

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TASARIM İNORGANİK HALKALI BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CEYLAN MUTLU BALCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TASARIM İNORGANİK HALKALI
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CEYLAN MUTLU BALCI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS OF NEW DESIGN
INORGANIC RINGS COMPOUNDS AND
INVESTIGATION OF PHYSICAL
PROPERTIES

CEYLAN MUTLU BALCI
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2020



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2020 tarih ve 2020/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ceylan MUTLU BALCI'nın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof. Dr. Hakan DAL

ÜYE

: Prof. Dr. Nurşen SARI

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, uygun gruplar ile sübstitüe edilmiş siklotrifosfazen bileşiklerinin de-protonasyon reaksiyonları sonucu elde edilen yeni tasarım heterohalkalı bileşiklerin termal ve stereojenik özellikleri incelendi.

Termal kararlılıklarını incelemek amacıyla yapısında dört, altı ve sekiz flor atomu bulunduran florodioller tercih edildi. Siklotrifosfazen'in (trimer) florodioller ile alkoliz reaksiyonu sonucu mono spiro (1a-b), di spiro (2a-b) ve mono ansa (3a-c) türevleri elde edilmiş ardından aminoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek mono amino sübstitüe yapılar sentezlendi. P-NHR grubu içeren sübstitüe yapıların NaH bazı varlığında ki de-protonasyon reaksiyonu sonucu dispiro *trans* (5a) ve *cis* (5b), tetra spiro türevleri (7a-b) ve son olarak diansa (9a-c) bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bileşiklerde florodioksi grubunun artması ile bileşiğin erime noktasının yükseldiği belirlendi.

İki eşdeğer kiral merkez içeren yapıları elde etmek için asimetrik bir ligant olan 2-metilaminoetanol trimer halkasına sübstitüe edilerek aminoliz ardından de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Sadece mezo formdaki iki izomer (12a ve 12b) izole edildi. Dört eşdeğer kiral merkez içeren tüm olası yapıları izole etmek amacıyla ise başlangıç bileşikleri olarak mezo (*cis*) ve rasemat (*trans*) bileşikleri seçilerek herbirinin ayrı ayrı sırasıyla aminoliz ve de-protonasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Oluşması muhtemel tüm izomer çeşitliliğinin olduğu, reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda görüldü.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, element ve kütle spektrometresi, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopisi ölçümleriyle ve ayrıca uygun tek kristallere sahip olan bileşiklerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşiklerin termal kararlılıkları TGA (Termogravimetrik analiz) ve stereojenik özellikleri ise tek kristal X-ışını kristalografisi ve CSA [(*R*)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9-anthryl)etanol] ilave edilmiş ^{31}P NMR spektrumları ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Heterohalkalı Bileşikler, *N,N*-spiro Köprü, De-protonasyon Reaksiyonu, Termal Kararlılık, Kiral Bileşikler, Tek Kristal X-Ray, TGA.

SUMMARY

In this thesis, thermal and stereogenic properties of new design heterocyclic compounds obtained by deprotonation reactions of cyclotriphosphazene compounds substituted with suitable groups were investigated.

In order to examine their thermal stability, fluorodiols with four, six and eight fluorine atoms were preferred. Mono spiro (1a-b), dispiro (2a-b) and monoansa (3a-c) derivatives were obtained as a result of the alcoholysis reaction of cyclotriphosphazene with fluorodiols, and mono amino substituted structures were synthesized by performing aminolysis reaction. As a result of the deprotonation reaction in the presence of NaH base, dispiro *trans* (5a) and *cis* (5b), tetra spiro derivatives (7a-b), diansa (9a-c) compounds were obtained. It was determined that the melting point of the compound increased with increasing the number of fluorodioxy group.

