm'deki pik C¹⁸, 140.07 ppm'deki pik C¹³, 141.82 ppm'deki pik C¹⁰, 147.48 ppm'deki pik C¹, 147.76 ppm'deki pik C⁷, 150.30 ppm'deki pik C⁸ ve 159.88 ppm'deki pik C¹⁵, e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.160 ve Şekil 3.161'de verilmiştir.



Şekil 3.160: 5h bileşiğinin APT spektrumu

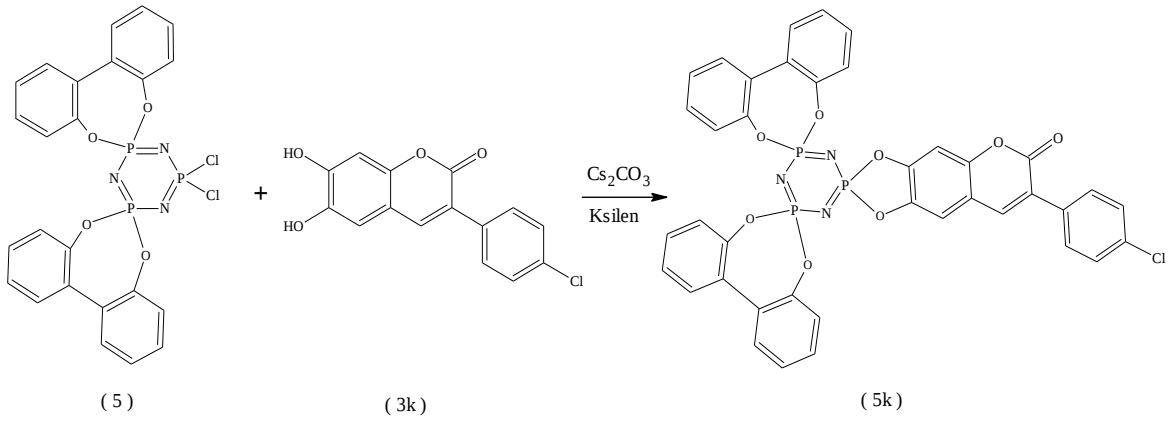


Şekil 3.161: **5h** bileşiğinin HETCOR spektrumu

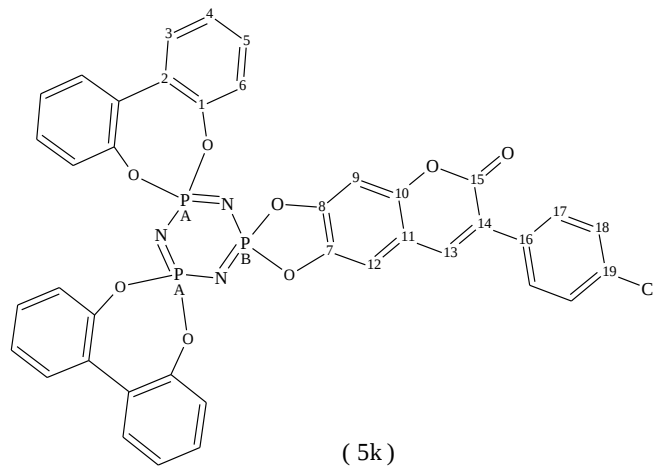
Sentezlenen **5h** bileşiğinde aromatik –CH; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

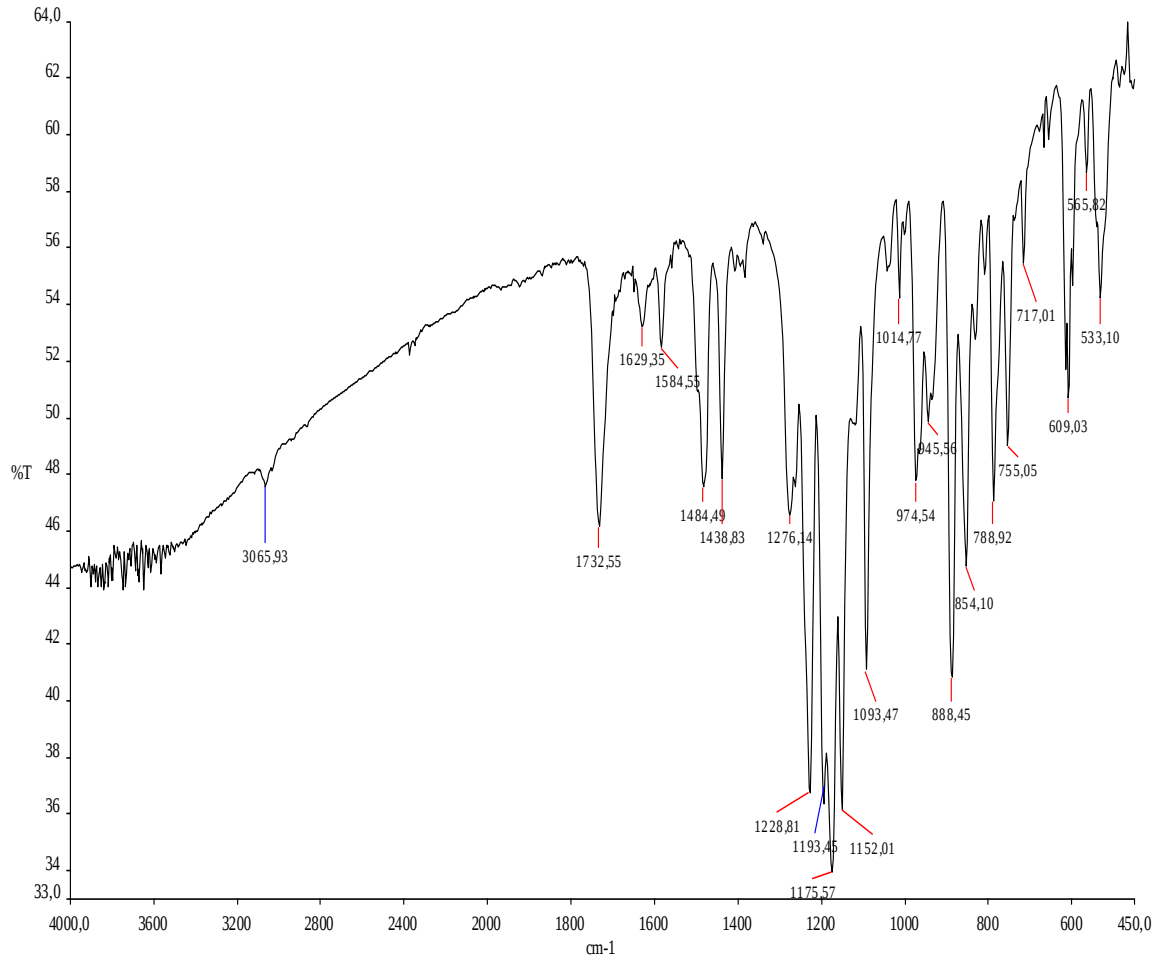
3.6.8. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5k) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.3 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (3k) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.06 g beyaz katı ürün (5k), %10 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 789.94 g/mol'dür.



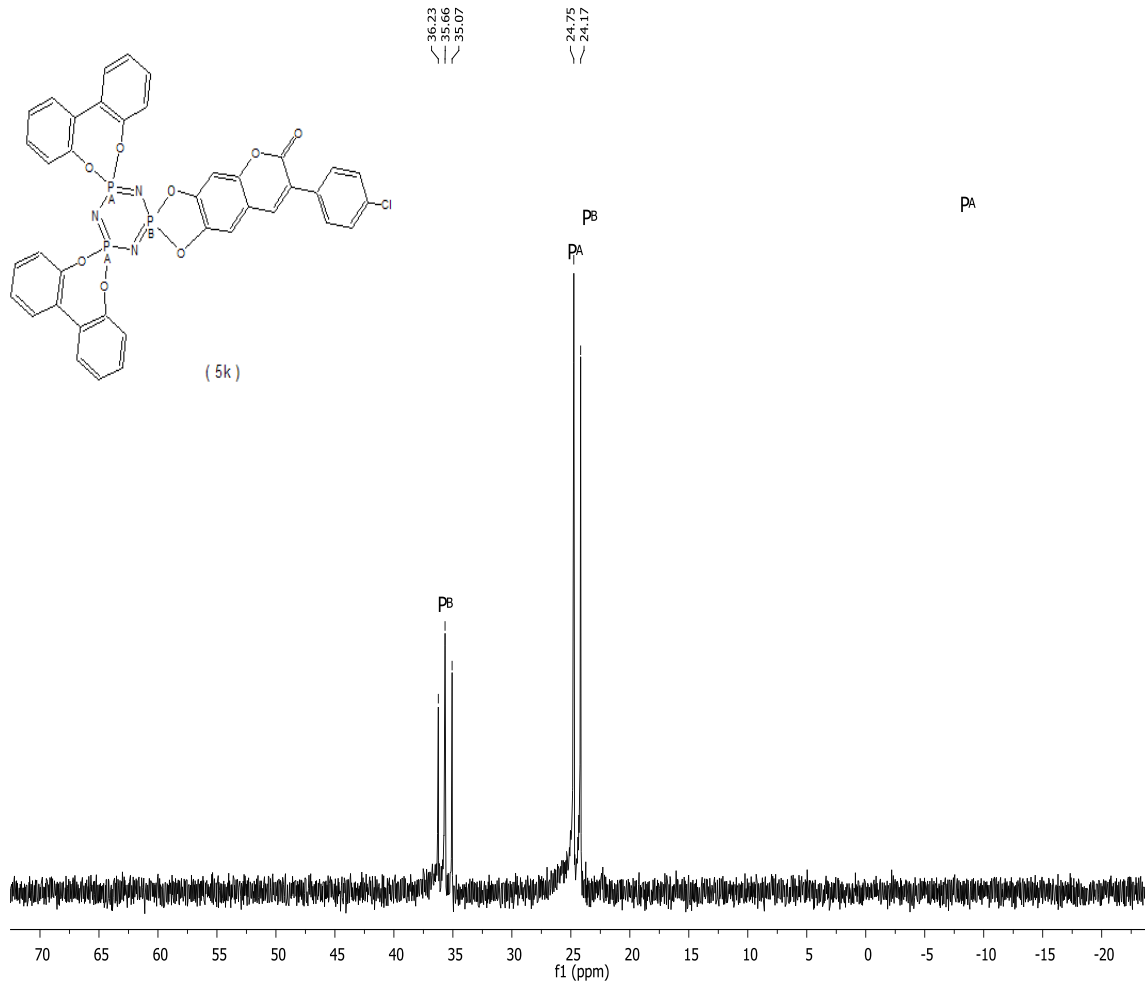
3.6.8.1. 2,2-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (5k) Karakterizasyonu





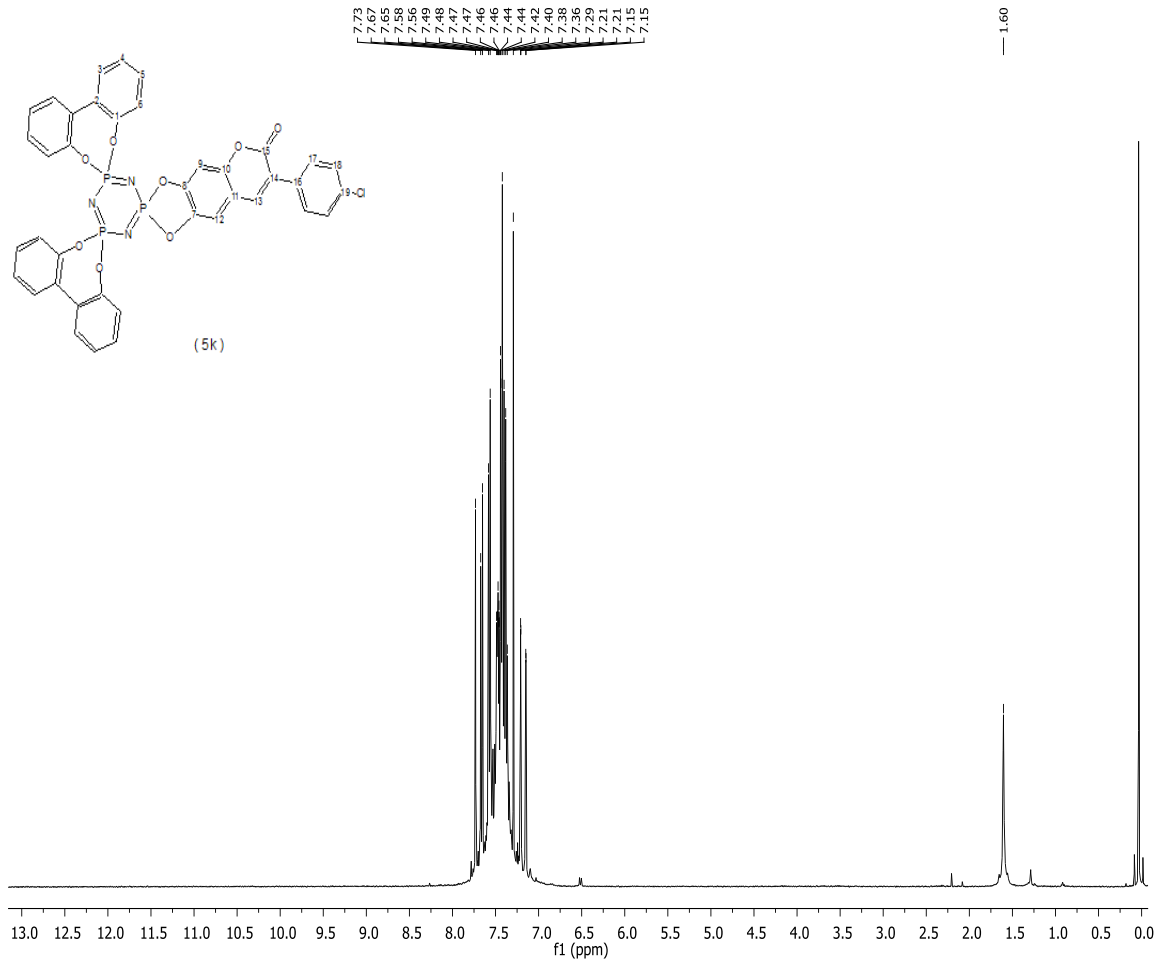
Şekil 3.162: 5k bileşiğinin FT-IR spektrumu

5k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1732 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1629 , 1584 ve 1484 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1193 , 1175 ve 1152 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 974 cm^{-1} de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 888 ve 854 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde 3197 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 5k bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



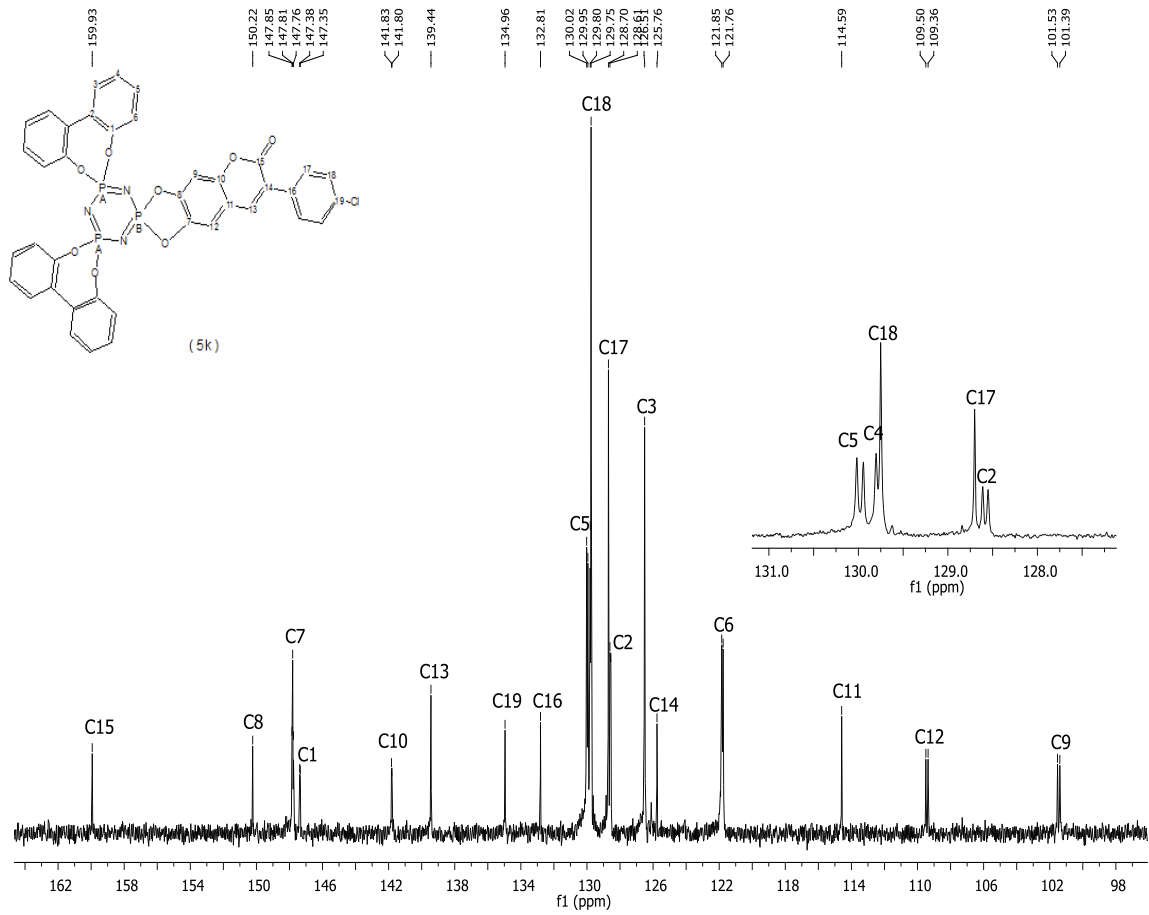
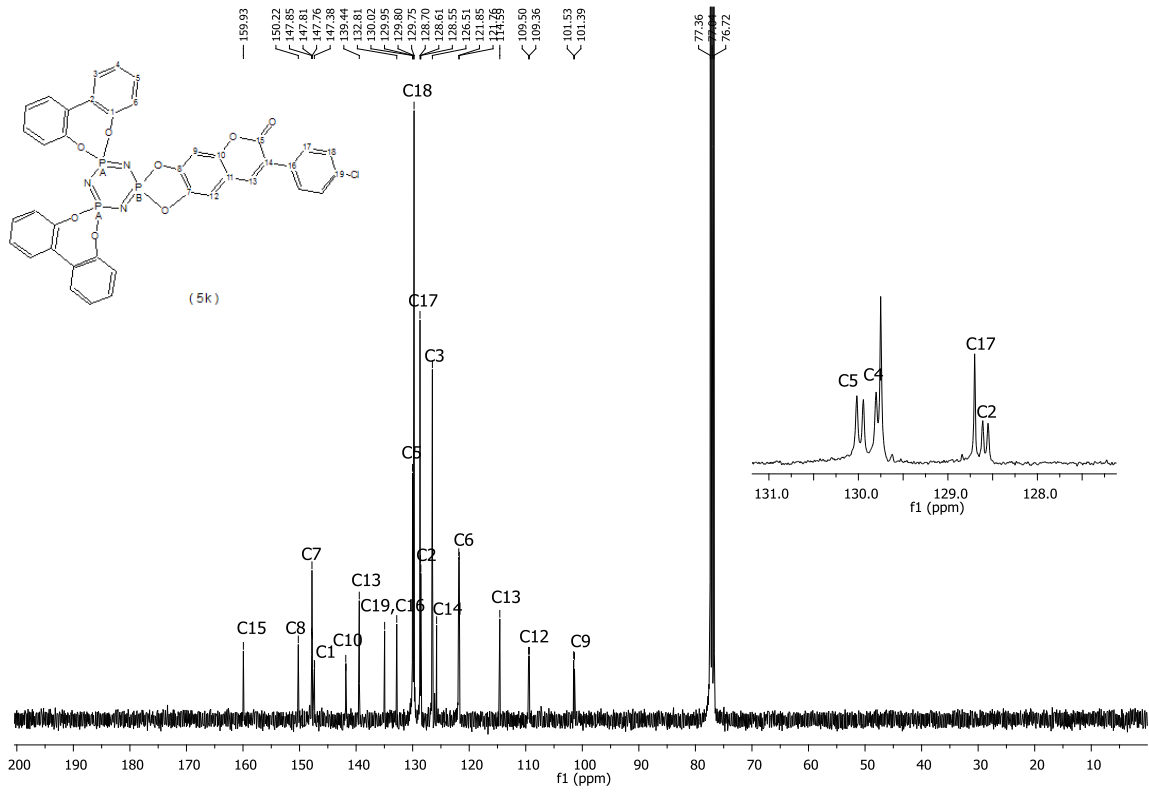
Şekil 3.163: **5k** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

5k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.75 [d, 2P], 35.66[t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kaymada kumarin bileşiğinin (**3k**), **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.164: 5k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

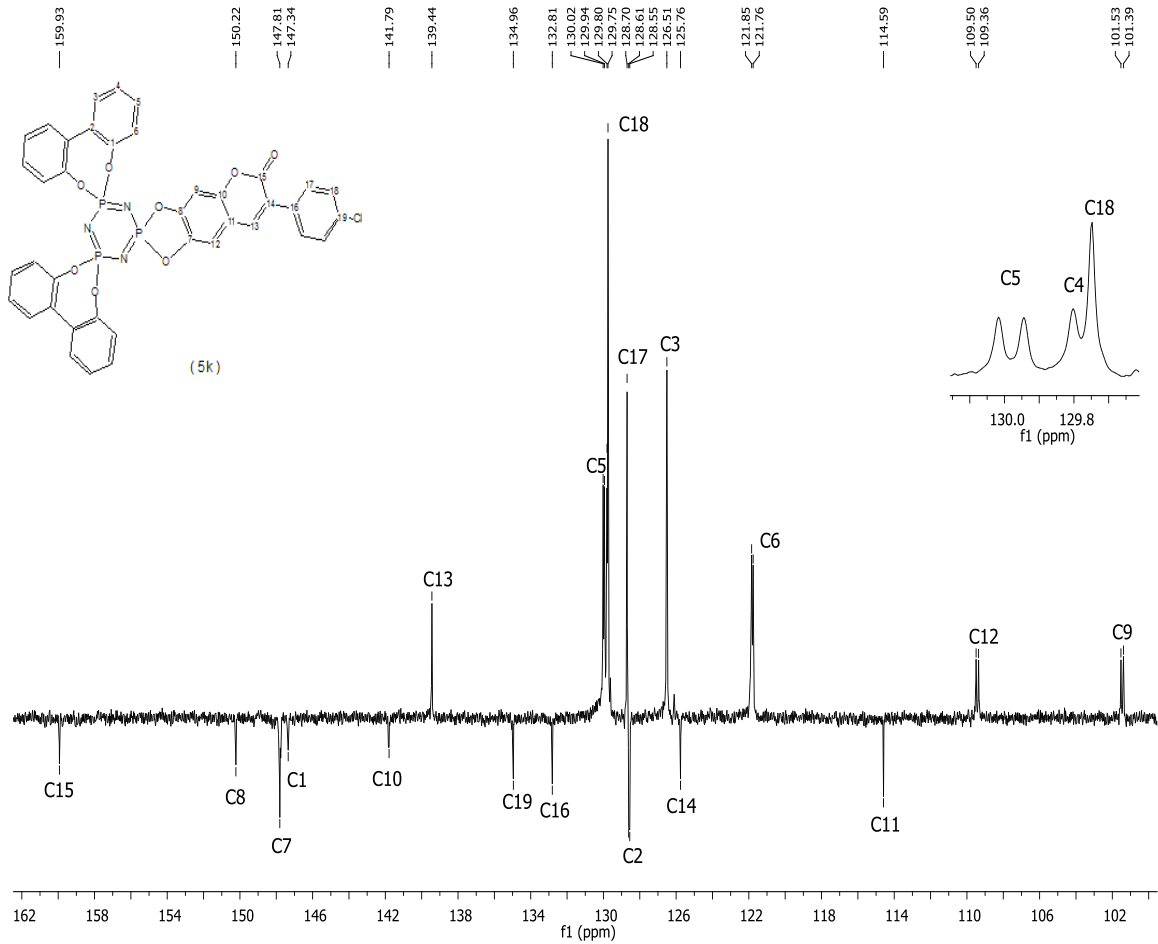
^1H -NMR spektrumunda 7.73-7.15 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.56 ve 10.34 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, 5k bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir. 1.50 ppm'deki pik CDCl_3 'e aittir.



Şekil 3.165: 5k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.53 ppm'deki pik C^9 , 109.50 ppm'deki pik C^{12} , 114.59 ppm'deki pik C^{11} , 121.85 ppm'deki pik C^6 , 125.76 ppm'deki pik C^{14} , 126.51 ppm'deki pik C^3 , 128.55 ppm'deki pik C^2 , 128.61 ppm'deki pik C^{17} , 128.70 ppm'deki pik C^{18} , 129.75 ppm'deki pik C^4 , 130.02 ppm'deki pik C^5 , 132.81 ppm'deki pik C^{16} , 134.96 ppm'deki pik C^{19} , 139.44 ppm'deki pik C^{13} , 141.83 ppm'deki pik C^{10} , 147.38 ppm'deki pik C^1 , 147.81 ppm'deki pik C^7 , 150.22 ppm'deki pik C^8 ve 159.93 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

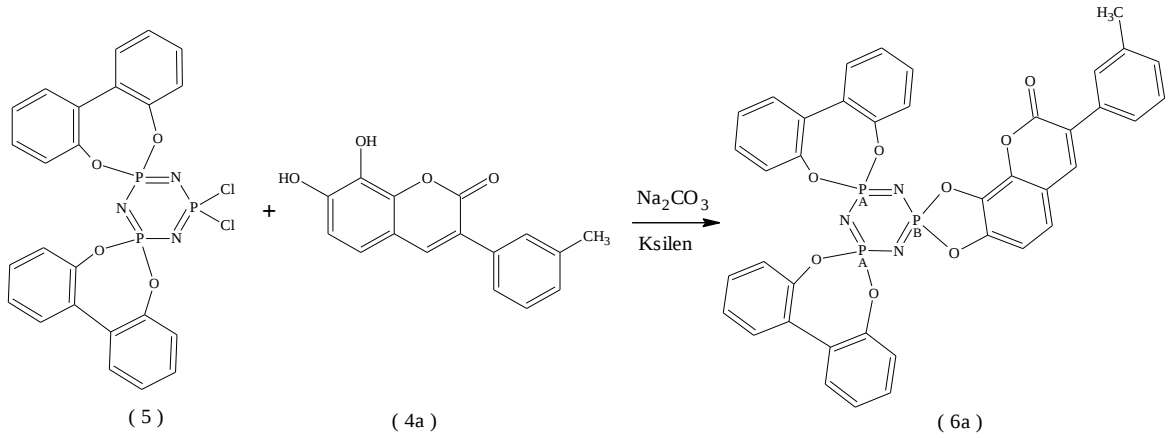
^{13}C -NMR spektrum değerlendirmesi APT spektrumu ile desteklenmiştir. APT spektrumu Şekil 3.166'de verilmiştir.



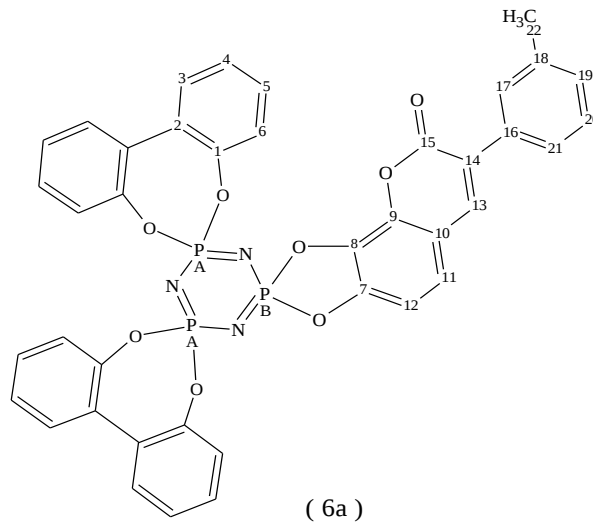
Şekil 3.166: 5k bileşiğinin APT spektrumu

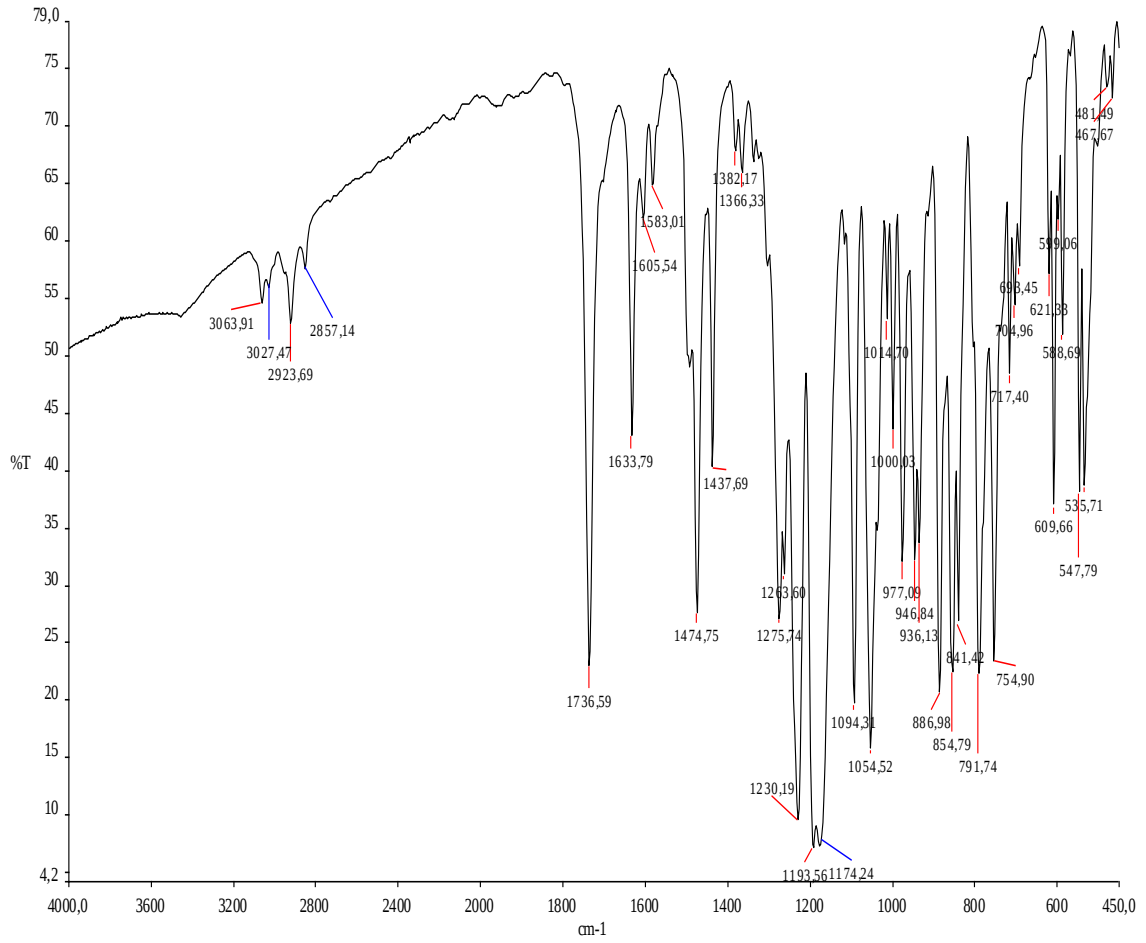
3.6.9. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6a)Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 0.44 g (4.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.28 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (4a) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzülde, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.05 g beyaz katı ürün (6a), %14 verimle elde edildi. Bileşğin molekül ağırlığı 769.57 g/mol'dür.



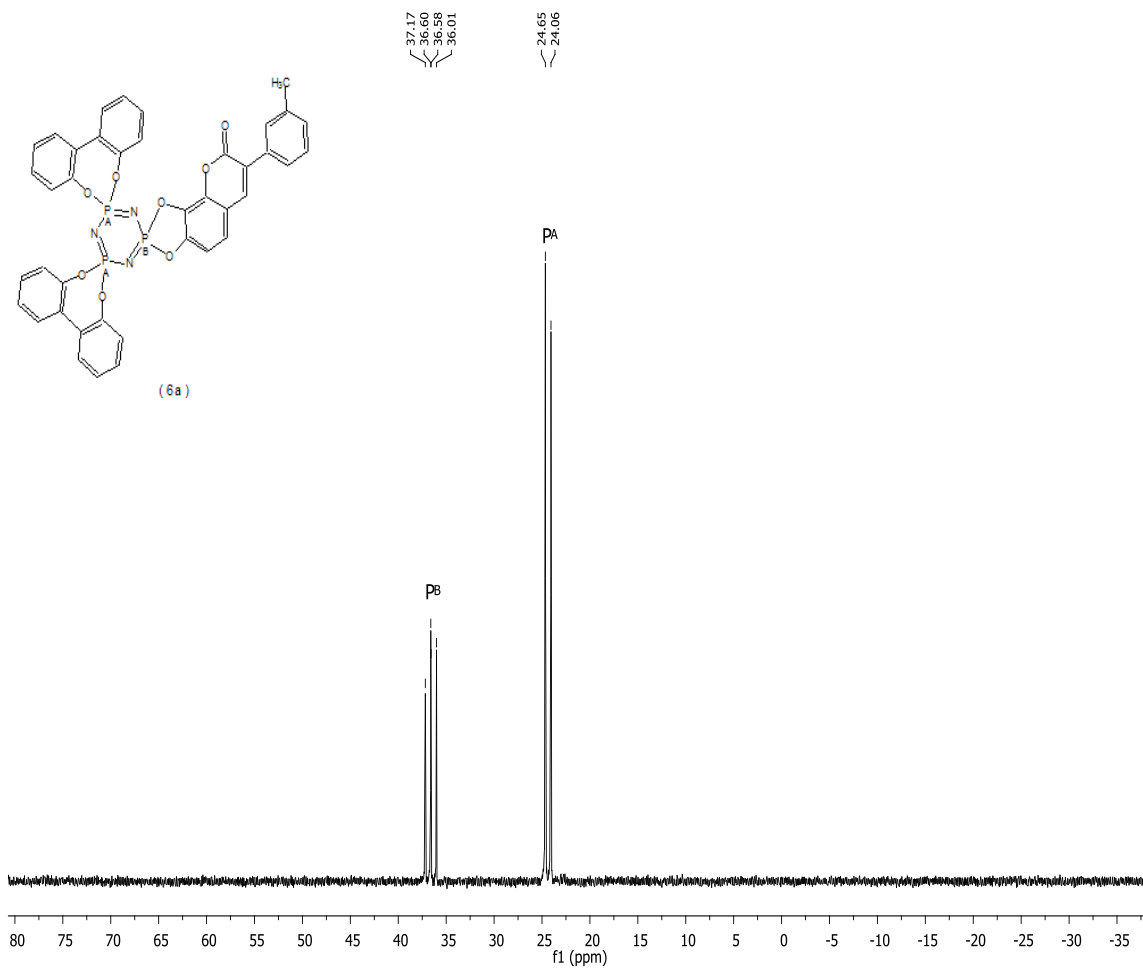
3.6.9.1. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6a) Karakterizasyonu





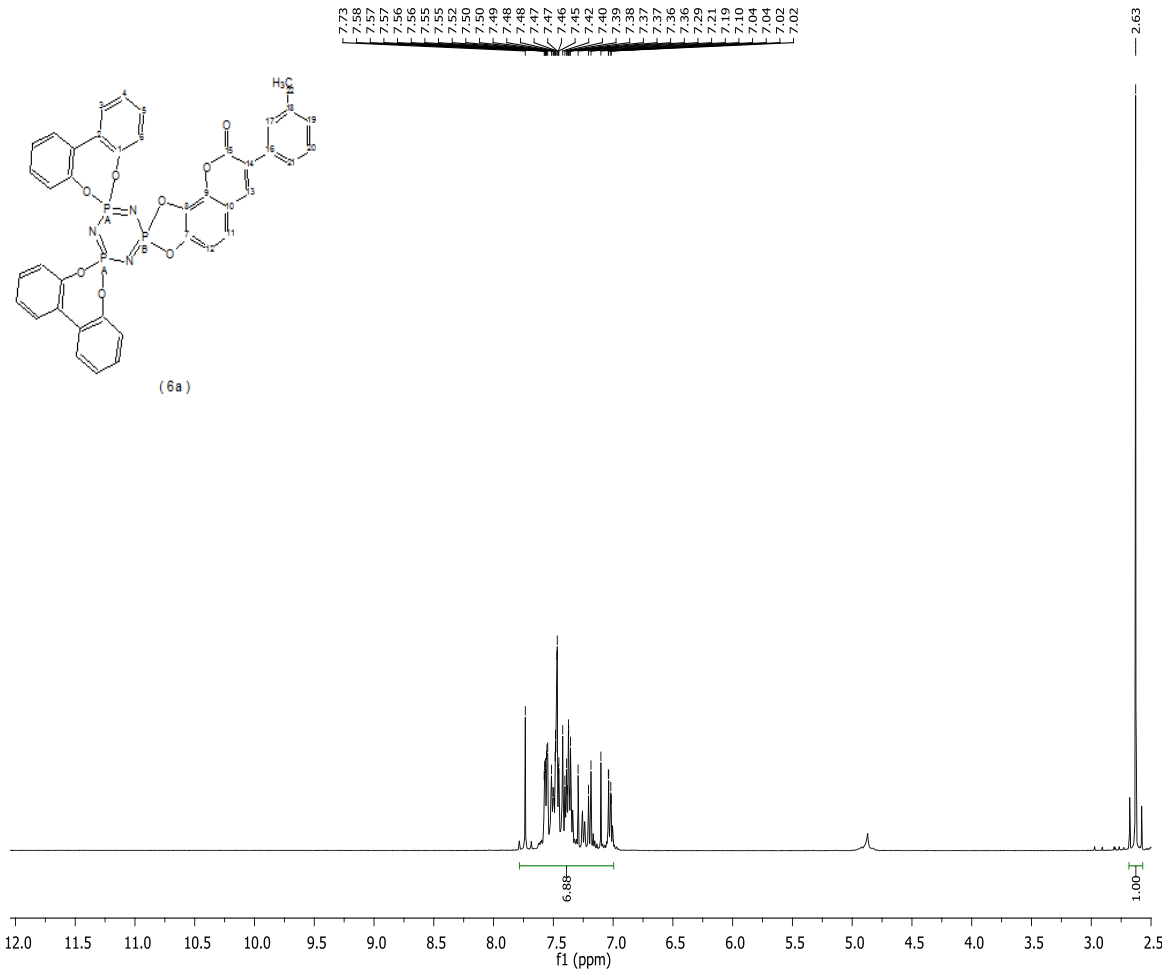
Şekil 3 167: **6a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

6a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3063 ve 3027 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2923 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1583, 1605 ve 1633 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1230, 1193 ve 1174 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 977 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1736 cm^{-1} 'de, C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 ve 854 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (**4a**), 3316 cm^{-1} 'de gözlenen, –OH fonksiyonel grubuna ait pikin, **6a** bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



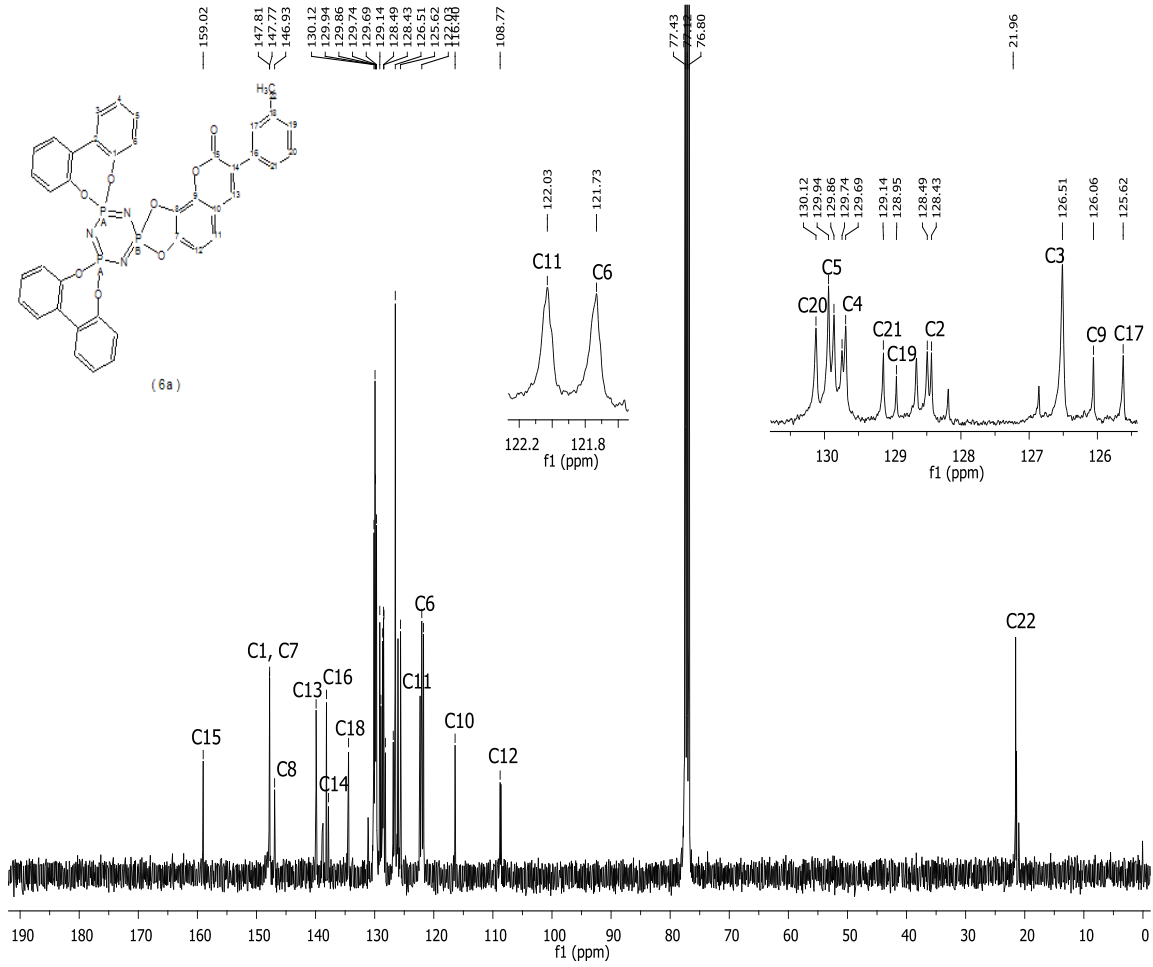
Şekil 3.168: **6a** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6a bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 36.60 [t, 2P], 24.65 [d, 1P] gözlenmektedir. **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4a**), **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.169: 6a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

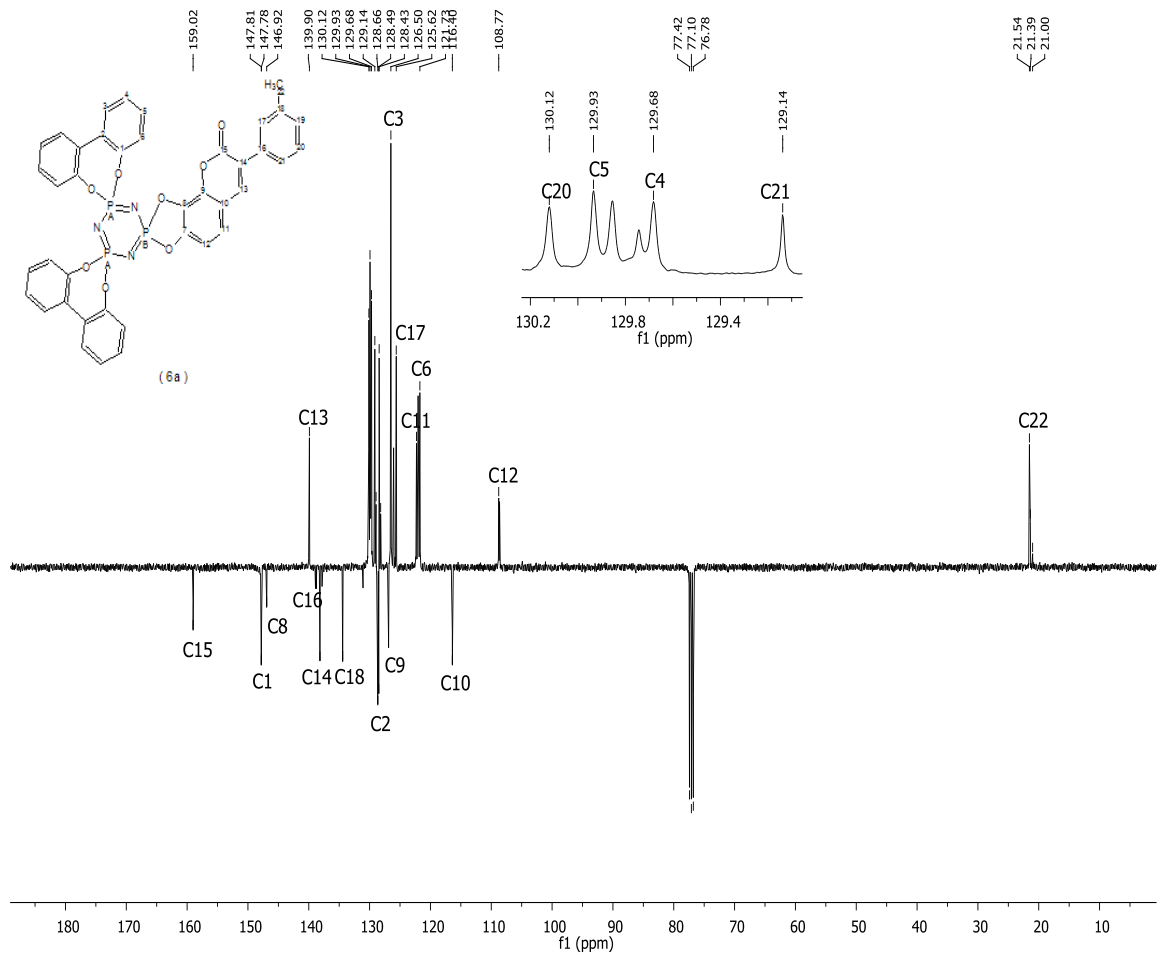
¹H-NMR spektrumunda 2.63 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H²², 7.02-7.73 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁹, H¹², H¹³, H¹⁷, H¹⁹, H²⁰, H²¹)'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.44 ve 10.17 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, 6a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



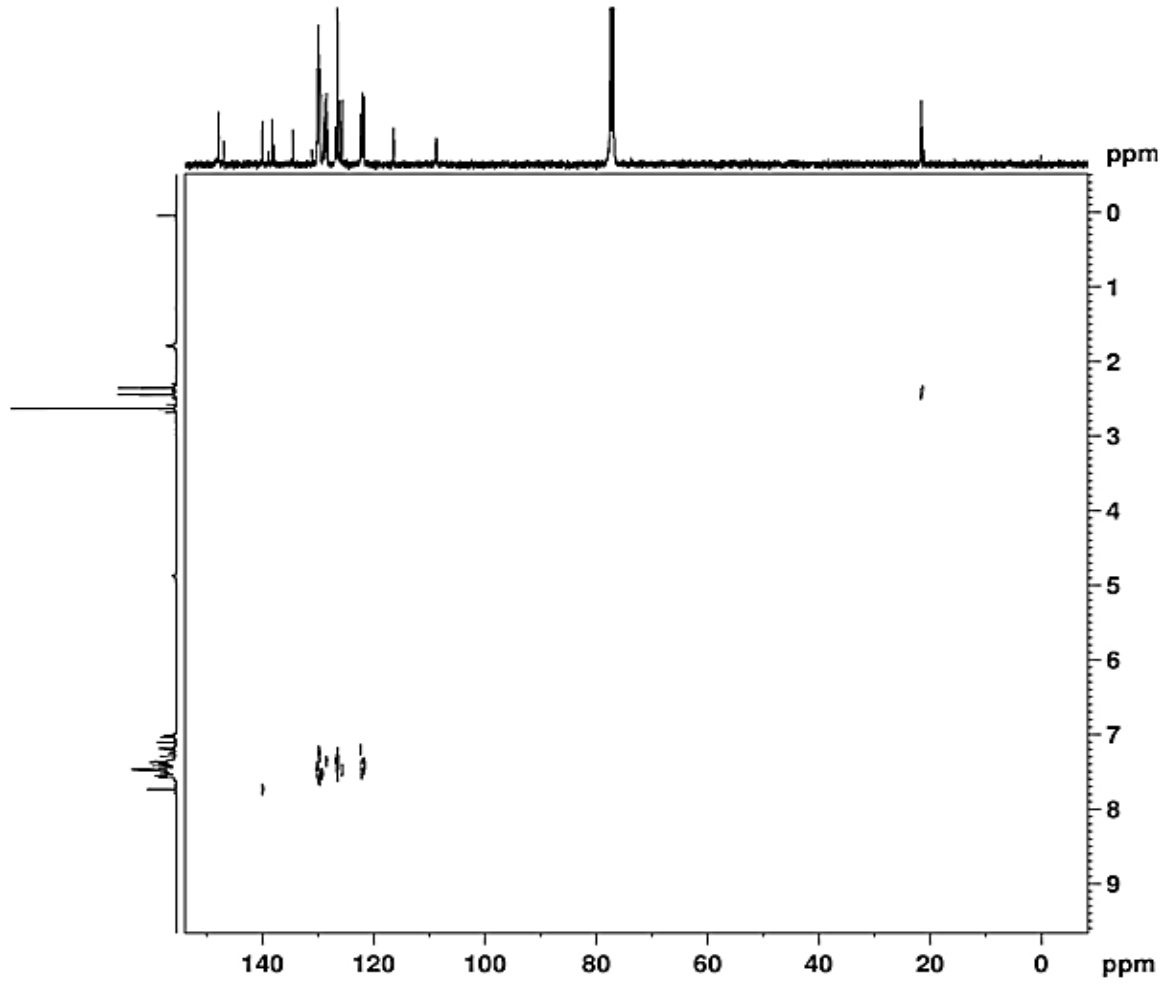
Şekil 3.170: 6a bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.96 ppm'deki pik C²², 108.77 ppm'deki pik C¹², 116.40 ppm'deki pik C¹⁰, 122.03 ppm'deki pik C⁶, 122.32 ppm'deki pik C¹¹, 125.62 ppm'deki pik C¹⁷, 126.51 ppm'deki pik C³, 126.06 ppm'deki pik C⁹, 128.49 ppm'deki pik C², 128.65 ppm'deki pik C¹⁹, 129.14 ppm'deki pik C²¹, 129.74 ppm'deki pik C⁴, 129.94 ppm'deki pik C⁵, 130.12 ppm'deki pik C²⁰, 134.42 ppm'deki pik C¹⁸, 138.16 ppm'deki pik C¹⁴, 138.74 ppm'deki pik C¹⁶, 139.91 ppm'deki pik C¹³, 146.93 ppm'deki pikler C⁸ ve C⁷, 147.81 ppm'deki pik C¹, 159.02 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 77 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.171 ve Şekil 3.172'de verilmiştir.



Şekil 3.171: 6a bileşiğinin APT spektrumu

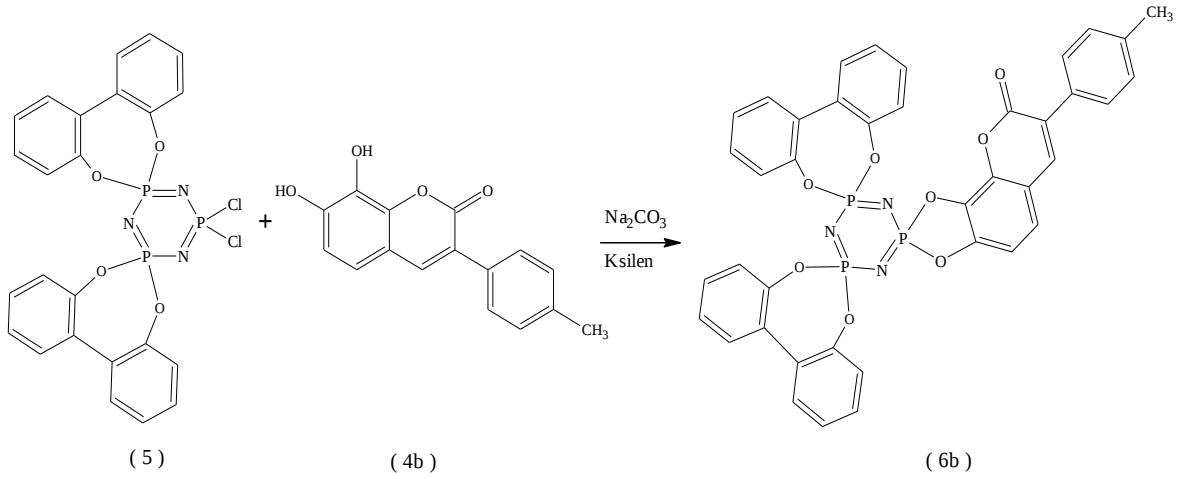


Şekil 3.172: 6a bileşiğinin HETCOR spektrumu

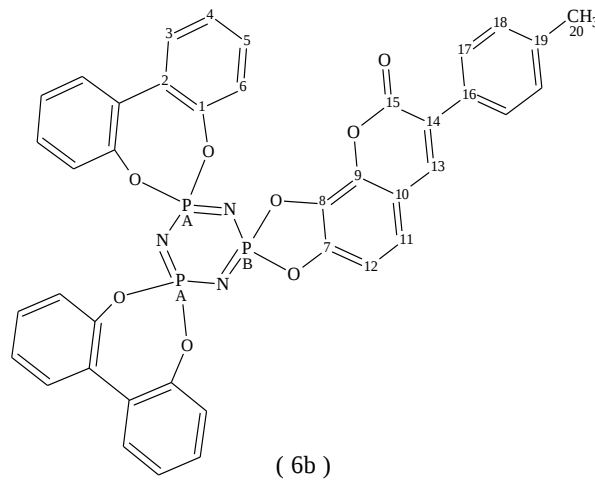
Sentezlenen **6a** bileşiğinde aromatik –CH; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

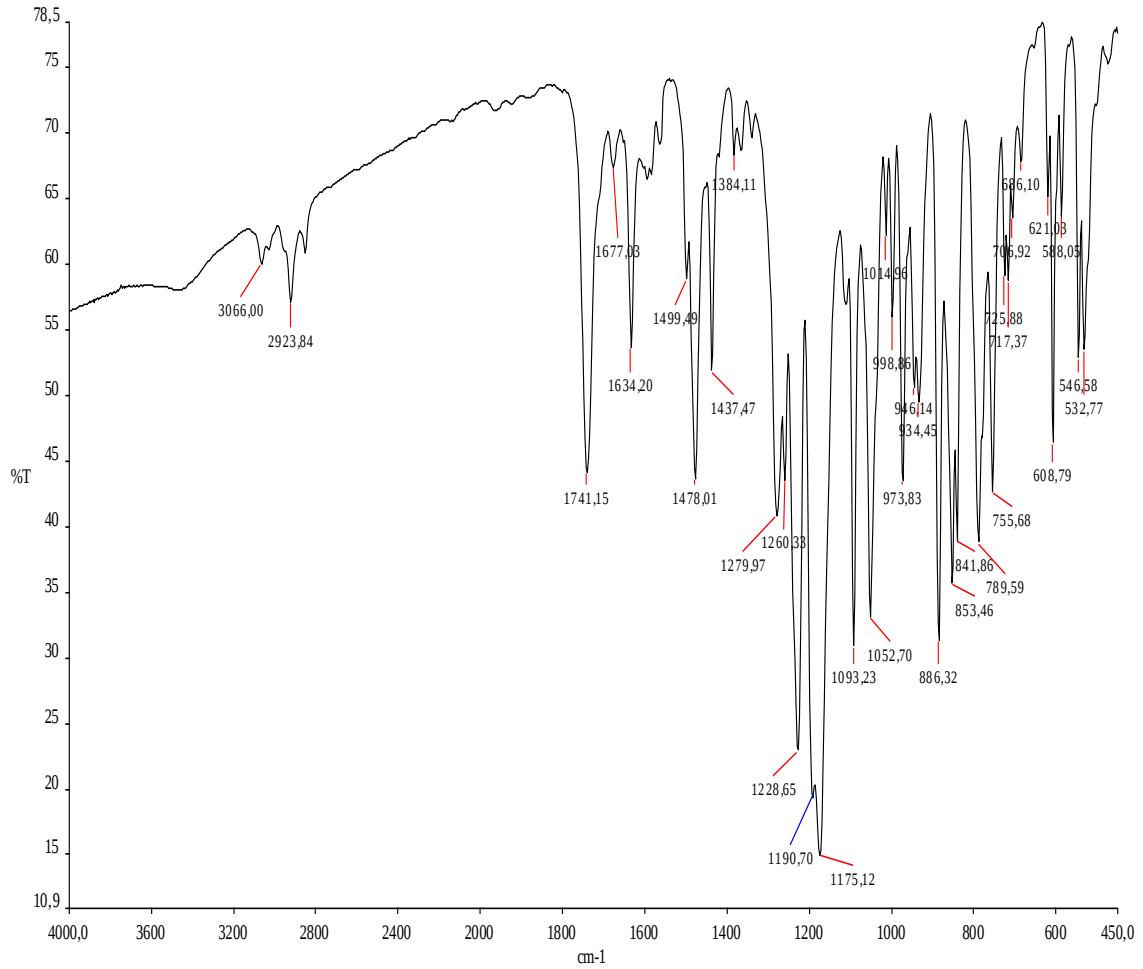
3.6.10. 2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6b) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 0.44 g (4.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.28 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin (4b) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.04 g beyaz katı ürün (6b), %12 verimle elde edildi. Bileşğin moleköl ağırlığı 769.57 g/mol'dür.



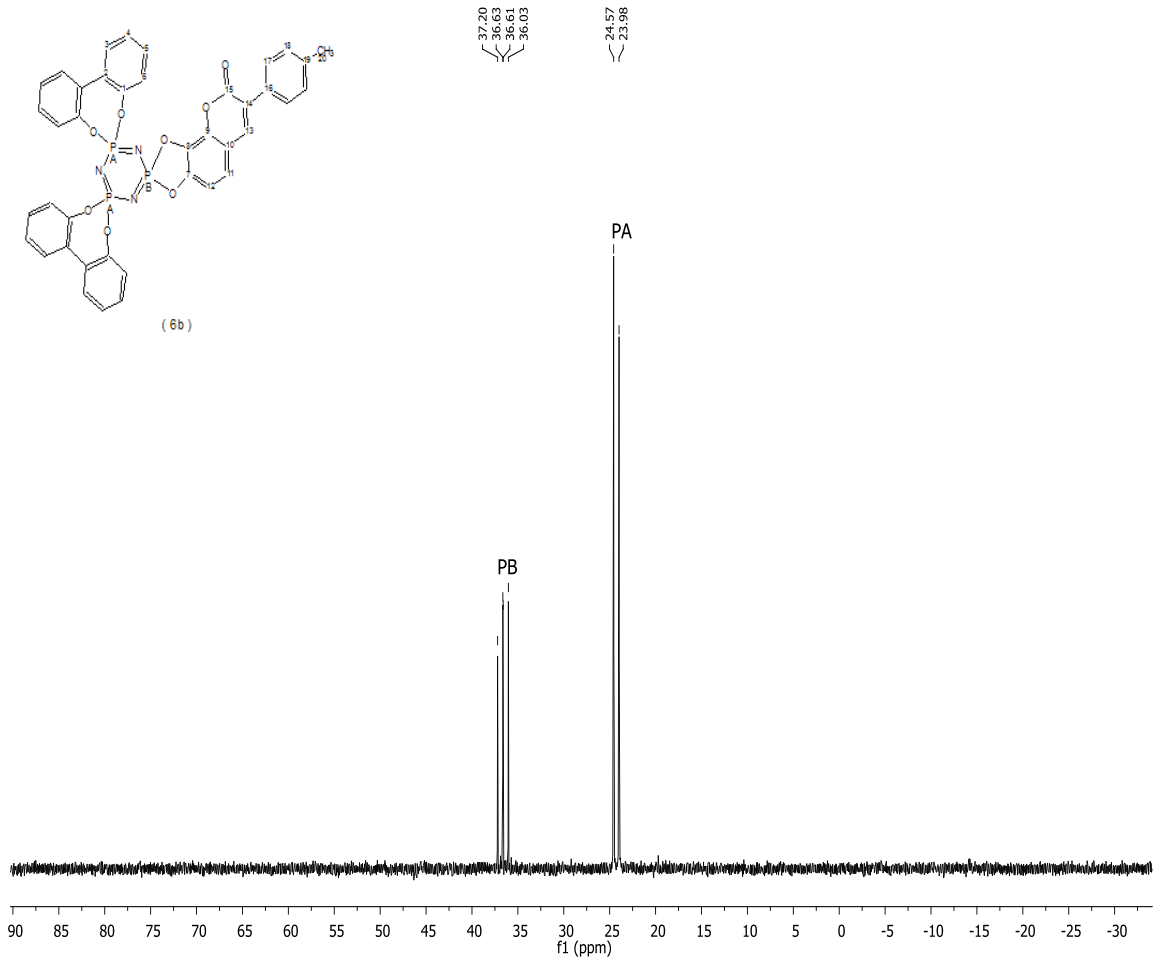
3.6.10.1. 2,2-Bis[Spino(7,8-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6b) Karakterizasyonu





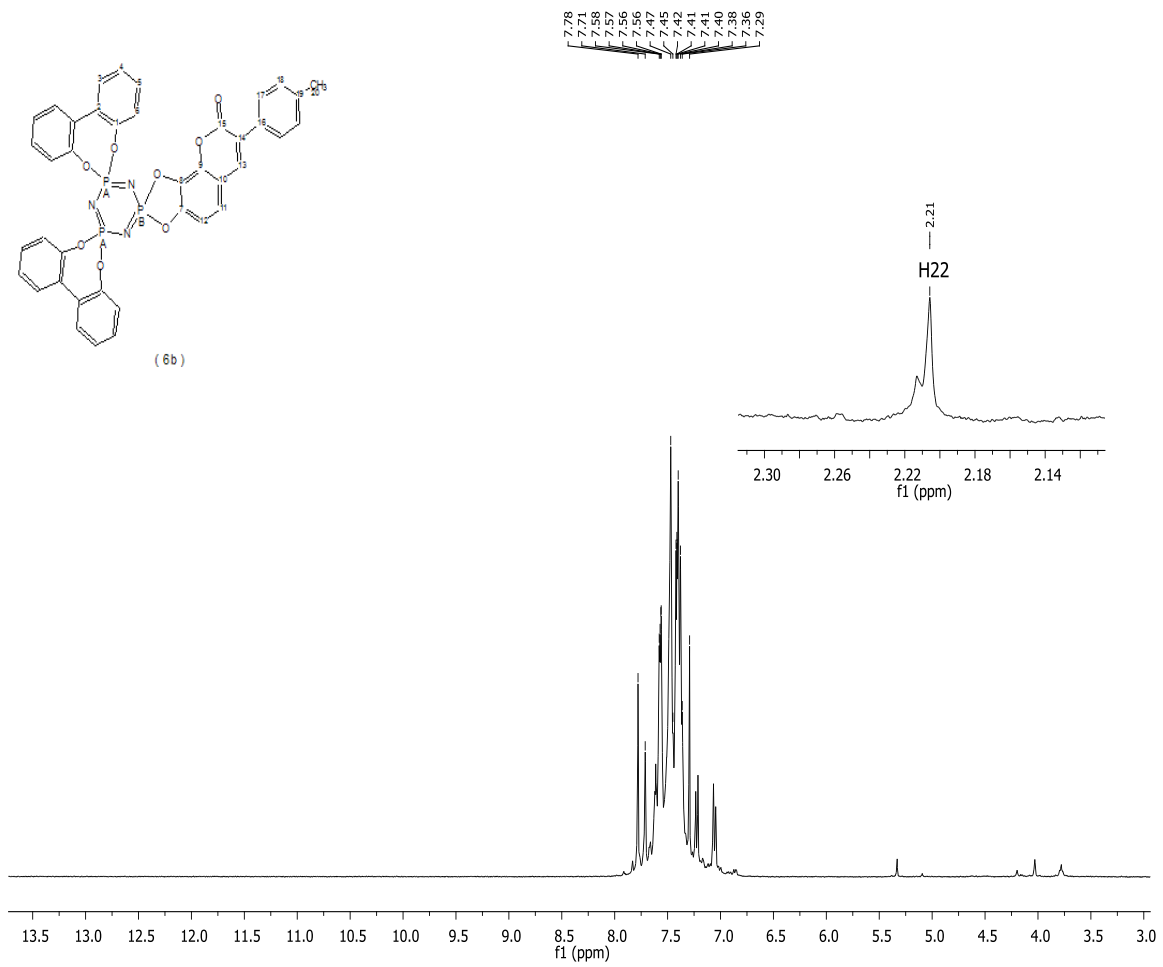
Şekil 3.173: **6b** bileşiğinin FT-IR spektrumu

6b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3066 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2923 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1585 , 1604 ve 1634 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1228 , 1190 ve 1175 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 973 cm^{-1} de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1741 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 ve 853 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (**4b**), 3227 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, **6b** bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



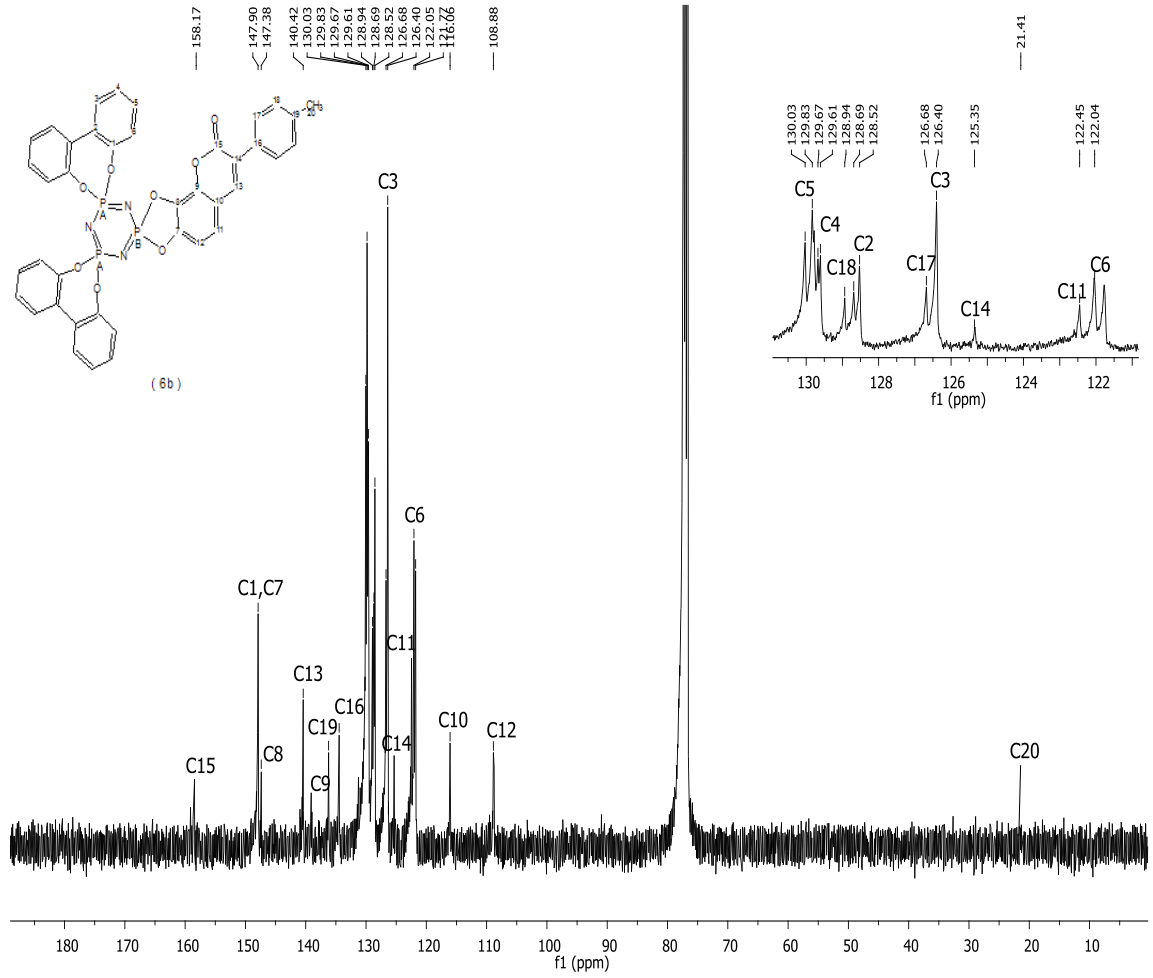
Şekil 3.174: **6b** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6b bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 36.63 [t, 2P], 24.57 [d, 1P]'de gözlenmektedir. 5 bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin(**4b**), 5 bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.175: **6b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

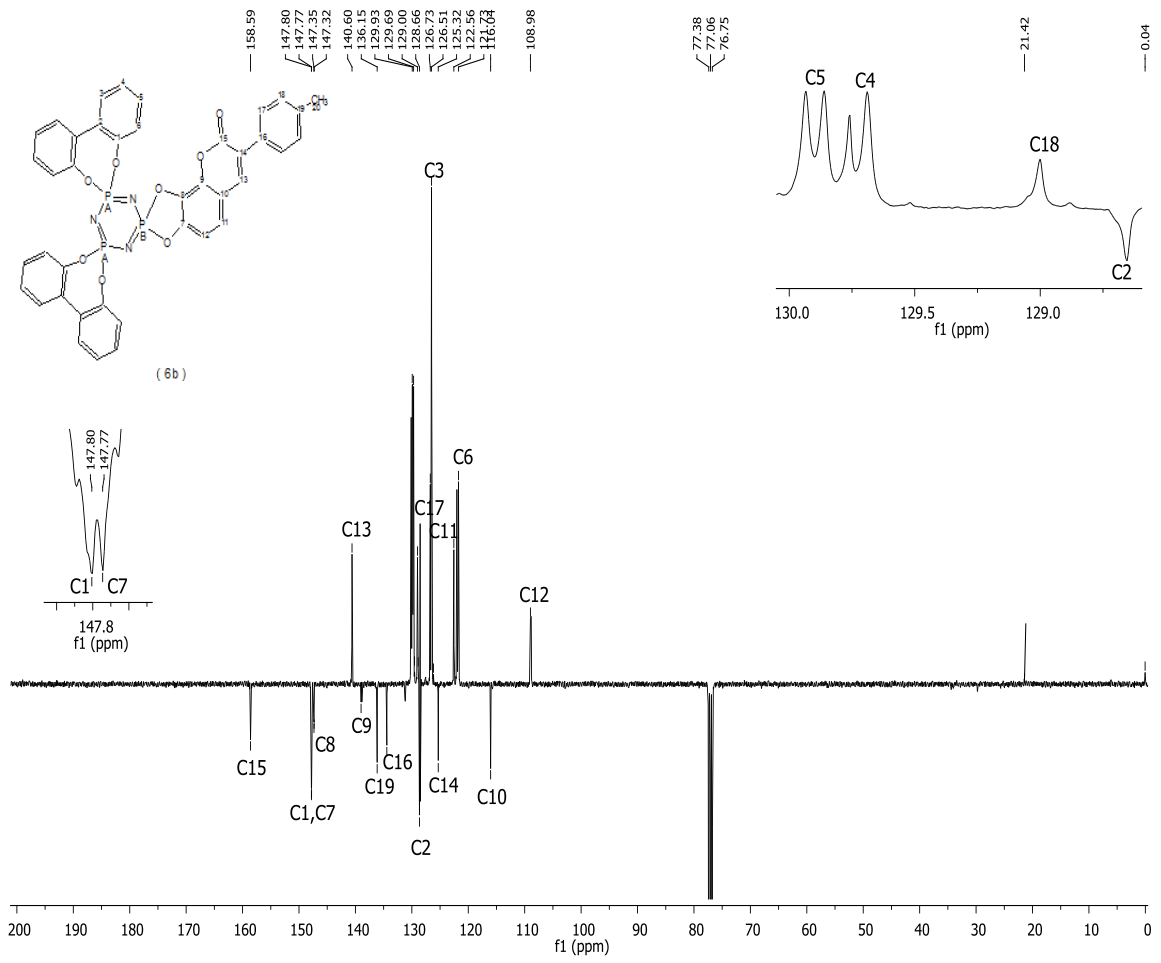
^1H -NMR spektrumunda 2.21 ppm'deki 3 protonluk singlet pik H^{20} , 7.29-7.78 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^{11} , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.47 ve 10.15 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **6b** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



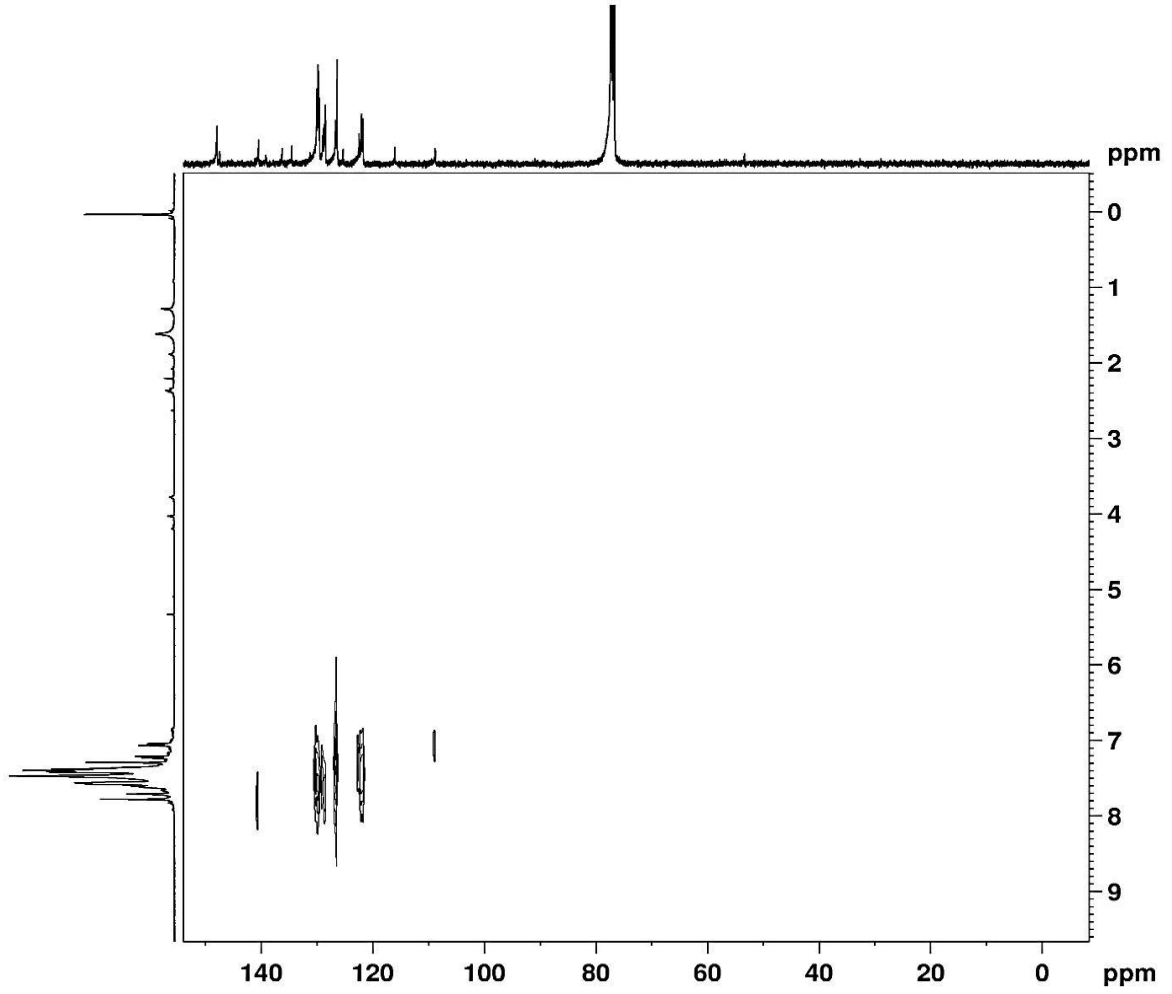
Şekil 3.176: 6b bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.41 ppm'deki pik C²⁰, 108.88 ppm'deki pik C¹², 116.06 ppm'deki pik C¹⁰, 121.77 ppm'deki pik C⁶, 122.45 ppm'deki pik C¹¹, 125.35 ppm'deki pik C¹⁴, 126.40 ppm'deki pik C³, 126.68 ppm'deki pik C¹⁷, 128.52 ppm'deki pik C², 128.94 ppm'deki pik C¹⁸, 129.61 ppm'deki pik C⁴, 130.03 ppm'deki pik C⁵, 134.46 ppm'deki pik C¹⁶, 136.20 ppm'deki pik C¹¹, 140.42 ppm'deki pik C¹³, 147.38 ppm'deki pik C⁸, 147.90 ppm'deki pik C⁷ ve C¹, 158.49 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 77.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.177 ve Şekil 3.178'de verilmiştir.



Şekil 3.177: 6b bileşiğinin APT spektrumu

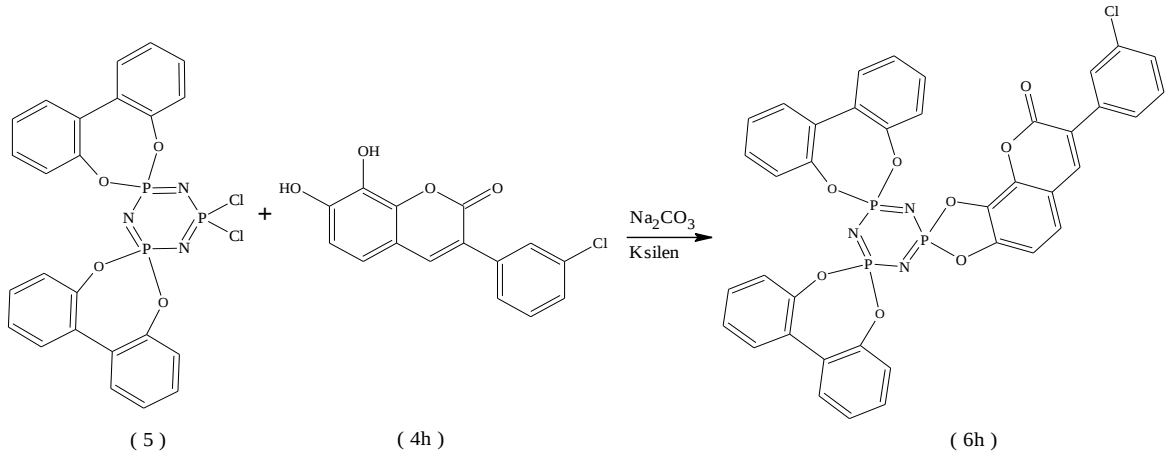


Şekil 3.178: **6b** bileşiğinin HETCOR spektrumu

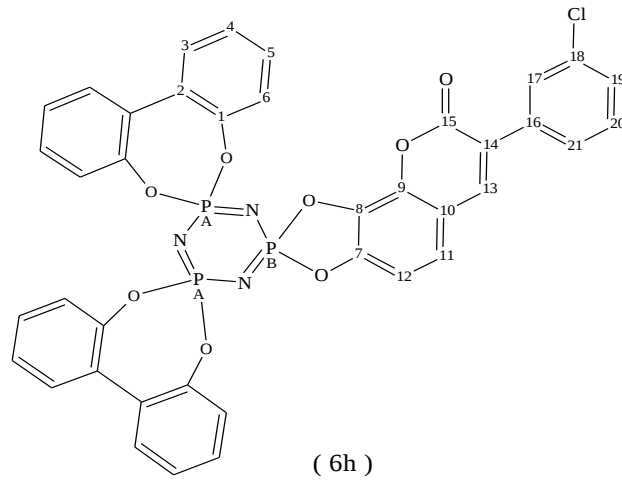
Sentezlenen **6b** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyal vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiğinin belirlenememesine neden olmaktadır.

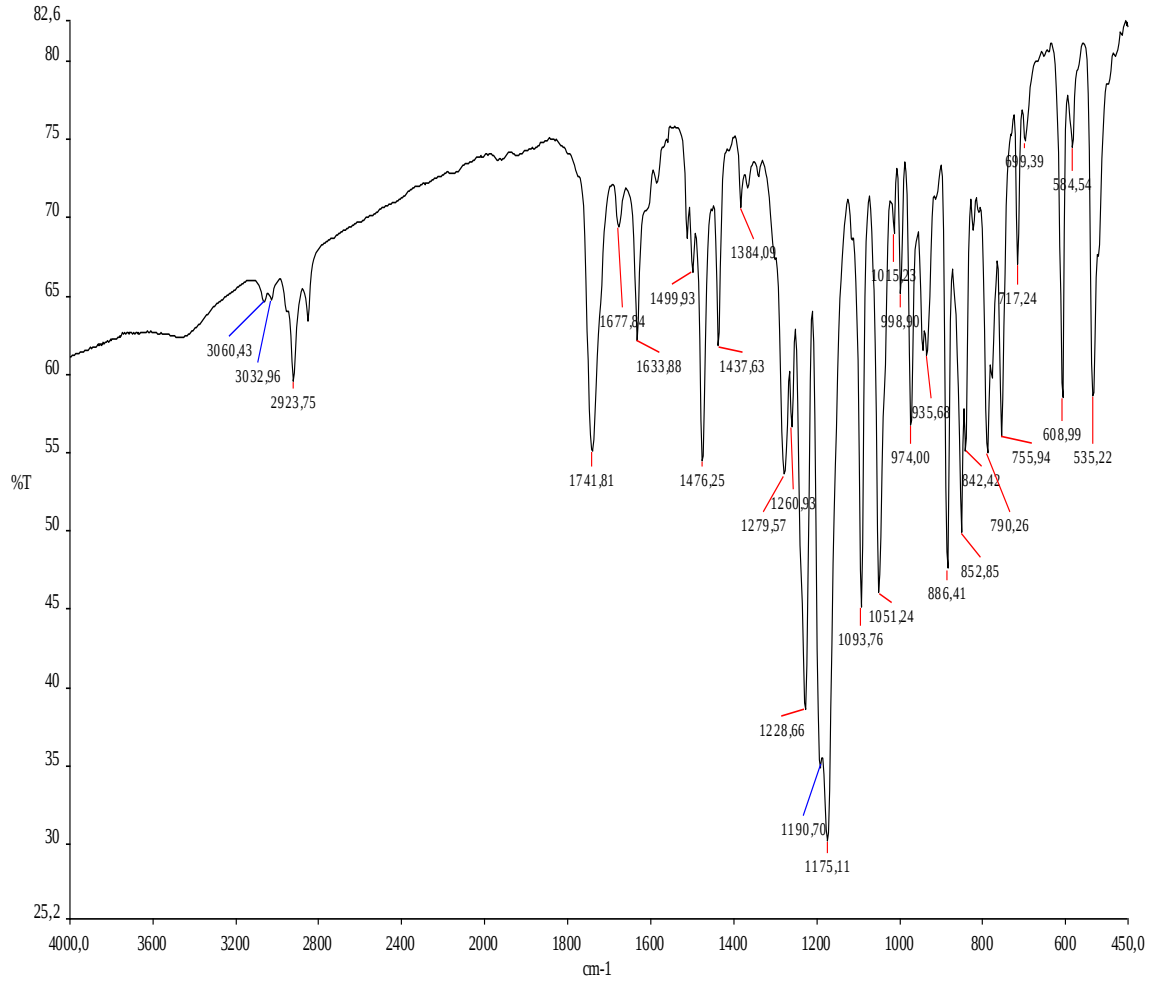
3.6.11. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6h) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 0.44 g (4.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.3 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (4h) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.06 g beyaz katı ürün (6h), %16 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 789.98 g/mol'dür.



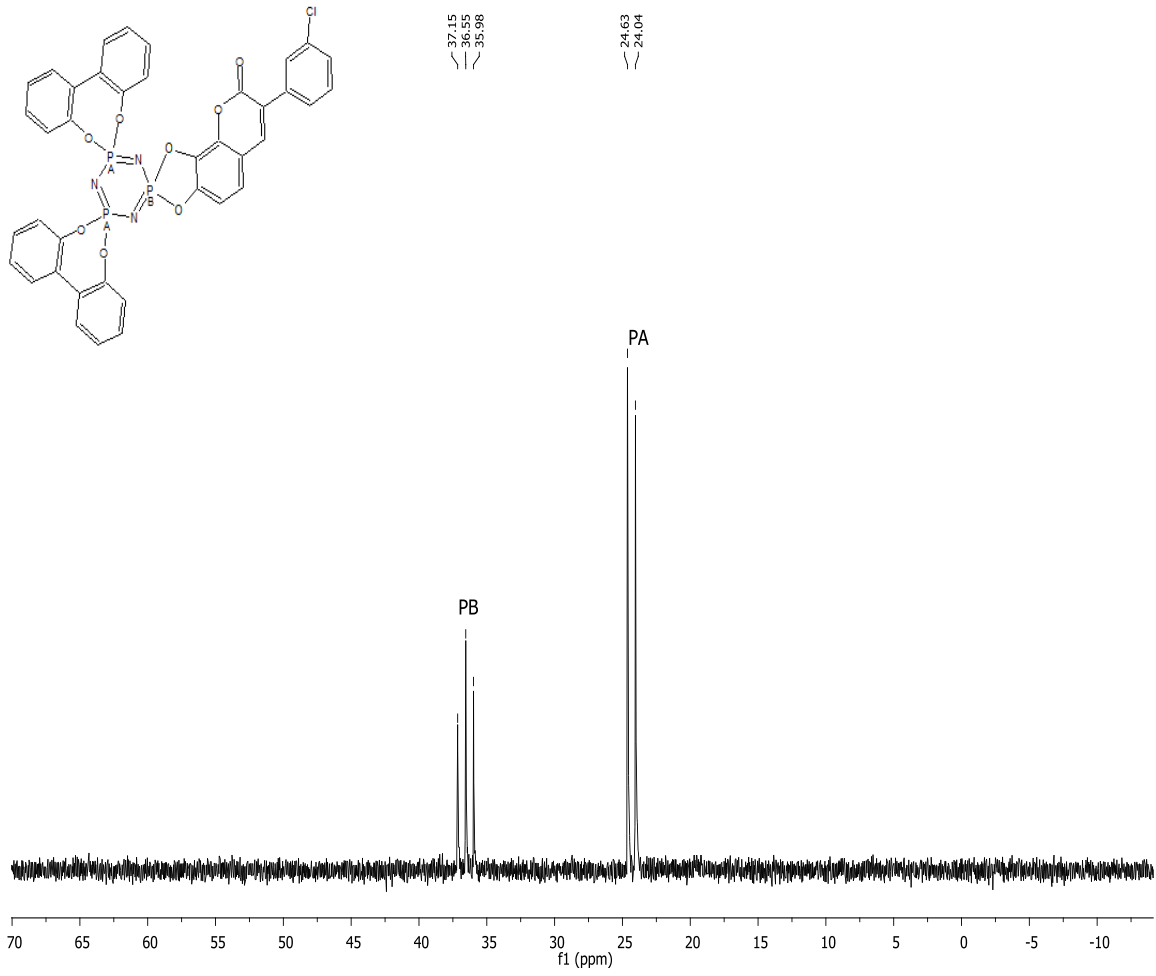
3.6.11.1. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6h) Karakterizasyonu





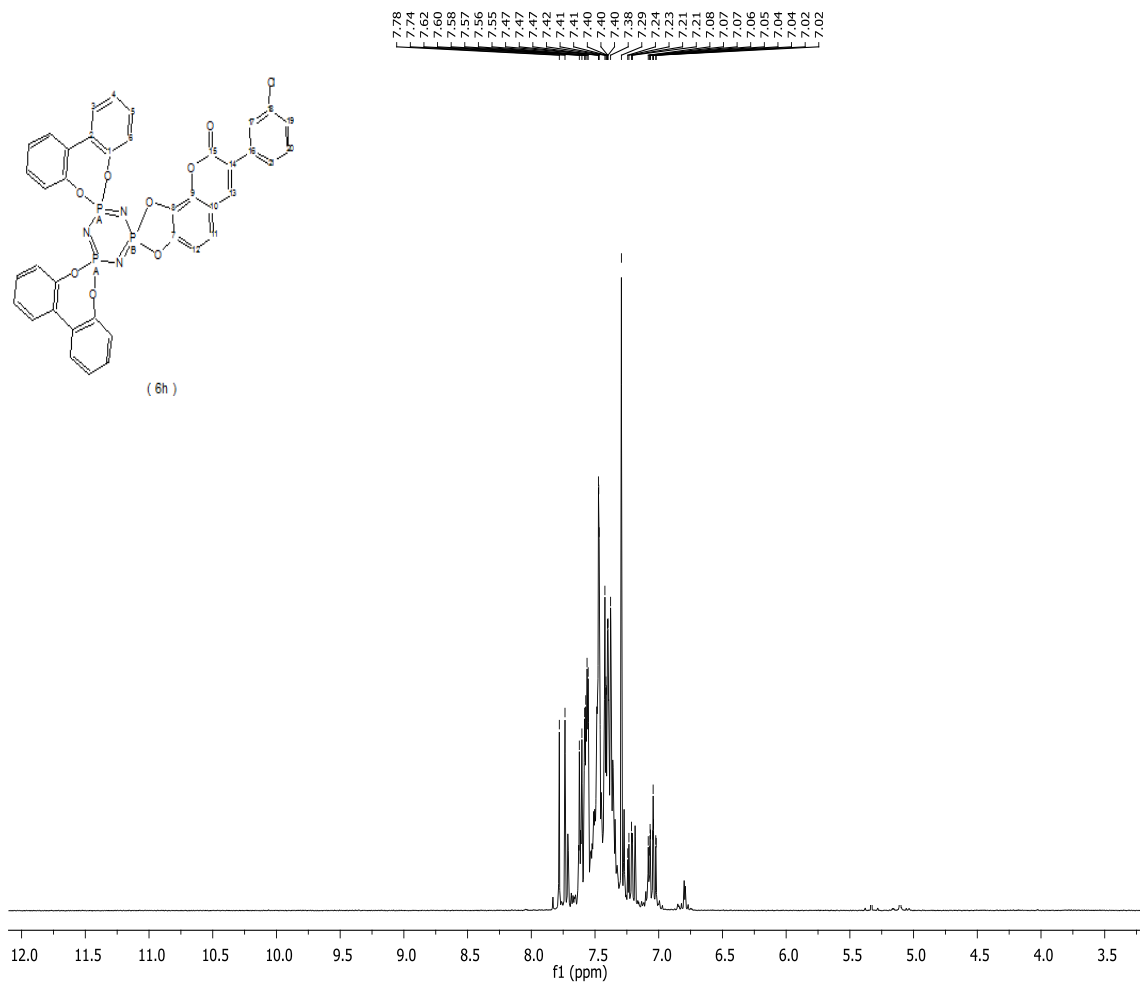
Şekil 3.179: 6h bileşiğinin FT-IR spektrumu

6h bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3060 ve 3032 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1741 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1633, 1499 ve 1476 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1175 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 974 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 ve 852 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. IR spektrumunda 3200-3600 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



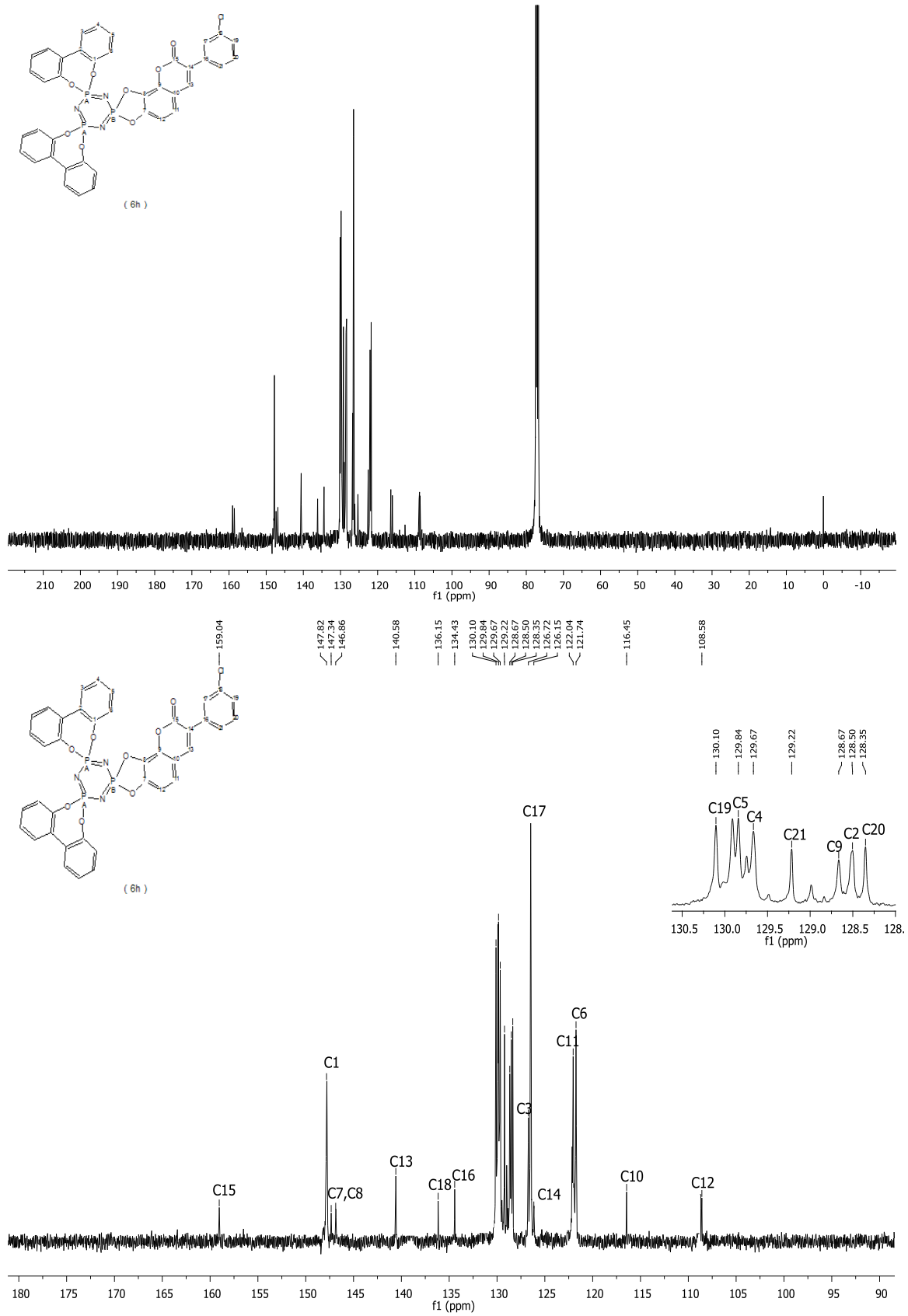
Şekil 3.180: **6h** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6h bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 36.55 [t, 2P], 24.63 [d, 1P] gözlenmektedir. **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4h**), **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.181: 6h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

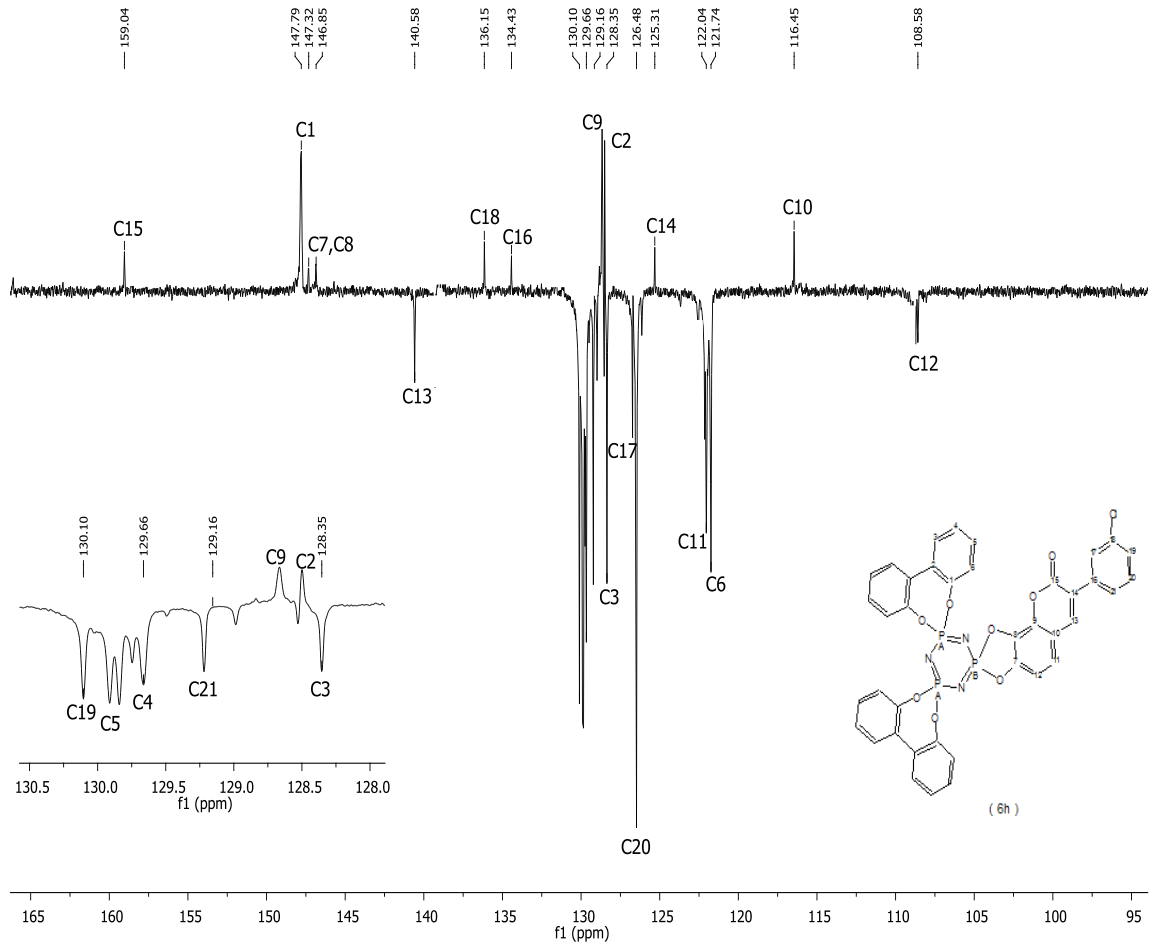
^1H -NMR spektrumunda 7.02-7.78 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^{11} , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{19} , H^{20} , H^{21})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.51 ve 10.28 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, 6h bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



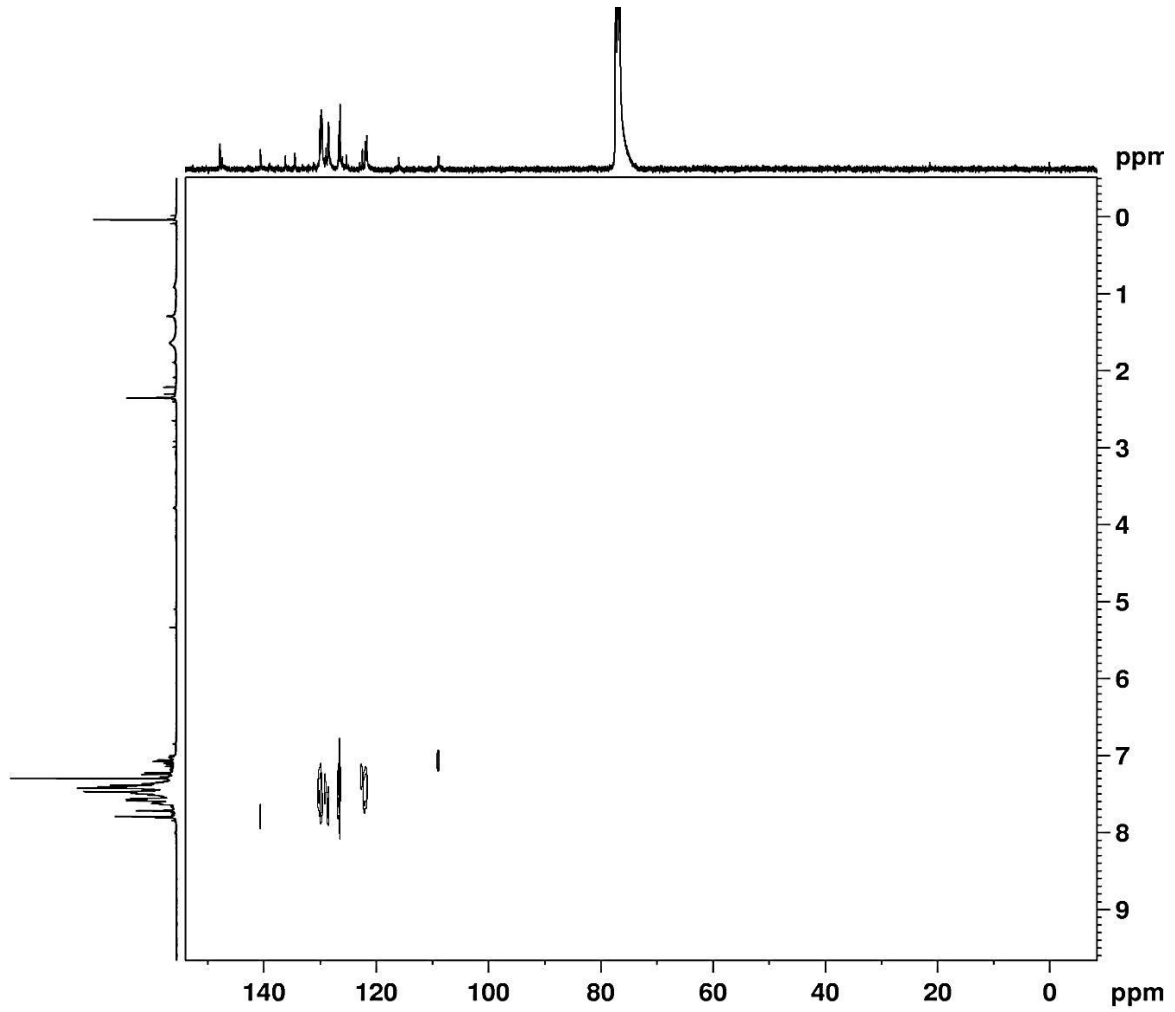
Şekil 3.182: **6h** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 108.58 ppm'deki pik C^{12} , 116.45 ppm'deki pik C^{10} , 121.74 ppm'deki pik C^6 , 122.04 ppm'deki pik C^{11} , 126.15 ppm'deki pik C^{14} , 126.48 ppm'deki pik C^{17} , 126.76 ppm'deki pik C^3 , 128.35 ppm'deki pik C^{20} , 128.50 ppm'deki pik C^2 , 128.67 ppm'deki pik C^9 , 129.22 ppm'deki pik C^{21} , 129.67 ppm'deki pik C^4 , 129.84 ppm'deki pik C^5 , 130.10 ppm'deki pik C^{19} , 134.43 ppm'deki pik C^{16} , 136.15 ppm'deki pik C^{18} , 140.58 ppm'deki pik C^{13} , 146.86 ppm'deki pikl C^8 , 147.34 ppm'deki pik C^7 , 147.82 ppm'deki pik C^1 ve 159.04 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 77.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.183 ve Şekil 3.184'de verilmiştir.