In order to obtain structures containing two equivalent chiral centers, an asymmetric ligand, 2-methylaminoethanol, was substituted on the trimer, followed by aminolysis and deprotonation reaction. Only two meso structures (12a and 12b), were isolated. In order to isolate all possible structures containing four equivalent chiral centers, aminolysis and deprotonation reactions were carried out, using the meso (*cis*) and racemate (*trans*) compounds as the starting compounds. In the ^{31}P dec NMR spectrum of the reaction mixture, it was seen all possible product diversity was formed.

The structures of compounds were illuminated by element and mass spectrometry, ^1H , ^{31}P NMR spectroscopy, and single crystal X-Ray diffraction. The thermal stability of the compounds were determined by TGA and stereogenic properties were supported by X-Ray crystallography and ^{31}P NMR spectroscopy by adding CSA.

Key Words: Heterocyclic Compounds, *N,N*-spiro Bridge, Deprotonation Reaction, Thermal Stability, Chiral Compounds, Single Crystal X-Ray, TGA.

TEŞEKKÜR

Bilgisiyle, tecrübesiyle, çalışma düzeniyle olduğu kadar; sevgisiyle, güler yüzüyle, anlayışıyla, ilgi ve alakasıyla da hep desteğini hissettiğim, düşünceli, içten ve dürüst kişiliği ile stresli zamanlarımda hiçbir zaman beni yalnız bırakmayan, destek ve yardımlarını esirgemeyen, lisansüstü eğitimimin başından sonuna kadar kendisinden çok şey öğrendiğim ve öğrenmeye de devam edeceğim, sahip olduğu üstün kişiliği ile her zaman örnek aldığım sevgili ve değerli danışman hocam Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim süresince yardımlarından dolayı mutlu olduğum GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyesi hocalarıma, özellikle spektroskopik analizlerimin yapılmasında katkı sağlayan öğretim görevlilerine, araştırma görevlisi arkadaşlarıma, lisansüstü eğitimim süresinde laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm çalışma arkadaşlarıma özellikle grubumuza katıldığı günden beri bana hem arkadaş hem bir kardeş olan Arş. Gör. Duygu PALABIYIK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her döneminde desteklerini, sevgilerini esirgemeyen, kendileri ile her zaman gurur ve onur duyduğum annem, babam ve kardeşlerime, dualarını üzerimden eksik etmeyen anneannem ve dedeme teşekkür ederim. Her zaman en büyük destekçim olan, duygu ve düşüncelerime her zaman saygı duyan ve beni cesaretlendiren, sevgili eşim Erdal BALCI'ya ve yoğun laboratuvar çalışmalarımın dolayısıyla ihmal ettiğim, birlikte geçireceğimiz zamanlarını çaldığım oğlum Eymen BALCI'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca, 2017-A102-11 nolu Gebze Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesine (BAP) sağladığı maddi destek için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. De-protonasyon Nedir?	3
2.1.1. Siklofosfazenlerde De-protonasyon Reaksiyonları	3
2.1.2. (P-NHR) Grubu İçeren Siklotrifosfazenlerde De-protonasyon Reaksiyonu ve <i>N,N</i> Spiro Köprülü Bileşikler	7
2.1.3. (P-NHR) Grubu İçeren Siklotetrafosfazenin De-protonasyon Reaksiyonu	11
2.1.4. <i>N,N</i> Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen Bileşiğinin Nükleofilik Sübstitüsyon Reaksiyonları	13
2.1.5. Sübstitüe Grup İçeren Siklofosfazen Bileşiklerinin De-protonasyon Reaksiyonu	16
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Termal Kararlılıkları	18
2.3. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri	20
2.3.1. Fosfazenlerin Kiral Konfigürasyonlarının Belirlenmesi	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	25
4. DENEYSEL BÖLÜM	26
4.1. Genel İşlemler	26
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması	26
4.1.2. Kuru THF'in Hazırlanması	26