Şekil 3.183: 6h bileşiğinin APT spektrumu

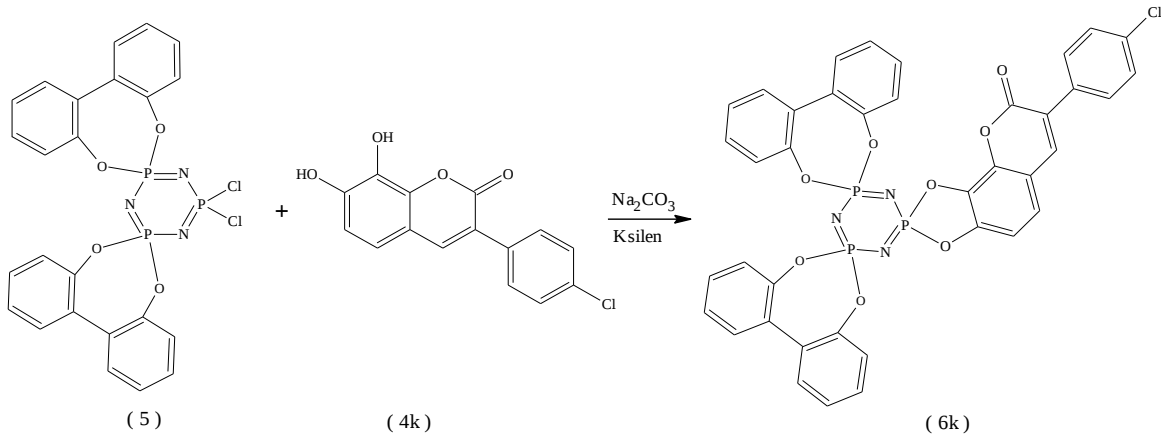


Şekil 3.184: **6h** bileşiğinin HETCOR spektrumu

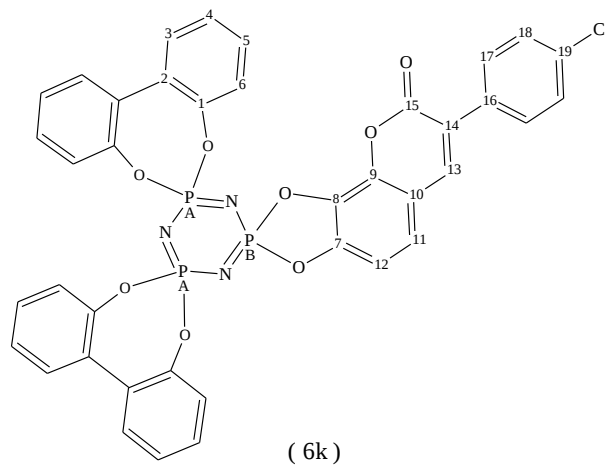
Sentezlenen **6h** bileşiğinde aromatik $-CH$; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

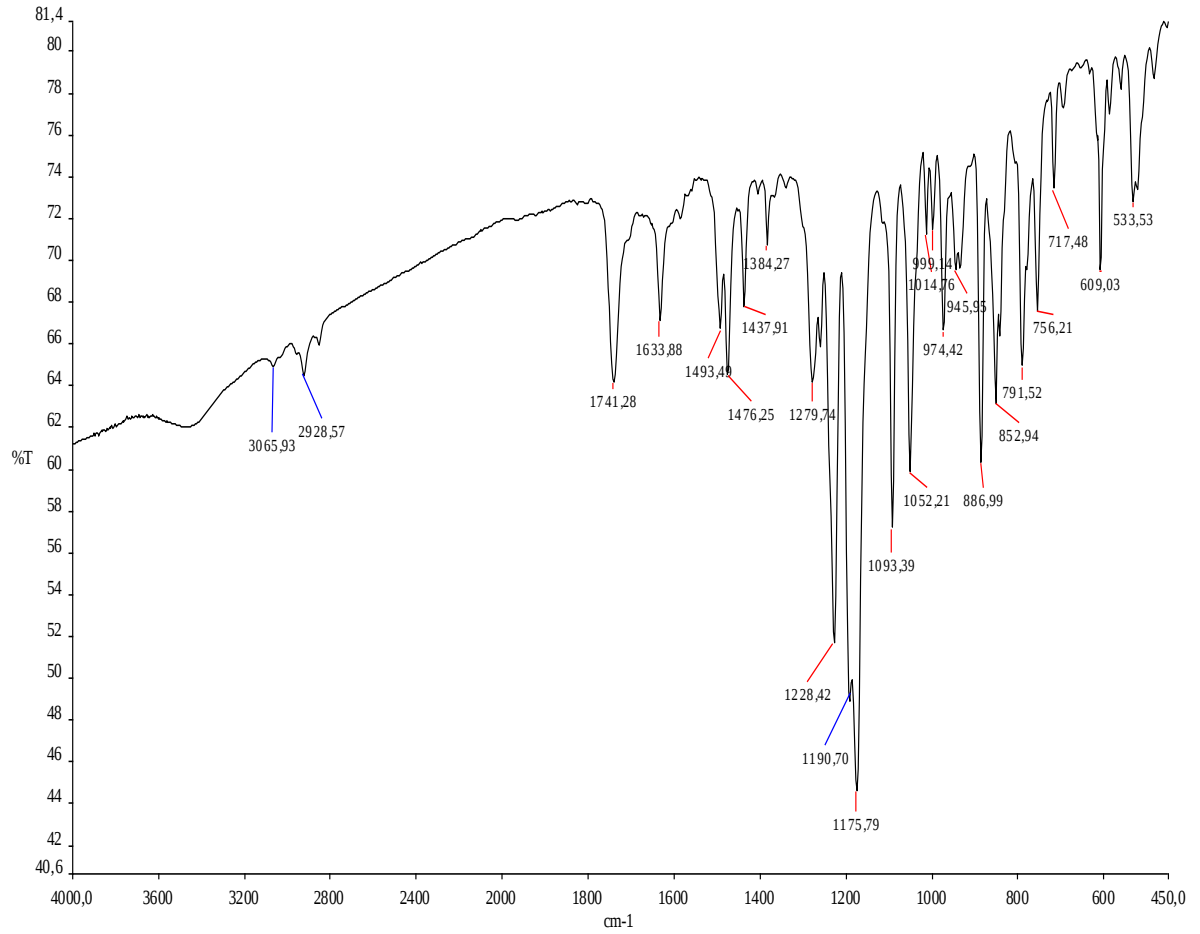
3.6.12. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6k) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 0.44 g (4.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.3 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (4k) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.07 g beyaz katı ürün (6k), %18 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 789.98 g/mol'dür.



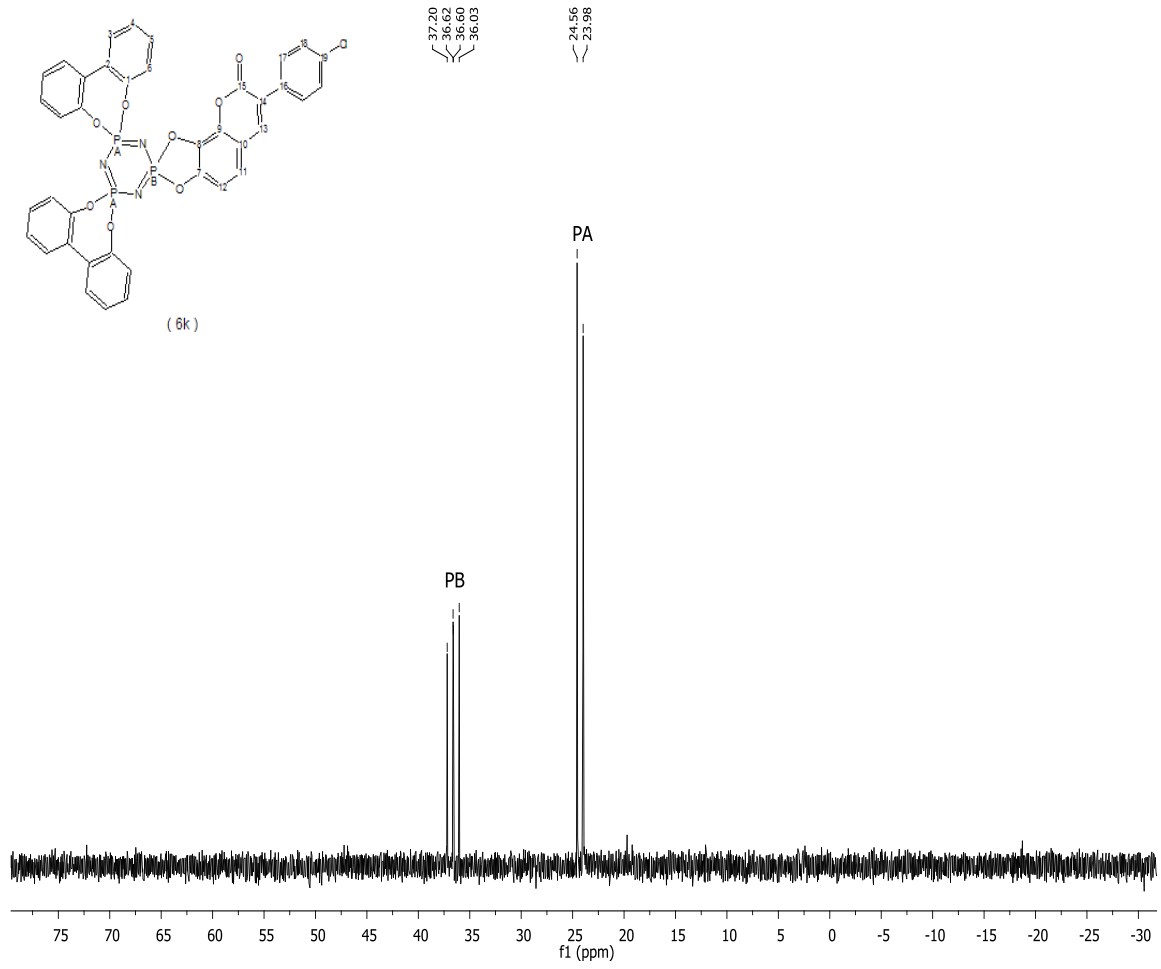
3.6.12.1. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6k) Karakterizasyonu





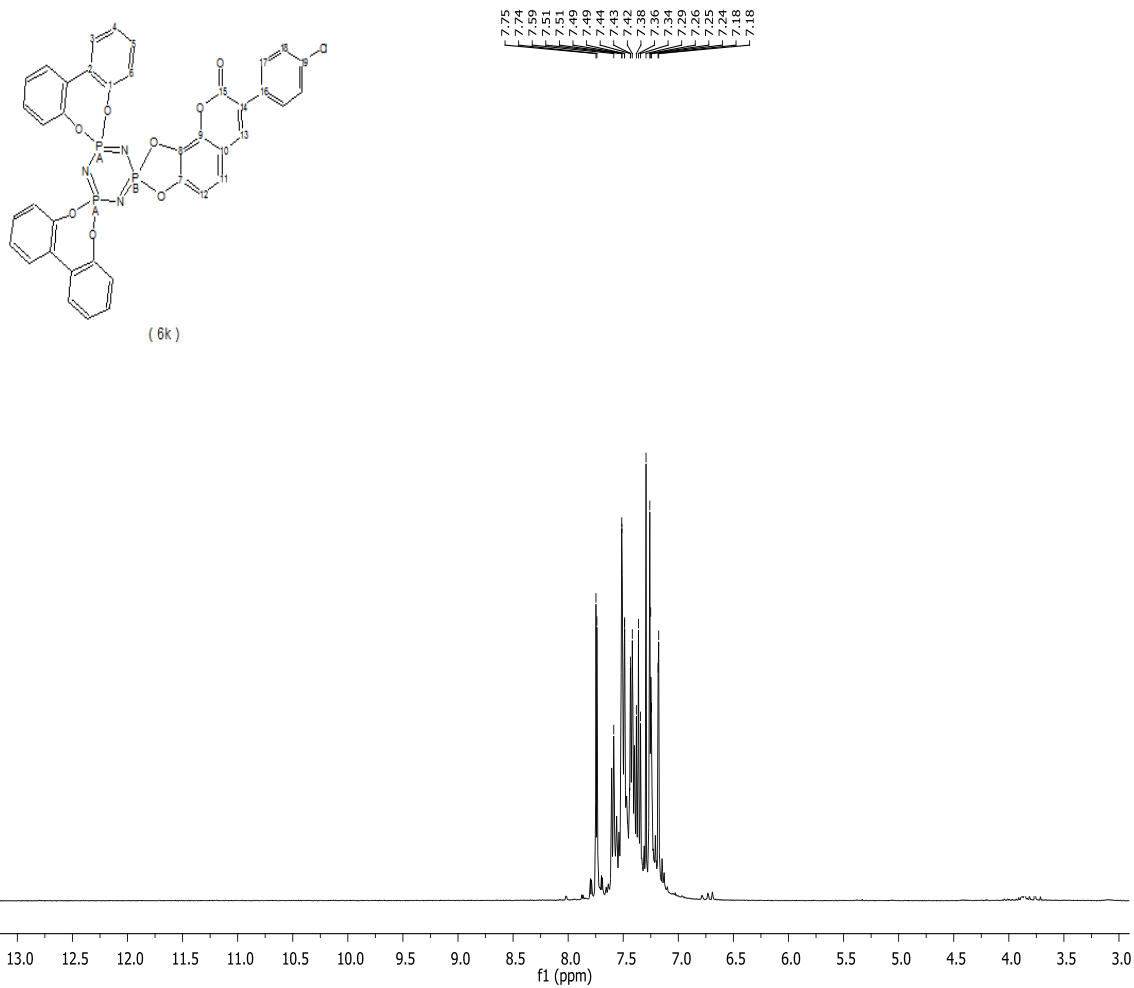
Şekil 3.185: 6k bileşiğinin FT-IR spektrumu

6k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1741 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1633, 1493 ve 1476 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1175 cm⁻¹'de, P-O-C piki 974 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 886 ve 852 cm⁻¹'de gözlenmektedir. IR spektrumunda 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



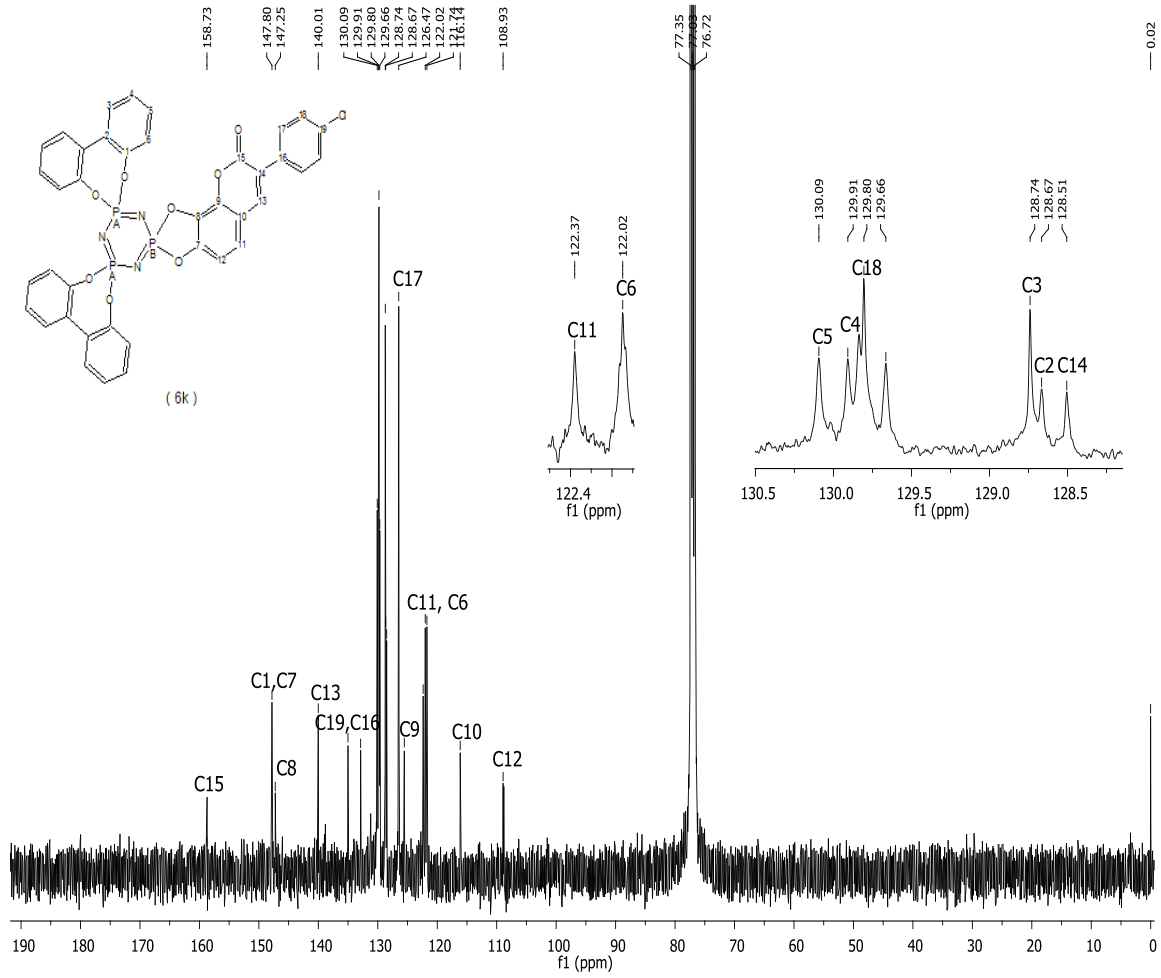
Şekil 3.186: **6k** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6k bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 36.62 [t, 2P], 24.56[d, 1P] gözlenmektedir. **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4k**), **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.187: **6k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

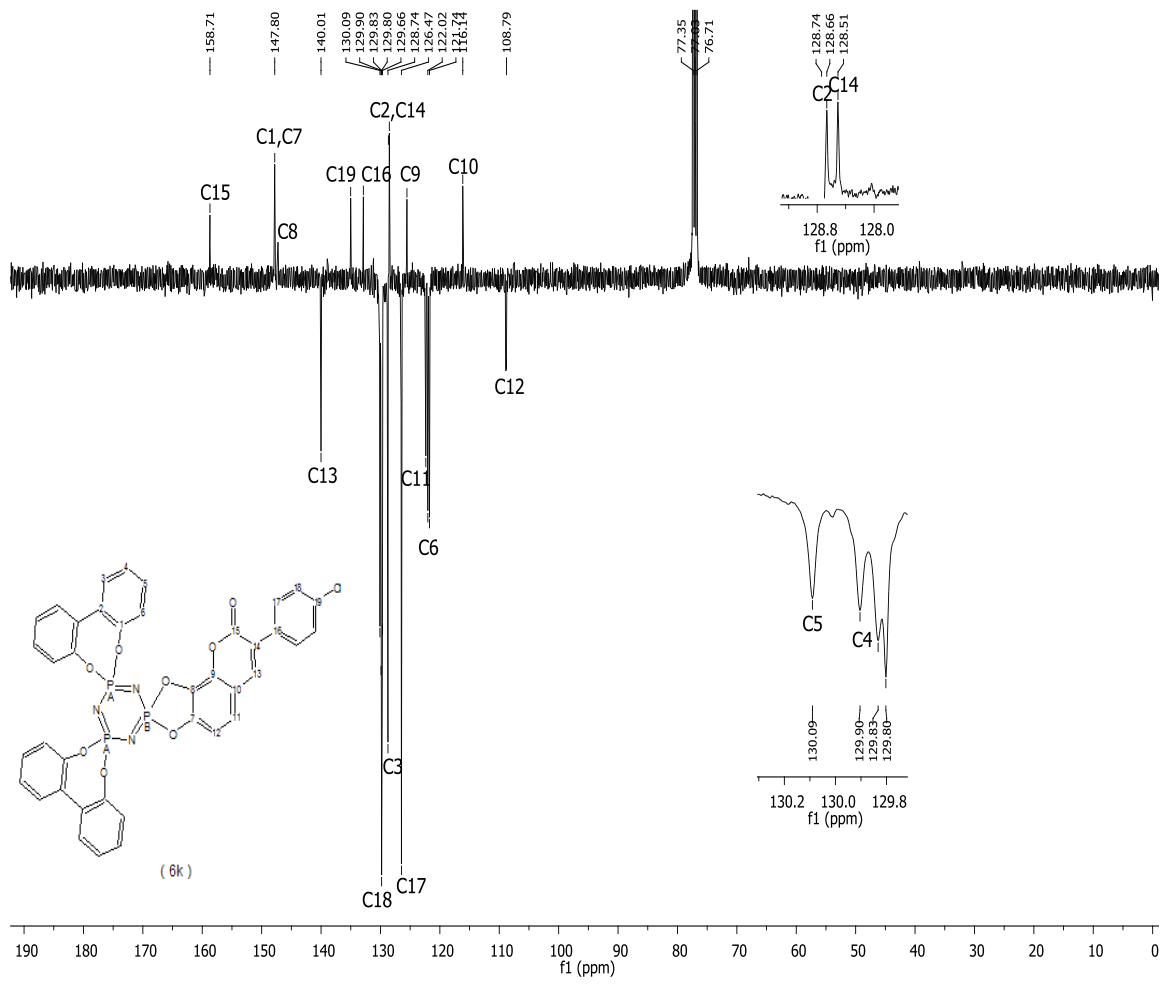
^1H -NMR spektrumunda 7.18-7.75 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 23H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.41 ve 10.19 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **6k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



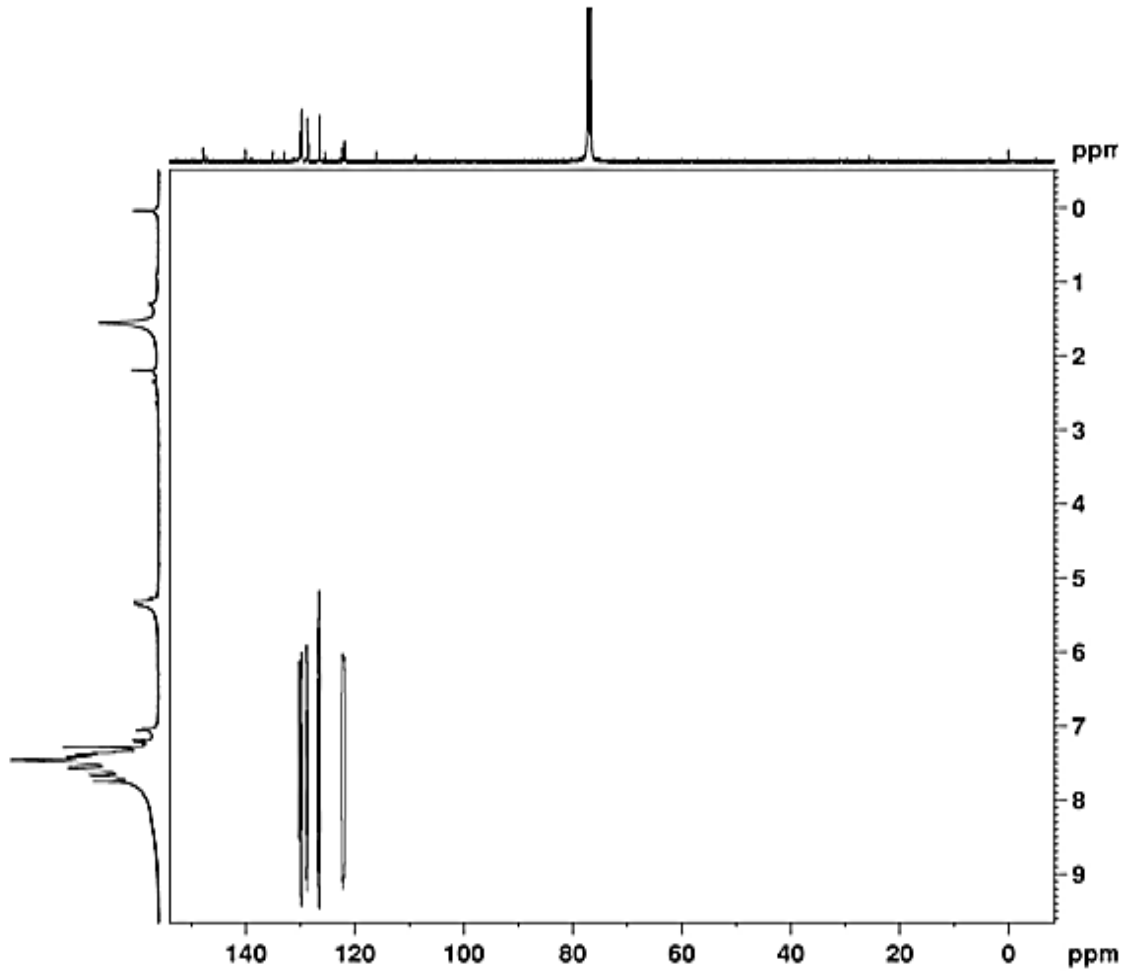
Şekil 3.188:6k bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 108.93 ppm'deki pik C¹², 116.14 ppm'deki pik C¹⁰, 121.74 ppm'deki pik C⁶, 122.02 ppm'deki pik C¹¹, 126.47 ppm'deki pik C¹⁷, 128.51 ppm'deki pik C¹⁴, 128.67 ppm'deki pik C², 128.74 ppm'deki pik C³, 129.80 ppm'deki pik C¹⁸, 129.91 ppm'deki pik C⁴, 130.09 ppm'deki pik C⁵, 132.88 ppm'deki pik C¹⁶, 135.01 ppm'deki pik C¹⁹, 140.01 ppm'deki pik C¹³, 147.25 ppm'deki pik C⁸, 147.81 ppm'deki pik C¹ ve C⁷, 158.73 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 77.35 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃-d₁'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.189 ve Şekil 3.190'de verilmiştir.



Şekil 3.189: 6k bileşiğinin APT spektrumu

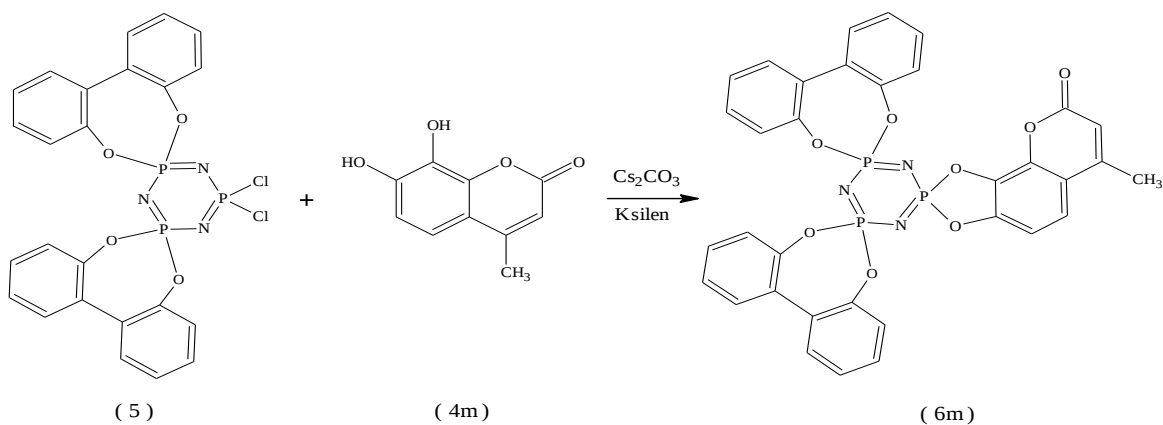


Şekil 3.190: **6k** bileşiğinin HETCOR spektrumu

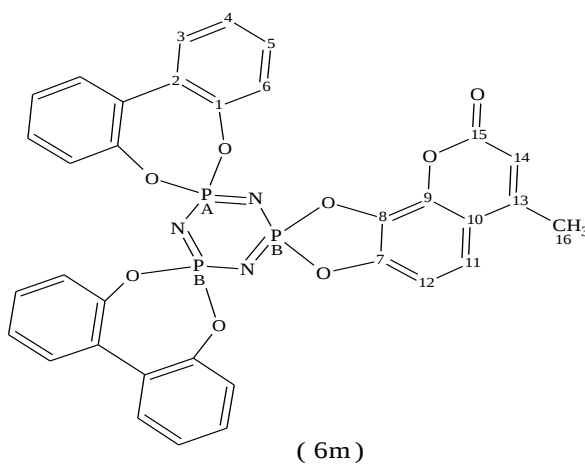
Sentezlenen **6k** bileşiğinde sadece aromatik $-CH$; C karbonlarının bulunması. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

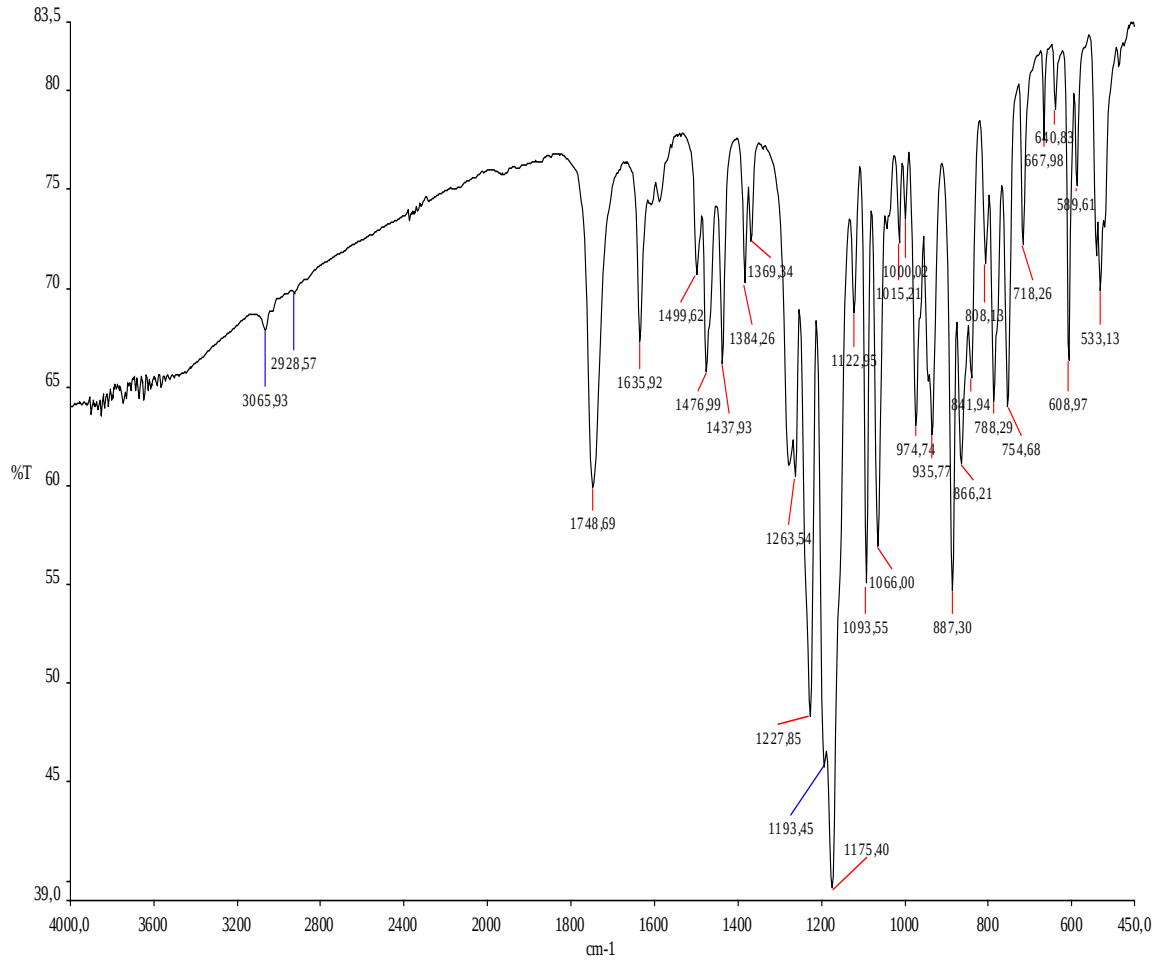
3.6.13. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6m) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (5), üzerine 1.36 g (4.16 mmol) Cs₂CO₃ ve 0.2 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin (4m) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.23 g beyaz katı ürün (6m), %64 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 693.47 g/mol'dür.



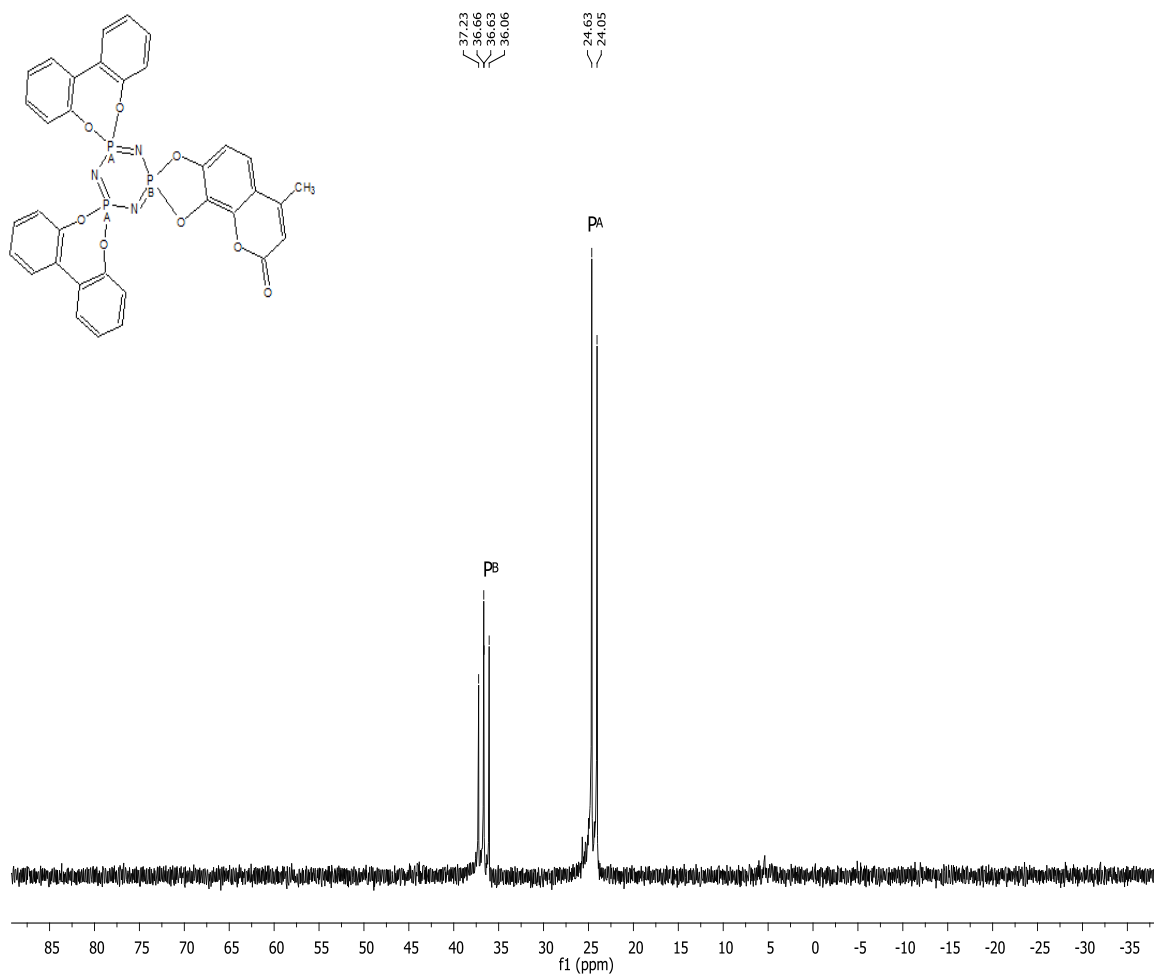
3.6.13.1. 2,2-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-4,4,6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (6m) Karakterizasyonu





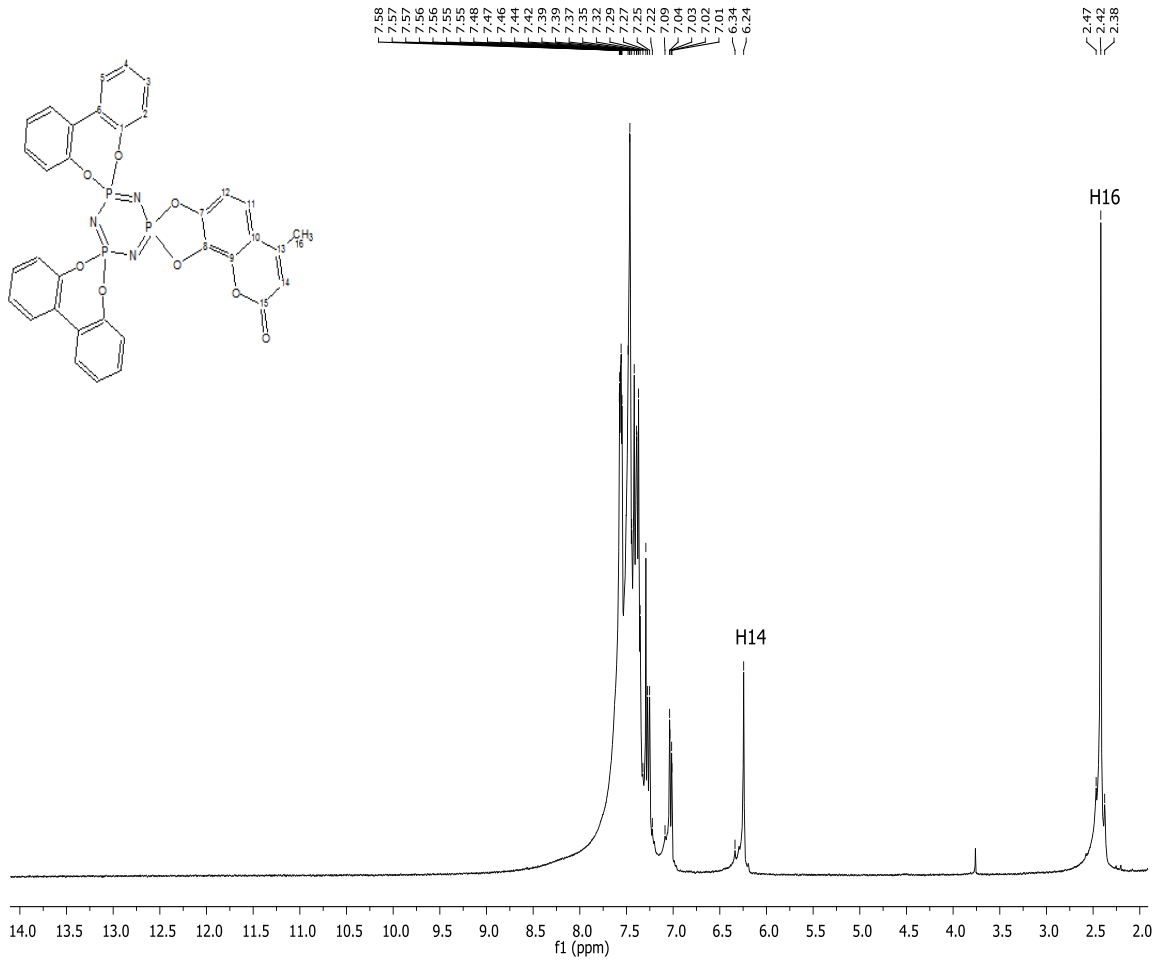
Şekil 3.191: 6m bileşiğinin FT-IR spektrumu

6m bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1748 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1635, 1499 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1175 ve 1193 cm⁻¹'de, P-O-C piki 974 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 887 ve 866 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (4m), 3166 cm⁻¹'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 6m bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



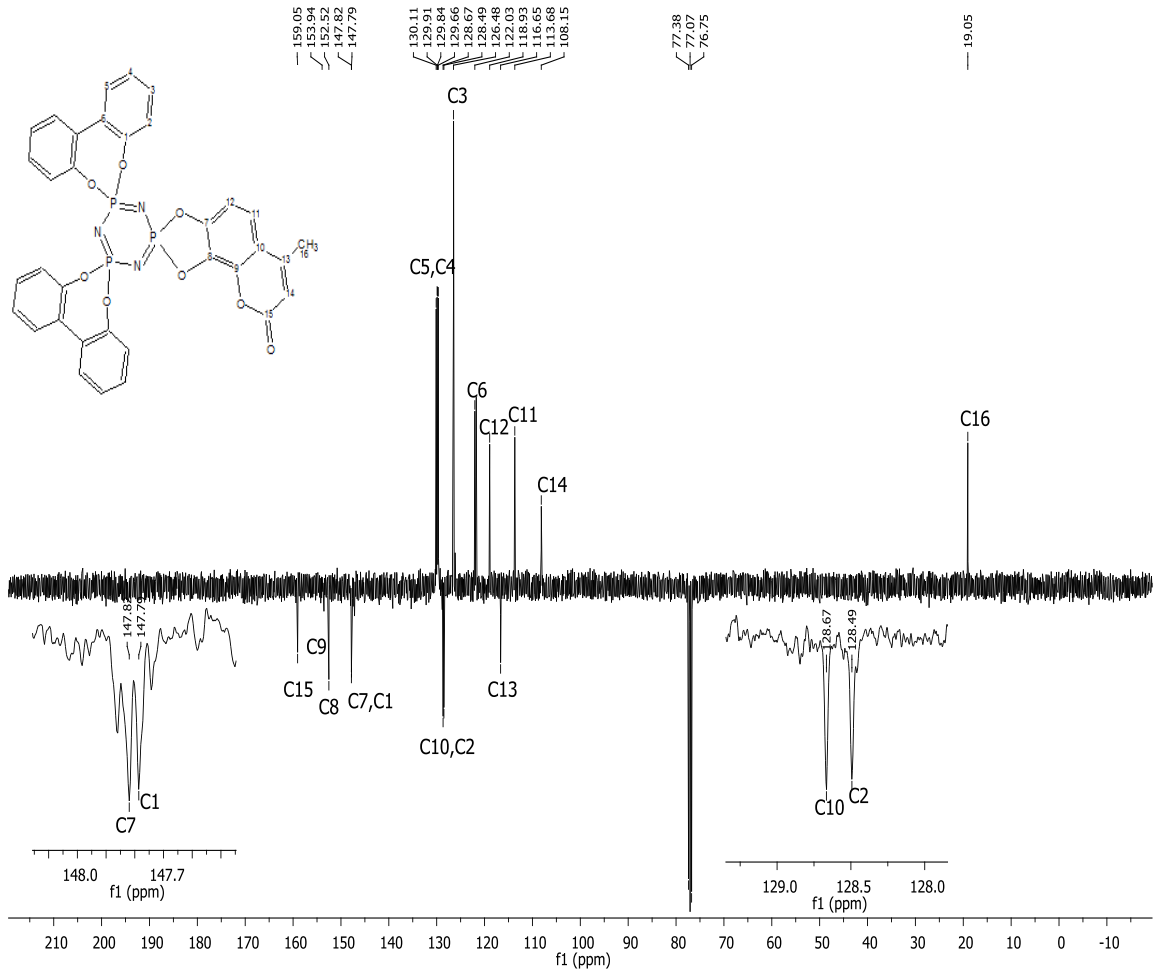
Şekil 3.192: **6m** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

6m bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 24.63 [d, 2P], 36.66 [t, 1P] gözlenmektedir. Yapıda **5** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve fosfor piklerindeki kayma da kumarin bileşiğinin (**4m**), **5** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.193: 6m bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 2.42 ppm'deki 3 protonluk singlet H^{16} , 6.34 ppm'deki 1 protonluk singlet H^{14} , 7.58-7.01 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 18H, H^3 , H^4 , H^5 , H^{11} , H^{12})'e aittir.



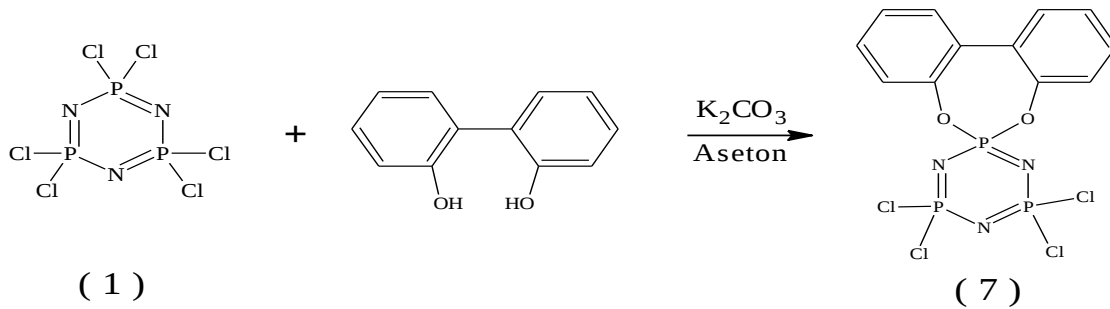
Şekil 3.194: 6m bileşiğinin APT spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 19.05 ppm'deki pik C^{16} , 108.68 ppm'deki pik C^{14} , 113.68 ppm'deki pik C^{11} , 116.65 ppm'deki pik C^{13} , 118.93 ppm'deki pik C^{12} , 122.06 ppm'deki pik C^6 , 126.48 ppm'deki pik C^3 , 128.49 ppm'deki pik C^2 , 128.67 ppm'deki pik C^{10} , 129.84 ppm'deki pik C^4 , 130.11 ppm'deki pik C^5 , 147.79 ppm'deki pik C^1 , 147.82 ppm'deki pik C^7 , 152.52 ppm'deki pik C^8 , 153.94 ppm'deki pik C^9 ve 159.05 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 77.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

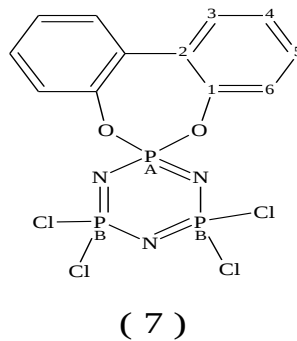
3.7. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin Kumarinlerle Reaksiyonu

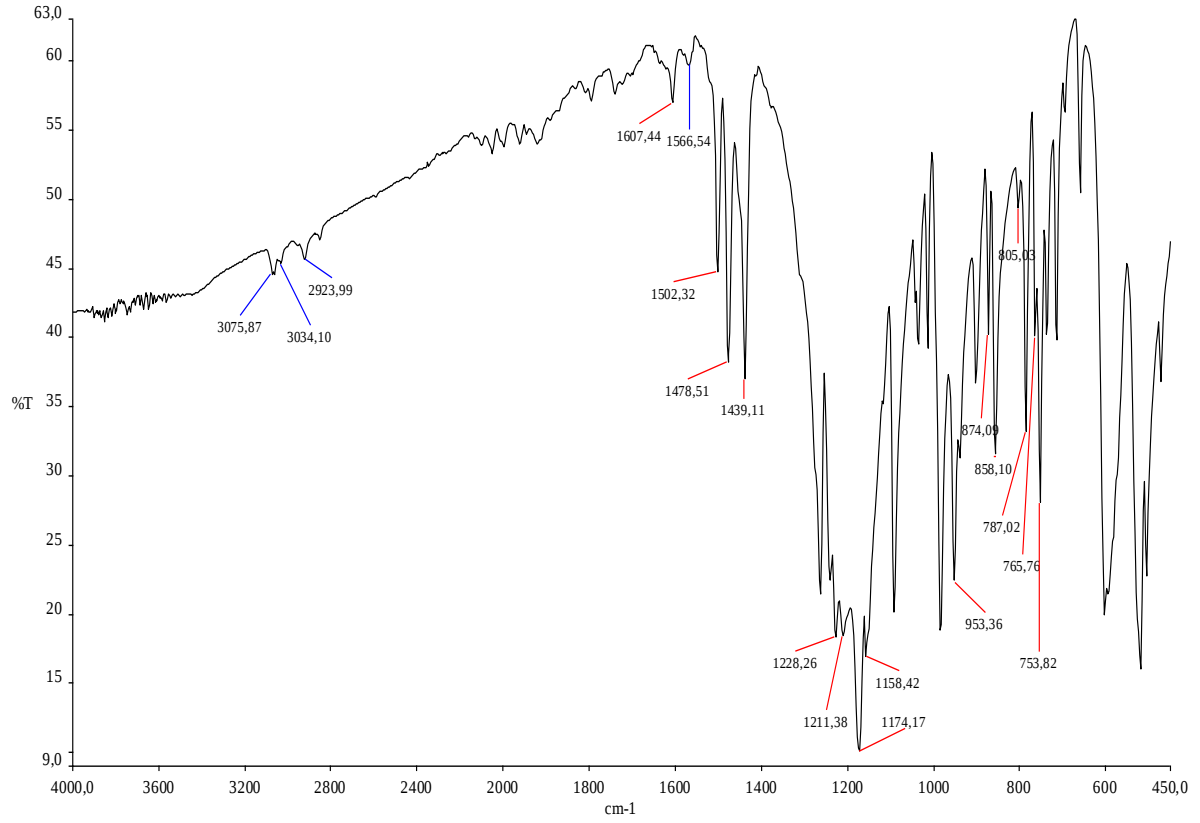
3.7.1. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin Sentezi

Argon atmosferinde, 20.4 g (147.72 mmol) K₂CO₃, üzerine 50 mL aseton ve 5.47 g (29.38 mmol) 2,2'-bifenol eklenerek reaksiyon ortamı buz ile 0°C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile 5-10 dk. karıştırıldı. Üzerine 10.2 g (29.38 mmol) hekzaklorosiklotrifosfazen (**1**) eklenerek reaksiyon başlatıldı [9]. Oda sıcaklığında 15 dakika devam edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra, aseton dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Balonda kalan kısım, diklorometan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Diklorometanın dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaşmasıyla da beyaz katı madde elde edildi. Elde edilen beyaz katı madde diklorometan/petrol eteri (1:2) karışımında kristallendirilmesi ile 12.17 g (**7**) bileşiği, % 90 verimle elde edildi. Elde edilen **7** bileşiğinin molekül ağırlığı 460.94 g/mol'dür.



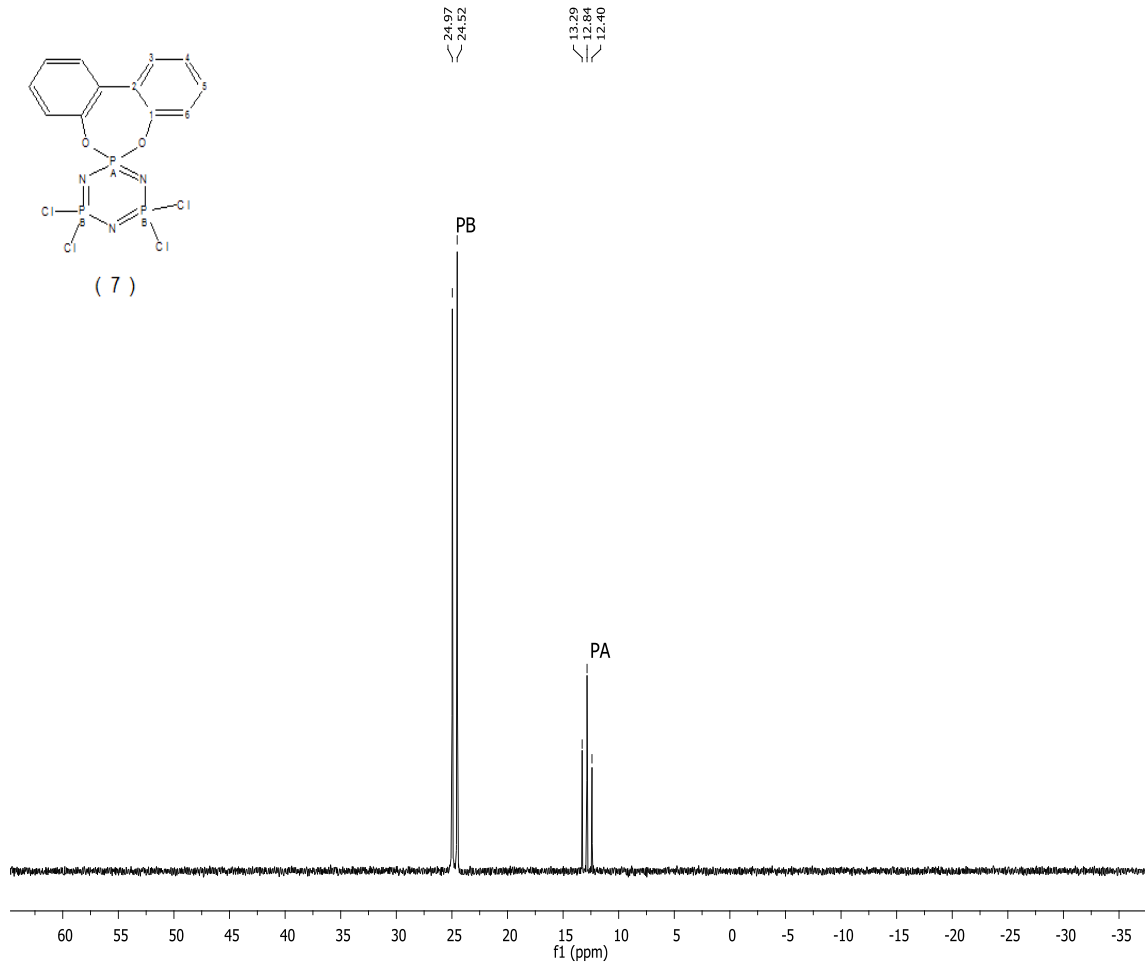
3.7.1.1. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7) Karakterizasyonu





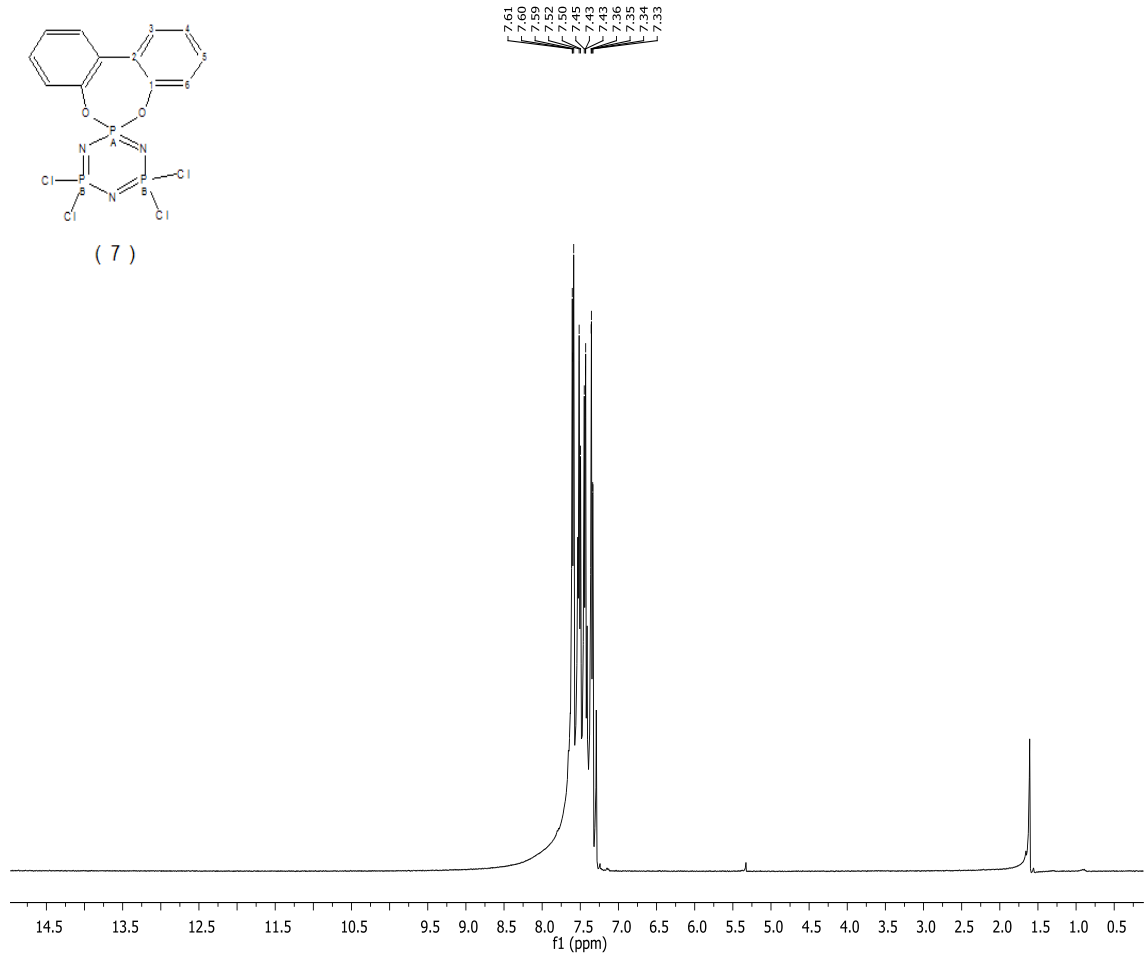
Şekil 3.195: 7 bileşiğinin FT-IR spektrumu

7 bileşiğinin IR spektrumunda aromatik halka C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3034 ve 3075 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2923 cm^{-1} 'de, aromatik halka C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1439, 1478, 1502, 1566 ve 1607 cm^{-1} 'de, fosfazen halkasındaki P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1174, 1211 ve 1228 cm^{-1} 'de, P-O-C titreşimine ait pik 953 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 858 ve 874 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.



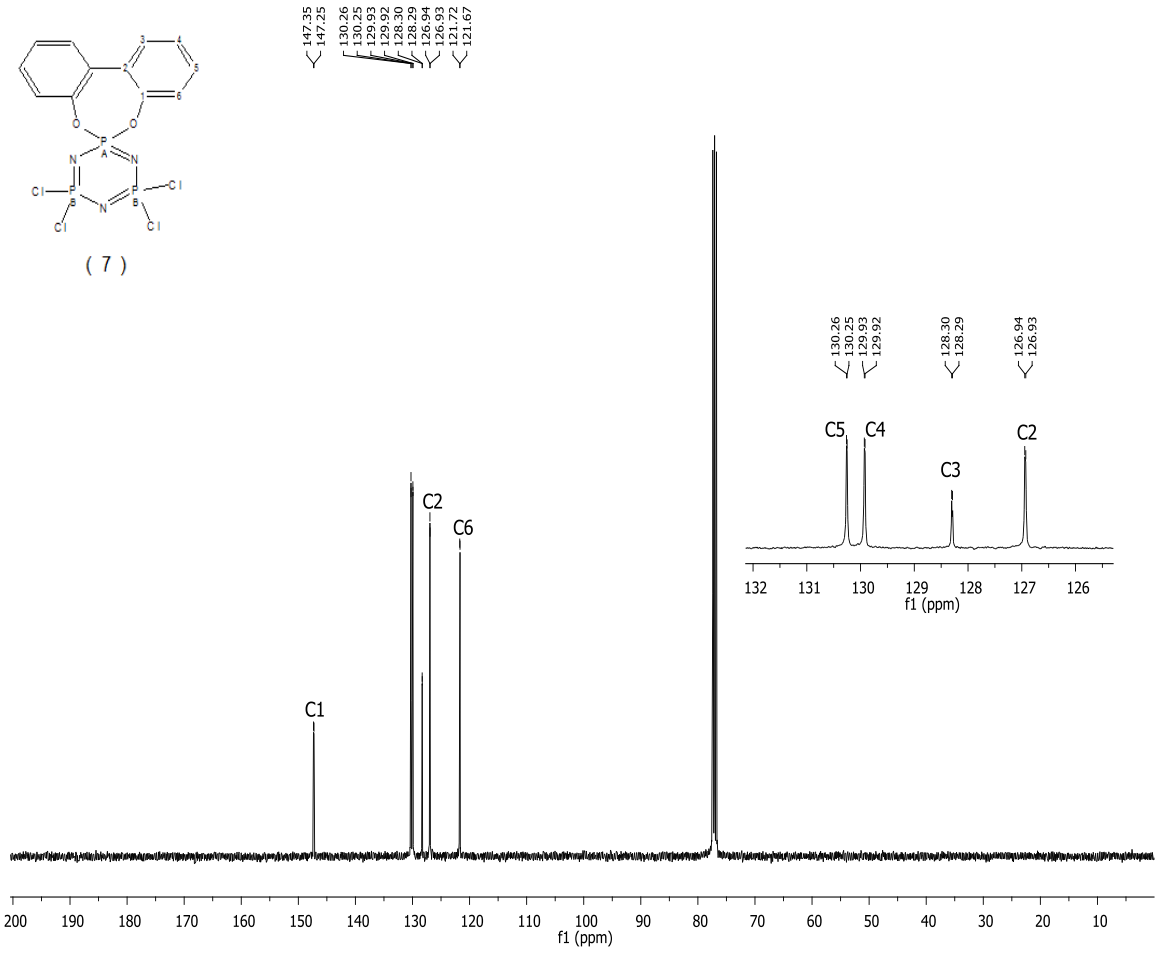
Şekil 3.196: 7 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

7 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda (δ ppm, CDCl_3) 13.3[t, 1P], 25.2 [d, 2P,] gözlenmektedir.



Şekil 3.197: 7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halka protonlara ait pikler 7.33-7.61 ppm'de (m, 8H, C_{12}H_8) gözlenmektedir.

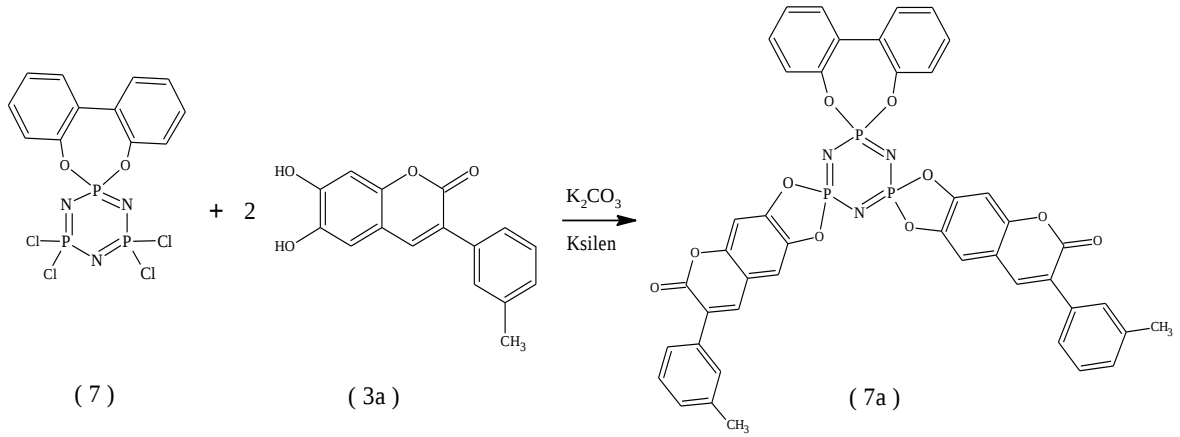


Şekil 3.198: 7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

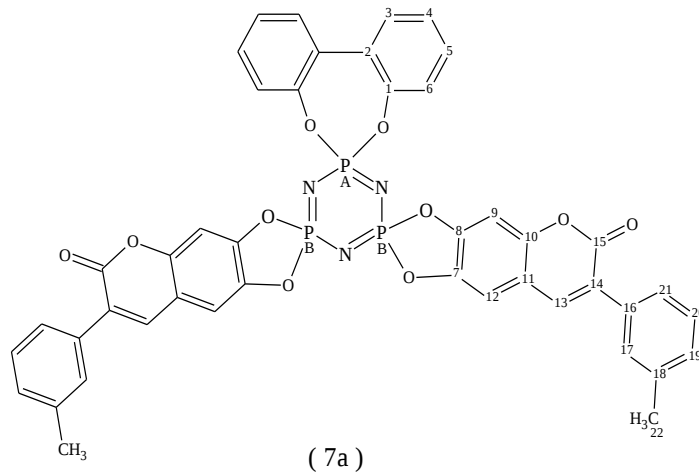
^{13}C -NMR spektrumunda 7 bileşiğinin aromatik karbonlara ait pikler 122.63 ppm'deki pik C^6 , 126.34 ppm'deki pik C^2 , 128.30 ppm'deki pik C^3 , 129.93 ppm'deki pik C^4 , 130.26 ppm'deki pik C^5 ve 148.56 ppm'deki pik C^1 'e aittir.

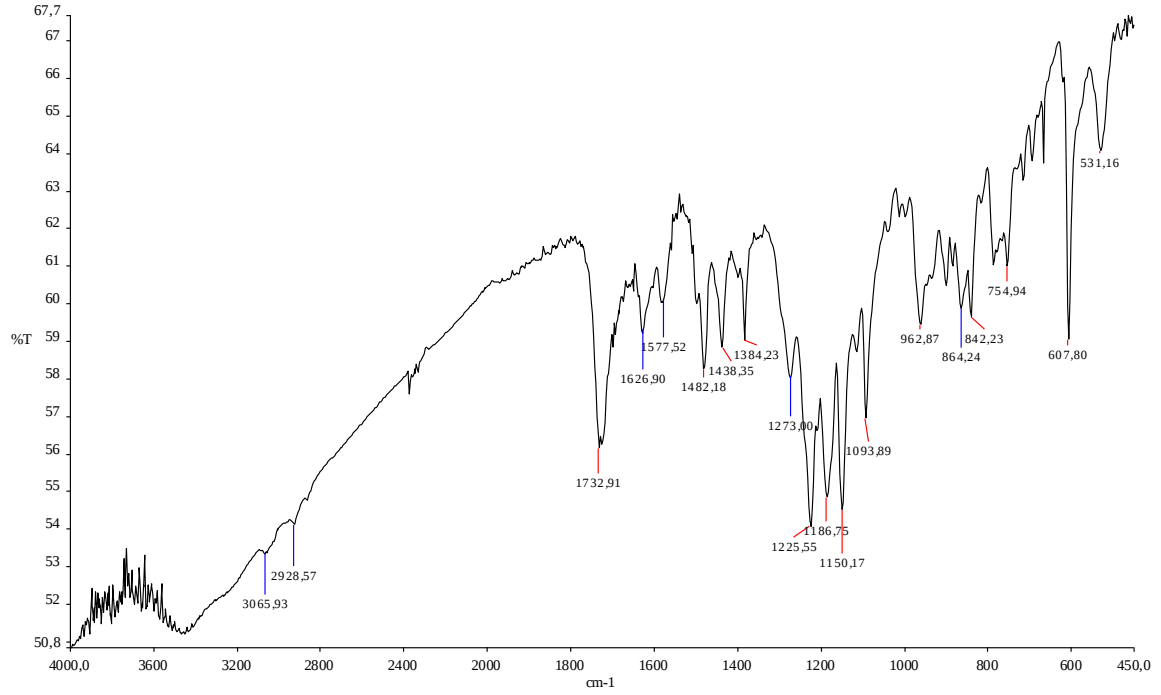
3.7.2. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7a) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.64 g (12.16 mmol) K_2CO_3 ve 0.81 g (3.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (3a) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.065 g beyaz katı ürün (7a), %10 verimle elde edildi. Bileşğin molekül ağırlığı 851.62 g/mol'dür.



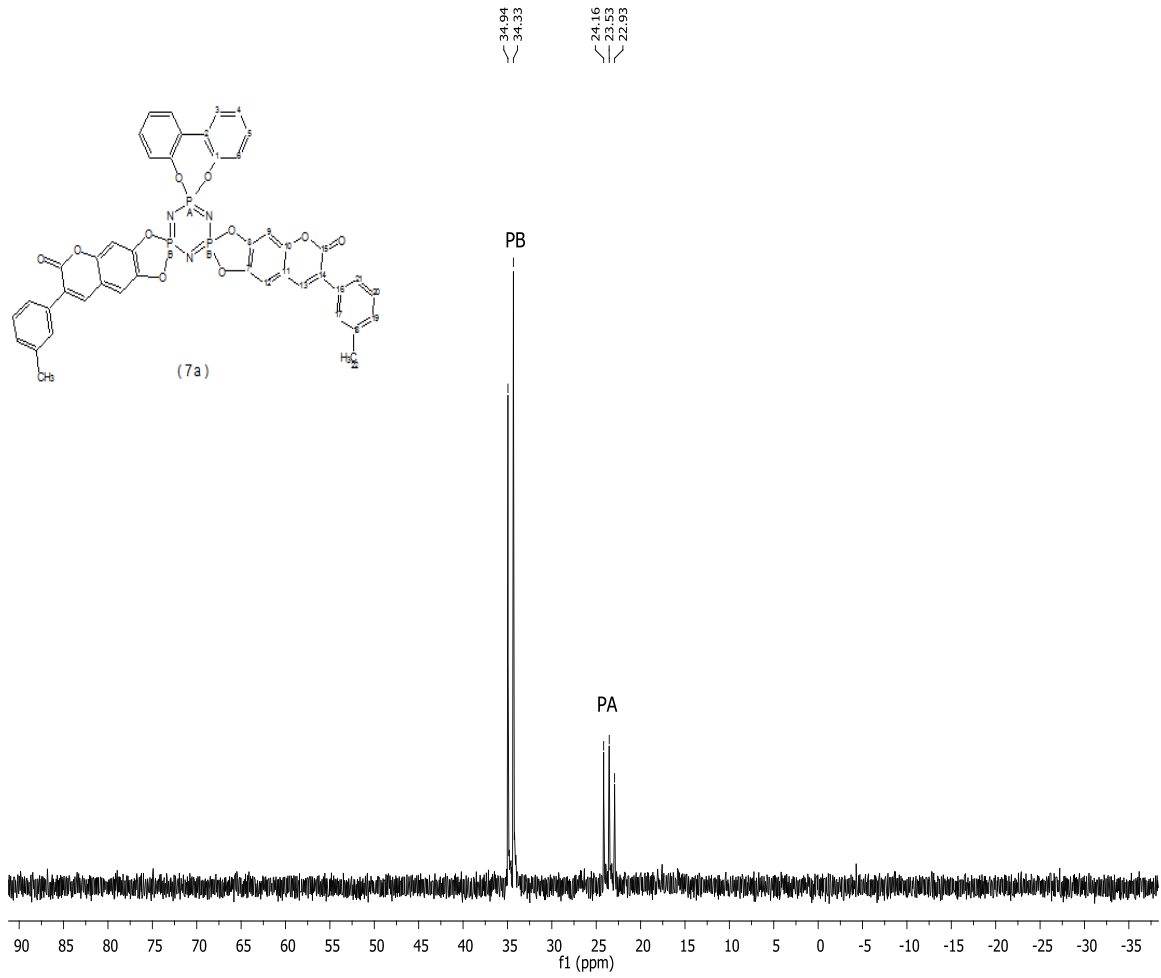
3.7.2.1. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7a) Karakterizasyonu





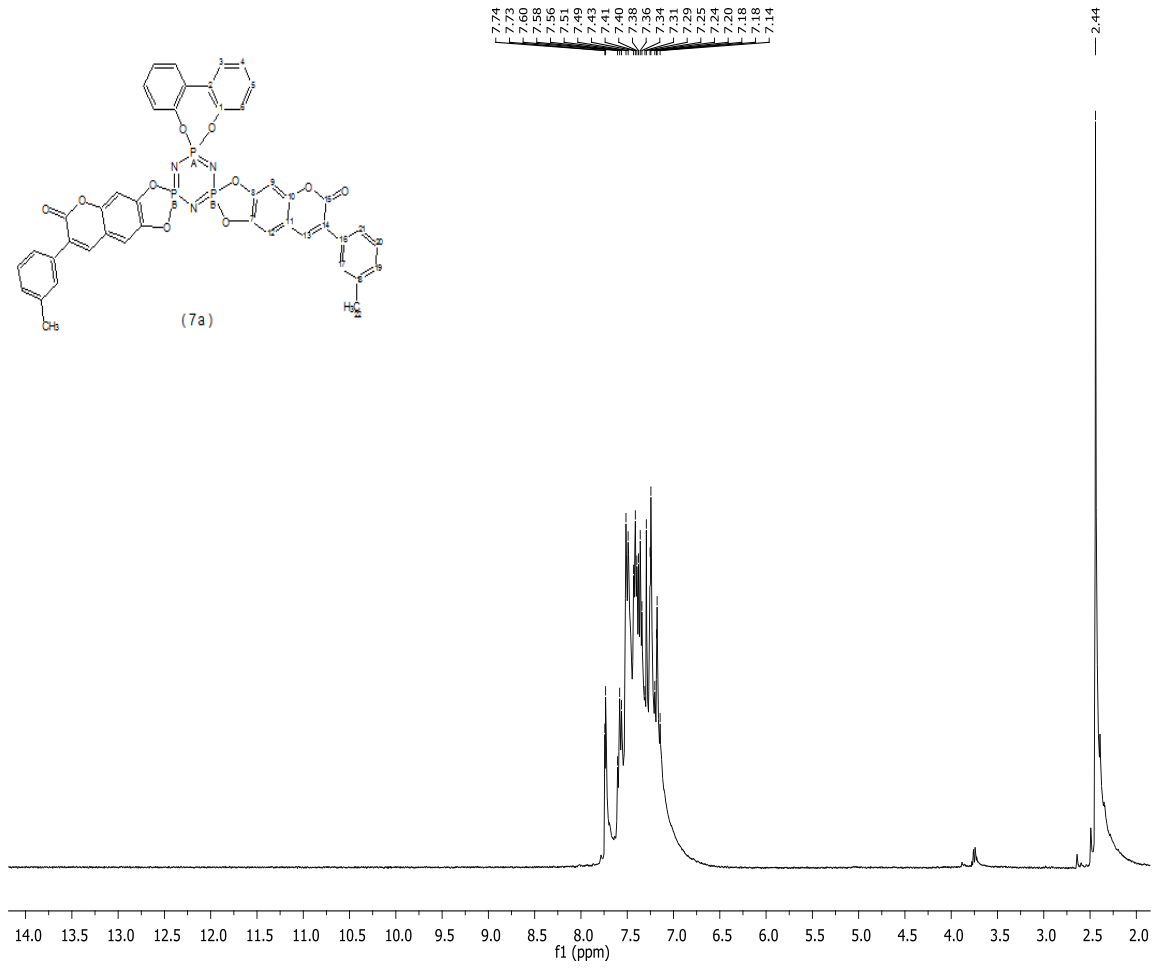
Şekil 3.199: 7a bileşiğinin FT-IR spektrumu

7a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1732 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1626 ve 1577 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1186 ve 1150 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 962 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri 864 ve 842 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. IR spektrumunda $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



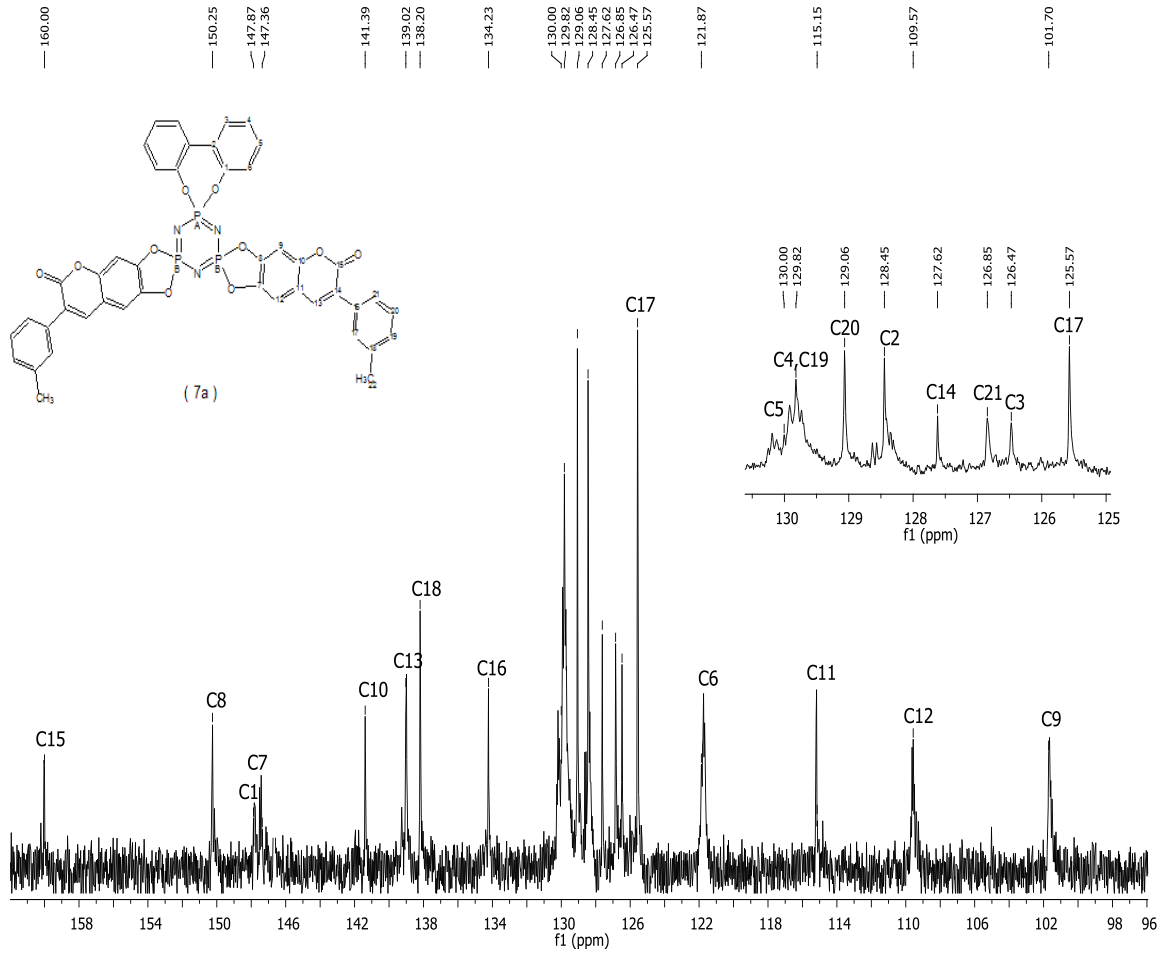
Şekil 3.200: **7a** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **7a** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 34.33 [d, P], 23.53 [t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin (**4a**) bileşiğinin **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.201: 7a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

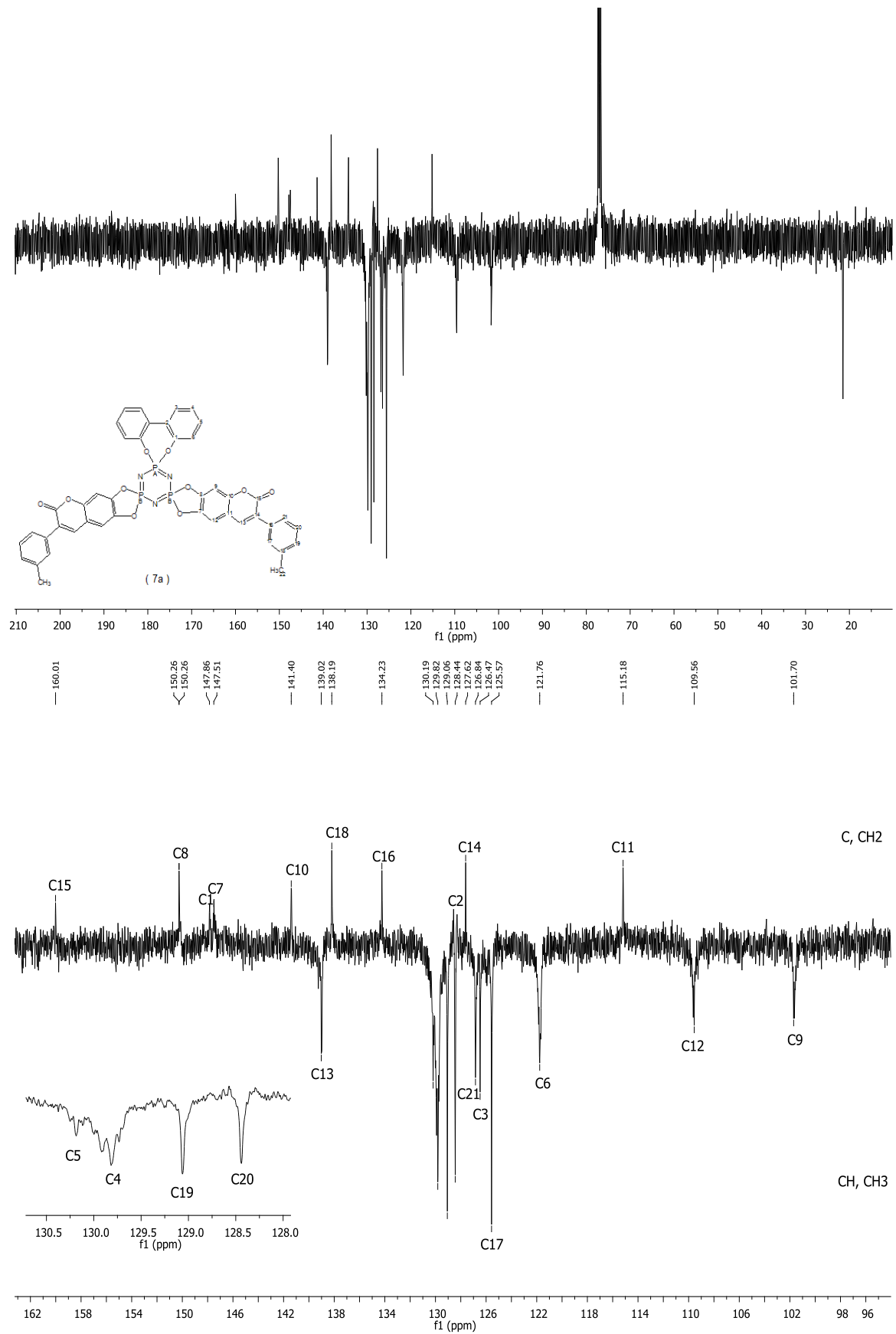
¹H-NMR spektrumunda 2.44 ppm'deki 6 protonluk singlet H²², 7.18-7.75 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 22H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁹, H¹², H¹³, H¹⁷, H¹⁹, H²⁰, H²¹)'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.44 ve 10.17 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, 7a bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



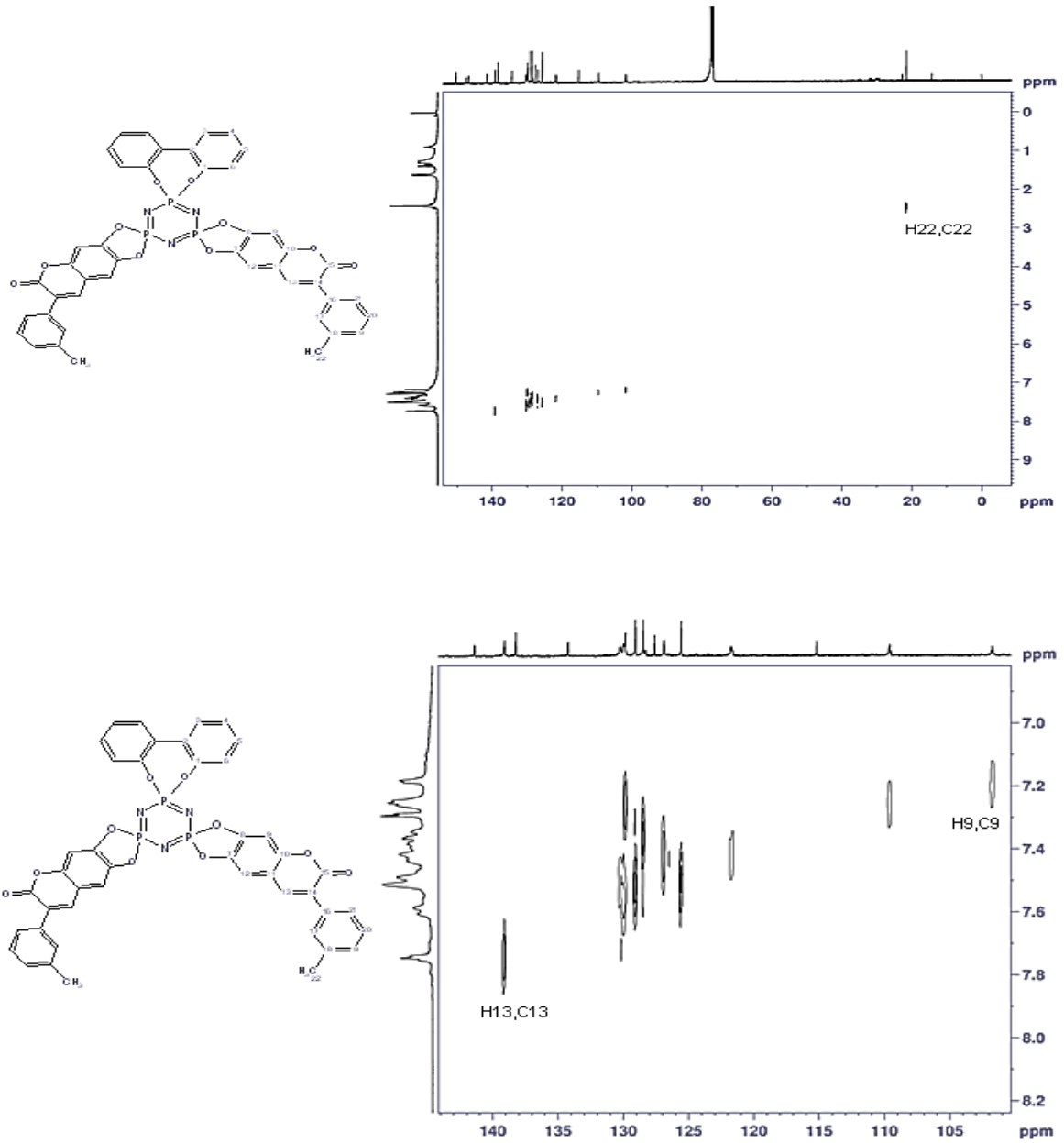
Şekil 3.202: 7a bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.53 ppm'deki pik C²², 101.70 ppm'deki pik C⁹, 109.57 ppm'deki pik C¹², 115.15 ppm'deki pik C¹¹, 121.87 ppm'deki pik C⁶, 125.57 ppm'deki pik C¹⁷, 126.47 ppm'deki pik C³, 126.85 ppm'deki pik C²¹, 127.62 ppm'deki pik C¹⁴, 128.45 ppm'deki pik C², 129.06 ppm'deki pik C²⁰, 129.82 ppm'deki pik C⁴ ve C¹⁹, 130.00 ppm'deki pik C⁵, 134.23 ppm'deki pik C¹⁶, 138.20 ppm'deki pik C¹⁸, 139.02 ppm'deki pik C¹³, 141.39 ppm'deki pik C¹⁰, 147.36 ppm'deki pik C⁷, 147.87 ppm'deki pik C¹, 150.25 ppm'deki pik C⁸ ve 160.00 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 79.00 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.203 ve Şekil 3.204'de verilmiştir.



Şekil 3.203: 7a bileşiğinin APT spektrumu

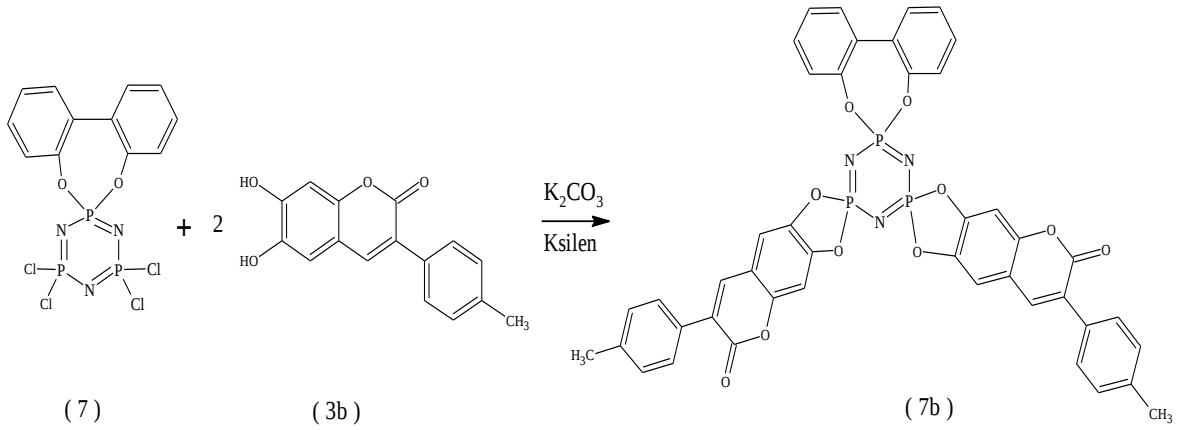


Şekil 3.204: 7a bileşiğinin HETCOR spektrumu

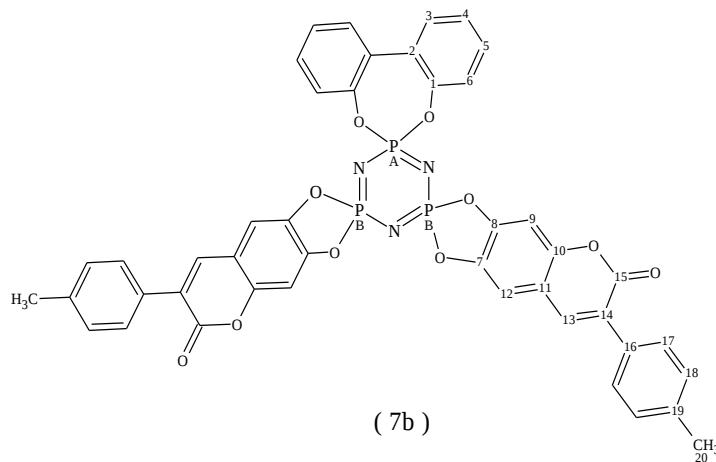
Sentezlenen **7a** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölge protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik halka protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu içi içe sinyal vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiğinin belirlenememesine neden olmaktadır.

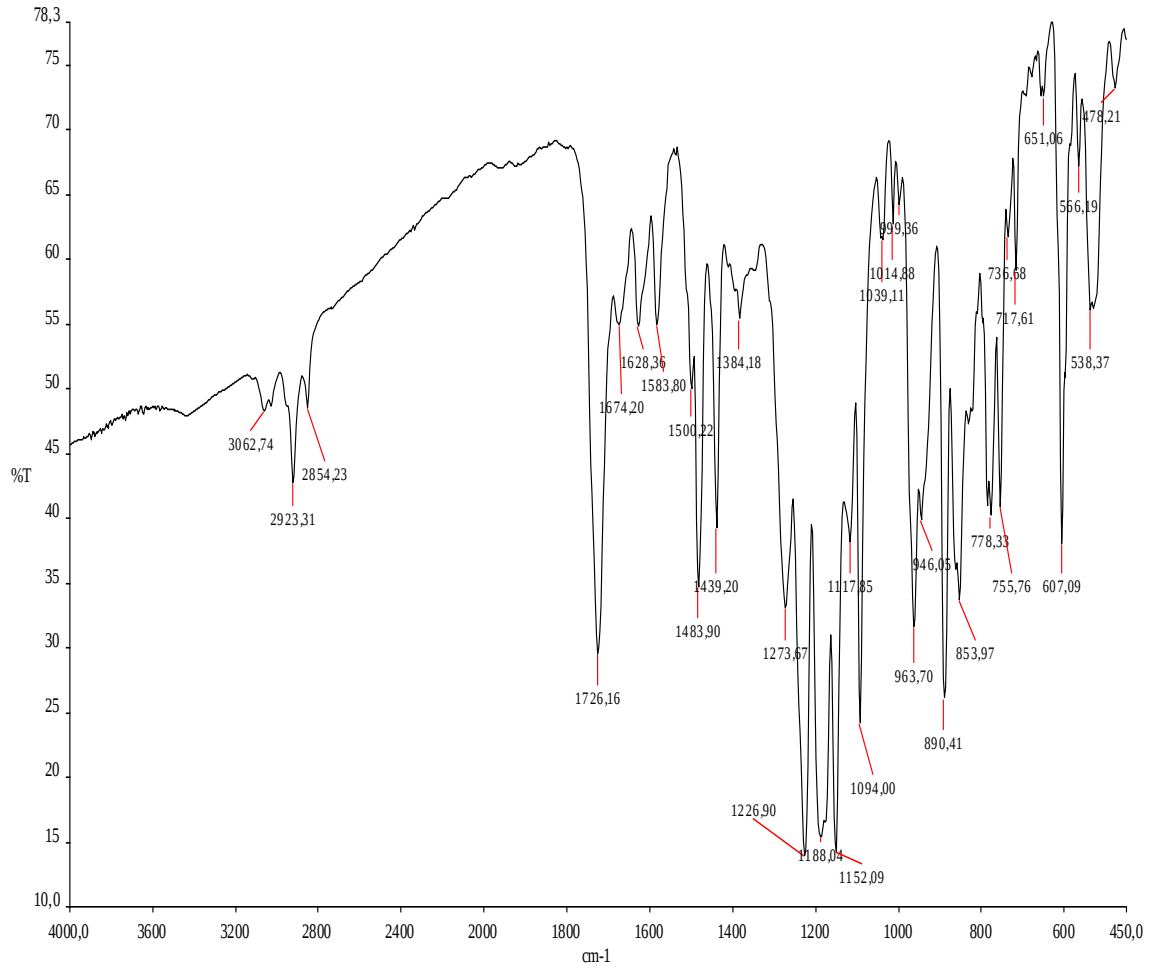
3.7.3. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7b) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.64 g (12.16 mmol) K_2CO_3 ve 0.81 g (3.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (3b) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. soğuk ortamda devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.15 g beyaz katı ürün (7b), %23 verimle elde edildi. Bileşğin moleköl ağırlığı 851.62 g/mol'dür.



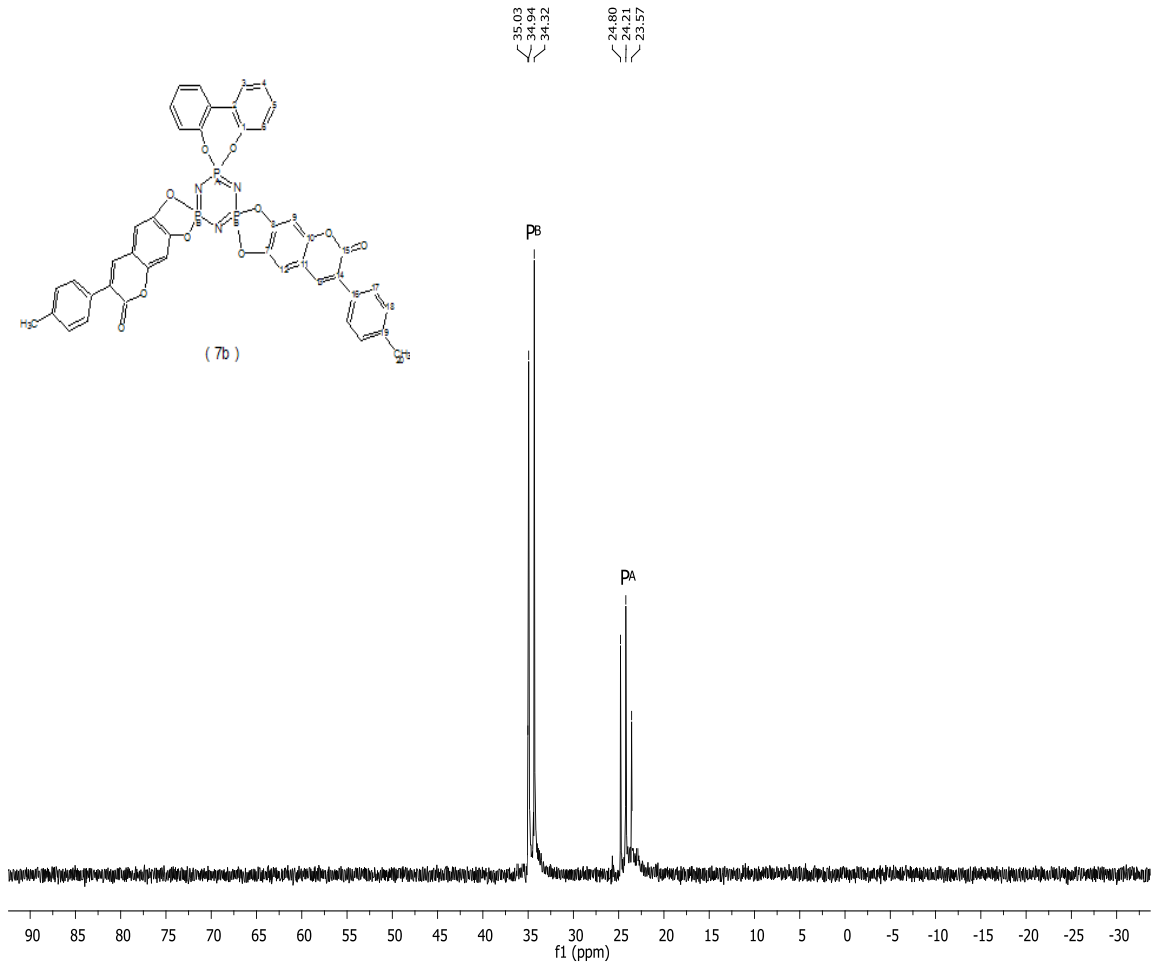
3.7.3.1. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7b) Karakterizasyonu





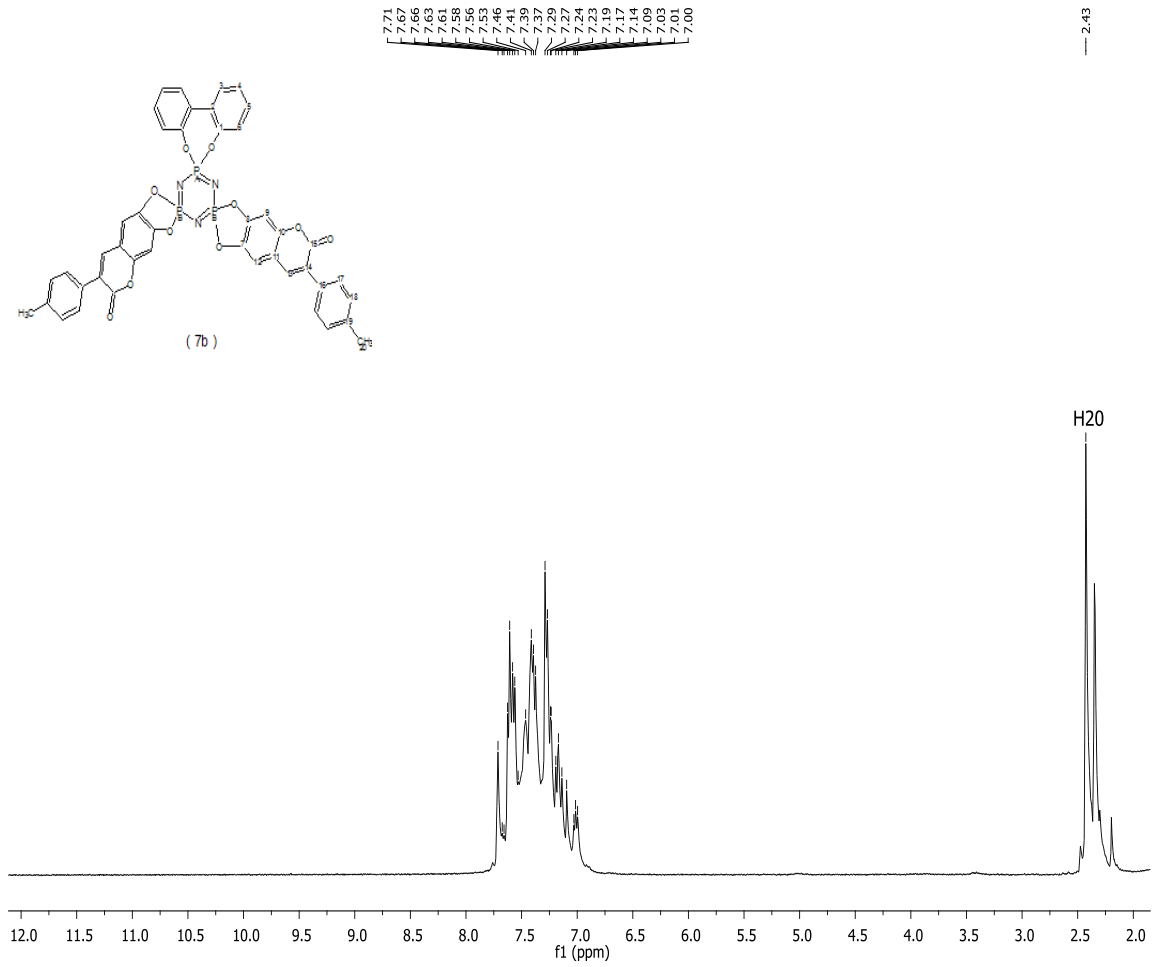
Şekil 3.205: 7b bileşiğinin FT-IR spektrumu

7b bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3062 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2923 ve 2854 cm⁻¹'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna(C=O) ait pik 1726 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1628, 1583 ve 1500 cm⁻¹'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1188 ve 1152 cm⁻¹'de, P-O-C piki 963 cm⁻¹'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 890 ve 853 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3b), 3166 cm⁻¹'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 7b bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



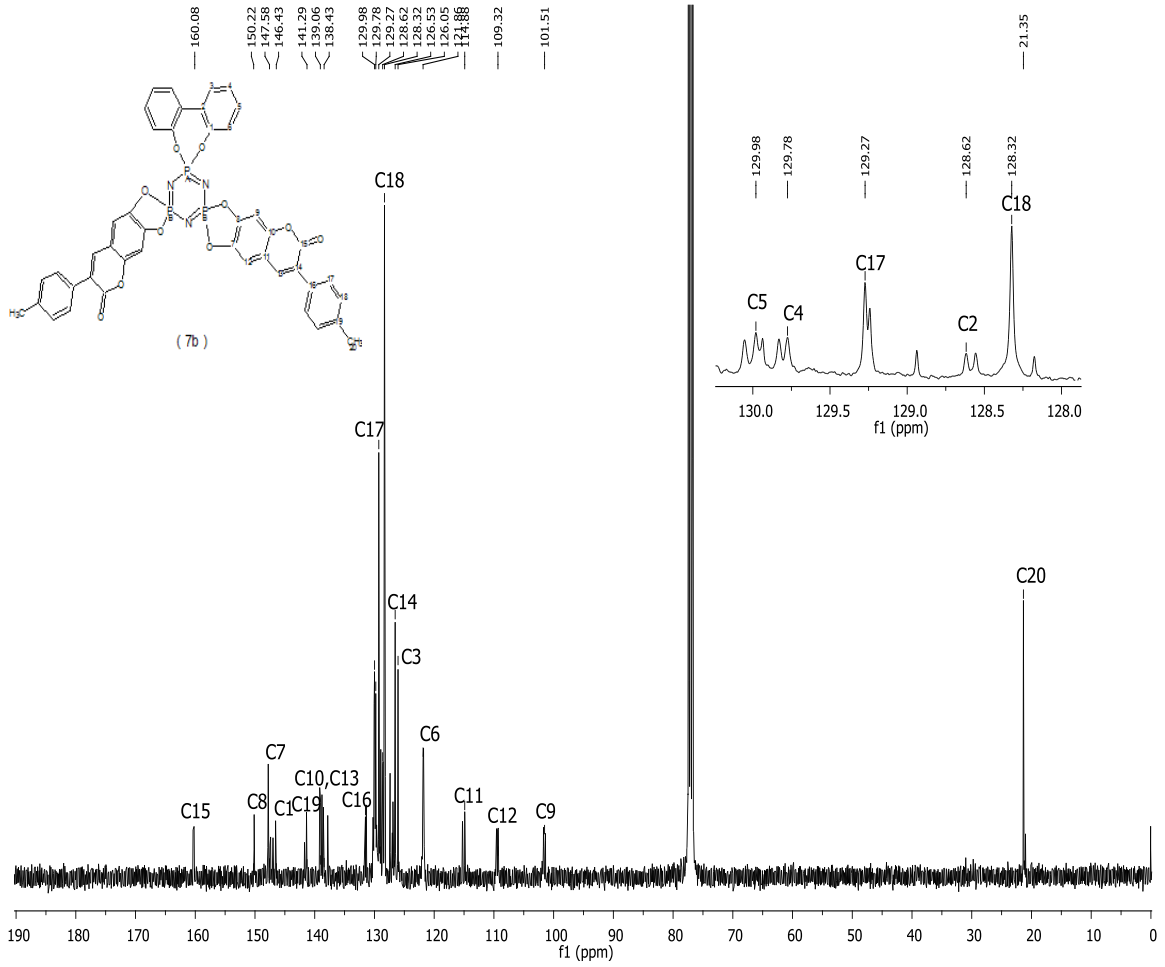
Şekil 3.206: **7b** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **7b** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 34.94 [d, P], 24.21 [t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**3b**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.207: 7b bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

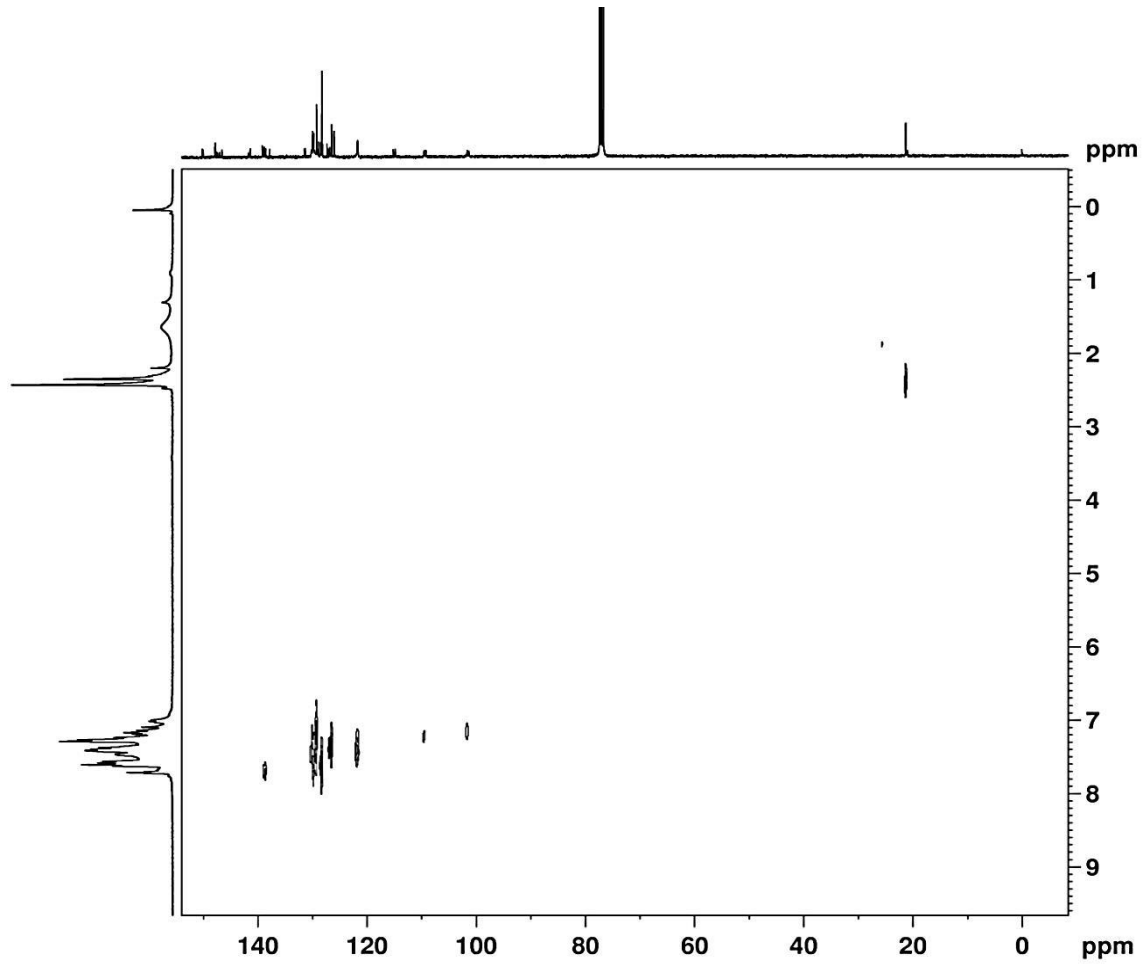
¹H-NMR spektrumunda 2.43 ppm'deki 6 protonluk singlet pik H²⁰, 7.71-7.00 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları(m, 22H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁹, H¹², H¹³, H¹⁷, H¹⁸)'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.47 ve 10.23 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, 7b bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.208: 7b bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

¹³C-NMR spektrumunda 21.35 ppm'deki pik C²⁰, 101.51 ppm'deki pik C⁹, 109.32 ppm'deki pik C¹², 114.88 ppm'deki pik C¹¹, 121.86 ppm'deki pik C⁶, 126.05 ppm'deki pik C³, 126.53 ppm'deki pik C¹⁴, 128.32 ppm'deki pik C¹⁸, 128.62 ppm'deki pik C², 129.27 ppm'deki pik C¹⁷, 129.78 ppm'deki pik C⁴, 129.98 ppm'deki pik C⁵, 131.52 ppm'deki pik C¹⁶, 138.43 ppm'deki pik C¹³, 139.06 ppm'deki pik C¹⁰, 141.29 ppm'deki pik C¹⁹, 146.43 ppm'deki pik C¹, 147.58 ppm'deki pik C⁷, 150.22 ppm'deki pik C⁸ ve 160.08 ppm'deki pik C¹⁵'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl₃'e aittir.