4.1.3. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	27
4.2. Deneyler	27
4.2.1. Trimer'in Florodiol Türevleri $\{[\text{OHCH}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}]$ n=2-4} ile Reaksiyonu	27
4.2.2. Mono - Spiro Florodiol Türevlerinin <i>n</i> -Bütilamin ile Reaksiyonu	28
4.2.3. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları	29
4.2.4. Di - Spiro Florodiol Türevlerinin <i>n</i> -Bütilamin ile Reaksiyonu	30
4.2.5. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları	31
4.2.6. Mono - Ansa Florodiol Türevlerinin <i>n</i> -Bütilamin ile Reaksiyonu	32
4.2.7. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları	34
4.2.8. Trimer'in 2-(Metilamino) etanol ile Reaksiyonu	35
4.2.9. 10 Bileşiğinin <i>n</i> -Bütilamin ile Reaksiyonu	35
4.2.10. 11 Bileşiğinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonu	37
4.2.11. Trimer'in Dibenzilamin ile Reaksiyonu	38
4.2.12. 13 Bileşiğinin <i>n</i> -Bütilamin ile Reaksiyonu	38
4.2.13. 14 Bileşiğinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonu	39
4.2.14. Trimer'in Florodiol ile Reaksiyonu	40
4.2.15. 8a Bileşiğinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonu	41
5. DENEYSEL VERİLER	42
5.1. 4a Bileşiğinin Yapı Analizi	42
5.2. 4b Bileşiğinin Yapı Analizi	44
5.3. 5a Bileşiğinin Yapı Analizi	46
5.4. 5b Bileşiğinin Yapı Analizi	49
5.5. 6a Bileşiğinin Yapı Analizi	52
5.6. 6b Bileşiğinin Yapı Analizi	54

5.7. 7a Bileşiminin Yapı Analizi	57
5.8. 7b Bileşiminin Yapı Analizi	60
5.9. 8a Bileşiminin Yapı Analizi	63
5.10. 8b Bileşiminin Yapı Analizi	65
5.11. 8c Bileşiminin Yapı Analizi	68
5.12. 9a Bileşiminin Yapı Analizi	71
5.13. 9b Bileşiminin Yapı Analizi	74
5.14. 9c Bileşiminin Yapı Analizi	77
5.15. 11 Bileşiminin Yapı Analizi	80
5.16. 12a Bileşiminin Yapı Analizi	82
5.17. 12b Bileşiminin Yapı Analizi	85
5.18. 14 Bileşiminin Yapı Analizi	88
5.19. 15a Bileşiminin Yapı Analizi	91
5.20. 9a-I Bileşiminin Yapı Analizi	94
5.21. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	95
5.22. Tez Kapsamında Sentezlenen ve Yapısı Aydınlatılan Bileşikler	96
6. TERMAL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ	101
6.1. 5a Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	101
6.2. 5b Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	102
6.3. 7a Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	102
6.4. 7b Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	103
6.5. 9a Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	104
6.6. 9b Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	104
6.7. 9c Bileşiminin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	105
7. STEREOJENİK (KİRAL) ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ	106
7.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapılar	106
7.1.1. 12a Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	107
7.1.2. 12b Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	109
7.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapılar	111
7.2.1. 9a-I Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	112
7.2.2. 9a-II Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	114
7.2.3. 15a Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	115
7.2.4. 15b Bileşiminin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi	117

8. SONUÇLAR ve YORUMLAR	119
8.1. Florodioksi Sübstitüe <i>N,N</i> -spiro Köprülü Yeni Tasarım Bileşiklerin Termal Kararlılıkları	119
8.2. İki ve Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren <i>N,N</i> -spiro Köprülü Yeni Tasarım Bileşiklerin Stereojenik Özellikleri	121
8.2.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren <i>N,N</i> -spiro Köprülü Bis(siklotrifosfazen) Bileşikleri	121
8.2.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren <i>N,N</i> -spiro Köprülü Bis(siklotrifosfazen) Bileşikleri	123
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	137
EKLER	138