¹³C ve ¹H-NMR spektrum değerlendirmesi HETCOR spektrumu ile desteklenmiştir. HETCOR spektrumu Şekil 3.209'de verilmiştir.

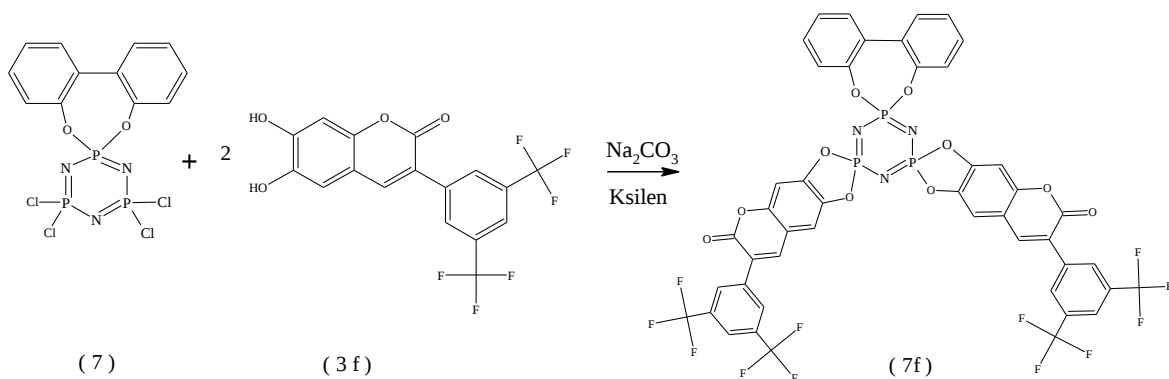


Şekil 3.209: **7b** bileşiğinin HETCOR spektrumu

Sentezlenen **7b** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyal vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiği belirlenememesine neden olmaktadır.

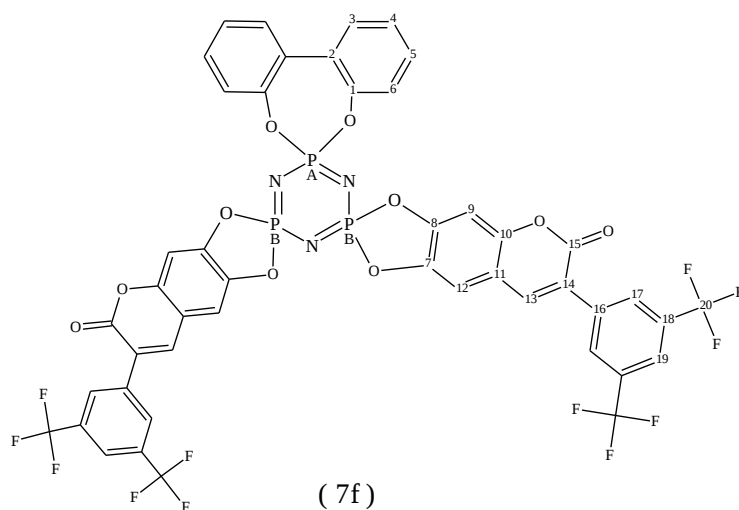
3.7.4. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7f) Sentezi

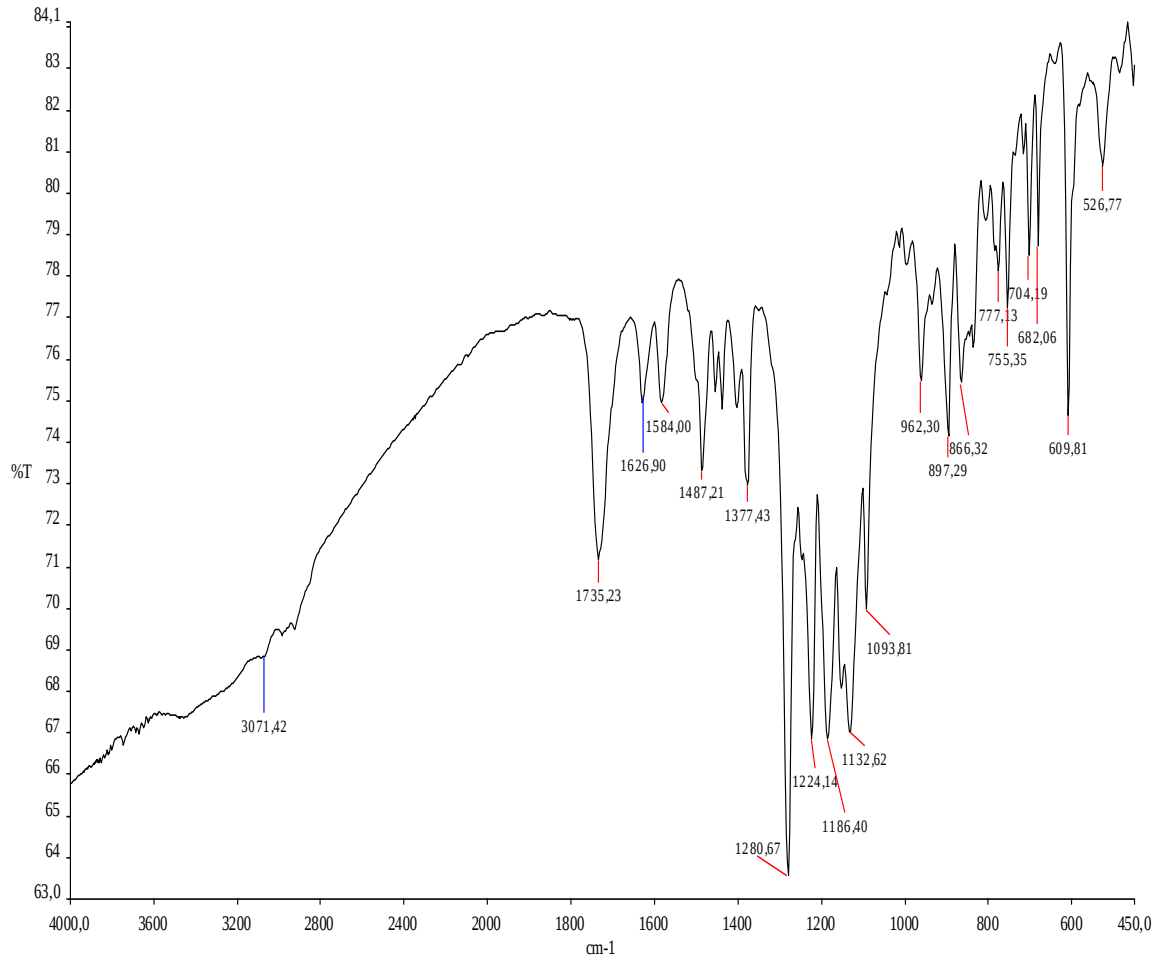
Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.13 g (12.16 mmol) Na₂CO₃ ve 1.18 g (3.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin (3f) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.04 g beyaz katı ürün (7f), %5 verimle elde edildi. Bileşğin moleköl ağırlığı 1095.56 g/mol'dür.



3.7.4.1. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(3,5-Bis(Triflorometil)Fenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7f)

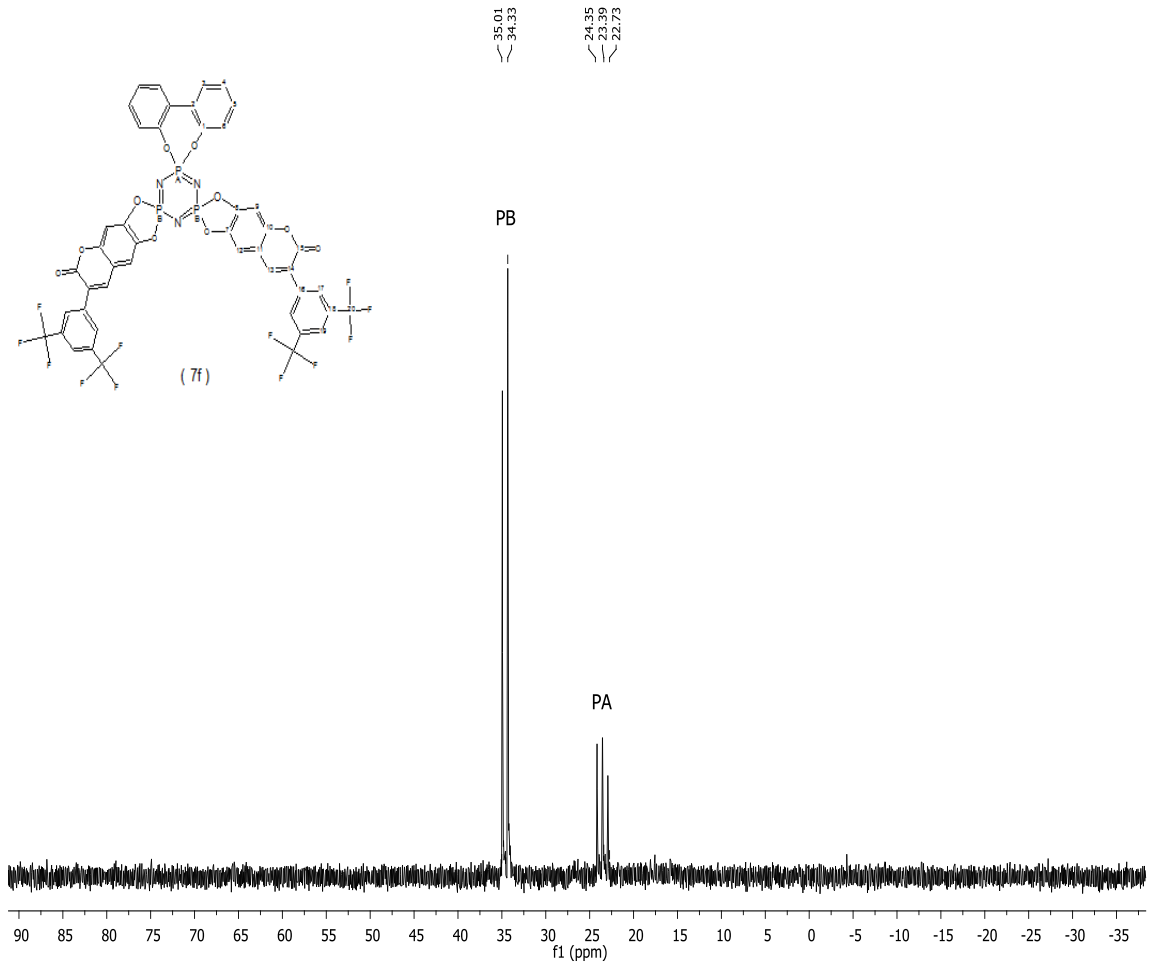
Karakterizasyonu





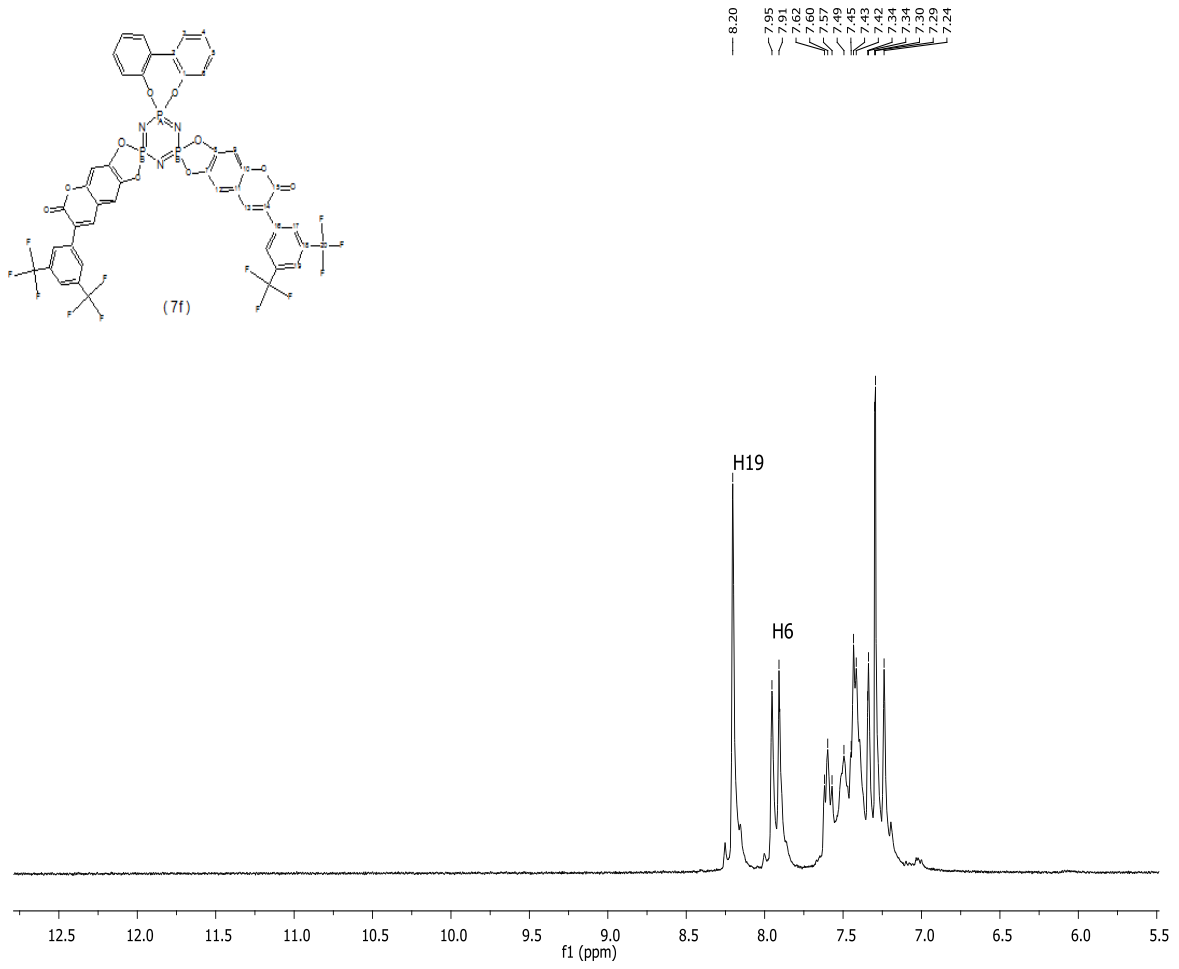
Şekil 3.210: 7f bileşiğinin FT-IR spektrumu

7f bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3071 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1735 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1626 , 1584 ve 1487 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1224 , 1184 ve 1132 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 962 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 897 ve 866 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3f), 3191 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 7f bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



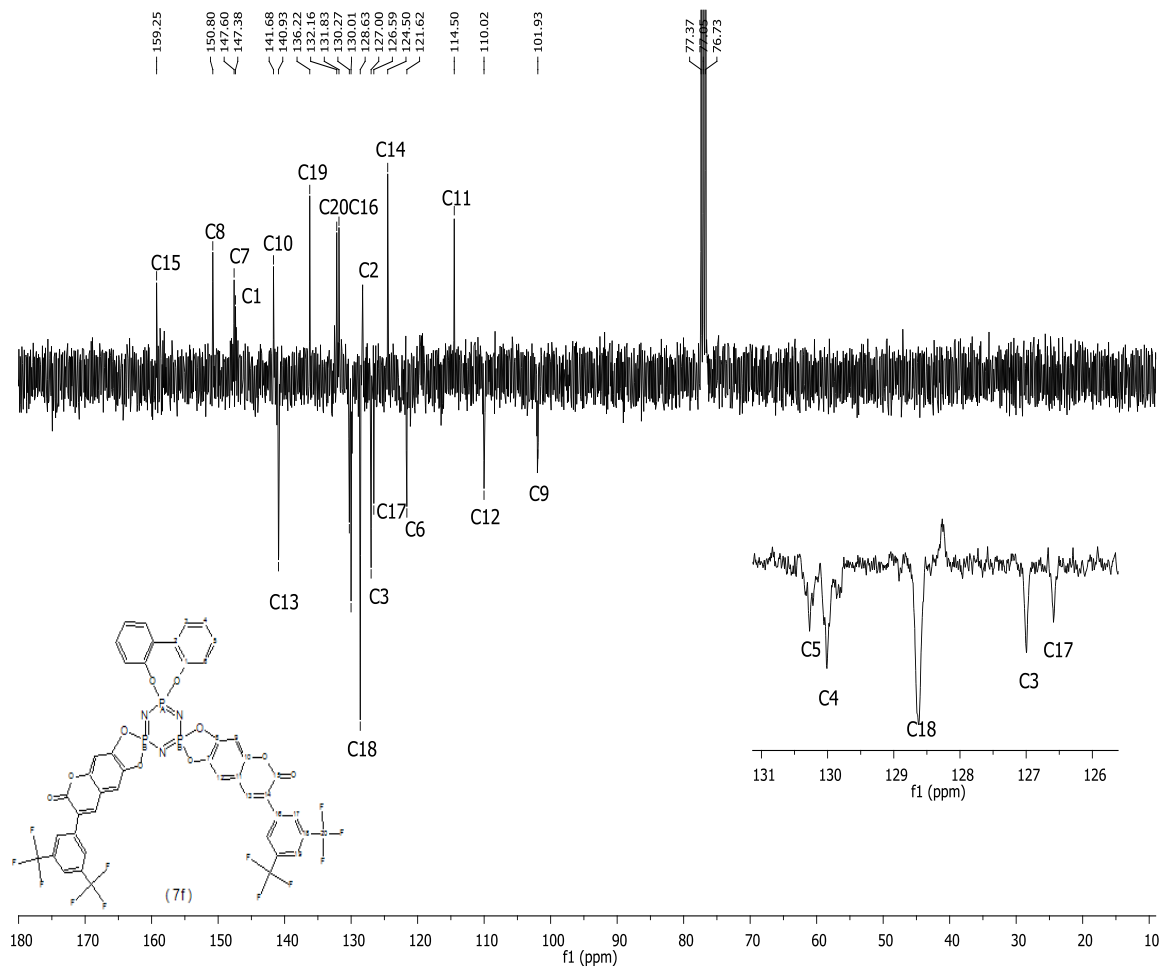
Şekil 3.211: **7f** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **7f** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 35.01 [d, 2P], 24.35 [t, 1P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**3f**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.212: **7f** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

^1H -NMR spektrumunda 8.20 ppm'deki siglet pik H^{19} 'a, 7.95 ppm'deki dublet pik H^{6a} ve 7.62-7.24 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 16H, H^3 , H^4 , H^5 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.64 ve 10.49 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, **7f** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.

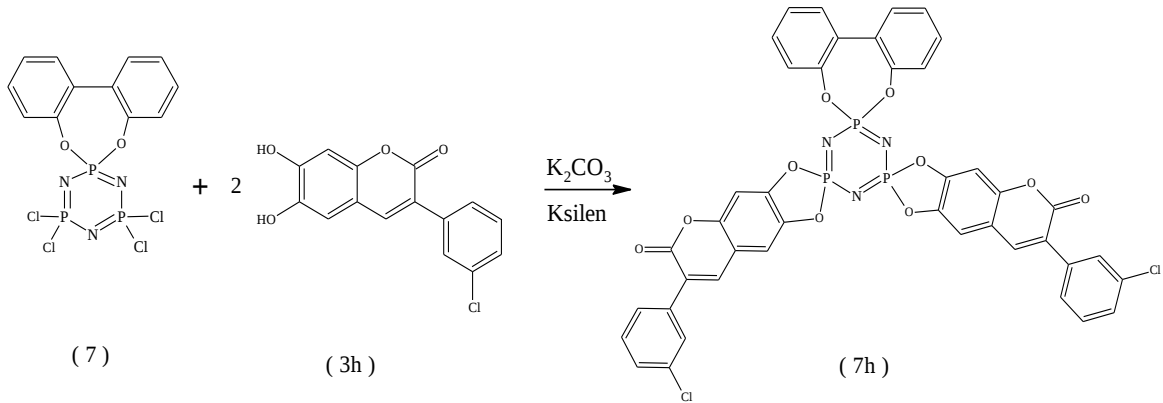


Şekil 3.213: 7f bileşiğinin APT spektrumu

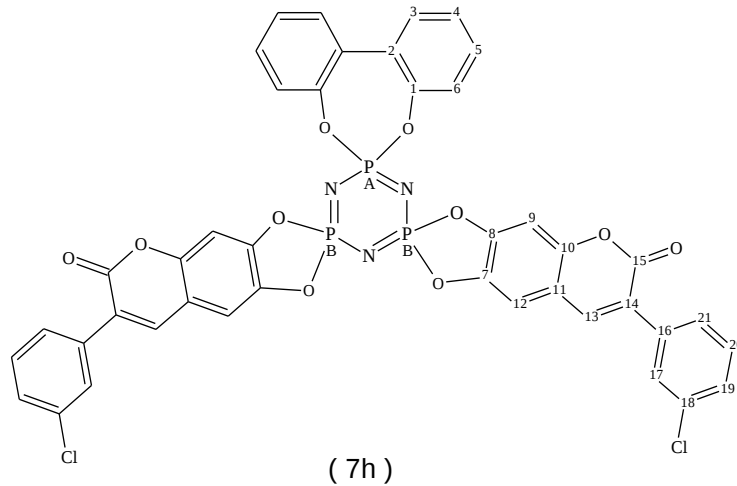
APT spektrumunda 101.93 ppm'deki pik C^9 , 110.02 ppm'deki pik C^{12} , 114.50 ppm'deki pik C^{11} , 121.62 ppm'deki pik C^6 , 124.50 ppm'deki pik C^{14} , 126.59 ppm'deki pik C^{17} , 127.00 ppm'deki pik C^3 , 128.22 ppm'deki pik C^2 , 128.63 ppm'deki pik C^{18} , 130.01 ppm'deki pik C^4 , 130.27 ppm'deki pik C^5 , 131.83 ppm'deki pik C^{16} , 132.16 ppm'deki pik C^{20} , 136.22 ppm'deki pik C^{19} , 140.93 ppm'deki pik C^{13} , 141.68 ppm'deki pik C^{10} , 147.38 ppm'deki pik C^1 , 147.60 ppm'deki pik C^7 , 150.80 ppm'deki pik C^8 ve 159.25 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan $CDCl_3$ 'e aittir.

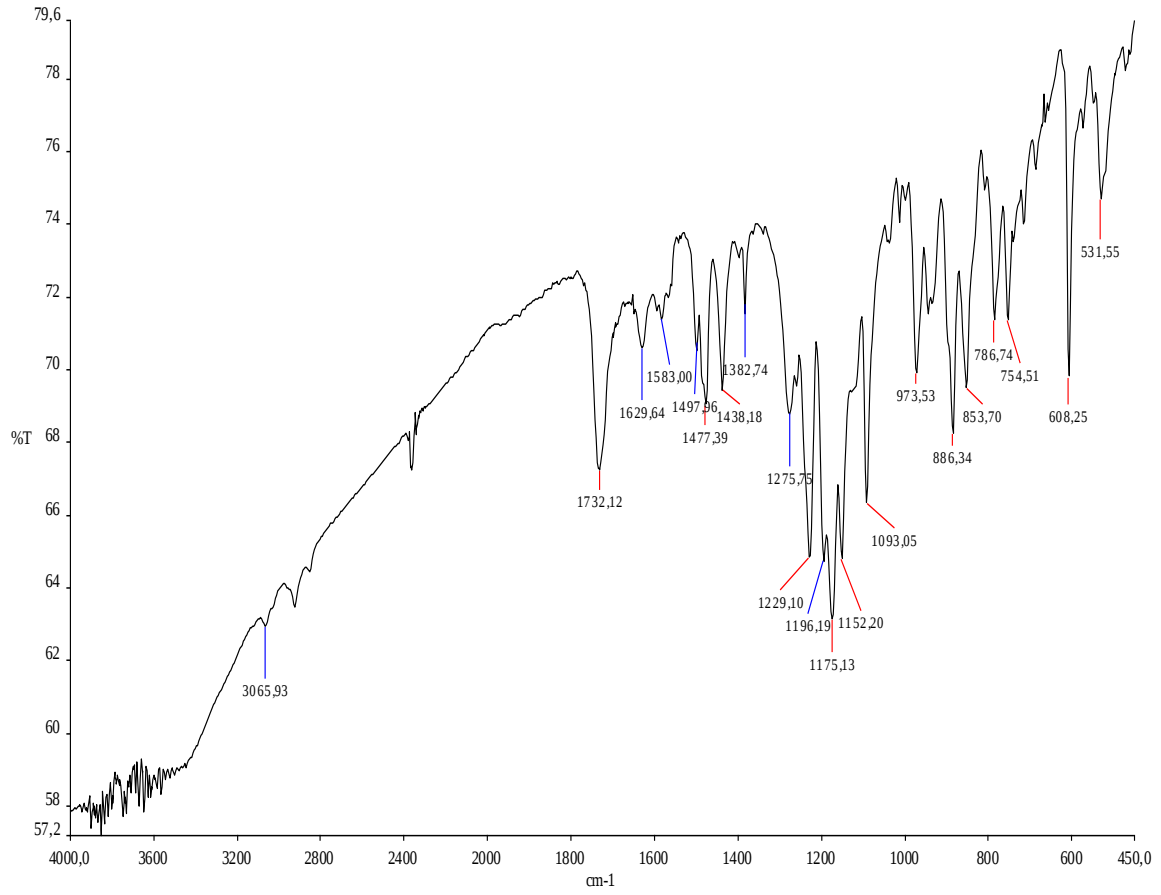
3.7.5. 2,2,4,4-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7h) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.68 g (12.16 mmol) K₂CO₃ ve 0.88 g (3.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (3h) ilave edildi. Reaksiyona 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra, 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.03 g beyaz katı ürün (7h), %5 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 892.46 g/mol'dür.



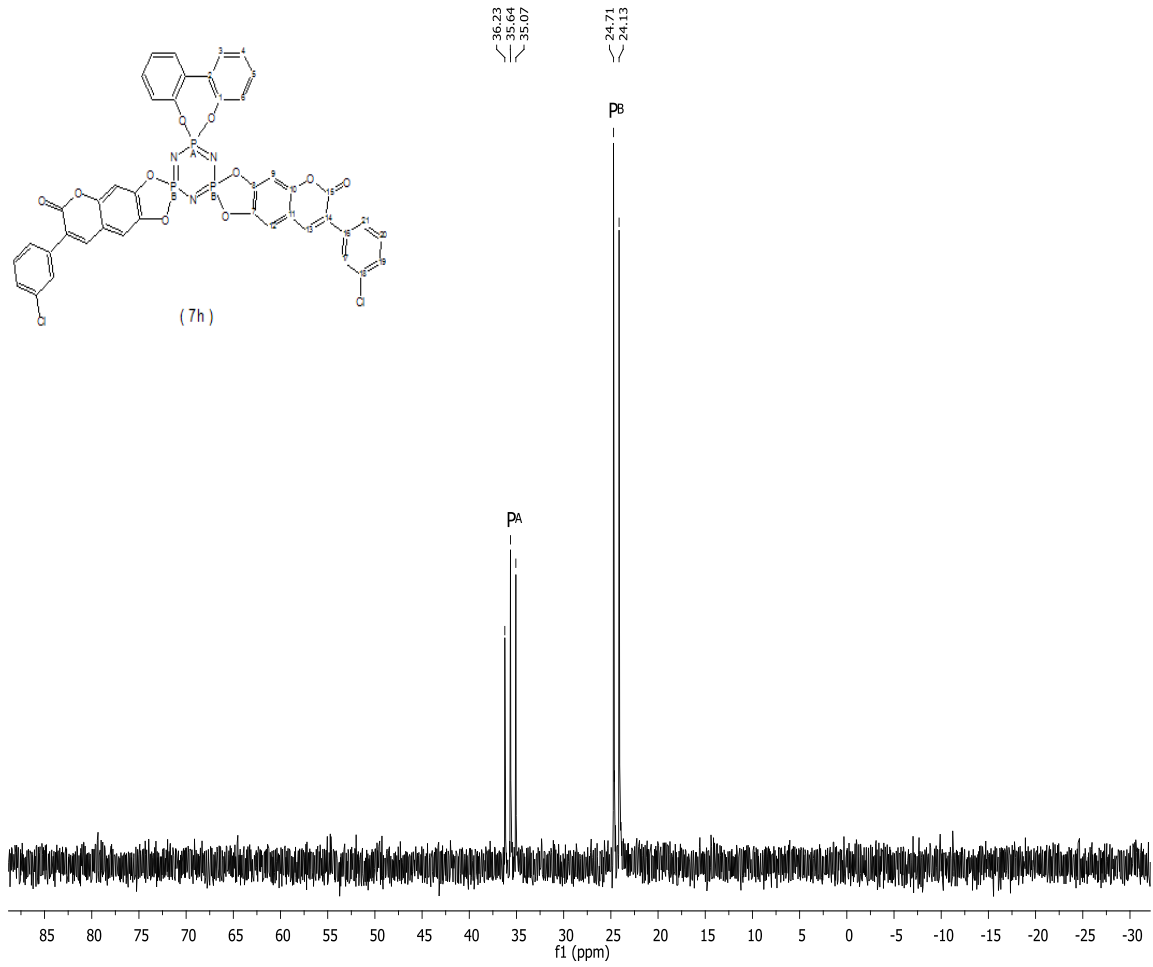
3.7.5.1. 2,2,4,4-Bis[Spiro(6,7-Dioksi-3-(3-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7h) Karakterizasyonu





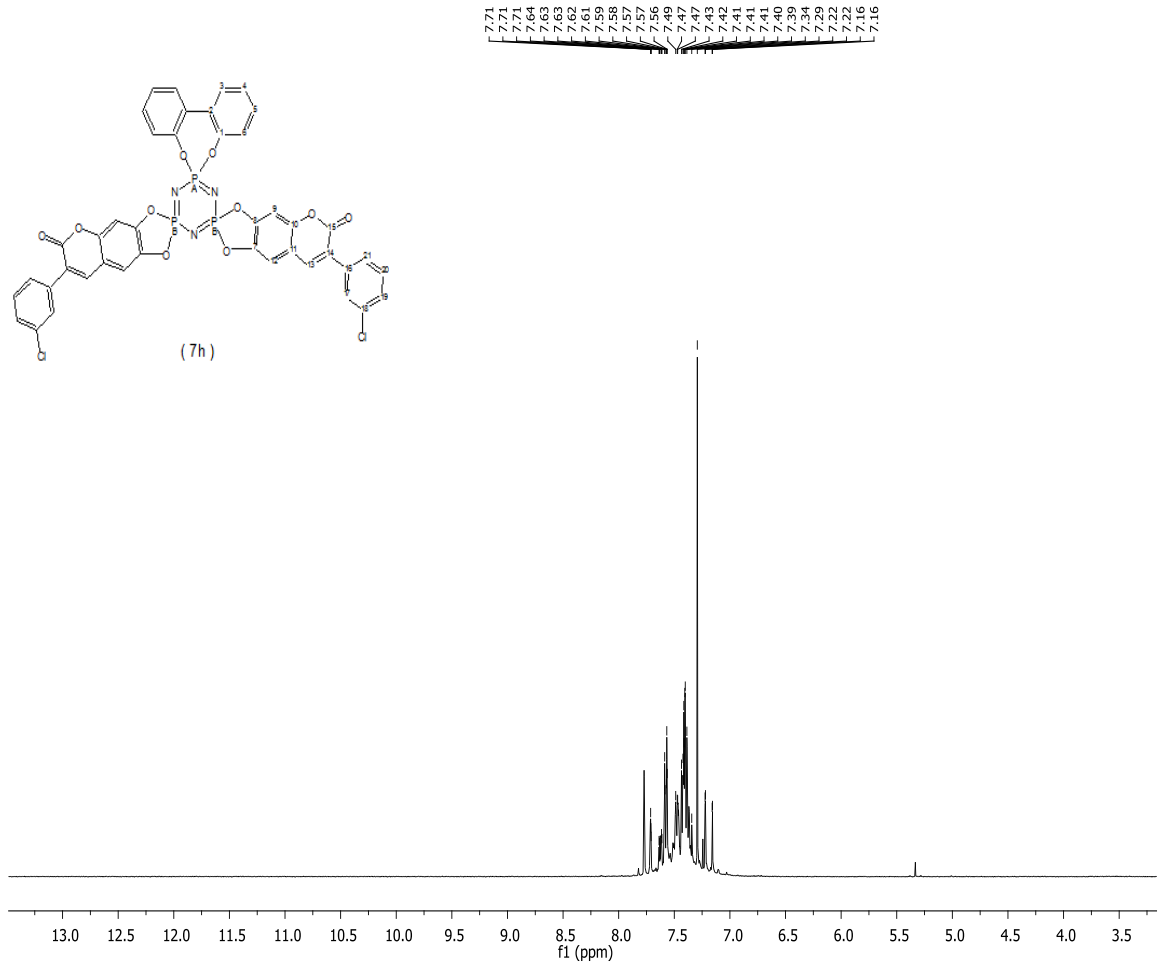
Şekil 3.214: 7h bileşiğinin FT-IR spektrumu

7h bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1732 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1629 , 1583 ve 1497 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1196 , 1175 ve 1152 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 973 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 ve 853 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3h), 3170 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 7h bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



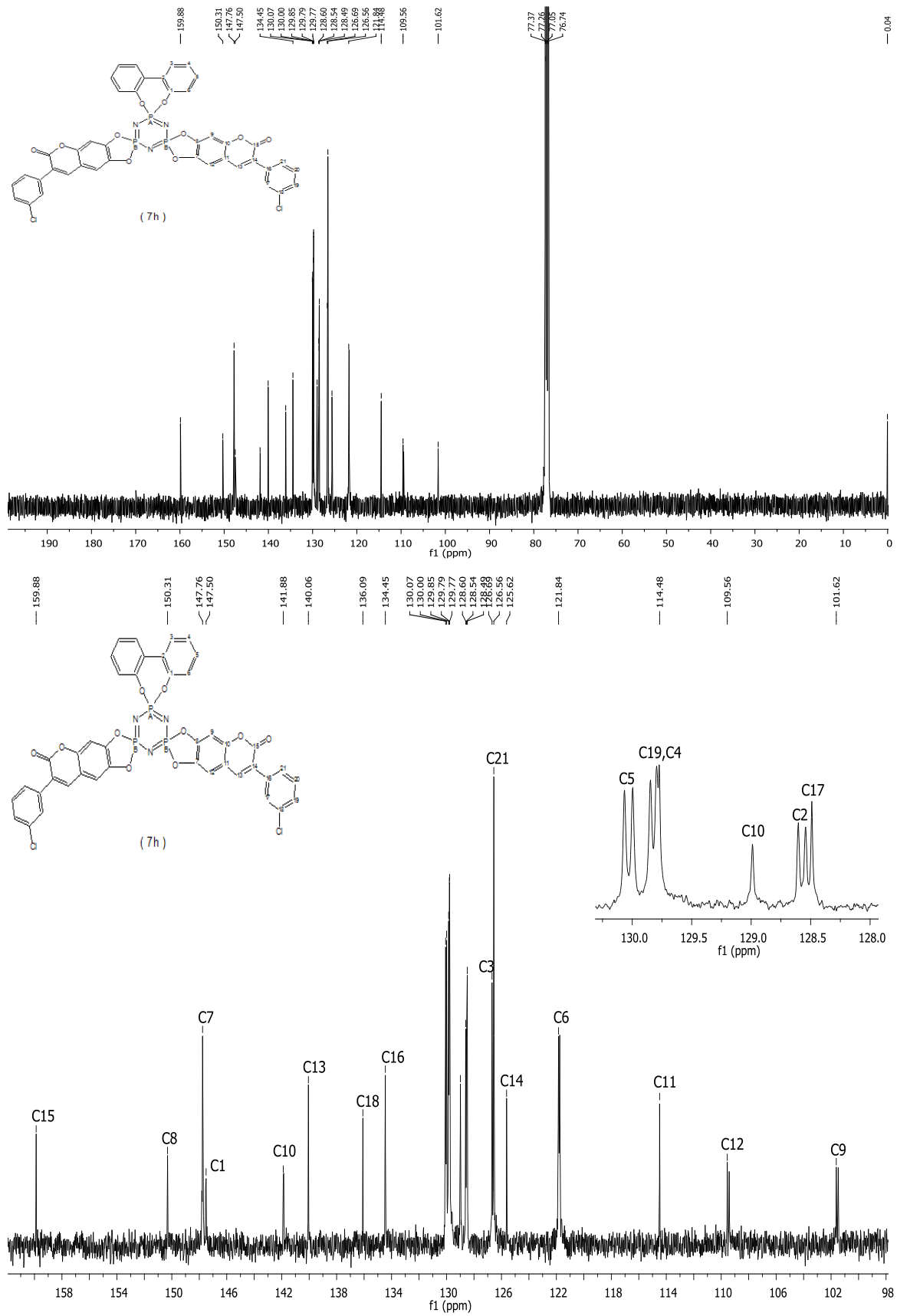
Şekil 3.215: **7h** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **7h** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 35.64 [t, 2P], 24.71 [d, 1P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**3h**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.216: **7h** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

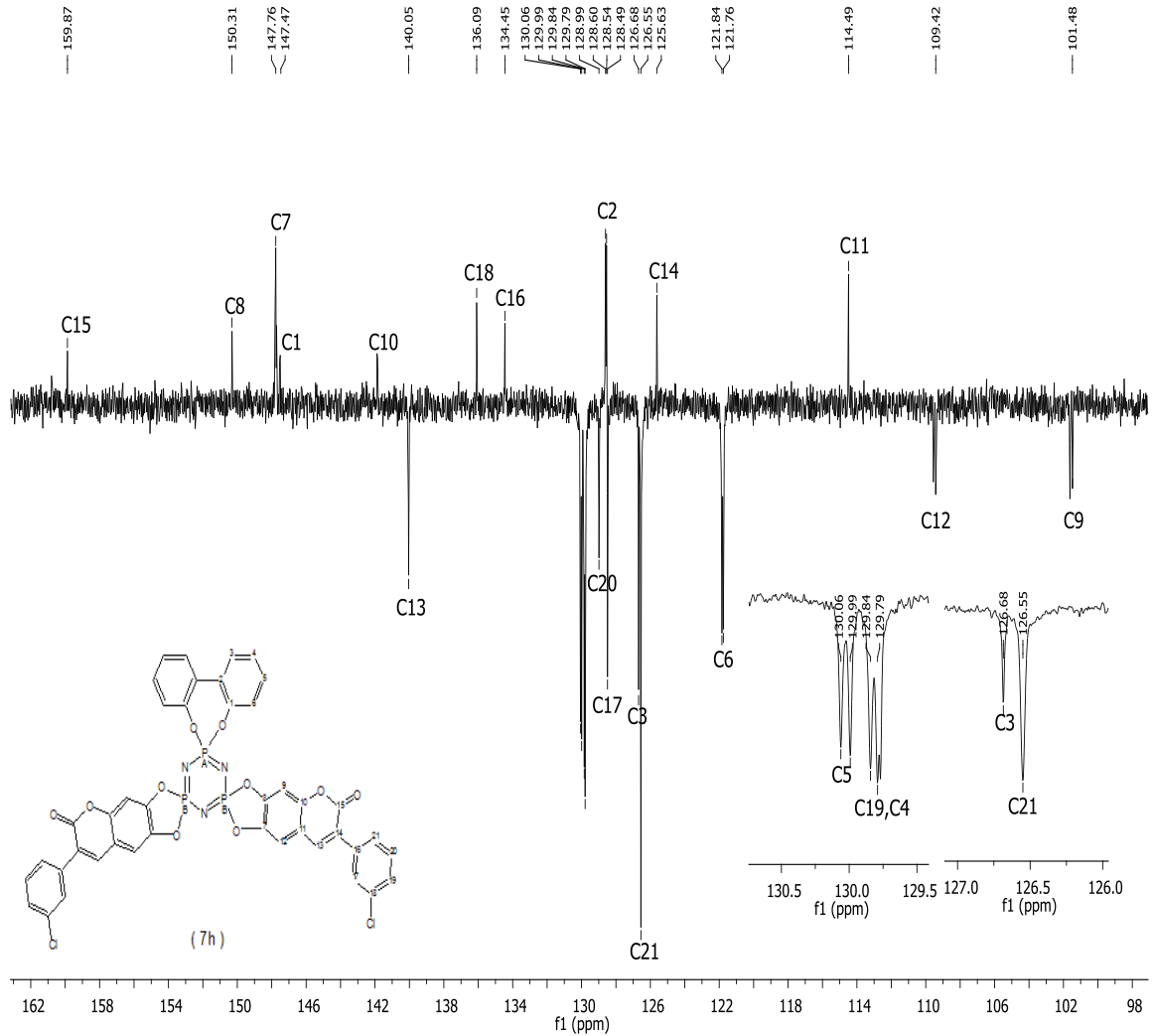
¹H-NMR spektrumunda 7.16-7.72 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 22H, H³, H⁴, H⁵, H⁶, H⁹, H¹², H¹³, H¹⁷, H¹⁹, H²⁰, H²¹)'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.55 ve 10.36 ppm'de gözlenen –OH protonlarının, **7h** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.217: 7h bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.62 ppm'deki pik C^9 , 109.55 ppm'deki pik C^{12} , 114.49 ppm'deki pik C^{11} , 121.84 ppm'deki pik C^6 , 125.63 ppm'deki pik C^{14} , 125.63 ppm'deki pik C^{21} , 126.68 ppm'deki pik C^3 , 128.55 ppm'deki pik C^{17} , 128.60 ppm'deki pik C^2 , 128.99 ppm'deki pik C^{20} , 129.79-129.84 ppm'deki pikler C^4 ve C^{19} , 130.06 ppm'deki pik C^5 , 134.45 ppm'deki pik C^{16} , 136.09 ppm'deki pik C^{18} , 140.05 ppm'deki pik C^{13} , 141.85 ppm'deki pik C^{10} , 147.47 ppm'deki pik C^1 , 147.76 ppm'deki pik C^7 , 150.31 ppm'deki pik C^8 ve 159.87 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 77.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

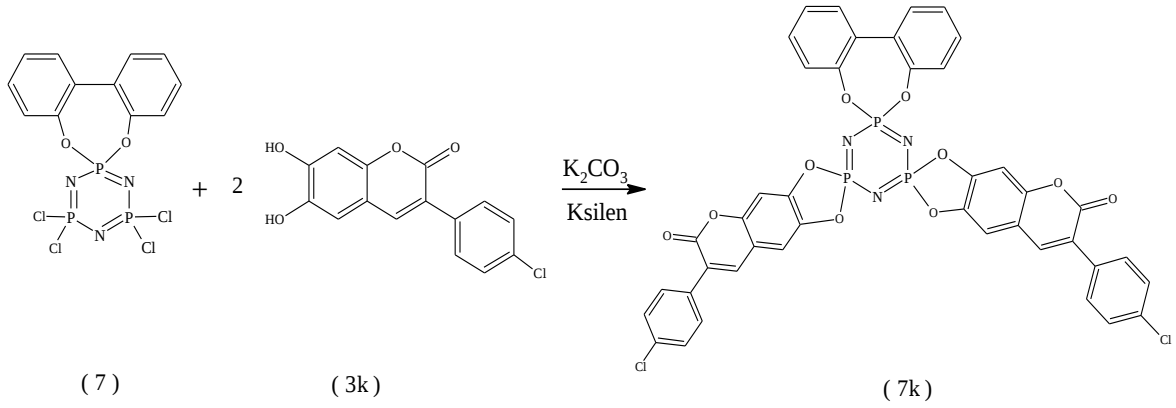
^{13}C -NMR spektrum değerlendirmesi APT ile desteklenmiştir. APT spektrumu Şekil 3.218'de verilmiştir.



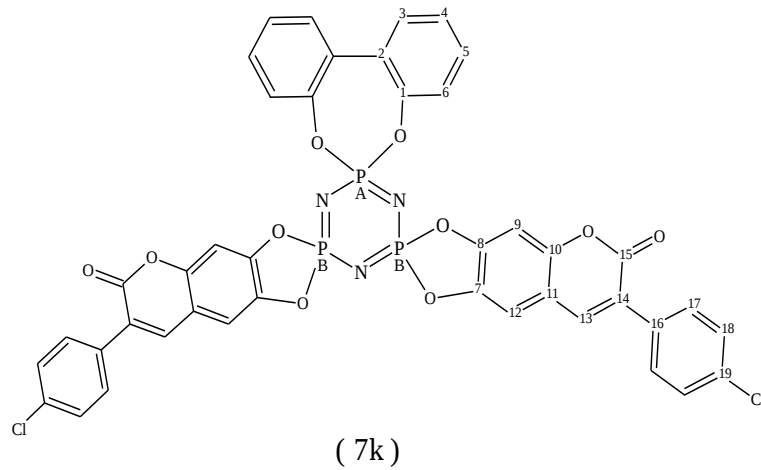
Şekil 3.218: 7h bileşiğinin APT spektrumu

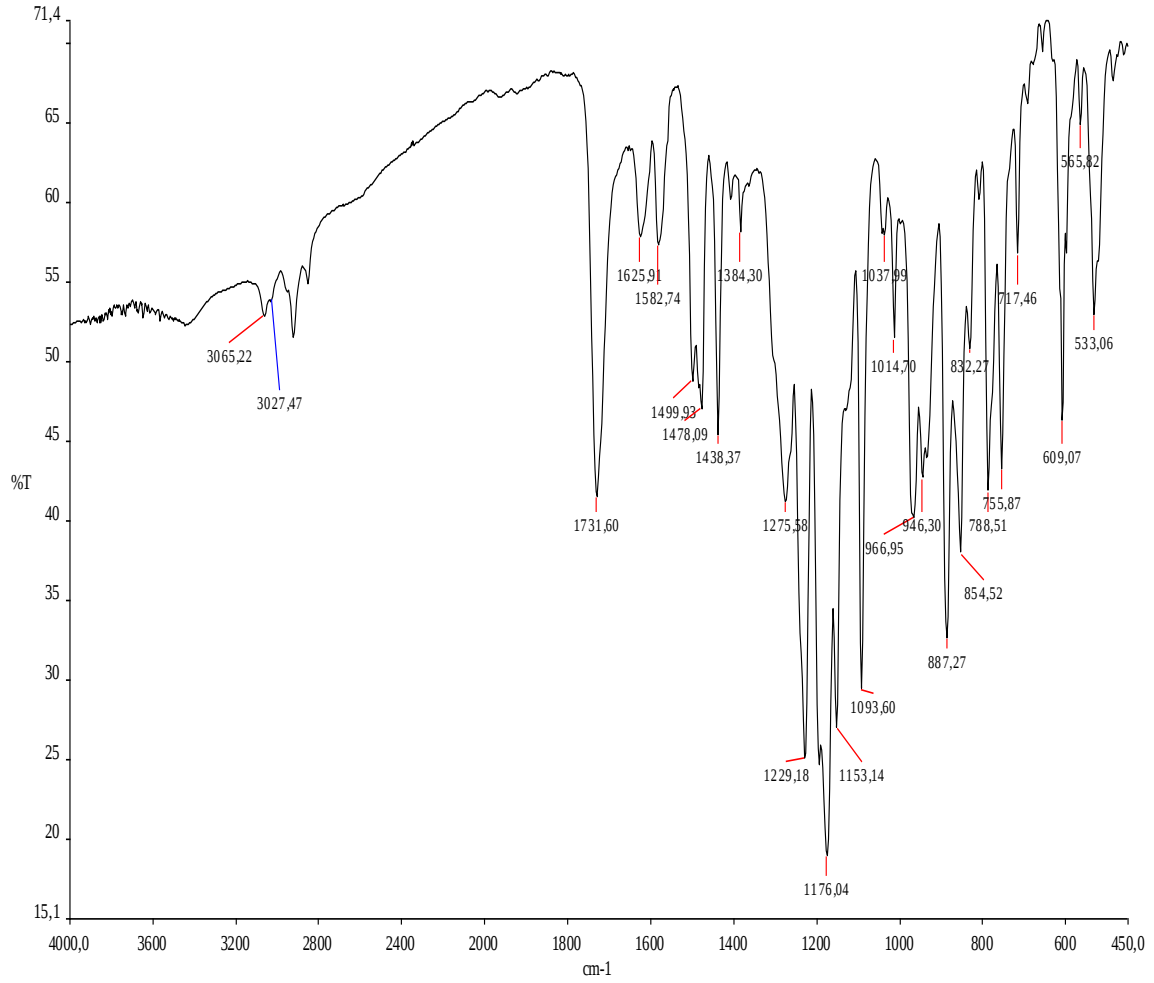
3.7.6. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7k) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.64 g (12.16 mmol) K₂CO₃ ve 0.88 g (3.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (3k) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra, 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.04 g beyaz katı ürün (7k), %7 verimle elde edildi. Bileşğin molekül ağırlığı 892.46 g/mol'dür.