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
^1H	: Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı izotopu
^{31}P	: Fosfor atomunun 31 kütle numaralı izotopu
Bu^nLi	: <i>n</i> -Bütil lityum
CDCl_3	: Dötörökloroform
CSA	: (<i>R</i>)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9-anthryl)etanol
DCM	: Diklorometan
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
E.N	: Erime noktası
Et_3N	Trietilamin
H_3PO_4	: Fosforik Asit
KH	: Potasyum Hidrür
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon Kütle Spektrometresi
MeI	: Metil iyodür
NaH	: Sodyum Hidrür
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
PS	Polistiren
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Halkalı fosfazen bileşikleri.	1
2.1: Bu ⁿ Li varlığında (CyNH) ₆ P ₃ N ₃ bileşiğinin deprotonlanması.	4
2.2: [(Me)(Ph)PN] ₃ 'ün <i>trans</i> ve <i>cis</i> izomerleri.	4
2.3: Bileşik 3'ün de-protonasyon ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu.	5
2.4: Bileşik 4'ün de-protonasyon ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu.	5
2.5: Bileşik 8'in PCl ₃ ile reaksiyonu.	6
2.6: Bileşik 9'un tek kirstal X-ışını tekniği ile belirlenen yapısı.	6
2.7: Bileşik 10'un yapısı.	6
2.8: P-NHR yan grubuna sahip 11 bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu.	7
2.9: Bileşik 12'nin tek kristal X-ışını tekniği ile aydınlatılmış yapısı.	8
2.10: <i>N,N</i> -Spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazenin (12) proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	8
2.11: 13 Bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu.	9
2.12: Proton kopması-klor ayrılması mekanizması.	9
2.13: Asimetrik köprülü (17) siklotrifosfazen bileşiğinin elde edilişi.	10
2.14: Bileşik 16'nın de-protonasyon reaksiyonu.	10
2.15: <i>t</i> -bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile de-protonasyon reaksiyonu.	11
2.16: Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin de-protonasyon reaksiyonları.	12
2.17: P-O-P köprülü siklotetrafosfazen bileşiğinin sentezi.	12
2.18: Elde edilen ürünlerin yapıları.	13
2.19: Beklenmeyen ansa köprülü yapılar.	14
2.20: 31 ve 32 bileşiklerinin tek kristal X-ışını yöntemi ile belirlenen yapıları.	15
2.21: Açılma ürünlerine ilişkin önerilen olası mekanizma.	15
2.22: Bileşik 33'ün tek kristal X-Ray görüntüsü.	16
2.23: <i>Anti</i> izomerin tek kristal X-ışını tekniği ile belirlenen yapısı.	17

2.24:	34 nolu bileşiğin tek kristal X-ışını tekniği ile belirlenen yapısı.	18
2.25:	Bileşik 35'in yapısı.	19
2.26:	35 Bileşiği ve PS karışımlarının TGA termogramları.	19
2.27:	35 Bileşiği ve PS karışımlarının dTGA (türevTGA) termogramları.	20
2.28:	İki diastreoizomere ait kristal yapılar: (a) <i>trans</i> -izomer (b) <i>cis</i> -izomer.	22
2.29:	CSA ilavesi sonrası rasemik formun piklerinde yarımlama olması.	22
2.30:	CSA ilavesi sonrası mezo formun piklerinde yarımlama olmaması.	23
4.1:	Trimer'in florodiol türevleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler.	27
4.2:	Mono-spiro florodiol türevlerinin <i>n</i> -bütilamin ile reaksiyonu.	28
4.3:	Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.	29
4.4:	Di-spiro florodiol türevlerinin <i>n</i> -bütilamin ile reaksiyonu.	30
4.5:	Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.	31
4.6:	Mono-ansa florodiol türevlerinin <i>n</i> -bütilamin ile reaksiyonu.	32
4.7:	Bileşik 3b'nin <i>n</i> -bütilamin ile 1:1 oranındaki reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	33
4.8:	Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.	34
4.9:	Mono spiro 2-metilaminoetoksisisiklotrifosfazen bileşiği.	35
4.10:	10 Bileşiğinin <i>n</i> -bütilamin ile reaksiyonu.	35
4.11:	11 Bileşiğinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.	37
4.12:	Trimer'e <i>trans</i> dibenzilamino sübstitüe başlangıç bileşiği.	38
4.13:	14 Bileşiğinin <i>n</i> -bütilamin ile reaksiyonu.	38
4.14:	14 Bileşiğinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.	39
4.15:	Trimer'e <i>cis</i> -mono ansa florodiol sübstitüe başlangıç bileşiği.	40
4.16:	<i>Trans</i> ve <i>cis</i> bis-ansa <i>N,N</i> spiro köprülü bileşik	41
5.1:	4a Bileşiğinin yapısı.	42
5.2:	4a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	42
5.3:	4a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹ H NMR spektrumu.	43
5.4:	4a Bileşiğinin kütle spektrumu.	44