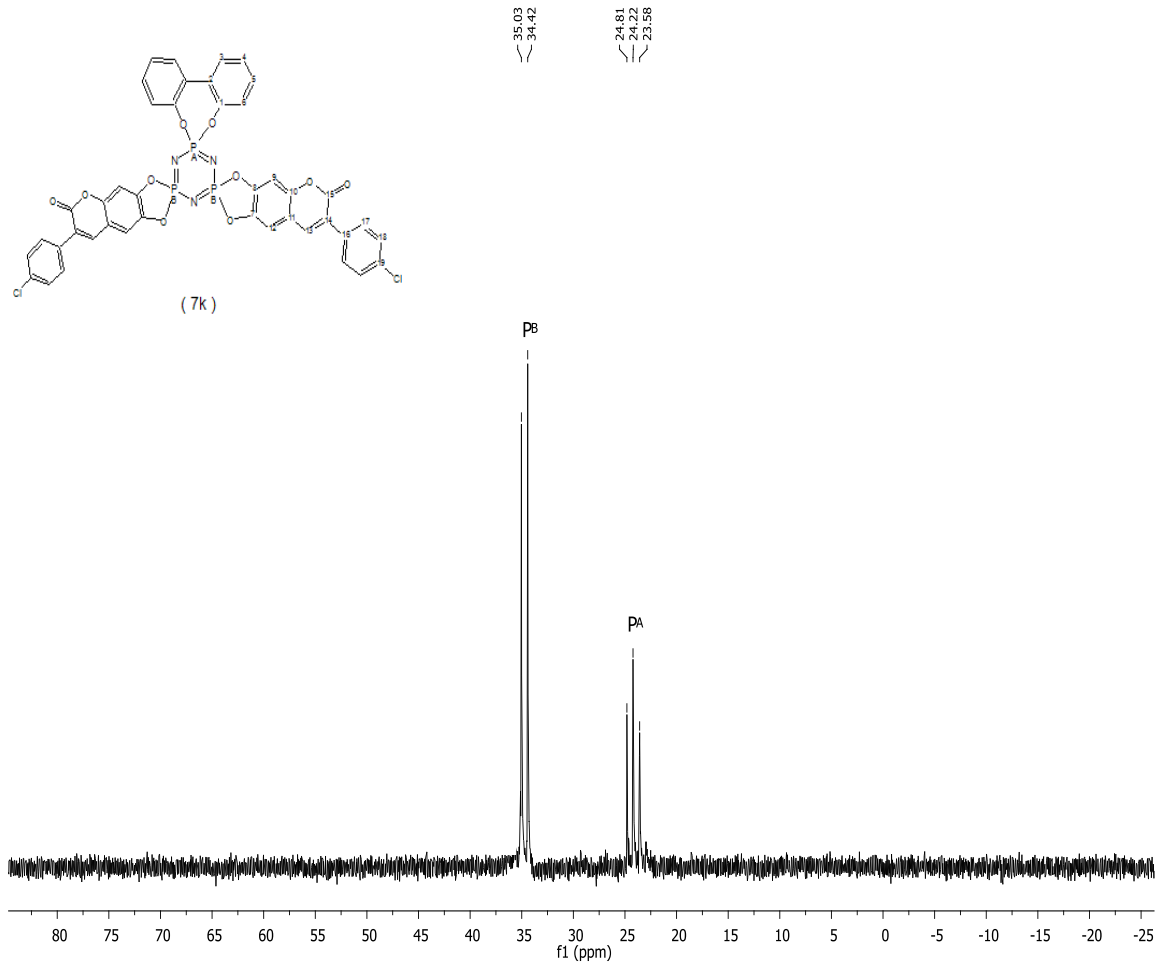
3.7.6.1. 2,2,4,4-Bis[Spino(6,7-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (7k) Karakterizasyonu





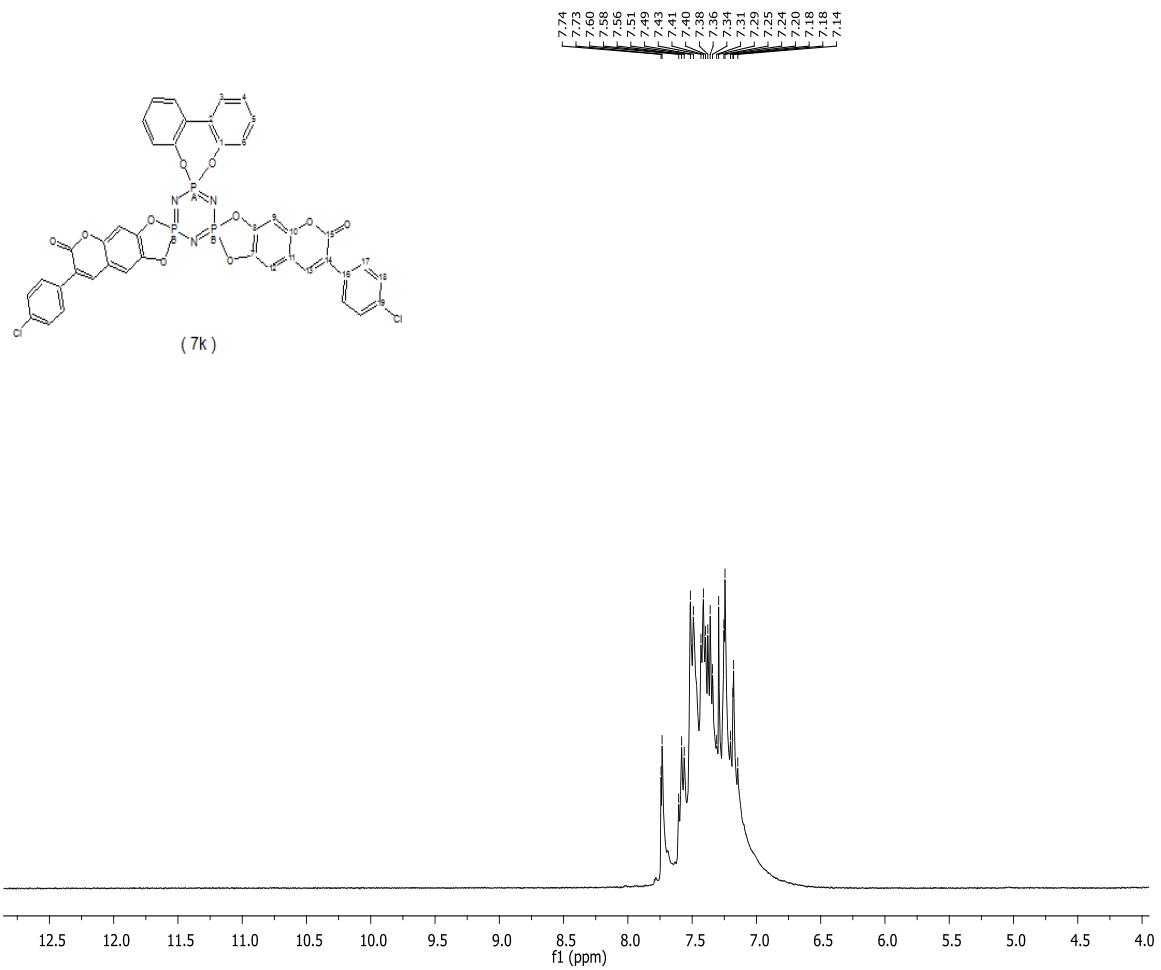
Şekil 3.219: 7k bileşiğinin FT-IR spektrumu

7k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 ve 3027 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1731 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1625, 1582 ve 1499 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190, 1176 ve 1153 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 966 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 ve 854 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (3k), 3197 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 7k bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



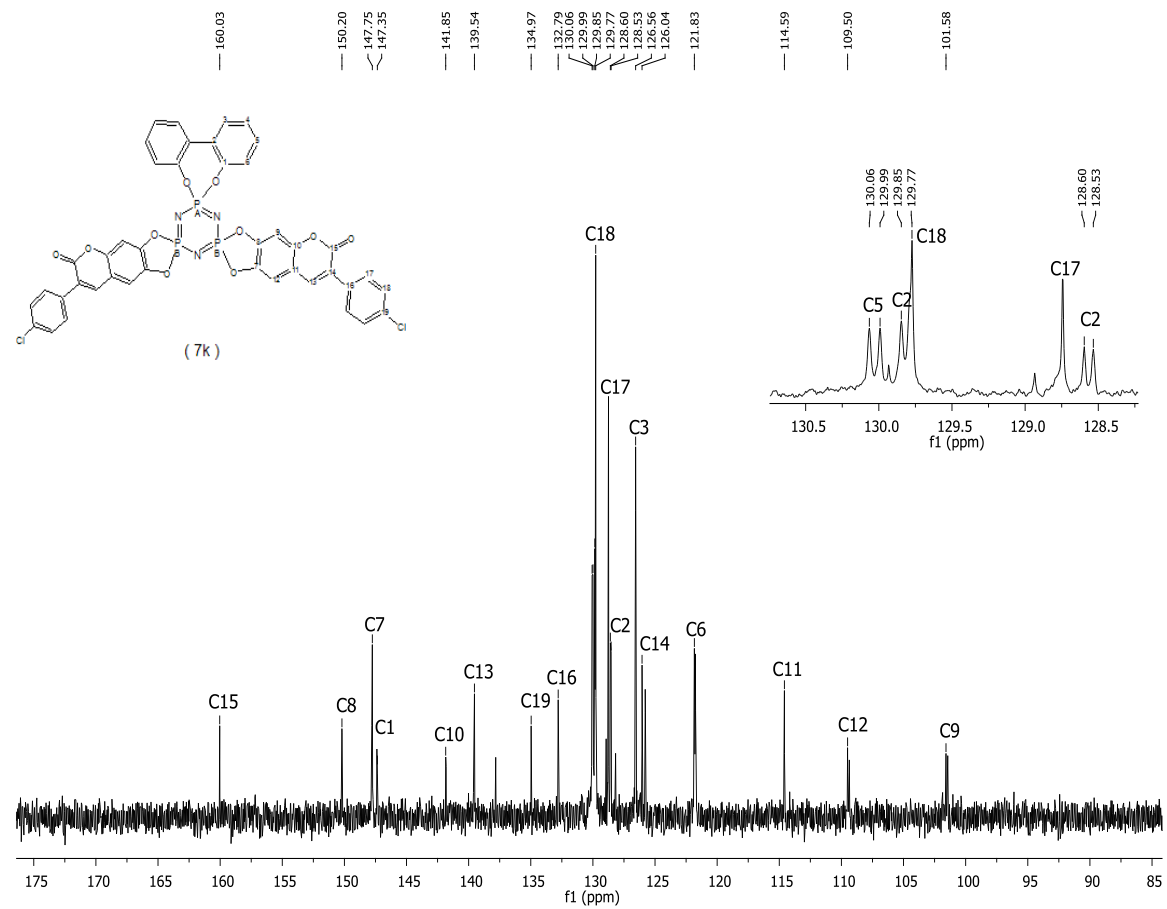
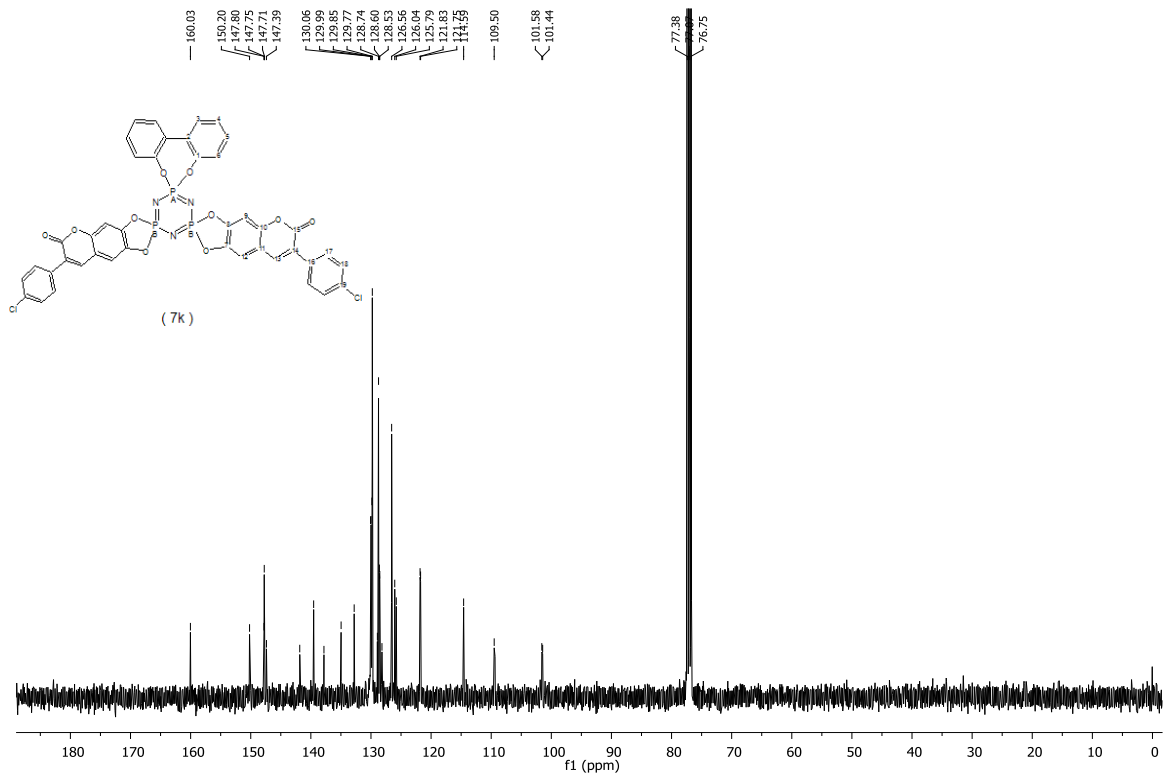
Şekil 3.220: **7k** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **7k** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 35.03 [d, P], 24.22 [t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**3k**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.221: **7k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

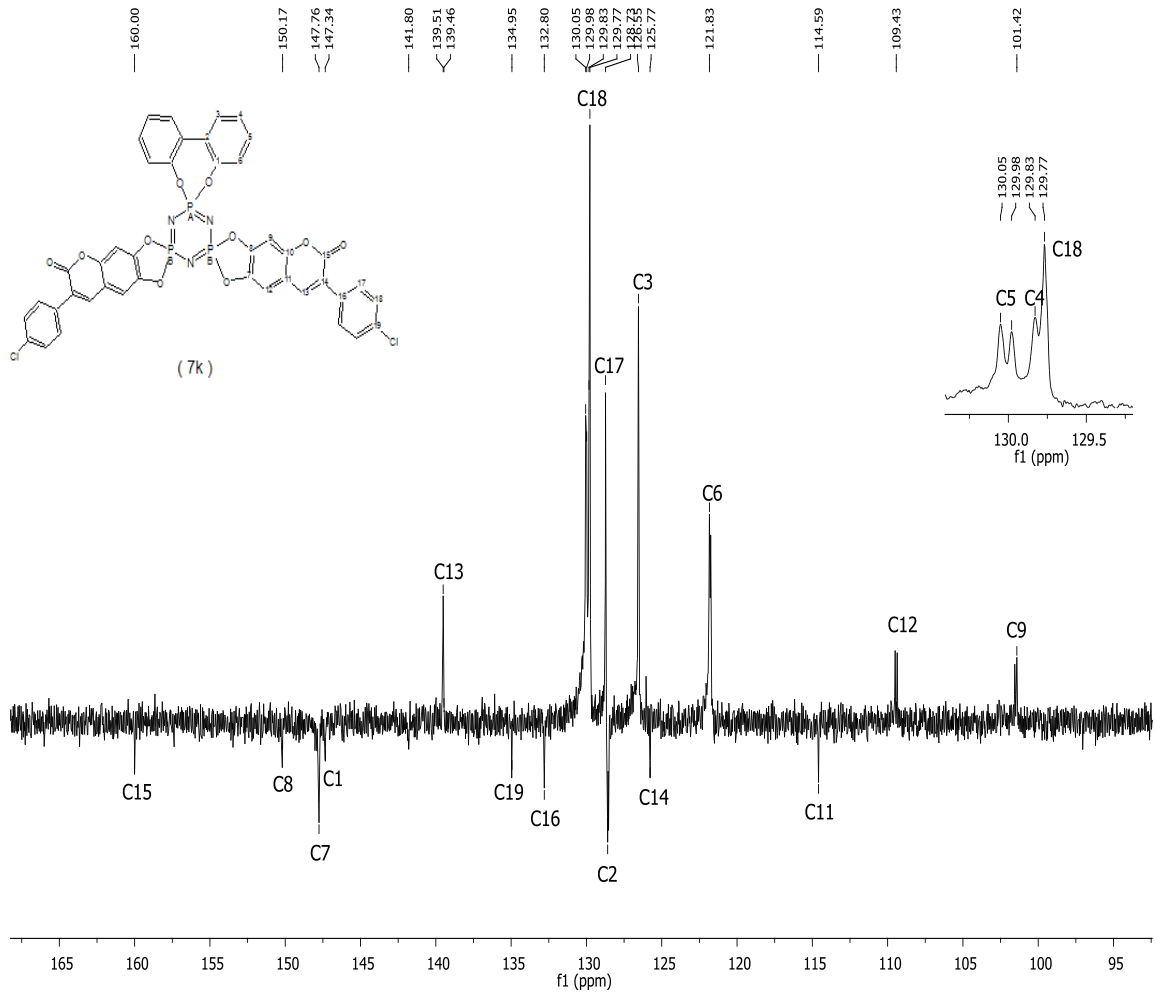
^1H -NMR spektrumunda 7.74-7.14 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 22H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.56 ve 10.34 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **7k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



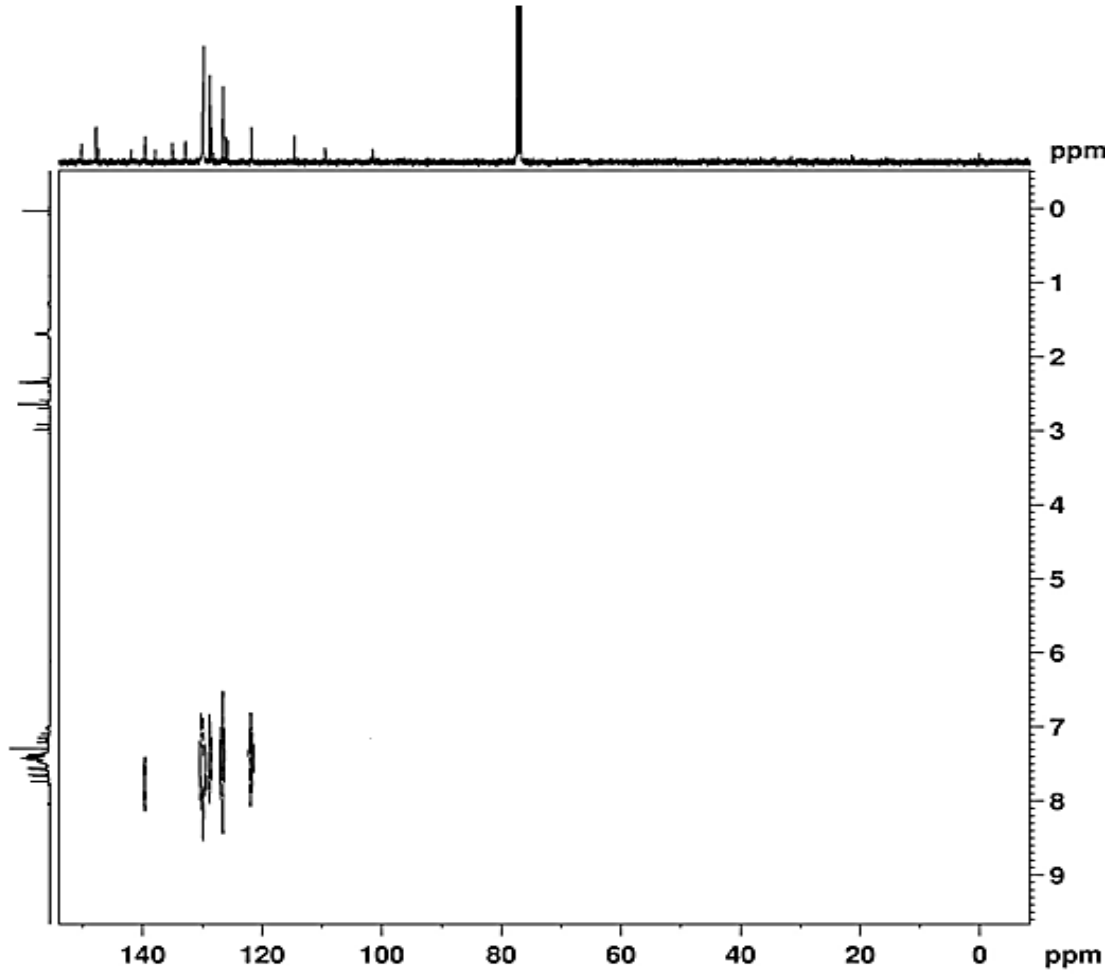
Şekil 3.222: 7k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 101.58 ppm'deki pik C^9 , 109.50 ppm'deki pik C^{12} , 114.59 ppm'deki pik C^{11} , 121.83 ppm'deki pik C^6 , 125.79 ppm'deki pik C^{14} , 126.56 ppm'deki pik C^3 , 128.60 ppm'deki pik C^2 , 128.74 ppm'deki pik C^{17} , 129.77 ppm'deki pik C^{18} , 129.87 ppm'deki pik C^4 , 130.06 ppm'deki pik C^5 , 132.70 ppm'deki pik C^{16} , 134.97 ppm'deki pik C^{19} , 139.54 ppm'deki pik C^{13} , 141.85 ppm'deki pik C^{10} , 147.35 ppm'deki pik C^1 , 147.85 ppm'deki pik C^7 , 150.20 ppm'deki pik C^8 ve 160.03 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.223 ve Şekil 3.224'de verilmiştir.



Şekil 3.223: 7k bileşiğinin APT spektrumu

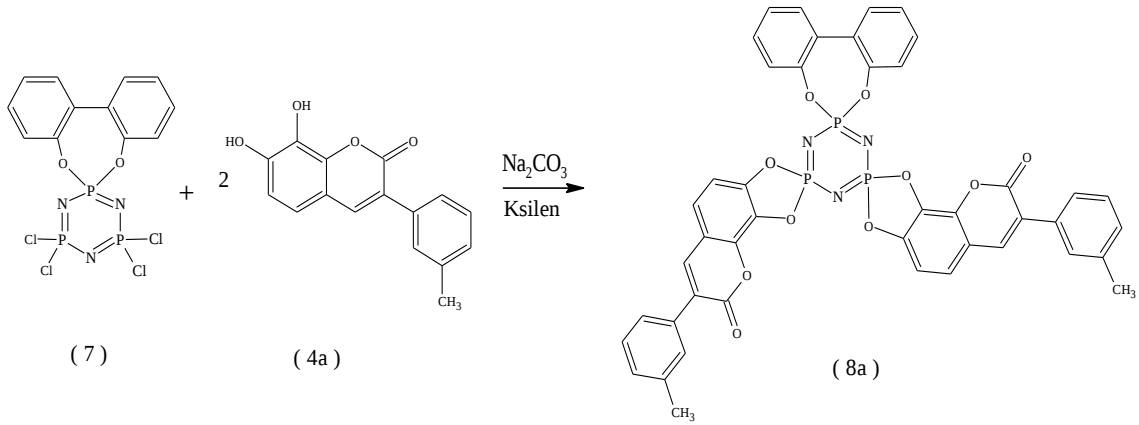


Şekil 3.224: 7k bileşiğinin HETCORspektrumu

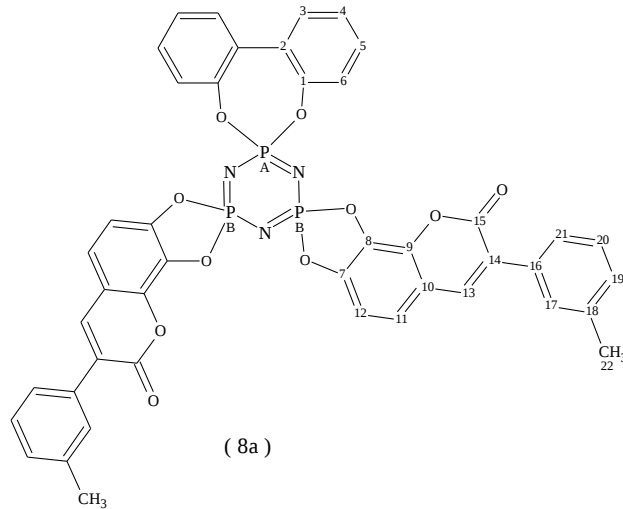
Sentezlenen 7k fosfazen bileşiğinde aromatik –CH; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

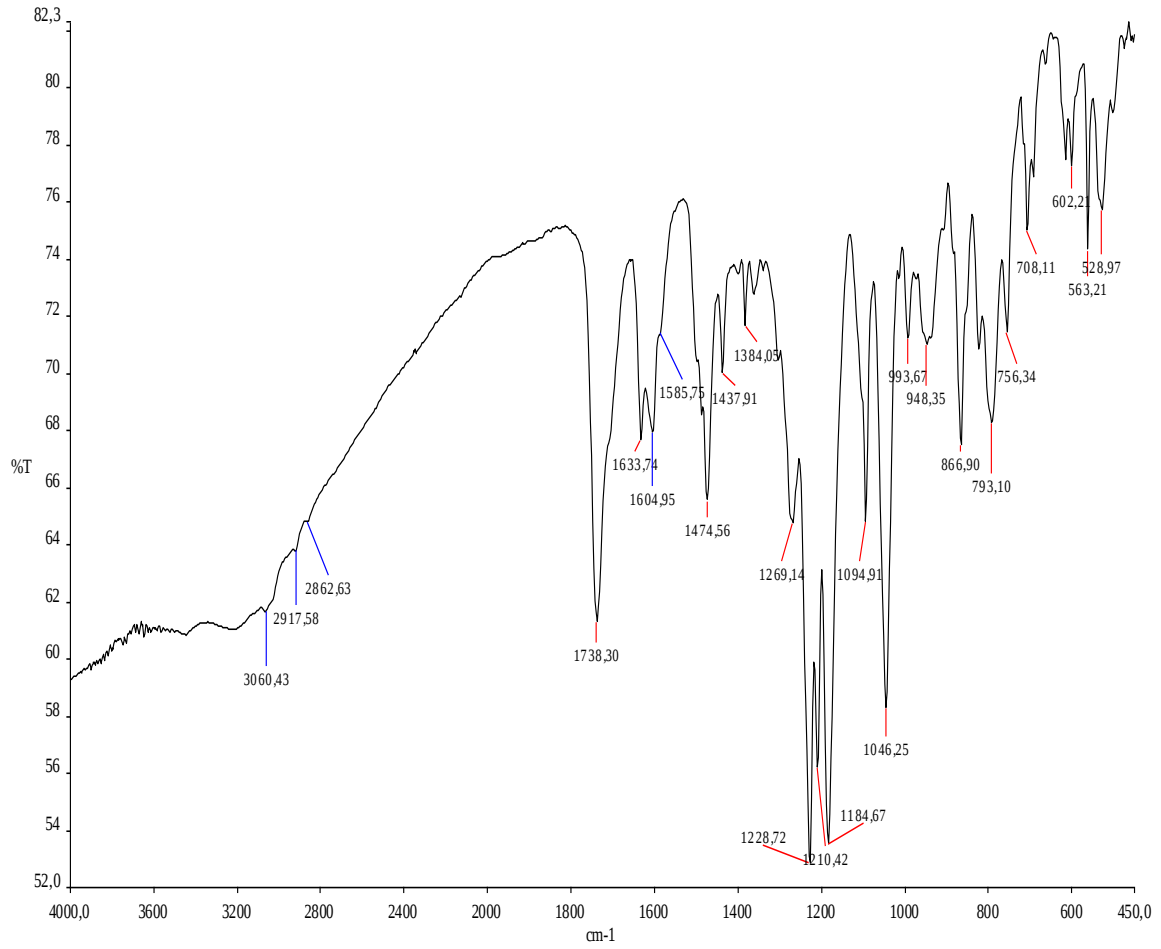
3.7.7. 2,2,4,4-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8a) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (7), üzerine 1.28 g (12.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.81 g (3.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (4a) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. soğuk ortamda devam ettikten sonra, 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.15 g beyaz katı ürün (8a), %23 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 851.62 g/mol'dür.



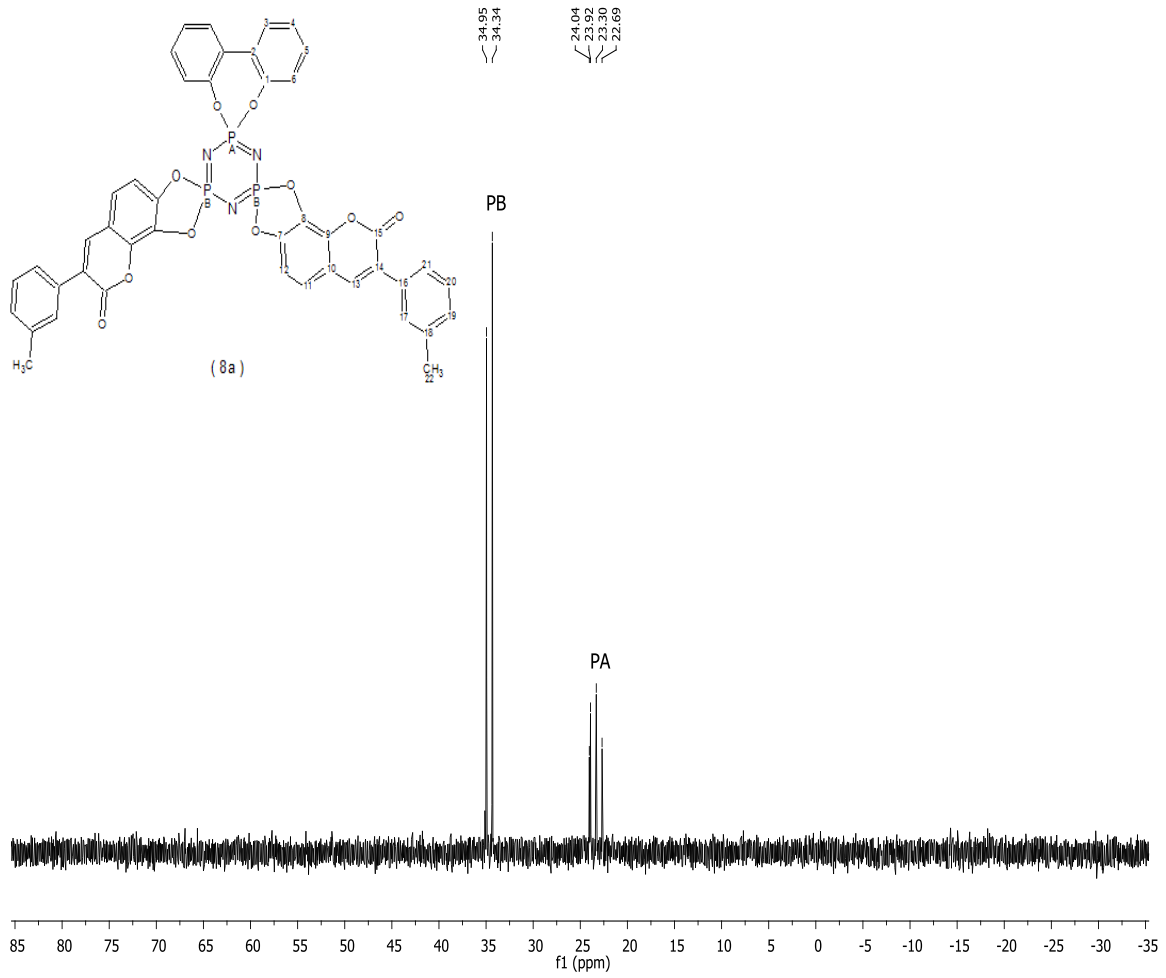
3.7.7.1. 2,2,4,4-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(3-Metilfenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8a) Karakterizasyonu





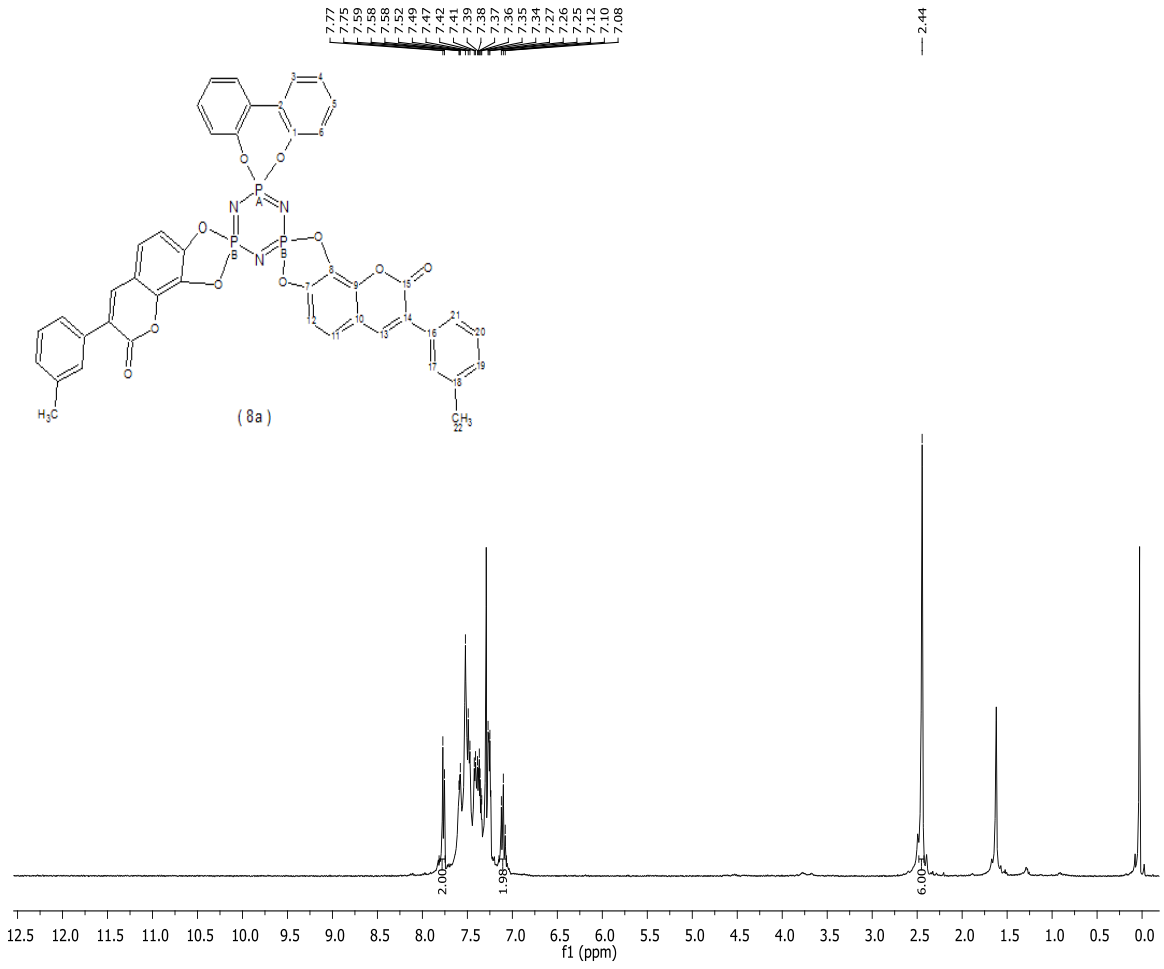
Şekil 3.225: **8a** bileşiğinin FT-IR spektrumu

8a bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3060 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2917 cm^{-1} 'de, C=O gerilme titreşimlerine ait pik 1738 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1585 , 1604 ve 1633 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1228 , 1210 ve 1185 cm^{-1} 'de, P-O-C piki 948 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (**4a**), 3316 cm^{-1} 'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, **8a** bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



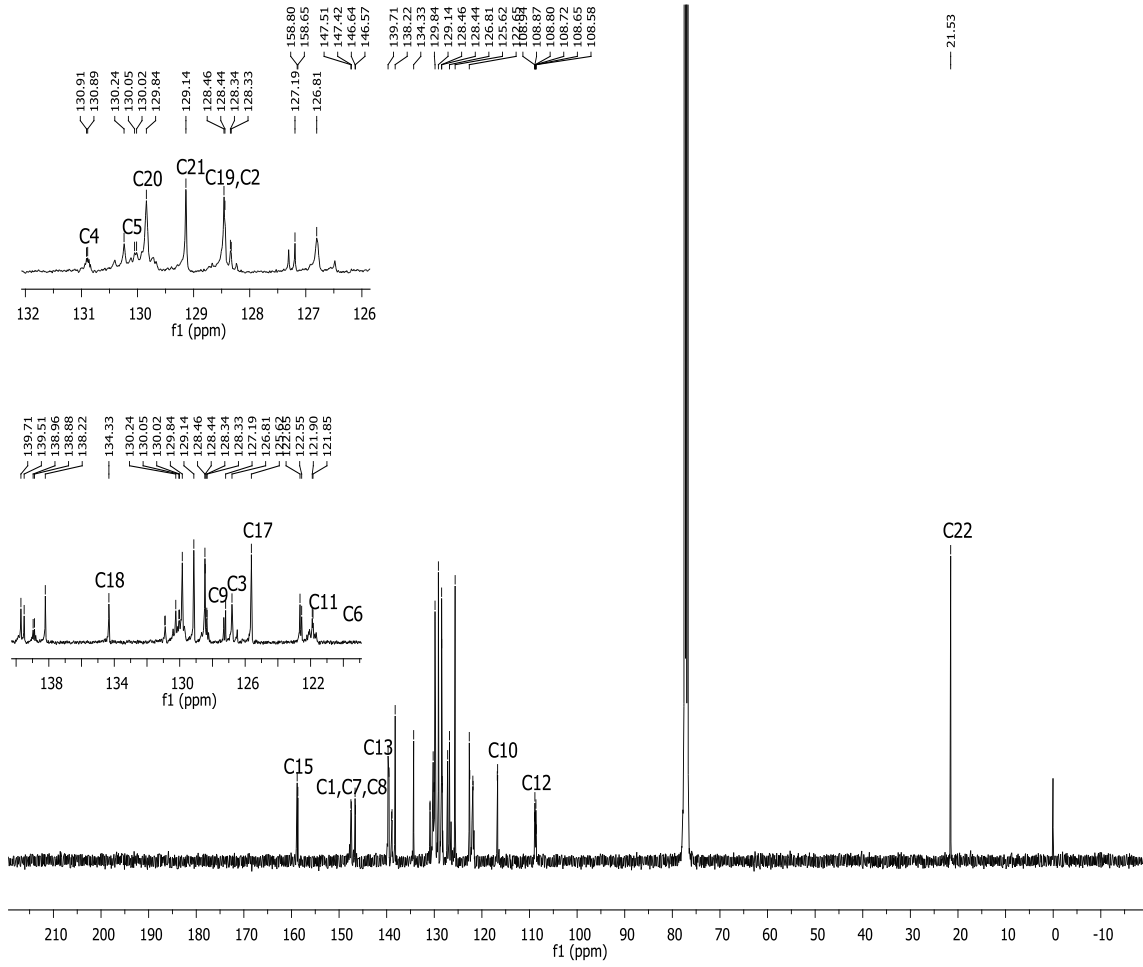
Şekil 3.226: **8a** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **8a** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 35.94 [d, P], 23.92[t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4a**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.227: **8a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

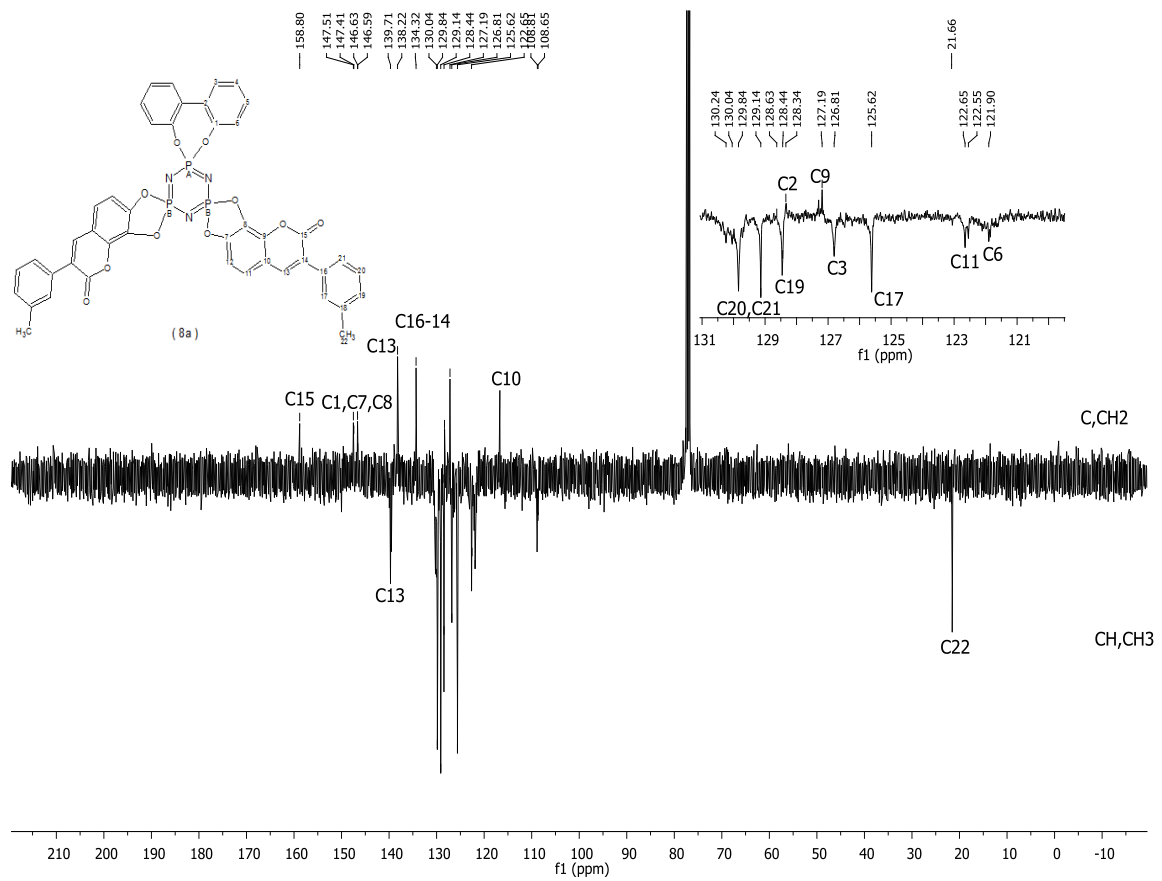
^1H -NMR spektrumunda 2.44 ppm'deki 6 protonluk singlet pik H^{22} , 7.08-7.77 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 22H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^9 , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{19} , H^{20} , H^{21})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.44 ve 10.17 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **8a** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



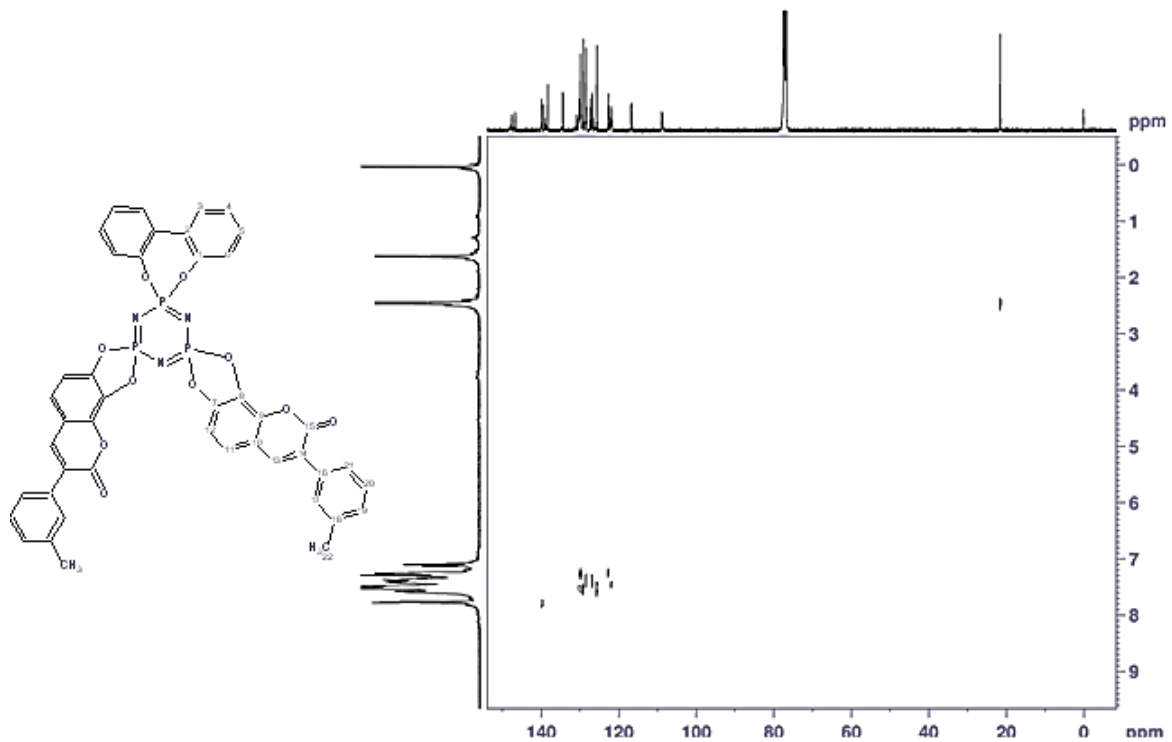
Şekil 3.228: **8a** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

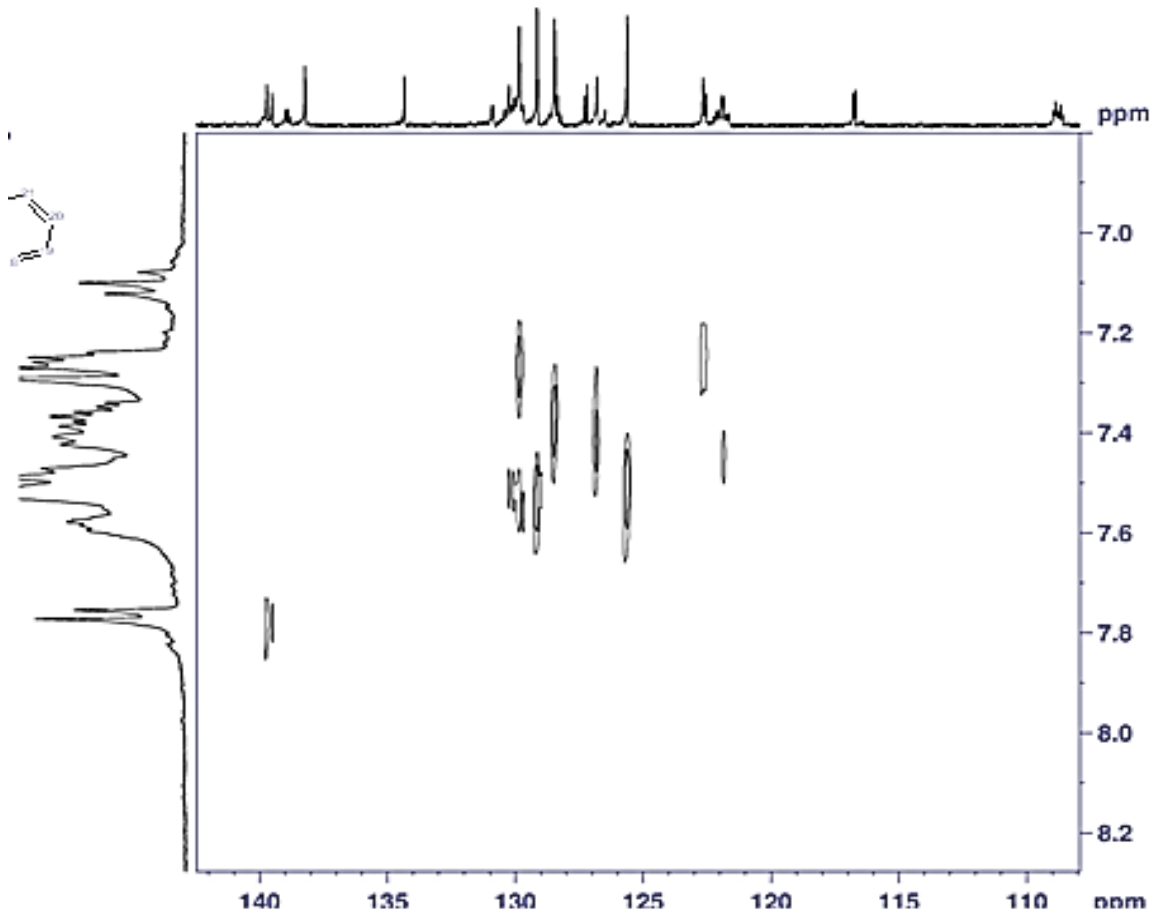
^{13}C -NMR spektrumunda 21.53 ppm'deki pik C^{22} , 108.58 ppm'deki pik C^{12} , 116.77 ppm'deki pik C^{10} , 121.90 ppm'deki pik C^6 , 122.65 ppm'deki pik C^{11} , 125.62 ppm'deki pik C^{17} , 126.81 ppm'deki pik C^3 , 127.19 ppm'deki pik C^9 , 128.34 ppm'deki pik C^2 , 128.46 ppm'deki pik C^{19} , 129.14 ppm'deki pik C^{21} , 129.84 ppm'deki pik C^{20} , 130.02 ppm'deki pik C^5 , 130.91 ppm'deki pik C^4 , 134.33 ppm'deki pik C^{18} , 138.22 ppm'deki pik C^{14} , 138.96 ppm'deki pik C^{16} , 139.71 ppm'deki pik C^{13} , 146.57 ppm'deki pik C^8 , 146.64 ppm'deki pik C^7 , 147.51 ppm'deki pik C^1 ve 158.80 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 77.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.229 ve Şekil 3.230'da verilmiştir.



Şekil 3.229: 8a bileşiğinin APT spektrumu



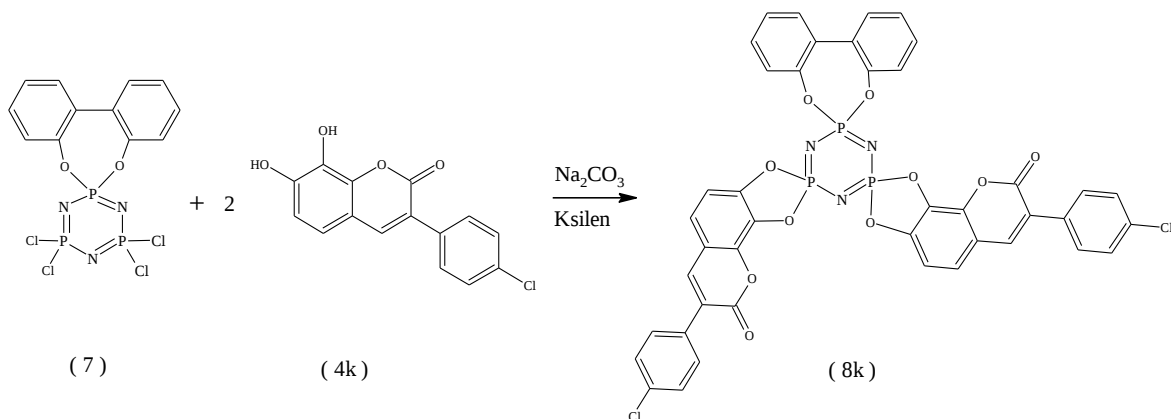


Şekil 3.230: **8a** bileşiğinin HETCOR spektrumu

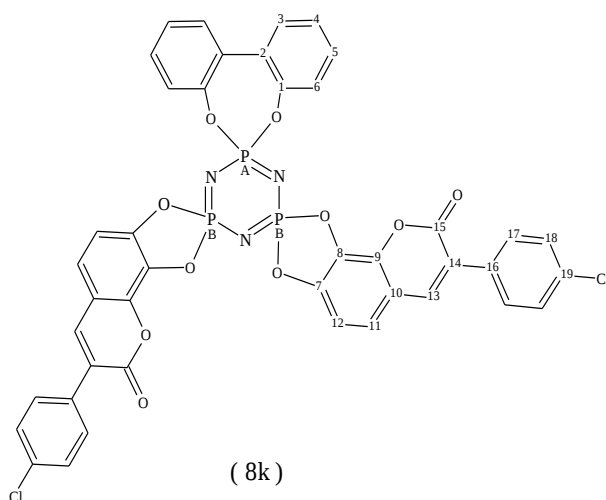
Sentezlenen **8a** bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması APT spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu içi içe sinyal vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiğinin belirlenmesini oldukça güçleştirmiştir.

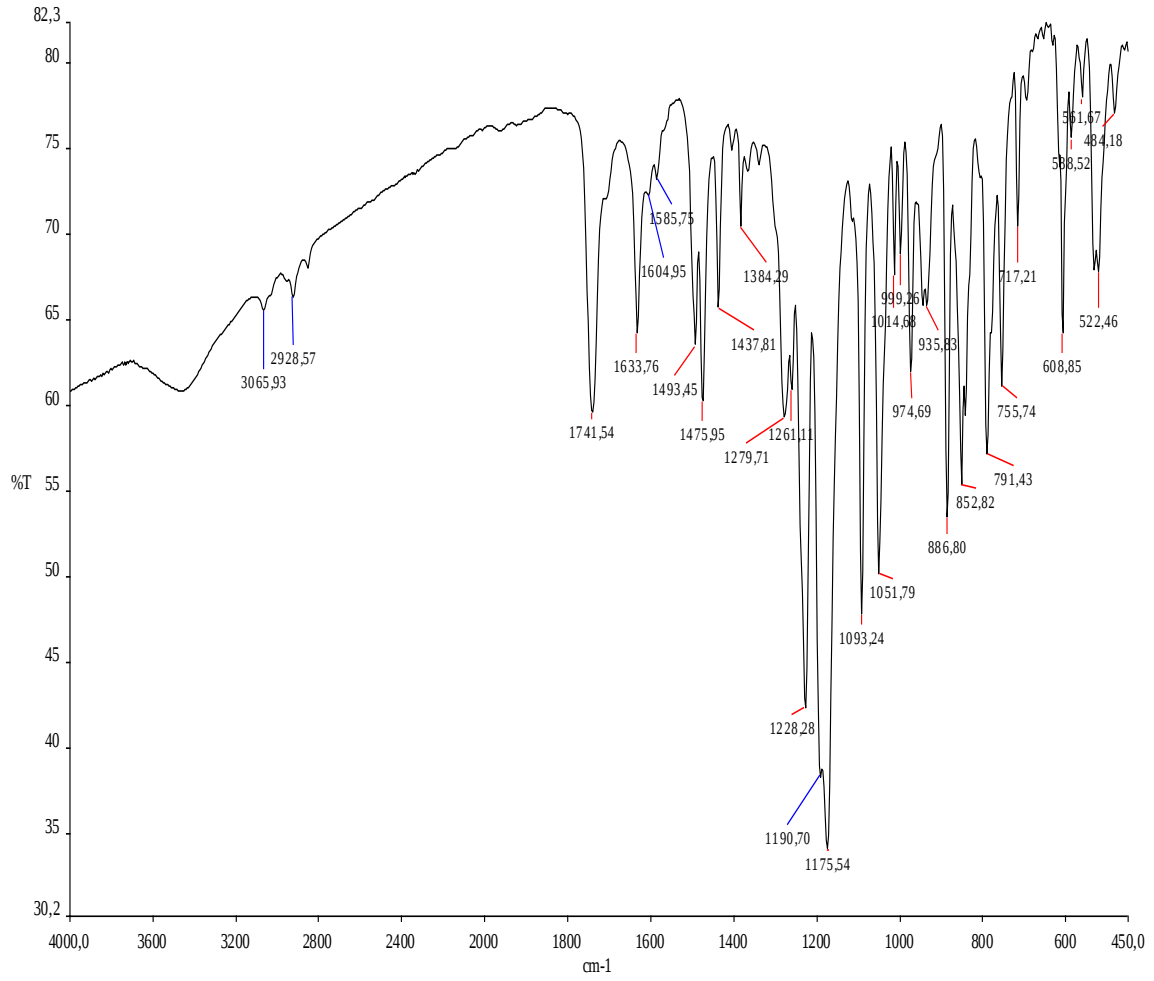
3.7.8. 2,2,4,4-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8k) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (7), üzerine 1.28 g (12.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.88 g (3.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (4k) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.07 g beyaz katı ürün (8k), %11 verimle elde edildi. Bileşiğin molekül ağırlığı 892.46 g/mol'dür.



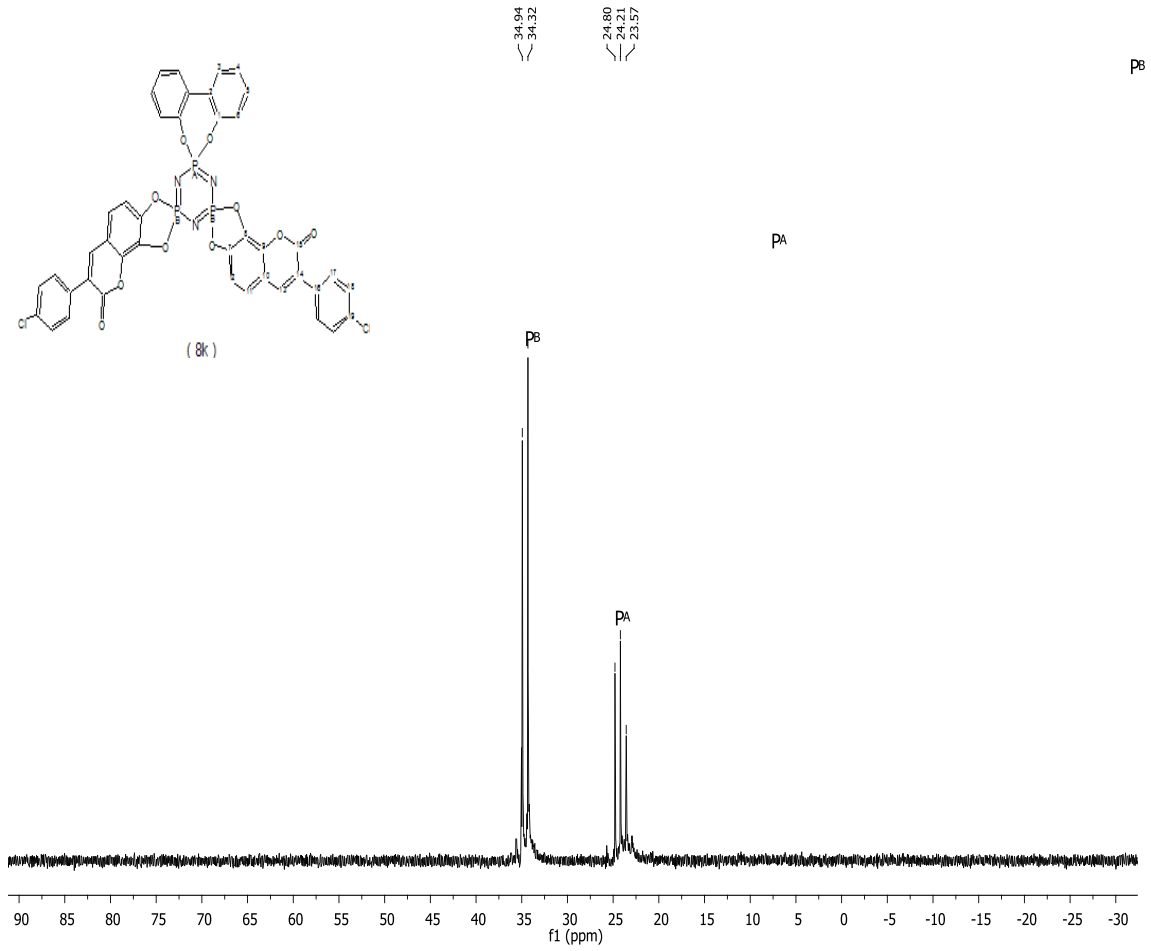
3.7.8.1. 2,2,4,4-Bis[Spiro(7,8-Dioksi-3-(4-Klorofenil)Kumarin)]-6,6-Bis[Spiro(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8k) Karakterizasyonu





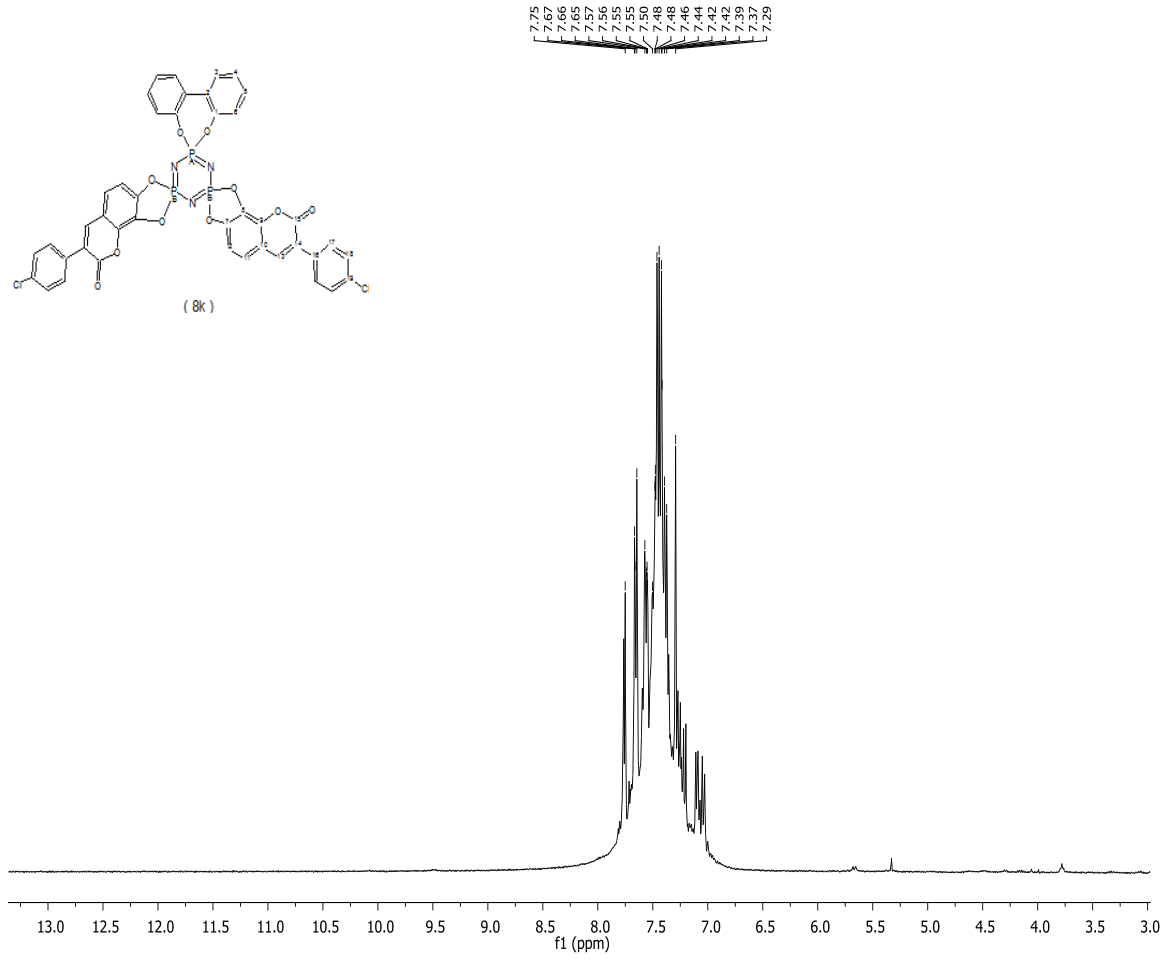
Şekil 3.231: 8k bileşiğinin FT-IR spektrumu

8k bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pik 3065 cm^{-1} 'de, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1741 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1633 , 1604 ve 1493 cm^{-1} 'de, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1190 ve 1175 cm^{-1} 'de, P-O-C pik 974 cm^{-1} 'de ve C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 ve 852 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. IR spektrumunda $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pik KBr'nin neminden kaynaklanmaktadır.



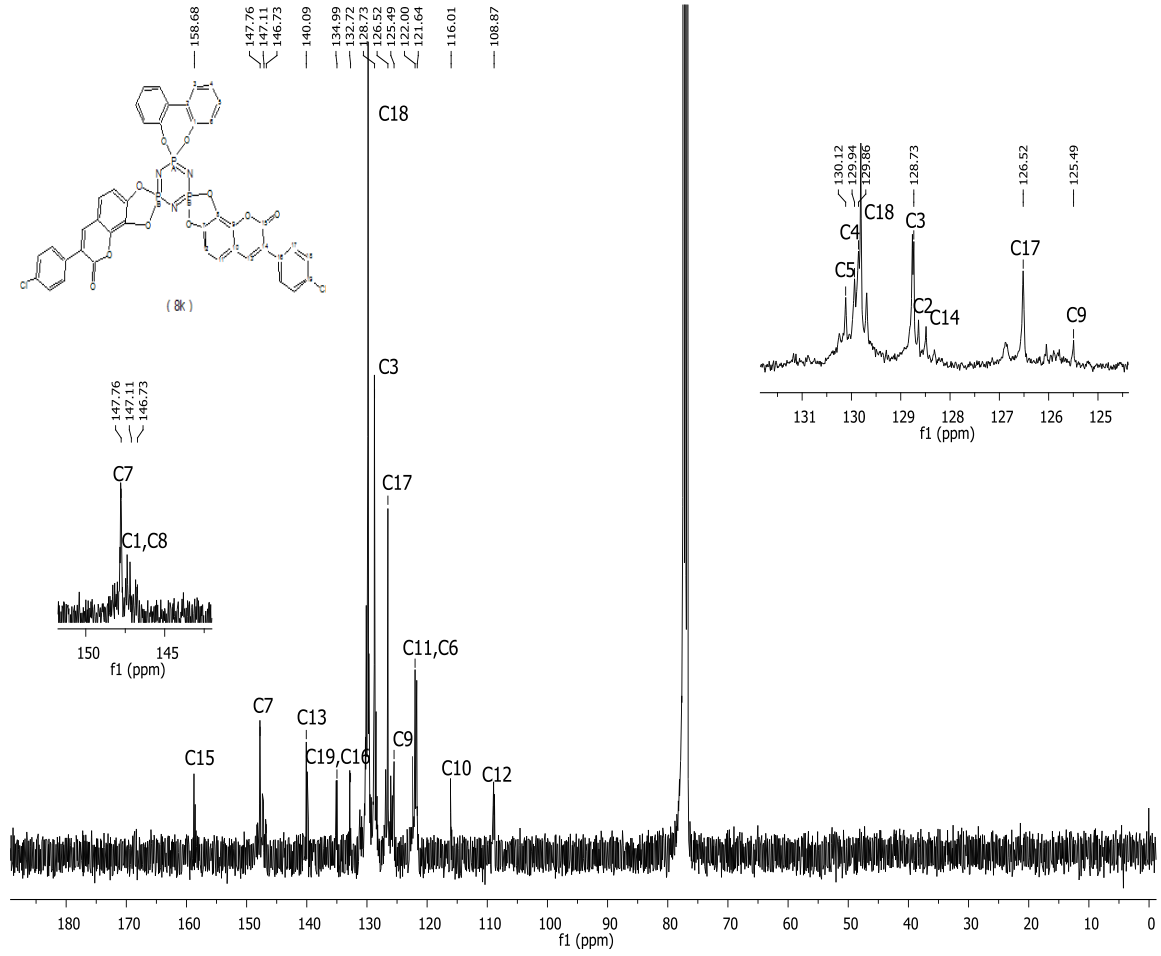
Şekil 3.232: **8k** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **8k** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 34.94 [d, P], 24.21 [t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4k**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.233: **8k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

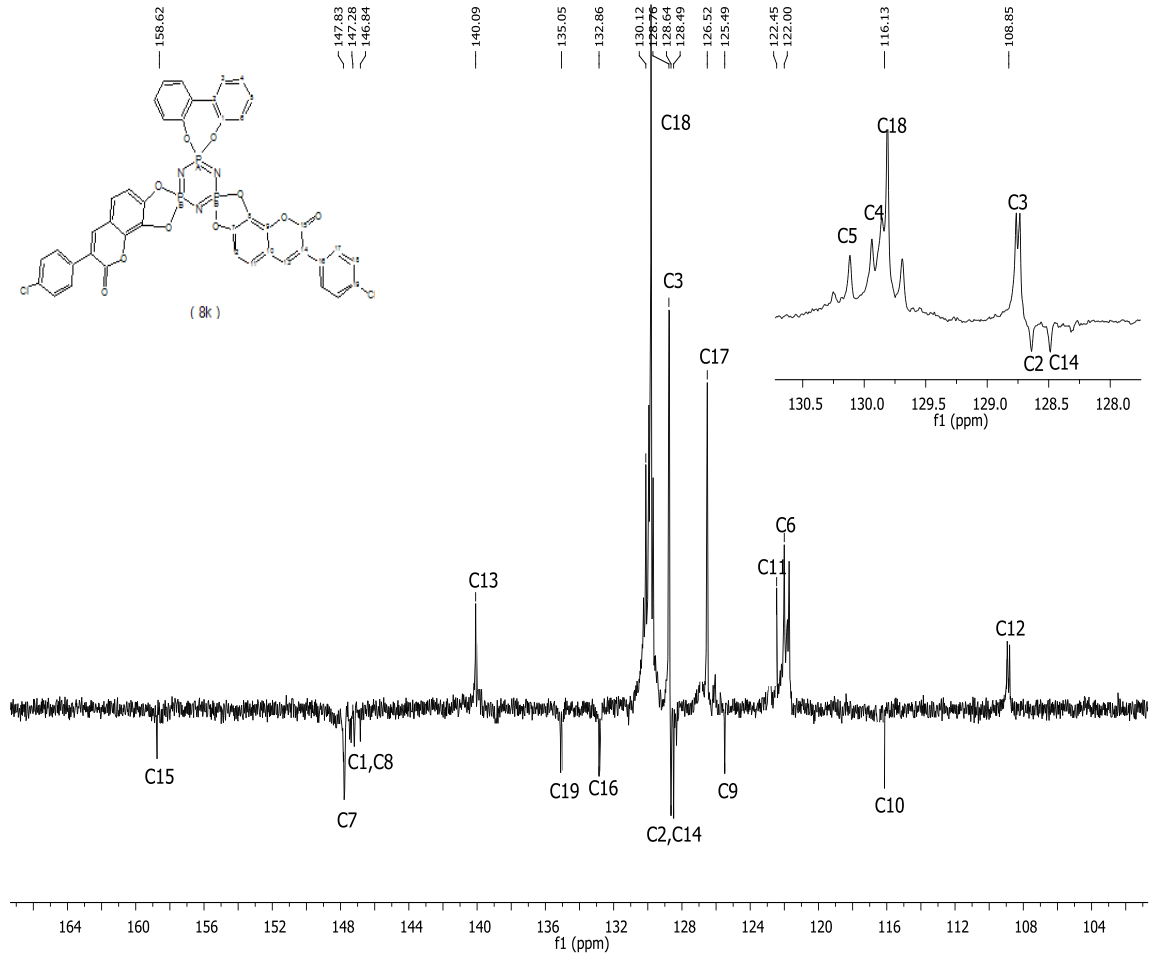
^1H -NMR spektrumunda 7.75-7.29 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 22H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^{11} , H^{12} , H^{13} , H^{17} , H^{18})'e aittir. Kumarin bileşiğine ait 9.41 ve 10.19 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ protonlarının, **8k** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



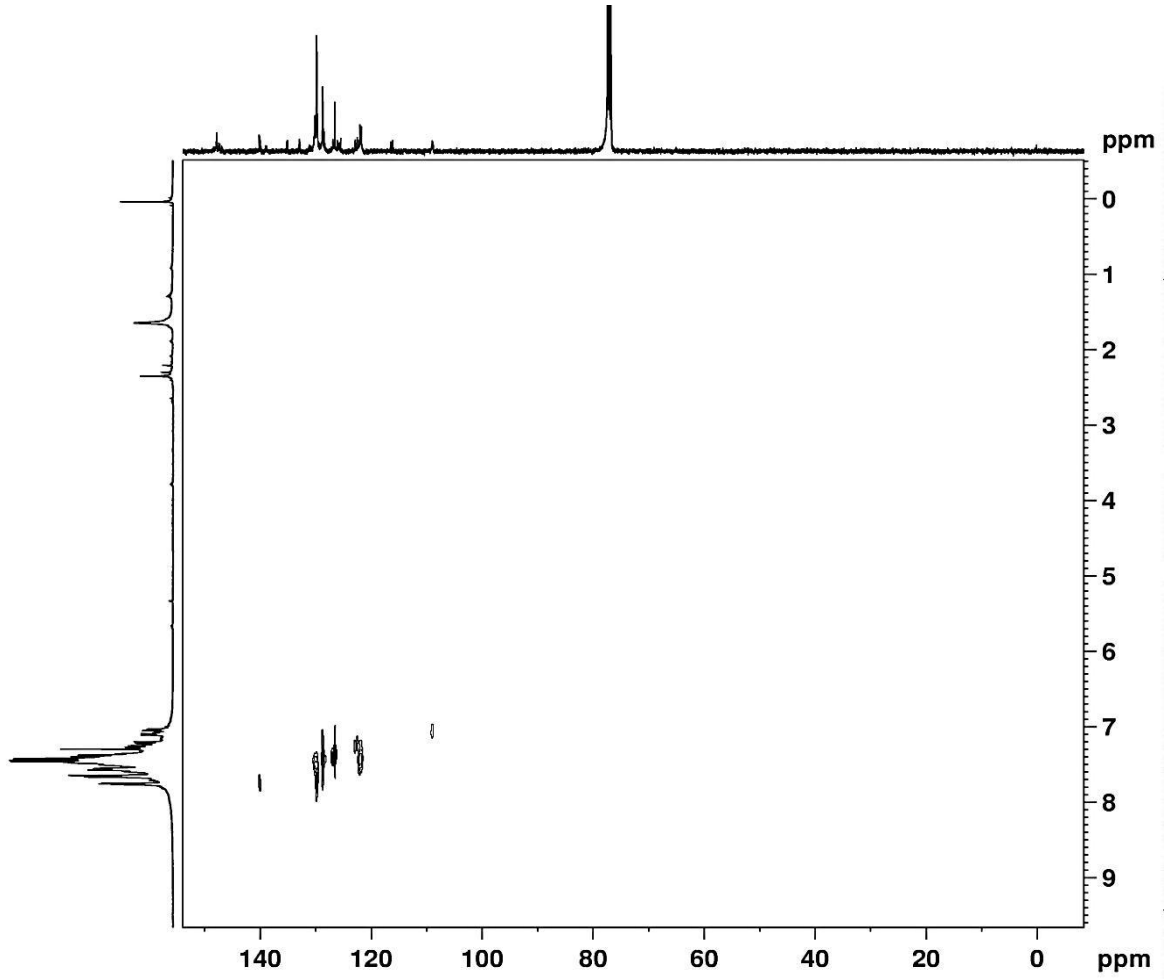
Şekil 3.234: 8k bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 108.94 ppm'deki pik C^{12} , 116.13 ppm'deki pik C^{10} , 121.64 ppm'deki pik C^6 , 122.00 ppm'deki pik C^{11} , 125.49 ppm'deki pik C^9 , 126.52 ppm'deki pik C^{17} , 128.49 ppm'deki pik C^{14} , 128.64 ppm'deki pik C^2 , 128.74 ppm'deki pik C^3 , 129.81 ppm'deki pik C^{18} , 129.94 ppm'deki pik C^4 , 130.12 ppm'deki pik C^5 , 132.12 ppm'deki pik C^{16} , 134.99 ppm'deki pik C^{19} , 140.09 ppm'deki pik C^{13} , 146.73 ppm'deki pik C^8 , 147.11 ppm'deki pik C^1 , 147.76 ppm'deki pik C^7 ve 158.68 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 77.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.235 ve Şekil 3.236'da verilmiştir.



Şekil 3.235: 8k bileşiğinin APT spektrumu

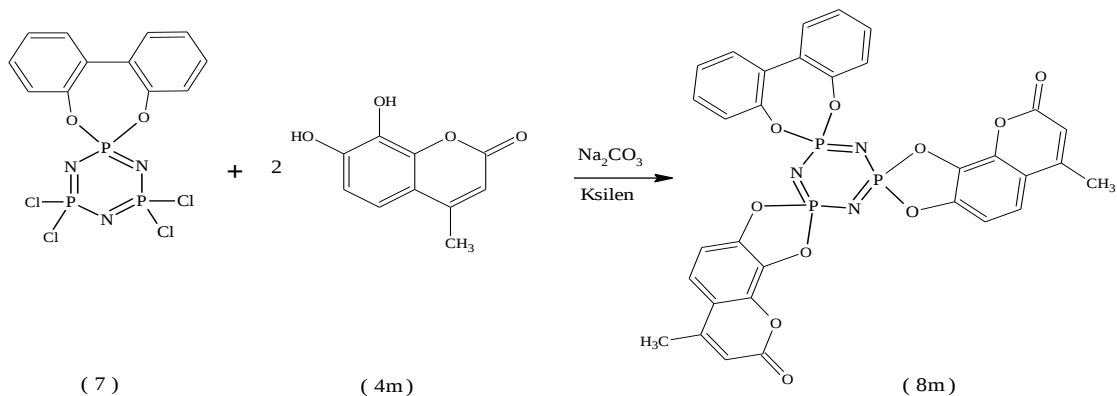


Şekil 3.236: **8k** bileşiğinin HETCOR spektrumu

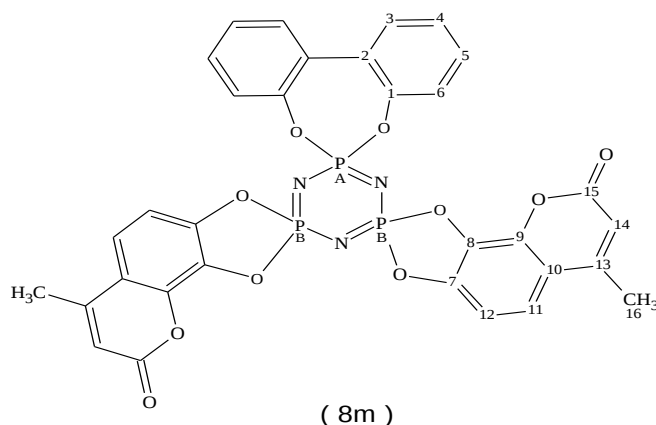
Sentezlenen **8k** bileşiğinde aromatik –CH; C karbonlarının bulunması Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyaller gözlenmektedir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi karbon sinyaline denk geldiğini tam olarak belirlenememesine neden olmaktadır.

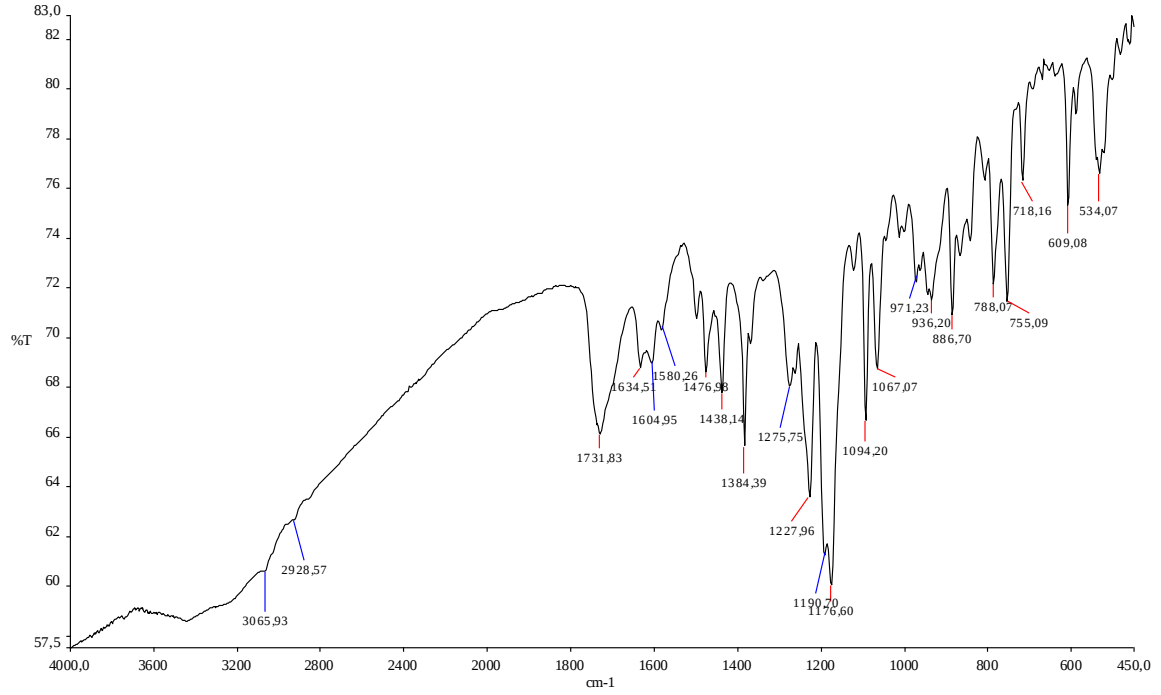
3.7.9. 2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8m) Sentezi

Argon atmosferinde, 100 mL'lik balona 50 mL ksilen ilave edildi. Öncelikle 0.35 g (0.76 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spino(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (7), üzerine 1.28 g (12.16 mmol) Na₂CO₃ ve 0.58 g (3.04 mmol) 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin (4m) ilave edildi. Reaksiyon 30 dk. oda sıcaklığında devam ettikten sonra 48 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzöldü, çözücünün fazlası buharlaştırılıp, n-hekzanda çöktüröldü. Çöken kısma kloroformda kolon uygulandı. 0.13 g beyaz katı ürün (8m), %25 verimle elde edildi. Bileşğin moleköl ağırlığı 699.44 g/mol'dür.



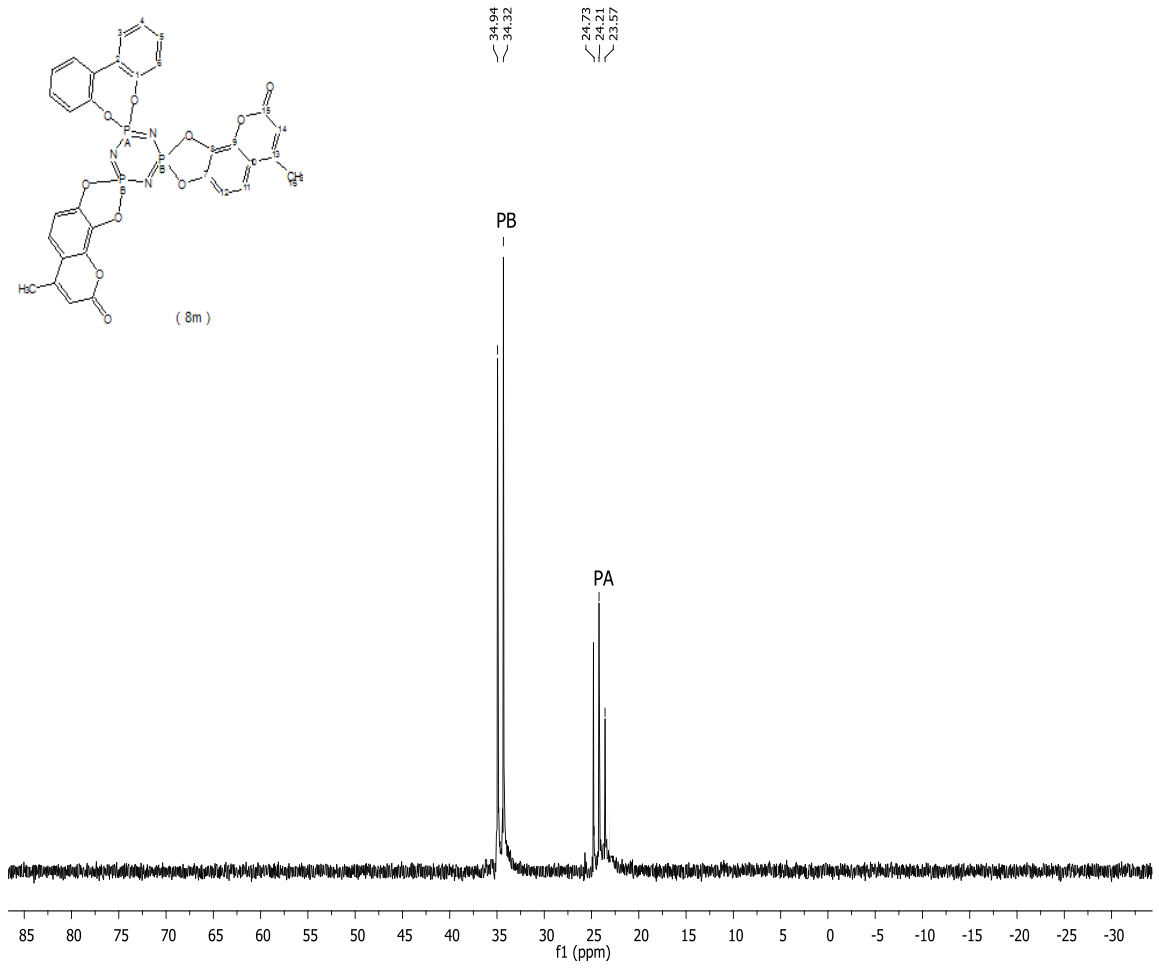
3.7.9.1. 2,2,4,4-Bis[Spino(7,8-Dioksi-4-Metilkumarin)]-6,6-Bis[Spino(2',2''-Dioksi-1',1''-Bifenilil)]Siklotrifosfazenin (8m) Karakterizasyonu





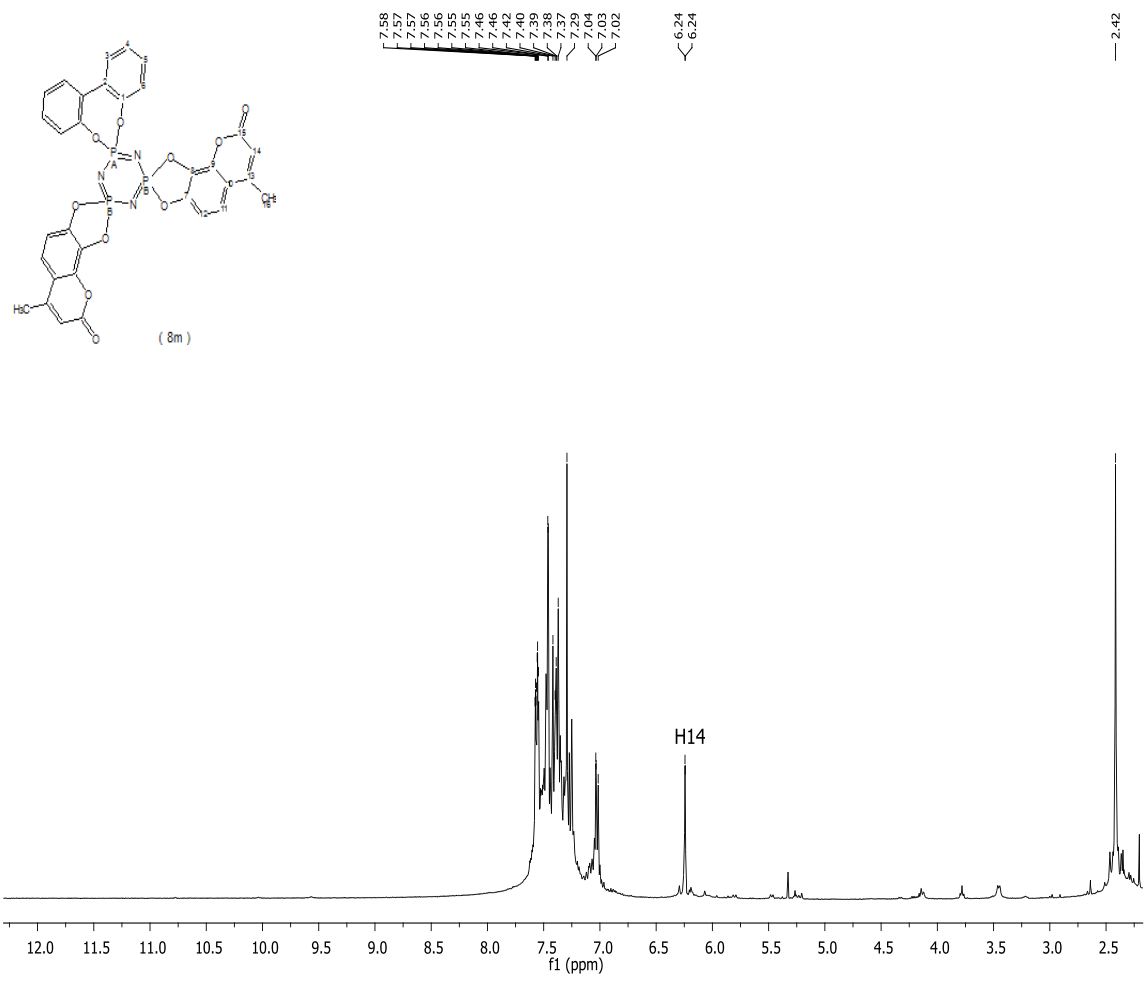
Şekil 3.237: 8m bileşiğinin FT-IR spektrumu

8m bileşiğinin IR spektrumunda yapıya ait karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 3065 cm⁻¹, alifatik C-H gerilme titreşimine ait pik 2928 cm⁻¹, kumarin halkasındaki karbonil karbonuna (C=O) ait pik 1731 cm⁻¹, C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1634, 1604 ve 1580 cm⁻¹, P=N gerilme titreşimlerine ait pikler 1176 ve 1190 cm⁻¹, P-O-C piki de 971 cm⁻¹ de, C-H düzlem dışı eğilmeleri de 886 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Kumarin bileşiğinde (4m), 3166 cm⁻¹'de gözlenen, -OH fonksiyonel grubuna ait pikin, 8m bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenmemesi, kumarin bileşiğinin fosfazen halkasına bağlandığını göstermektedir.



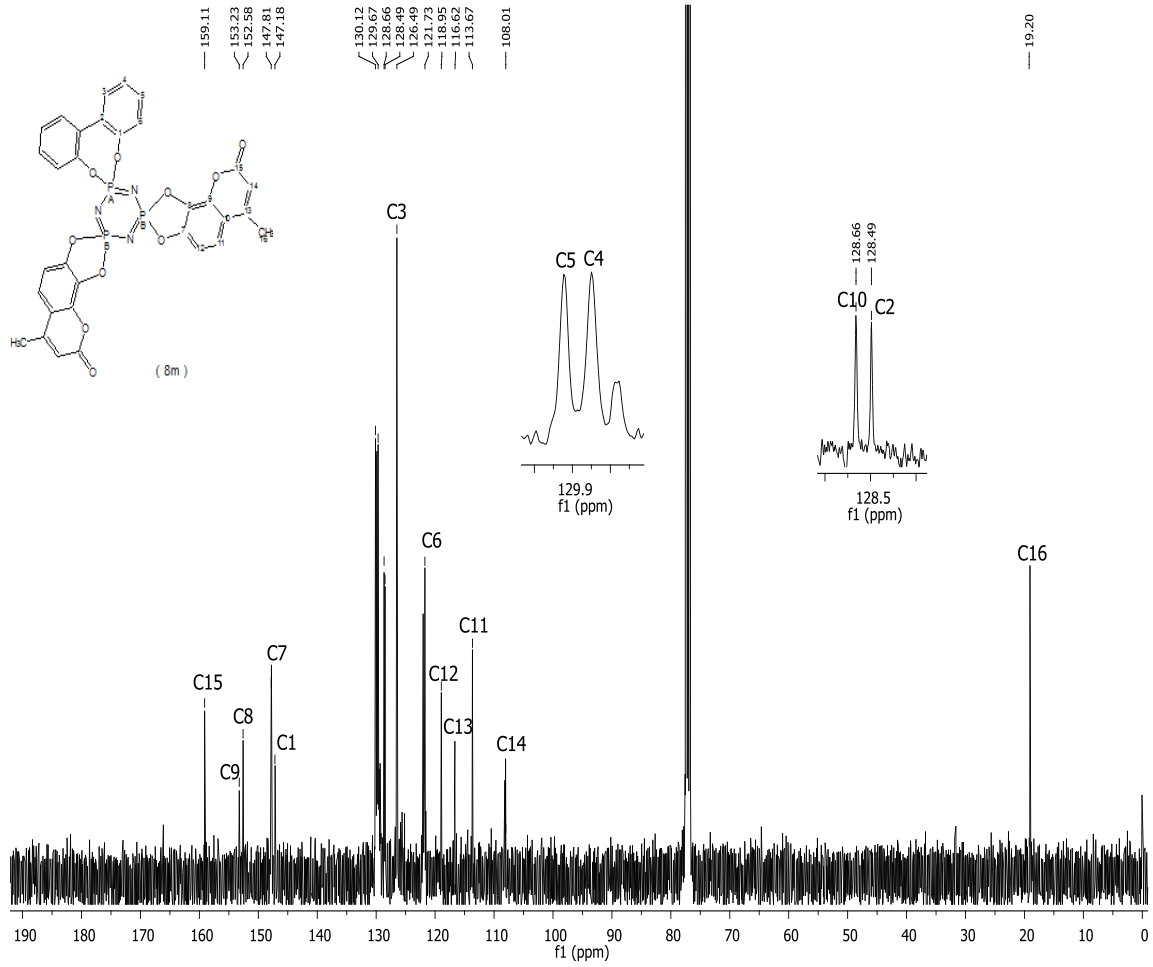
Şekil 3.238: **8m** bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

^{31}P -NMR spektrumunda **8m** bileşiğinin (δ ppm, CDCl_3) 34.94 [d, P], 24.21 [t, 2P] gözlenmektedir. **7** bileşiğine ait fosfor piklerinin gözlenmemesi ve piklerin kayması, kumarin bileşiğinin (**4m**), **7** bileşiği ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.239: 8m bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

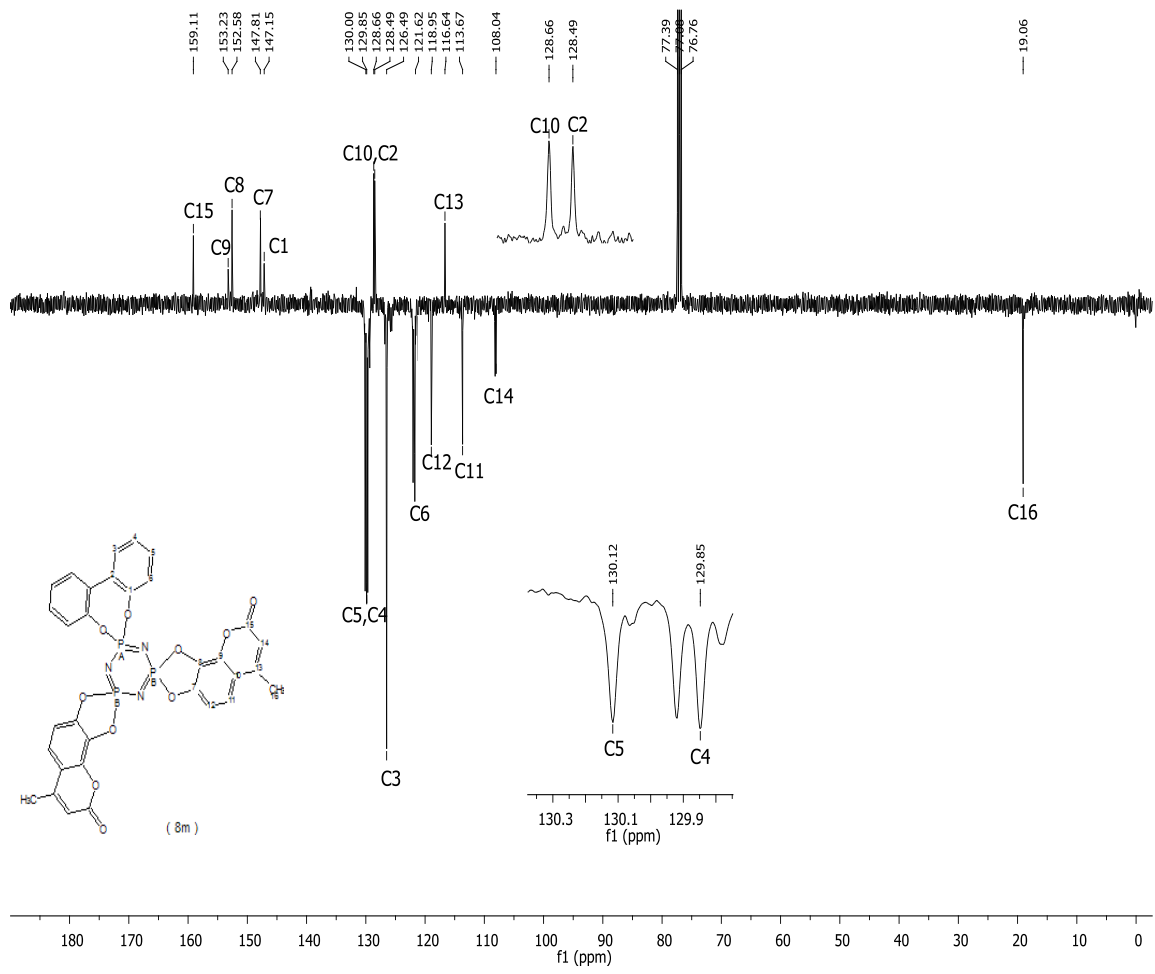
^1H -NMR spektrumunda 2.42 ppm'deki 6 protonluk singlet pik H^{16} , 6.34 ppm'deki 2 protonluk singlet pik H^{14} , 7.58-7.02 ppm aralığında gözlenen pikler aromatik halka protonları (m, 12H, H^3 , H^4 , H^5 , H^6 , H^{11} , H^{12})'e aittir.



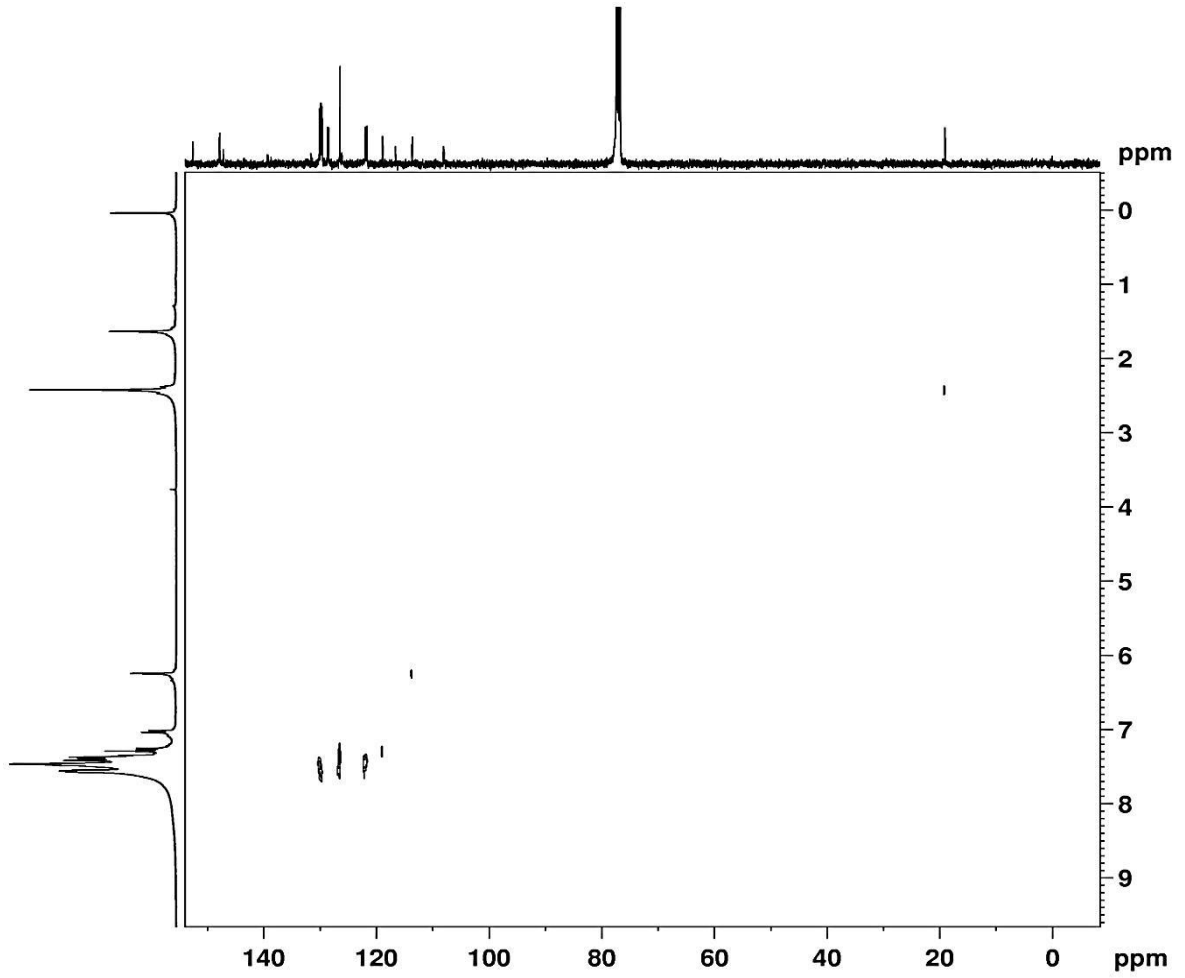
Şekil 3.240: 8m bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda 19.20 ppm'deki pik C^{16} , 108.01 ppm'deki pik C^{14} , 113.67 ppm'deki pik C^{11} , 116.62 ppm'deki pik C^{13} , 118.95 ppm'deki pik C^{12} , 121.73 ppm'deki pik C^6 , 126.49 ppm'deki pik C^3 , 128.49 ppm'deki pik C^2 , 128.66 ppm'deki pik C^{10} , 129.85 ppm'deki pik C^4 , 130.12 ppm'deki pik C^5 , 147.18 ppm'deki pik C^1 , 147.81 ppm'deki pik C^7 , 152.58 ppm'deki pik C^8 , 153.23 ppm'deki pik C^9 ve 159.11 ppm'deki pik C^{15} 'e aittir. 70.39 ppm'deki pik çözücü olan CDCl_3 'e aittir.

^{13}C ve ^1H -NMR spektrum değerlendirmesi APT ve HETCOR spektrumları ile desteklenmiştir. APT ve HETCOR spektrumları Şekil 3.241 ve Şekil 3.242'de verilmiştir.



Şekil 3.241: 8m bileşiğinin APT spektrumu



Şekil 3.242: 8m bileşiğinin HETCOR spektrumu

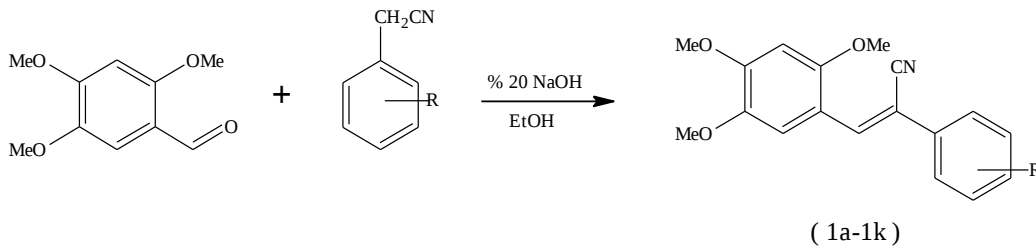
Sentezlenen fosfazen bileşiğinde sadece $-\text{CH}$; C ve alifatik bölgede bir tane $-\text{CH}_3$ olması ^{APT} spektrumunun bileşikteki karbonların yerlerinin belirlenmesinde oldukça kolaylık sağlamıştır. Ürünün HETCOR spektrumu incelendiğinde aromatik bölgedeki protonların açıklanan $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ karbonları ile etkileştiği gözlenmektedir. Aromatik protonların bir birlerine çok yakın yerlerde pik vermesi sonucu iç içe sinyal vermişlerdir. Bu da, bileşikte var olan protonların hangi sinyale denk geldiği belirlenememesine neden olmaktadır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

1. AŞAMA: Bu tezin ilk aşamasında 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril ve 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşikleri sentezlendi ve karakterizasyonları yapıldı.

Fenilakrilonitril bileşikleri için iki farklı aldehit (2,4,5-trimetoksibenzaldehit ve 2,3,4-trimetoksibenzaldehit) ile onbir adet fenilasetonitril bileşiği (2-metilfenilasetonitril, 3-metilfenilasetonitril, 4-metilfenilasetonitril, 2-(triflorometil) fenilasetonitril, 3-(triflorometil)fenilasetonitril, 4-(triflorometil)fenilasetonitril, 3,4-(metilendioksi)-fenilasetonitril, 3,4-bis(triflorometil)fenilasetonitril, 4-nitrofenilasetonitril, 3-klorofenilasetonitril, 4-klorofenilasetonitril) kullanıldı. Fenilakrilonitril bileşikleri literatürde verilen yöntemlerle sentezlenmiştir. Bu amaçla argon atmosferinde, etanolün kaynama noktasında 2,4,5-trimetoksibenzaldehit ve 2,3,4-trimetoksibenzaldehitin üzerine fenilasetonitril bileşikleri ilave edildi. Reaksiyon ortamında bulanıklık gözlenene kadar NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon aynı sıcaklıkta yarım saat daha karıştırılarak devam edildi [49, 59, 60]. Çöken fenilakrilonitril bileşikleri soğutulduktan sonra süzülerek, pH nötr oluncaya kadar bol su ile yıkandı. Ortamda baz kalması bir sonraki aşama olan kumarin eldesi için istenmeyen bir durumdur. Çünkü baz kumarin halkasının parçalanmasına neden olmaktadır.

1a) 2,4,5-trimetoksibenzaldehitin, fenilasetonitril bileşikleriyle olan reaksiyonlarından 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşikleri saf olarak ve yüksek verim ile elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , APT ve HETCOR-NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.



Sentezlenen 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 2,4,5-trimetoksibenzaldehit (**1**)'e ait 1654 cm^{-1} 'deki karbonil piki görülmemektedir. Nitril grubuna ait piklerin bütün bileşiklerde 2251 cm^{-1} 'den $2214\text{--}2196\text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. FT-IR spektrumlarında bazı bileşiklerde $3200\text{--}3600$

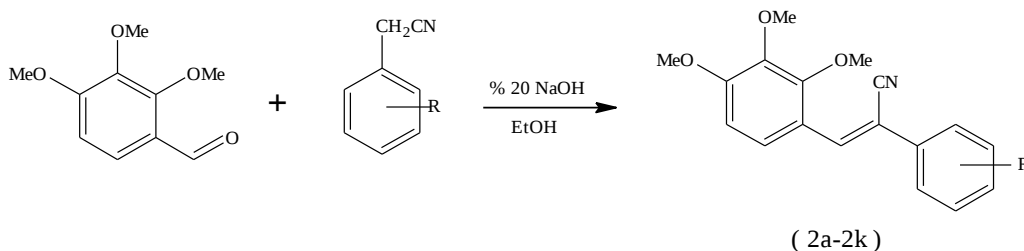
cm⁻¹'de gözlenen yayvan pikin KBr'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ¹H-NMR spektrumlarında O-H protonuna ait pikin görülmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ait pikler 4.00-3.90 ppm aralığında gözlenmektedir. 10.31 ppm'deki karbonil protonuna ait pik gözlenmemektedir.

Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarında metoksi karbonlarına ait pikler 56.46-56.13 ppm aralığında görülmektedir. Nitril karbonlarına ait pikler 119.23-118.25 ppm aralığında gözlenmektedir. Spektrumlarda 185.00 ppm'deki aldehit karbonil karbonuna ait pikin görülmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.

2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)akrilonitril (**1a**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril (**1b**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-(triflorometil)fenil)akrilonitril (**1c**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-(triflorometil)fenil)akrilonitril (**1d**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3,4-(metilendioksi)fenil)akrilonitril (**1e**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3,5-bis(triflorometil)fenil)akrilonitril (**1f**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-nitrofenil)akrilonitril (**1g**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil)akrilonitril (**1h**),
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-klorofenil)akrilonitril (**1k**) bileşikleri elde edildi.
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(2-metilfenil)akrilonitril **elde edilemedi**
 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(2-(triflorometil)fenil)akrilonitril **elde edilemedi**

2a) 2,3,4-trimetoksibenzaldehitin, fenilasetonitril bileşikleriyle olan reaksiyonlarından 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşikleri saf olarak ve yüksek verim ile elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C, APT ve HETCOR-NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.