5.5:	4b Bileşiğinin yapısı.	44
5.6:	4b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	45
5.7:	4b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	45
5.8:	4b Bileşiğinin kütle spektrumu.	46
5.9:	5a Bileşiğinin yapısı.	46
5.10:	5a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	47
5.11:	5a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	48
5.12:	5a Bileşiğinin kütle spektrumu.	48
5.13:	5a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	48
5.14:	5b Bileşiğinin yapısı.	49
5.15:	5b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	50
5.16:	5b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	51
5.17:	5b Bileşiğinin kütle spektrumu.	51
5.18:	5b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	52
5.19:	6a Bileşiğinin yapısı.	52
5.20:	6a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	53
5.21:	6a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	53
5.22:	6a Bileşiğinin kütle spektrumu.	54
5.23:	6a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	54
5.24:	6b Bileşiğinin yapısı.	55
5.25:	6b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	55
5.26:	6b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	56
5.27:	6b Bileşiğinin kütle spektrumu.	57
5.28:	7a Bileşiğinin yapısı.	57
5.29:	7a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	58
5.30:	7a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	58
5.31:	7a Bileşiğinin kütle spektrumu.	59
5.32:	7a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	59
5.33:	7b Bileşiğinin yapısı.	60
5.34:	7b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	60
5.35:	7b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	61
5.36:	7b Bileşiğinin kütle spektrumu.	62
5.37:	7b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	62

5.38:	8a Bileşığının yapısı.	63
5.39:	8a Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	63
5.40:	8a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	64
5.41:	8a Bileşığının kütle spektrumu.	65
5.42:	8b Bileşığının yapısı.	65
5.43:	8b Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	66
5.44:	8b Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	67
5.45:	8b Bileşığının kütle spektrumu.	67
5.46:	8b Bileşığının X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	68
5.47:	8c Bileşığının yapısı.	68
5.48:	8c Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	69
5.49:	8c Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	70
5.50:	8c Bileşığının kütle spektrumu.	70
5.51:	9a Bileşığının yapısı.	71
5.52:	9a Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	71
5.53:	9a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	72
5.54:	9a Bileşığının kütle spektrumu.	73
5.55:	9a Bileşığının X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	73
5.56:	9b Bileşığının yapısı.	74
5.57:	9a Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	74
5.58:	9b Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	75
5.59:	9b Bileşığının kütle spektrumu.	76
5.60:	9b Bileşığının X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	76
5.61:	9c Bileşığının yapısı.	77
5.62:	9c Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	77
5.63:	9c Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	78
5.64:	9c Bileşığının kütle spektrumu.	79
5.65:	9c Bileşığının X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	79
5.66:	11 Bileşığının yapısı.	80
5.67:	11 Bileşığının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	80
5.68:	11 Bileşığının fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	81
5.69:	11 Bileşığının kütle spektrumu.	82
5.70:	12a Bileşığının yapısı.	82