Sentezlenen 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitril bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 2,3,4-trimetoksibenzaldehit (**2**)'e ait 1684 cm⁻¹'deki

karbonil piki görülmemektedir. Nitril grubuna ait pikler bütün bileşiklerde 2251 cm⁻¹'den 2214-2196 cm⁻¹ aralığına kaymıştır. FT-IR spektrumlarında bazı bileşiklerde 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pikin KBr'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ¹H-NMR spektrumlarında O-H protonuna ait pikin gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ait pikler 4.00-3.92 ppm aralığında görülmektedir. 10.30 ppm'deki karbonil protonuna ait pik gözlenmemektedir.

Bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarında metoksi karbonlarına ait pikler 56.16-61.90 ppm aralığında görülmektedir. Nitril karbonlarına ait pikler 120.61-117.64 ppm aralığında gözlenmektedir. Spektrumlarda 193.00 ppm'deki aldehit karbonil karbonuna ait pikin görülmemesi yapının oluştuğunu göstermektedir.

2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3-metilfenil)akrilonitril (**2a**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril (**2b**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3-(triflorometil)fenil)akrilonitril (**2c**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-(triflorometil)fenil)akrilonitril (**2d**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3,4-(metilendioksi)fenil)akrilonitril (**2e**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3,5-bis(triflorometil)fenil)akrilonitril (**2f**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-nitrofenil)akrilonitril (**2g**) elde edilemedi
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(3-klorofenil)akrilonitril (**2h**),
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(4-klorofenil)akrilonitril (**2k**) elde edildi.
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(triflorometil)akrilonitril elde edilemedi
2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(2-metilfenil)akrilonitril elde edilemedi

1a, 1b, 1g, 2a ve 2b bileşikleri literatürde birebir olarak sentezlenmiştir. Diğer bileşikler daha önce literatürde olmayan maddelerdir.

2. AŞAMA: Tezin ikinci aşamasında 6,7 ve 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H, ¹³C, APT ve HETCOR-NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Kumarinlerin sentezi için literatürde birçok yöntem bulunmaktadır. Literatürde verilen birçok yöntem denenmiş fakat istenilen ürünler sentezlenememiştir. Bu nedenle tez kapsamında kullanılacak kumarinlerin sentezi için yeni bir yöntem araştırması yapılmıştır. Bu amaçla ev tipi Mikrodalga fırın modifiye edilerek yeni bir deney düzeneği hazırlandı. Mikrodalga fırında da yapılan çok sayıda denemenin ardından gerekli ortam şartı ve güç ayarlaması yapıp akrilonitrillerden başarılı bir şekilde dihidroksikumarinler sentezlenmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmalarından bir kaçı aşağıda verilmiştir.

1. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 10 g silika jel ve üzerine 3 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde ettikten sonra çözücüsüz Mikrodalga fırında 160 Watt gücünde 15 dk. reaksiyon devam edildi. Reaksiyon durduruldu soğutulup üzerine çözücü ilave edilerek oluşan ürün alınıp %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde çöktürüldü. Ancak FT-IR spektrumunda nitril pikinin olduğu ve kumarin halkasına ait piklerin oluşmadığı gözlemlendi.

2. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 5 g silika jel ve üzerine 3 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Çözücüsüz ortamda Mikrodalga fırında 480 Watt gücünde 10 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durduruldu balonda koyu kahve renk oluştu. Soğutulup üzerine çözücü ilave edilerek oluşan ürün ortamdan alındıktan sonra %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde çöktürüldü. FT-IR spektrumundan kumarin bileşiğinin oluşmadığı gözlemlendi.

3. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-Trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 16 g silika jel ve üzerine 3 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 10 dk. reaksiyon devam edildi. Reaksiyon durduruldu soğutulup balondaki

karışım %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde çöktürüldü, süzüldü. Üzerine aseton ilave edip madde alınmaya çalışıldı. Aseton dönerli buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Etil asetatta çözdürülüp n-hekzanda çöktürüldü. Ancak FT-IR spektrumundan nitril pikinin olduğu gözlemlendi.

4. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 16 g silika jel ve üzerine 3 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 15 dk. reaksiyon devam edildi. Reaksiyon durduruldu balondaki karışım %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde çöktürüldü. Aseton ilave edip madde alınmaya çalışıldı. Aseton dönerli buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Etil asetatta çözdürülüp n-hekzanda çöktürüldü. FT-IR spektrumundan nitril pikinin olduğu gözlemlendi.

5. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 20 g silika jel ve üzerine 5 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Çözücüsüz ortamda Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 20 dk. reaksiyon devam edildi. Reaksiyon durduruldu, balondaki karışım %20'lik 200 mL HCl çözeltisinde 15 dk. ısıttıktan sonra üstte toplanan çökelek üzerinden alıp asetonda çözdürüldü, n-hekzanda çöktürüldü. FT-IR spektrumundan hala az miktarda dahi olsa nitril pikinin olduğu gözlemlendi.

6. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.40 g (1.3 mmol) (2,4,5-trimetoksifenil)-1-(4-metilfenil)akrilonitril, 15 g alümina ve üzerine 3 g piridinyum hidroklorür ilave edip homojen bir karışım elde edildi. Çözücüsüz ortamda Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 10 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonunda balonda yeşil renk oluştu, üzerine çözücü ilave edilerek, oluşan ürün alındıktan sonra %20'lik 150 mL HCl çözeltisinde çöktürüldü. FT-IR spektrumundan çöktürülen çökeleğin kumarin bileşiği olmadığı gözlemlendi.

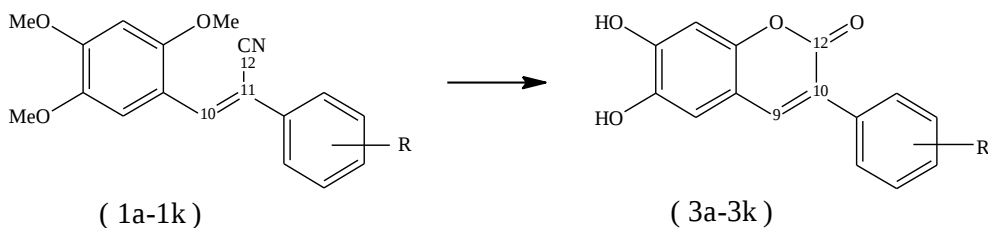
2a) Yeni bir yöntem ile 2-(2,4,5-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitrillerden 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , APT ve HETCOR-NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Kumarinlerin sentezinde reaksiyona başlamadan önce kullanılan bütün kimyasalların ortamda nem kalmayacak şekilde kurutulması gerekmektedir. Argon atmosferinde bir balona silikajel ilave edip süstitüefenilakrilonitriller ile piridinyum hidroklorür (1:3) oranında, çözücüsüz deney ortamında homojen bir karışım hazırlandı. Argon ortamında ev tipi mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 25 dk. reaksiyona devam edildi. 320 Watt gücünün altında yapılan denemelerde halkalaşmanın gerçekleşmediği, 320 Watt gücünün üstündeki yapılan denemelerde kumarin halkasının parçalandığı gözlemlendi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra gerekli saflaştırma işlemleri uygulanarak yapısı aydınlatılabilen saf bileşikler elde edildi.

Sentezlenen 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karbonil (lakton $\text{C}=\text{O}$) grubuna ait piklerin $1717\text{-}1662\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. $-\text{OH}$ grubuna ait pikler $3150\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkmıştır. Nitril gruplarına ait pik görülmemektedir.

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ($-\text{OCH}_3$) ait pikler $4.00\text{-}3.90\text{ ppm}$ aralığında görülmemektedir. $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler ise $10.41\text{-}9.47\text{ ppm}$ aralığında gözlenmektedir.

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında hem metoksi karbonlarına ait pikler $56.46\text{-}56.13\text{ ppm}$ aralığında hemde nitril karbonlarına ait pikler $119.23\text{-}118.25\text{ ppm}$ aralığında gözlenmemektedir. Karbonil karbonlarına (lakton $\text{C}=\text{O}$) ait piklerin $161.40\text{-}160.30\text{ ppm}$ aralığında gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Tablo 4.1'de akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C_{10} , C_{11} , C_{12}) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi kumarin halkası oluştuğunda bu karbon atomlarında (C_9 , C_{10} , C_{11}) kimyasal değişmelerin meydana gelmesi, kumarin halkasının oluştuğunu göstermektedir.



Tablo 4.1: ^{13}C -NMR spektrumunda akrilik karbonlarının kumarin oluştuğunda meydana gelen kimyasal değişimler

	C10 (δ_{ppm} : C-H)	C11 (δ_{ppm} : C)	C12 (δ_{ppm} : CN)		C9 (δ_{ppm} : C-H)	C10 (δ_{ppm} : C)	C11 (δ_{ppm} : C=O)
1a	138.68	108.00	119.23	3a	141.48	122.77	160.80
1b	138.57	107.94	119.21	3b	140.95	122.60	160.85
1c	137.94	106.16	118.71	3c	142.44	122.99	161.41
1d	138.21	105.98	118.73	3d	142.98	121.00	160.49
1f	139.39	104.40	118.25	3f	143.79	122.49	160.56
1h	137.42	106.10	118.81	3h	141.93	121.27	160.65
1k	136.72	106.42	118.90	3k	141.92	121.27	160.66

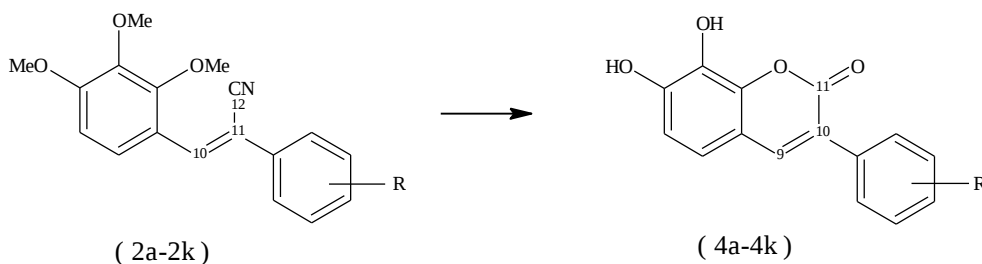
6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin (**3a**),
 6,7-dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin (**3b**),
 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin (**3c**),
 6,7-dihidroksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin (**3d**),
 6,7-dihidroksi-3-(3,4-(metilendioksi)fenil)kumarin (**3e**) elde edilemedi,
 6,7-dihidroksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin (**3f**),
 6,7-dihidroksi-3-(4-nitrofenil)kumarin (**3 g**) elde edilemedi,
 6,7-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (**3h**),
 6,7-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (**3k**) bileşikleri elde edildi.

2b) 2-(2,3,4-trimetoksifenil)-1-(süstitüefenil)akrilonitrillerden 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H , ^{13}C , APT ve HETCOR-NMR analiz teknikleriyle aydınlatıldı.

Sentezlenen 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde karbonil (lakton $\text{C}=\text{O}$) grubuna ait pikler $1717\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. $-\text{OH}$ grubuna ait piklerin $3150\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir. Nitril gruplarına ait pikler görülmemektedir.

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında metoksi protonlarına ($-\text{OCH}_3$) ait pikler $4.00\text{-}3.92\text{ ppm}$ aralığında çıkmıştır. $-\text{OH}$ protonlarına ait pikler ise $10.29\text{-}9.41\text{ ppm}$ aralığında görülmektedir.

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında hem metoksi karbonlarına ait pikler 56.16-61.90 ppm aralığında hemde nitril karbonlarına ait pikler 120.61-117.64 ppm aralığında gözlenmemektedir. Karbonil karbonlarına (lakton $\text{C}=\text{O}$) ait piklerin 161.40-160.30 ppm aralığında gözlenmesi yapının oluştuğunu göstermektedir. Tablo 4.2’de akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C10, C11, C12) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.2’den de görüldüğü gibi kumarin halkası oluştuğunda bu karbon atomlarında (C9, C10, C11) kimyasal değişimlerin meydana gelmesi, kumarin halkasının oluştuğunu göstermektedir.



Tablo 4.2: ^{13}C -NMR spektrumunda akrilik karbonlarının kumarin oluştuğunda meydana gelen kimyasal değişimler

	C10 (δ_{ppm} : C-H)	C11 (δ_{ppm} : C)	C12 (δ_{ppm} : CN)		C9 (δ_{ppm} : C-H)	C10 (δ_{ppm} : C)	C11 (δ_{ppm} : C=O)
2a	138.80	109.07	118.69	4a	142.06	122.71	161.17
2b	135.71	109.95	118.67	4b	141.51	122.32	160.55
2c	138.26	108.35	118.12	4c	143.22	120.84	160.49
2h	137.74	108.37	118.21	4h	143.04	120.72	160.30
2k	136.95	108.61	118.23	4k	142.46	121.08	160.36

7,8-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarinin (**4a**),

7,8-dihidroksi-3-(4-metilfenil)kumarin (**4b**),

7,8-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin (**4c**),

7,8-dihidroksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin (**4d**) elde edilemedi

7,8-dihidroksi-3-(3,4-(metilendioksi)fenil)kumarin (**4e**) elde edilemedi

7,8-dihidroksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin (**4f**) elde edilemedi

7,8-dihidroksi-3-(3-klorofenil)kumarin (**4h**)

7,8-dihidroksi-3-(4-klorofenil)kumarin (**4k**) bileşikleri elde edildi.

3a, **3b**, **4a** ve **4b** bileşikleri literatürde var olan bileşiklerdir. Fakat burada literatürden farklı olarak bileşikler Mikrodalga yöntemiyle sentezlenmiştir. Diğer bileşikler daha önce literatürde olmayan maddelerdir.

3. AŞAMA: Son aşamada kumarin bileşikleri 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazenin (5) ve 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (7) fosfazen bileşikleriyle reaksiyona sokularak kumarinoksisiklotrifosfazen bileşikleri elde edildi. Elde edilen kumarinoksisiklotrifosfazen halkası (beşli halka) oldukça gergin bir yapı olduğu için, istenilen ürünlerin elde edilmesinde gerekli bir çok optimizasyon çalışması yapılmıştır. Yapılan optimizasyon çalışmalarından bir kaçı aşağıda verilmiştir.

1. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 30 mL THF ilave edildi. Üzerine 0.17 g (1.22 mmol) K₂CO₃, 0.117 g (0.61 mmol) 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin eklenerek reaksiyon ortamı buz ile 0°C'ye soğutuldu ve magnetik karıştırıcı ile 5-10 dk. karıştırıldı. 0.35 g (0.61 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazenin (5) THF'deki çözeltisi yarım saat boyunca yavaş yavaş eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon oda koşullarında 48 saat devam ettirildi. Daha sonra 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon durduruldu vakum altında süzülde. THF dönerli buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Madde asetonda çözöldü, suda çöktüröldü. Çöken katının ³¹P-NMR spektrumu alındı maddenin oluşmadığı gözlemlendi.

2. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 50 mL THF ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz altında 0.025 g (1.08 mmol) NaH, 0.28 g (1.04 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin ve 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (5) ilave edildi. Reaksiyon 3 saat soğuk ortamda devam edildikten sonra oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. ³¹P NMR spektrumundan giriş maddesinin varlığının gözlenmesi sonucu reaksiyona 48 saat daha reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı THF buharlaştırıldı, reaksiyon balonuna diklormetan ilave edilerek çözölen kısım süzölerek ayrıldı. Balonda kalan katı madde asetonda çözöldü ve suda çöktüröldü, kurumaya bırakıldı. ³¹P-NMR'ı çekildi. İstenilen ürünün elde edilemedi.

3. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 30 mL THF'ye 0.027 g (1.4 mmol) NaH, 0.35 g (1.4 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin ilave edip çözöldükten sonra üzerine 0.3 g (0.7 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-

bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. ^{31}P -NMR'ı çekildi. Ardından 24 saatte reflaks yapıldıktan sonra reaksiyon durdurulup THF'nin fazlası buharlaştırıldı. Saf suda çöktürülmeye çalışıldı tam çökme olmayınca tuzlu su ilave edip çökmenin tam olması sağlandı. Süzülüp bol suyla yıkandıktan sonra kurutulup kolon uygulandı. ^{31}P -NMR spektrumundan karışık ürünlerin oluştuğu gözlemlendi.

4. Deneme

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 30 mL THF'ye 0.027 g (1.4 mmol) NaH, 0.35 g (1.4 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil) kumarin ilave edip çözdükten sonra üzerine 0.3 g (0.7 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon durdurulup THF'nin fazlası buharlaştırıldı. Saf suda çöktürülmeye çalışıldı tam çökme olmayınca tuzlu su ilave edip çökmenin tam olması sağlandı. Çözelti süzülüp bol suyla yıkandıktan sonra kurutuldu. ^{31}P -NMR'ı spektrumundan karışık ürünlerin oluştuğu gözlemlendi.

5. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 15 mL THF ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz altında 0.3 g (2.08 mmol) K_2CO_3 , 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin ve 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 40°C 'de 5 gün boyunca devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, süzüldü, süzütünün çözücüsü buharlaştırıldı. Kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Petrol eteri ile yıkandı kurumaya bırakıldı. Kolon uygulandıktan sonra ^{31}P -NMR'ı çekildi. İstenilen ürünün elde edilemedi.

6. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 15 mL aseton ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz altında 0.3 g (2.08 mmol) K_2CO_3 , 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin ve 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ilave edildi. Reaksiyona 48 saat devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzüldü, çözücüsü buharlaştırıldı. Kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Petrol eteri ile yıkandı kurumaya bırakıldı. Kolon uygulandıktan sonra ^{31}P -NMR'ı çekildi. İstenilen ürünün elde edilemedi.

7. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 15 mL aseton ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz altında 0.3 g (2.08 mmol) K_2CO_3 , 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin ve 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 40°C'de 5 gün boyunca devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzöldü, süzöntünün çözücüsü buharlaştırıldı. Kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Petrol eteri ile yıkandı kurumaya bırakıldı. Kolon uygulandıktan sonra ^{31}P -NMR'ı çekildi. İstenilen ürünün elde edilemedi.

8. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 15 mL aseton ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz altında 1 mL TEA, 0.28 g (1.04 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-metilfenil)kumarin ve 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ilave edildi. Reaksiyon sıcaklığı 40°C'de 5 gün boyunca devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzöldü süzöntünün çözücüsü buharlaştırıldı. Kloroformda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Petrol eteri ile yıkandı kurumaya bırakıldı. Kolon uygulandıktan sonra ^{31}P -NMR'ı çekildi. İstenilen ürünün elde edilemedi.

9. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 30 mL tolueen içerisine 0.1 g (0.52 mmol) 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ilave edildi. Üzerine 0.024 g (1.024 mmol) metalik sodyum ilave edildi. Metalik Na bitene kadar argon atmosferinde reflaks yapıldı. Sodyumun tükenmesi ile soğutulunan reaksiyon ortamına sıcak THF'de çözülen 0.3 g (0.52 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) damla damla ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam ettirildikten sonra süzöldü. Süzöntünün çözücüsü buharlaştırıldı maddenin ^{31}P -NMR'ı alındı fakat fosfor piki gözlenmedi.

10. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 15 mL piridin ilave edildi. Reaksiyon ortamı tuz-buz karışımıyla soğutuldu 0.1 g (0.52 mmol) 7,8-dihidroksi-4-metilkumarin ve 0.074 g (1.04 mmol) KOH ilave edildi. Piridinde hem 8-dihidroksi-4-

metilkumarin hem de KOH çözününceye kadar karıştırıldı. 20 mL piridin de çözülen 0.3 g (0.52mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (5) damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Damlatma bittikten sonra reaksiyona oda sıcaklığında 1 saat devam edildi. Çözelti süzüldü. Asetonda çözüldü ve n-hekzanda çöktürüldü. Çöken kısım kurutuldu. Kolon uygulandıktan sonra ³¹P-NMR çekildi. Oldukça karışık ürünlerin olduğu gözlemlendi.

11. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 2 mL trietilaminin aşırısı alındı, 0.35 g (1.4 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil) kumarin ve 0.3 g (0.7 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil) siklotrifosfazen (5) ilave edildi. Reaksiyon ısı tabancası yardımıyla 20 dk. kaynatıldı. Reaksiyon sonlandırıldı trietilamin buharlaştırıldı. Aseton çözdükten sonra saf suda çöktürüldü süzülüp yıkandı. Kurutulup kolon uygulandı. ³¹P-NMR spektrumundan karışık ürünlerin oluştuğu gözlemlendi.

12. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 0.3 g (2.8 mmol) K₂CO₃, 0.35 g (1.4 mmol) 6,7-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin ve 0.3 g (0.7 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil) siklotrifosfazen (5) ilave edildi. Reaksiyon ısı tabancası yardımıyla 15 dk. renk sarıdan kahve rengine dönünceye kadar ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldı üzerine aseton ilave edip çözdükten sonra saf suda çöktürüldü. Süzüntü yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Etil asetatta çözüp aktif karbonla muamele edildikten sonra süzülüp madde kolondan geçirildi. Etil asetat buharlaştırıldı. Asetonda çözümlenip saf suda çöktürüldü. ³¹P-NMR spektrumundan karışık ürünlerin oluştuğu gözlemlendi.

13. Deneme:

Argon ortamında 100 mL'lik reaksiyon balona 10 g silikajel, 0.193 g (1.5 mmol) K₂CO₃, 0.25 g (0.75 mmol) 7,8-dihidroksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin ve 0.4 g (0.7 mmol) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (5) ilave edildi. Mikrodalga fırında 320 Watt gücünde 20 dk. reaksiyona devam edildi. Reaksiyon durdurulup soğutuldu, balondaki karışım bir behere alındı. Aseton ilave edildi ve vakum altında süzüldü. Çözücü buharlaştırıldı, kloroformda çözüldü, n-hekzanda çöktürüldü. FT-IR spektrumundan çöken maddenin kumarinin kendisi olduğu anlaşıldı.

3a) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ile 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarinlerin reaksiyonu çözücü ve bazın, reaksiyonun yürümesinde oldukça önemli olduğu gözlemlendi. Kumarinoksisiklotrifosfazen reaksiyonunun oluşu ve verimi bakımından en iyi ortamın ksilen çözücüsünde ve Cs_2CO_3 bazı ortamında 48 saat reflaks edilmesi sonucunda oluşmaktadır. Bunun dışındaki bazlarda (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve Et_3N gibi) reaksiyonun yürümediği görüldü. Reaksiyonların tümünde kumarin ve bazın fazlası alınarak reaksiyon veriminin artırılması sağlandı. Diğer seçilen çözücü (THF, aseton, DMF, asetonitril gibi) ortamında istenilen ürün elde edilemedi. Ksilen çözücüsünde reaksiyonun gerçekleşmesinin nedeni ksilen zayıf bazik özellik gösteren bir çözücüdür. Kumarin ise zayıf asidik özellik gösterir. Zayıf bazik özellik gösteren ksilen, kumarinin asitlik özelliğini artırarak daha kuvvetli asidik özellik göstermesini sağlar. Bu da, kullanılan bazın (Cs_2CO_3) kumarinin $-\text{OH}$ protonunu daha kolay koparılmasını sağladığı düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen reaksiyonların tümünde kumarinin fazlası alınmıştır bunun nedeni ortamda 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazenin ortamda tamamen tükenmesini sağlamaktır. Sentezlenen bileşiklere kloroform-silikajel de kolon uygulandığında kumarinin fazlası kolonda kalmaktadır.

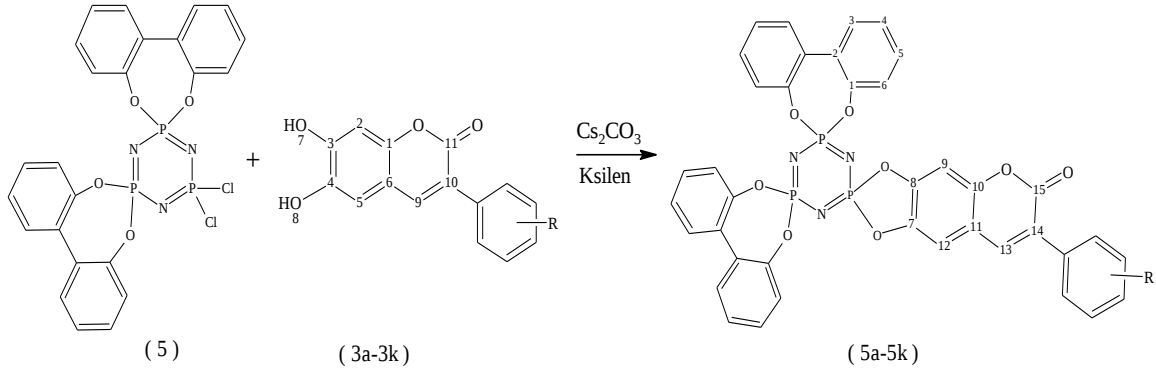
Sentezlenen kumarinoksisiklotrifosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumlarında yapıda bir ikili birde üçlü pikin olması ve üçlü pikin 29.21-28.71 ppm'den 36.20-34.50 ppm aralığına kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında $-\text{OH}$ grubuna ait pikler görülmemektedir. Bazı bileşiklerin FT-IR spektrumlarında $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pikler KBr 'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda $-\text{OH}$ protonuna ait herhangi bir pik gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumlarında $-\text{OH}$ protonlarına ait 10.41-9.47 ppm aralığında pik gözlenmemektedir.

Tablo 4.3'de kumarindeki $-\text{OH}$ gruplarının bağlı olduğu karbonlarına ait (C3 ve C4) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C10, C11, C12) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.3'ten de görüldüğü gibi kumarin bileşiklerinin 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)-siklotrifosfazen (**5**)'e, bağlandıktan sonra bu karbon

atomlarında (C7 ve C8) kimyasal değişmelerin meydana gelmesi, kumarin bileşiklerinin fosfazene bağlandığını göstermektedir.



Tablo 4.3: ^{13}C -NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler

	C3(δ_{ppm})	C4(δ_{ppm})		C7 (δ_{ppm})	C8 (δ_{ppm})
3a	150.89	148.50	5a	147.78	150.09
3b	150.77	148.40	5b	147.78	150.00
3c	148.62	143.03	5c	147.75	150.39
3d	148.91	143.63	5d	147.73	150.42
3f	152.02	149.14	5f	147.74	150.65
3h	151.22	148.66	5h	147.76	150.30
3k	151.21	148.65	5k	147.81	150.22

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-metilfenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5a**),

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-metilfenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5b**),

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5c**),

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5d**),

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5f**),

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-klorofenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5h**).

2,2-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-klorofenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**5k**)

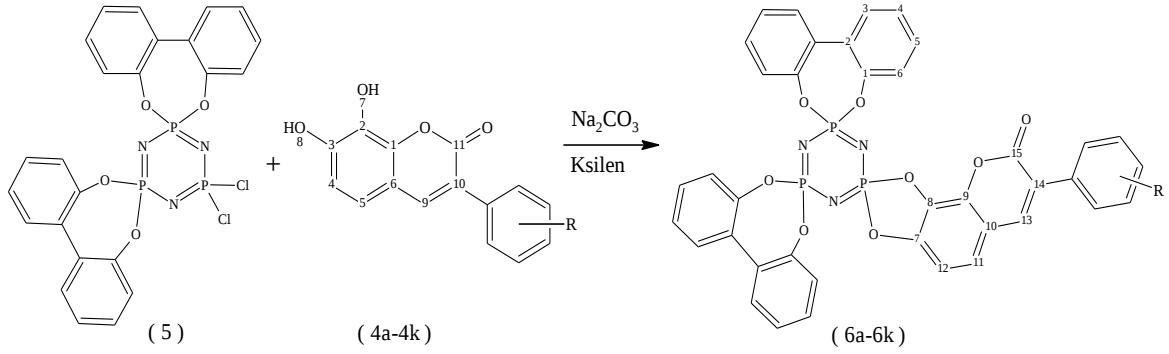
3b) 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)siklotrifosfazen (**5**) ile 7,8-dihidroksi-3-(sübstitüefenil)kumarinlerin reaksiyonu çözücü ve bazın, reaksiyonun yürümesinde oldukça önemli olduğu gözlemlendi. Kumarinoksisiklotrifosfazen reaksiyonunun oluşu ve verimi bakımından en iyi ortamın ksilen çözücüsünde ve Na₂CO₃ bazlı ortamında 48 saat reflaksın ardından ürünlerin oluştuğu görüldü. Bunun dışındaki bazlarda (Na₂CO₃, K₂CO₃ ve Et₃N gibi) reaksiyonun yürümediği gözlemlendi. Diğer seçilen çözücü (THF, aseton, DMF, asetonitril gibi) ortamında istenilen ürün elde edilemedi.

Sentezlenen kumarinoksisiklotrifosfazen bileşiklerinin ³¹P-NMR spektrumlarında yapıda bir ikili birde üçlü pikin olması ve üçlü pikin 29.21-28.71 ppm'den 37.20-35.90 ppm aralığına kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında –OH grubuna ait pikler gözlenmemektedir. Bazı bileşiklerin FT-IR spektrumlarında 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pikler KBr'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ¹H-NMR spektrumunda –OH protonuna ait her hangi bir pikin gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde –OH protonlarına ait 10.29-9.41 ppm aralığında pik gözlenmemektedir.

Tablo 4.4'de kumarindeki –OH gruplarının bağlı olduğu karbonlarına ait (C3 ve C4) ¹³C-NMR spektrum değerleri verilmiştir. akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C10, C11, C12) ¹³C-NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.4'ten de görüldüğü gibi kumarin bileşiklerinin 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)-siklotrifosfazen (**5**)'e, bağlandıktan sonra bu karbon atomlarında (C7 ve C8) kimyasal değişmelerin meydana gelmesi, kumarin bileşiklerinin fosfazene bağlandığını göstermektedir.



Tablo 4.4: ^{13}C -NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişimler

	C3(δ_{ppm})	C4(δ_{ppm})		C7 (δ_{ppm})	C8 (δ_{ppm})
4a	138.01	149.20	6a	147.77	146.93
4b	137.84	149.91	6b	147.90	147.38
4h	137.74	150.45	6h	147.34	146.86
4k	134.51	150.32	6k	147.81	147.25

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-metilfenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**6a**),

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(4-metilfenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**6b**),

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-(triflorofenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**6c**) elde edilemedi,

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-klorofenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**6h**),

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-klorofenil)kumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**6k**) elde edildi.

2,2-bis[spiro(7,8-dioksi-4-metilkumarin)]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotri-fosfazen (**6m**) elde edildi.

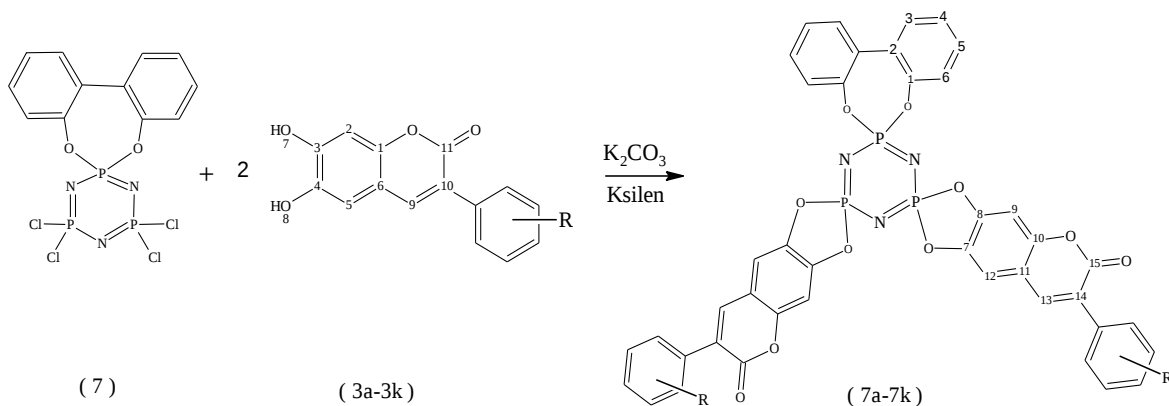
3c) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7**) ile 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarinlerin reaksiyonu çözücü ve bazın, reaksiyonun yürümesinde oldukça önemli olduğu gözlemlendi. Kumarinoksisiklotrifosfazen reaksiyonunun oluşu ve verimi bakımından en iyi ortamın ksilen çözücüsünde ve K_2CO_3 baz ortamında oluşmaktadır. Bunun dışındaki bazlarda (Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 ve Et_3N gibi) reaksiyonun yürümediği gözlemlendi. Diğer seçilen çözücü (THF, aseton, DMF, asetonitril gibi) ortamında istenilen ürün elde edilemedi.

Sentezlenen kumarinoksisiklotrifosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumlarında yapıda bir ikili birde üçlü pikin olması ve üçlü pikin 24.97-24.52 ppm'den 36.23-34.33 ppm aralığına kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında $-\text{OH}$ grubuna ait pikler gözlenmemektedir. Bazı bileşiklerin FT-IR spektrumlarında $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan pikler KBr'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda $-\text{OH}$ protonuna ait her hangi bir pikin gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde $-\text{OH}$ protonlarına ait 10.41-9.47 ppm aralığında pik görülmemektedir.

Tablo 4.5'de kumarindeki $-\text{OH}$ gruplarının bağlı olduğu karbonlarına ait (C3 ve C4) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C10, C11, C12) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi kumarin bileşiklerinin 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7**)'e, bağlandıktan sonra bu karbon atomlarında (C7 ve C8) kimyasal değişmeler meydana gelmesi, kumarin bileşiklerinin fosfazene bağlandığını göstermektedir.



Tablo 4.5: ^{13}C -NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler

	C3(δ_{ppm})	C4(δ_{ppm})		C7 (δ_{ppm})	C8 (δ_{ppm})
3a	150.89	148.50	7a	147.36	150.25
3b	150.77	148.40	7b	147.58	150.22
3f	152.02	149.14	7f	147.60	150.80
3h	151.22	148.66	7h	147.76	150.31
3k	151.21	148.65	7k	147.85	150.20

2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-metilfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotrifosfazen (**7a**),
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-metilfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7b**),
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7c**) elde edilemedi,
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-(triflorometil)fenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7d**) elde edilemedi,
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3,5-bis(triflorometil)fenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7f**),
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-klorfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7h**),
 2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(4-klorfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7k**) elde edildi.

3d) 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**7**) ile 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarinlerin reaksiyonu çözücü ve bazın, reaksiyonun yürümesinde oldukça önemli olduğu gözlemlendi. Kumarinoksisiklotrifosfazen reaksiyonunun oluşu ve verimi bakımından en iyi ortamın ksilen çözücüsünde ve Na₂CO₃ bazı ortamında oluşmaktadır. Bunun dışındaki bazlarda (K₂CO₃, Cs₂CO₃ ve Et₃N gibi) reaksiyonun yürümediği gözlemlendi. Diğer seçilen çözücü (THF, aseton, DMF, asetonitril gibi) ortamında istenilen ürün elde edilemedi.

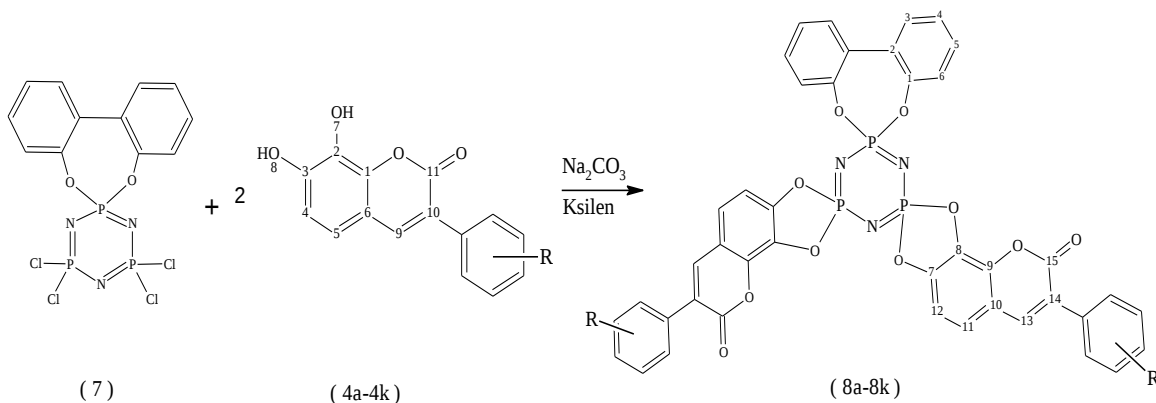
Sentezlenen kumarinoksisiklotrifosfazen bileşiklerinin ³¹P-NMR spektrumlarında yapıda bir ikili birde üçlü pikin olması ve üçlü pikin 24.52-24.97 ppm'den 37.20-35.90 ppm aralığına kayması yapının oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiklerin FT-IR spektrumlarında –OH grubuna ait pikler görülmemektedir. Bazı bileşiklerin FT-IR spektrumlarında 3200-3600 cm⁻¹'de gözlenen yayvan pikler KBr'nin neminden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. ¹H-NMR spektrumunda –OH protonuna ait herhangi bir pikin gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde –OH protonlarına ait 10.29-9.41 ppm aralığında pik gözlenmemektedir.

Tablo 4.6'da kumarindeki –OH gruplarının bağlı olduğu karbonlarına ait (C3 ve C4) ¹³C-NMR spektrum değerleri verilmiştir. akrilonitril bileşiklerinin akril grubu ve ona

bağlı nitril (CN) karbonlarına ait (C10, C11, C12) ^{13}C -NMR spektrum değerleri verilmiştir. Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi kumarin bileşiklerinin 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazen (**7**)'e, bağlandıktan sonra bu karbon atomlarında (C7 ve C8) kimyasal değişmelerin meydana gelmesi, kumarin bileşiklerinin fosfazene bağlandığını göstermektedir.



Tablo 4.6: ^{13}C -NMR spektrumunda karbon atomlarında meydana gelen kimyasal değişmeler

	C3(δ_{ppm})	C4(δ_{ppm})		C7 (δ_{ppm})	C8 (δ_{ppm})
4a	138.01	149.20	8a	146.64	146.57
4k	134.51	150.32	8k	147.76	146.73

2,2,4,4-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-metilfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**8a**).

2,2,4,4-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(4-metilfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**8b**).

2,2,4,4-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-(triflorometil)fenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**8c**) elde edilemedi,

2,2,4,4-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(3-klorofenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**8h**),

2,2,4,4-bis[spiro(7,8-dioksi-3-(4-(klorofenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]siklotrifosfazenin (**8k**) elde edilemedi.

2,2,4,4-bis[spiro(6,7-dioksi-3-(3-metilfenil)kumarin)]-6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenilil)]-siklotrifosfazen (**8m**) elde edildi.

Hekzaklorosiklotifosfazen ile 6,7-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin ve 7,8-dihidroksi-3-(süstitüefenil)kumarin bileşiklerinin reaksiyonundan saf ve yapısı aydınlatılabilen bileşikler elde edilemedi.

Bu tez kapsamında 17 adet akrilonitril, 12 adet dihidroksifenilkumarin ve 20 adet kumarindioksifosfazen bileşiği sentezlenmiş olup, tez kapsamında 49 adet ürün sentezlendi.

Kumarin bileşikleri antikanser, anticoagulant, antibakteri, antioksidant, güçlü flouresans v.b. gibi özellik gösterdikleri için ileriki safhada bu konulara yönelik yeni çalışma alanlarına zemin hazırlayabilir.

Fosfazen kimyasında literatürde birkaç örneği bulunan, gergin beşli halkanın sentezinin gerçekleştirilmiş olup ileriki çalışmalarda buna benzer çalışmaların yapılabilir olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların yeni çalışmalara katkılar da bulunabilecek niteliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Ozen, F., Cil, E. and Arslan, M.**, 2012, Synthesis of Novel Oxime and Oxime Derivatives Phosphazenes from Hexachlorocyclotriphosphazene, *J. Chem. Soc. Pak.*, 34, 690-698.
- [2] **Koran, K., Ozkaya, A., Ozen, F., Cil, E., Arslan, M.**, 2013, Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of New Oxime Phosphazenes, *Res Chem Intermed*, 39, 1109-1124.
- [3] **Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A. O.**, 2006, Synthesis and Charecterization of Benzyl and Benzoyl Substitueted Oxime-Phospazenes, *Polyhedron*, 25, 3526–3532.
- [4] **Koran, K., Ozen, F., Torğut, G., Pıhtılı, G., Cil, E., Arslan, M., Görgülü, A.O.**, 2014, Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Phosphazenes Containing Chalcones, *Polyhedron*, 79, 213-220.
- [5] **Gleria, M. and De Jaeger, R.**, 2004, *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, pp.633-666, New York.
- [6] **Yenilmez, C. G., Tanrıverdi, E., Bulut, M., Yuksel, F., Kılıc, A., Durmus, M.**, 2013, Synthesis and Characterization of Dicoumarol Substituted Cyclotriphosphazenes, *Inorganica Chimica Acta*, 398, 106–112.
- [7] **Liu, C., Qiu, J., Bao, R., Zhao, C., Cheng, X., Xu, Y., Zhou, Y.**, 2006, Synthesis and Characterization of Coumarin-Containing Polyphosphazene, *Reactive & Functional Polymers* 66, 455–464
- [8] **Gudasi, K. B., Vadavi, R. S., Sairam, M. and Aminabhavi, T. M.**, 2006, Synthesis and Characterization of Coumarin-Substituted Polyorganophosphazene Designed Monomers and Polymers, 9, 517–526.
- [9] **Carriedo, G. A., Catuxo, L. F., Garcia Alonso, F. J., Elipe, P. G., Gonzalez, P. A.**, 1996, Preparation of A New-Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups, *Macromolecules*, 29, 5320-5325.
- [10] **Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C.**, 1961, The Phosphazenes-(Phosphonitrilic compounds), *Chem. Rev.*, 62, 253-254.
- [11] **Allcock, H. R.**, 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, pp 135-136, New York.
- [12] **Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C.**, 1961, The Phosphazenes-(Phosphonitrilic compounds), *Chem. Rev.*, 62, 249-250.
- [13] **Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith, B. C.**, 1961, The Phosphazenes-(Phosphonitrilic Compounds), *Chem. Rev.*, 62, 252-253.
- [14] **Allcock, H. R.**, 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, pp 175-204, New York.
- [15] **Allcock, H. R.**, 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, pp 196-200, New York.
- [16] **Allcock, H. R.**, 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, pp 134-136, New York.
- [17] **Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C. and Woods, M.**, 1978, Cyclophosphazenes, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 21, 41-113.
- [18] **Allcock, H. R.**, 1972, *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems*, pp 141-149, New York.

- [19] **Enjalbert, R., Galy, J., Galliot, C., Scheidecker, S., Bonnet, J. P., Labarre, J. F.,** 1992, N Answer To The Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes 16. Synthesis and Crystal-Structure of The 1st Spiro Species From Dithiadiamines, 271, 95-107.
- [20] **Allcock, H. R.,** 1972, Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear and High Polymeric Systems, pp 150-174, New York.
- [21] **Bode, H. and Bach, H.** 1942, Über Phosphornitril-Verbindungen, I. Mitteil.: Phenylderivate Des Triphosphornitrilchlorides *Chemische Berichte*, 75, 215–226.
- [22] **Gleria, M. and De Jaeger, R.,** 2004, Phosphazenes: A Worldwide Insight, pp 125, 137, 202. New York
- [23] **Harry R Allcock, Walter R Laredo, Robert V Morford,** 2001, Polymer Electrolytes Derived From Polynorbornenes with Pendent Cyclophosphazenes: Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether (PEGME) Derivatives, *Solid State Ionics* 139, 27–36.
- [24] **Singh, A., Steely, L., Allcock, H. R.,** 2005, Electrospinning Nanofiber Membranes of Poly[Bis(Trifluoroethoxy)Phosphazene], *Polym. Prepr. (ACS Div. Polym. Chem)*, 46(2), 599-600.
- [25] **Gleria, M. and De Jaeger, R.,** 2004, Phosphazenes: A Worldwide Insight, pp 621-631. New York.
- [26] **Song, R., Jun, Y. J., Kim, J. I., Jin, C., Sohn, Y. S.,** 2005, Synthesis, Characterization and Tumor Selectivity of A Polyphosphazene–Platinum(II) Conjugate *Journal of Controlled Release*, 105, 142–150.
- [27] **Tumer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hokelek, T., Koc, L. Y., Acık, L., Yola, M. L., Solak, A. O., Oner, Y., Dundar, D., Yavuz, M.,** 2013, Phosphorus–Nitrogen Compounds: Part 28. Syntheses, Structural Characterizations, Antimicrobial and Cytotoxic Activities and DNA Interactions of New Phosphazenes Bearing Vanillinato and Pendant Ferrocenyl Groups, *Journal of Molecular Structure*, 1049, 112–124.
- [28] **Akbas, H., Okumus, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L. Y., Açık, L., Çelik, Z. B.,** 2013, Phosphorus-nitrogen Compounds Part 27. Syntheses, Structural Characterizations, Antimicrobial and Cytotoxic Activities and Dnainteractions of New Phosphazenes Bearing Secondary Amino and Pendant (4-Fuorobenzyl)Spiro Groups, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 70, 294-307.
- [29] **Yılmaz, O., Aslan, F., Ozturk, A. İ., Vanlı, N. S., Kırbag, S., Arslan, M.,** 2002, Antimicrobial and Biological Effects of N-diphenylphosphoryl-P-Triphenylmonophosphazene II and N-Di(o-Tolyl)Phosphoryl-p-Tri(o-Tolyl)Mono-Phosphazene-III on Bacterial and Yeast Cells, *Bioorganic Chemistry*, 30, 303-314.
- [30] **Rai, R., Tallawi, M., Grigore, A., Boccaccini, A. R.,** 2012, Synthesis, Properties and Biomedical Applications of Poly(Glycerolsebacate) (PGS): A Review, *Progress in Polymer Science*, 37, 1051–1078.
- [31] **Gleria, M. and De Jaeger, R.,** 2004, Phosphazenes: A Worldwide Insight, pp 399-413, New York.
- [32] **Andrianov, A. K.,** 2009, Polyphosphazenes for Biomedical Applications, pp 249-275, New Jersey.
- [33] **Sethna, S. M., Shah, N.M.,** 1945, The chemistry of coumarine, *Chem.Rev.*, 36, 1-62.
- [34] **Trenor, S. R., Shultz, A. R., Love, B. J. and Long, T. E.,** 2004, Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds *Chem. Rev.*, 104, 3059–3077.

- [35] **Murray, R. D. H., Mendez, J., Brown, S. A.,** 1982, The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry, John Willey and Sons Ltd., New York.
- [36] **Levy, C. C. and Weinstein, G. D.,** 1964, The Metabolism of Coumarin by a Microorganism. II. The Reduction of o-Coumaric Acid to Melilotic Acid, *Biochemistry*, 3, 1944-1947.
- [37] **Heynderickx, P. M., Clercq, S. D., Saveyn, P., Dewulf, J., Langenhove, H. V.,** 2013, Determination of The Sorption and Desorption Kinetics of Perfume Raw Materials In The Liquid Phase With Vesicular Dispersion: Application of SIFT-MS, *Chemical Engineering Journal*, 217, 281–288.
- [38] **Smyth, T., Ramachandran, V. N., Smyth, W. F.,** 2009, A Study of The Antimicrobial Activity of Selected Naturally Occurring and Synthetic, Coumarins *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33, 421–426.
- [39] **Jiménez-Orozco, F. A., Román Rosales, A. A., Vega-López, A., Domínguez-López, M. L., García-Mondragón, M. J., Maldonado-Espinoza, A., Lemini, C., Mendoza-Patiño, N., Mandoki, J. J.,** 2011, Differential Effects of Esculetin and Daphnetin on In Vitro Cell Proliferation and In Vivo Estrogenicity, *European Journal of Pharmacology*, 668, 35–41.
- [40] **Venugopala, K. N., Rashmi, V. and Odhav, B.,** 2013, Review on Natural Coumarin Lead Compounds for Their Pharmacological Activity, *BioMed Research International*, 2013, 1-14.
- [41] **Bulut, M., Erk, Ç.,** 1996, Improved Synthesis of Some Hydroxycoumarins, *Dyes and Pigments*, 30, 99-104.
- [42] **Pemberton, B. C., Kumarasamy, E., Jockusch, S., Srivastava, D.K. and Sivaguru, J.,** 2011, Photophysical Aspects of 6-Methylcoumarin–Cucurbit[8]Uril Host–Guest Complexes, *Can. J. Chem.*, 89, 310–316.
- [43] **Melo, J. S. D., Fernandes, P. F.,** 2001, Spectroscopy and Photophysics of 4- and 7-Hydroxycoumarins and Their Thione Analogs, *Journal of Molecular Structure*, 565, 69-78.
- [44] **Bryantseva, N. G., Sokolova, I. V., Gadirov, R. M., Khilya, V. P. and Garazd, Y. L.,** 2009, Luminescence Characteristics of New Substituted Coumarins, *Journal of Applied Spectroscopy*, 76, 813-818.
- [45] **Ahmeda, G., Petkovb, I. and Gutzova, S.,** 2010, Optical Properties of Sol-Gel Materials Doped With Ethyl 2-(7-Hydroxy-2-Oxo-2H-Chromen-4-Yl)Acetate, *European Journal of Chemistry*, 4, 259-261.
- [46] **Sabitha, G., and Subba Rao, A. V.,** 1987, Synthesis of 3-Arylcoumarins, 2-Aroylbenzofurans and 3-Aryl-2H-1,4-Benzoazines Under Phase-Transfer Catalysis Conditions, *Synthetic Communications*, 17, 341-354.
- [47] **Bogdal, D.,** 1998, Coumarins-Fast Synthesis by The Knoevenagel Condensation Under Microwave Irradition, *J. Chem. Research (S)*, 468-469.
- [48] **Li, J. J.,** 2001, Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II Comprehensive Name Reactions, pp 454-470, Canada.
- [49] **Gündüz, C.,** 2001, Bazı Polihidroksikumarin Türevi Makrohalkalı Eterlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [50] **Tanc, M., Carta, F., Bozdog, M., Scozzafava, A., Supuran C. T.,** 2013, 7-Substituted-Sülfocoumarins are Isoform-Selective, Potent Carbonic Anhydrase II Inhibitors, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21, 4502–4510.
- [51] **Cil, E., Arslan, M.,** 2009, Oxime-Phosphazenes Containing Dioxybiphenyl Groups, *Inorganica Chimica Acta*, 362, 1421–1427.

- [52] **Aslan, F., Demirpençe, Z., Tatsız, R., Türkmen, H., Ozturk, A. I., Arslan, M.,** 2008, The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 634, 1140-1144.
- [53] **Asmafiliz, N., Kılıc, Z., Hayvalı, Z., Acık, L., Hokelek, T., Dal, H., Oner, Y.,** 2012, Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 23: Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclotriphosphazenes, *Spectrochimica Acta Part A*, 86, 214– 223.
- [54] **Yenilmez Ciftci, G., Hakan Dal, Tanrıverdi Ecik, E., Hokelek, T., Kılıc, A., Senkuytu, E.,** 2010, The New Dispirobino and Dispiroansa Spermine Derivatives of Cyclotriphosphazenes, *Polyhedron* 29, 1209–1218.
- [55] **Işıklan, M., Sonkaya, O. , Coşut, B., Yeşilot , S., Hokelek, T.,** 2010, *Polyhedron*, Microwave-Assisted and Conventional Synthesis and Stereogenic Properties of Monospirocyclotriphosphazene Derivatives, 29, 1612–1618.
- [56] **Beşli, S., Durmuş, M., Ibişoğlu, H., Kılıc, A., Yuksel, F.,** 2010, Fluorescent Aminoarylcyclotetraphosphazenes, *Polyhedron* 29, 2609–2618.
- [57] **Gündüz, C., Salan U., and Bulut, M.,** 2009, The Synthesis of Novel 4-(3,4-Dimethoxyphenyl)Chromenone-Crown Ethers and Their Cation Binding, as Determined Using Fluorescence Spectra, *Supramolecular Chemistry*, 21, 724–731.
- [58] **Camur, M., Durmus, M., Ozkaya, A. R., Bulut, M.,** 2012, Synthesis, Photophysical, Photochemical and Electrochemical Properties of Crown Ether Bearing Coumarin Substituted Phthalocyanines, *Inorganica Chimica Acta*, 383, 287–299.
- [59] **Başaran, İ.,** 2007, Yeni Coumarin Crown Eterlerin Sentezi ve Kompleksleşme Sabitlerinin Saptanması, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [60] **Buu-Hoi, N. P., Saint-Ruf, G. and Lobert, B.,** 1969, Oxygen Heterocycles, Part XIV. Hydroxylated 3-Aryl- and 3-Pyridylcoumarins, *Journal of the Chemical Society C: Organic.*, 2069-2203.

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Furkan ÖZEN

2. **Doğum Yeri ve Tarihi:** ELAZIĞ/Maden, 1984

3. **Eğitimi**

1990-1995 : İncebayır köyü İlkokulu, Elazığ

1995-1998 :Şehitler Ortaokulu, Manisa

1998-2001 : Elazığ Lisesi, Elazığ

2003-2007 : Fırat Üniversitesi, FenFakültesi Kimya Bölümü, Elazığ

2007-2010 : Yüksek Lisans,

2010-2014 : Doktora,Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya, Elazığ

E-Posta:furkanozen23@gmail.com