5.71:	12a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	83
5.72:	12a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	84
5.73:	12a Bileşiğinin kütle spektrumu.	84
5.74:	12a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	85
5.75:	12b Bileşiğinin yapısı.	85
5.76:	12b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	86
5.77:	12b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	87
5.78:	12b Bileşiğinin kütle spektrumu.	87
5.79:	12b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	88
5.80:	14 Bileşiğinin yapısı.	88
5.81:	14 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	89
5.82:	14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	90
5.83:	14 Bileşiğinin kütle spektrumu.	90
5.84:	15a Bileşiğinin yapısı.	91
5.85:	15a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	91
5.86:	15a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	92
5.87:	15a Bileşiğinin kütle spektrumu.	93
5.88:	15a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.	93
5.89:	9a-I Bileşiğinin yapısı.	94
6.1:	Bileşik 5a'nın TGA termogramı.	101
6.2:	Bileşik 5b'nin TGA termogramı.	102
6.3:	Bileşik 7a'nın TGA termogramı.	103
6.4:	Bileşik 7b'nin TGA termogramı.	103
6.5:	Bileşik 9a'nın TGA termogramı.	104
6.6:	Bileşik 9b'nin TGA termogramı.	105
6.7:	Bileşik 9c'nin TGA termogramı.	105
7.1:	Prokiral fosfor atomlarına sahip başlangıç bileşiği.	106
7.2:	İki eşdeğer kiral merkez içeren 12a bileşiğinin yapısı.	107
7.3:	İki eşdeğer kiral merkez içeren 12a bileşiğinin simetri merkezi gösterimi.	108
7.4:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR <i>a)</i> Bileşik 12a <i>b)</i> 1:5 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).	108
7.5:	İki eşdeğer kiral merkez içeren 12b bileşiğinin yapısı.	109

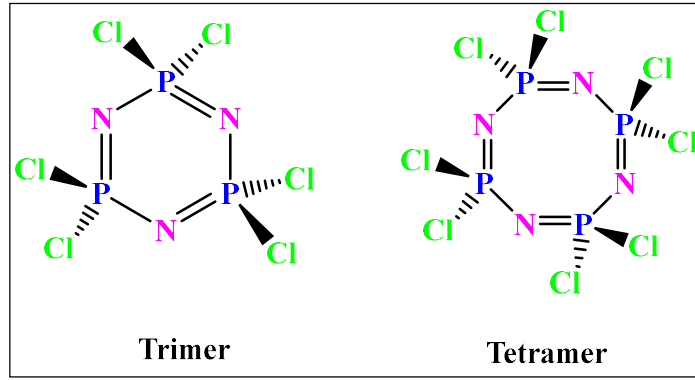
7.6:	Simetri düzlemi içeren 12b bileşiği.	110
7.7:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 12b b) 1:5 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).	110
7.8:	İki eşdeğer kiral merkez içeren <i>cis</i> -mezo ve <i>trans</i> -rasemik başlangıç bileşikleri.	111
7.9:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-I bileşiğinin yapısı.	112
7.10:	Simetri düzlemi içeren 9a-I bileşiği.	112
7.11:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 9a-I b) 1:10 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).	113
7.12:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-II bileşiğinin yapısı.	114
7.13:	9a-II Bileşiğinden geçen simetri düzlemleri.	114
7.14:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren 15a bileşiğinin yapısı.	115
7.15:	Simetri düzlemi içeren 15a bileşiği.	116
7.16:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 15a b) 1:10 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).	116
7.17:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren 15b bileşiğinin yapısı.	117
7.18:	Simetri düzlemleri içeren 15b bileşiği.	118
8.1:	5b, 7b ve 9b bileşiklerinin TGA sonuçları.	120
8.2:	12a ve 12b Bileşiklerini sentezi.	122
8.3:	Oluşması muhtemel iki eşdeğer kiral merkez içeren bileşikler.	123
8.4:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren olası <i>N</i> , <i>N</i> -spiro köprülü oktaklorobis (siklotrifosfazen) türevleri (<i>cis</i> -mezo çıkış bileşiği).	124
8.5:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları a) 8a bileşiğinin NaH bazı varlığında ki de-protonasyon reaksiyon karışımına ait spektrum b) 9a-I bileşiğine ait spektrum.	125
8.6:	Dört eşdeğer kiral merkez içeren olası <i>N</i> , <i>N</i> - spiro köprülü oktaklorobis (siklotriposfazen) türevleri (<i>trans</i> -rasemik çıkış bileşiği).	126
8.7:	Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları a) 14 bileşiğinin NaH bazı varlığında ki de-protonasyon reaksiyon karışımına ait spektrum b) 15a bileşiğine ait spektrum.	127

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	24
3.2: Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	25
5.1: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.	95
5.2: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.	96
8.1: Termal analiz sonuçları.	114

1. GİRİŞ

Gelişen dünyada artan insan nüfusu ve ihtiyaçların çeşitliliği, gerek duyulan malzeme ve maddeyi daha kolay, güvenilir şekilde temin etmek için malzeme konusundaki araştırmaları önemli hale getirmiştir. Bu konu bazı kaynakların tükenmeye başlamasıyla daha da önem kazanmış ve malzeme bilimi, üzerinde en çok araştırma yapılan konulardan biri olmuştur. $-N=PX_2-$ birimi içeren ve bu birimin azot ve fosfor arasında dönüşümlü olarak tekrar edilmesi ile meydana gelen halkalı yapıdaki fosfazen bileşikler inorganik heterohalkalı moleküllerin en büyük ailesini oluştururlar ve ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında önemli bir yere sahiptirler. Bunlardan en çok kullanılan bileşikler siklotrifosfazen (trimer) ve siklotetrafosfazen (tetramer)'dir (Şekil 1.1) [1]-[20].



Şekil 1.1: En çok kullanılan halkalı fosfazen bileşikler.

Fosfazen kimyasını zenginleştiren asıl neden, bu bileşiklerin birçok organik ya da anorganik grupla süstitüsyon tepkimesi verebilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin farklı özellikler kazanmalarıdır ki; bu bakımdan fosfazen bileşikler, son yıllarda hem bilimsel araştırmalarda hem de teknolojinin ihtiyaç duyduğu ileri teknoloji malzemelerinin araştırma-geliştirme çalışmalarında aktif olarak kullanılmaktadır. Nükleofilik ve elektrofilik reaksiyon vermeye yatkın aktif fosfor-halojen bağlarına sahip halkalı fosfazen bileşikler inorganik halkalı sistemler içinde uygulama yönleri ile önemli bir yere sahiptir. Bu bileşiklerin nükleofilik ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları ile ilgili binlerce literatür olmasına rağmen de-protonasyon reaksiyonları 2000'li yılların başından itibaren siklofosfazen kimyasında kullanılmaya başlanmıştır. Primer amin (NHR) yan grubuna sahip siklofosfazen bileşiklerinin NaH

varlığında de-protonasyon reaksiyonları sonucu, literatüre yeni tip halkalı fosfor-azot bileşikleri kazandırılmıştır [21]-[24] ve bu bileşiklerden *N,N*-spiro köprülü oktaklorosiklofosfazen bileşiğinin ilk nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri incelenmiştir [25].

Bu tez çalışmasında, süstitüe gruplar içeren siklofosfazen bileşiklerinin de-protonasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek yeni tasarım *N,N*-spiro köprülü bileşikler elde edildi. Süstitüe gruplar olarak; termal kararlılıklarını incelemek üzere flor içeren alifatik dioller, iki ve dört eşdeğer kiral merkeze sahip yeni tasarım halkalı fosfazen bileşiklerinin stereojenik özelliklerini incelemek için ise kiral merkez içerecek uygun çıkış bileşikler kullanıldı. Florlu süstitüe gruplar içeren siklofosfazen bileşiklerinin alev geciktirici katkı maddelerinin (tutuşmayı geciktiren maddeler) hazırlanmasında önemli bir yer tuttuğu bilinmektedir [26]-[33]. De-protonasyon yolu ile hazırlanan halkalı fosfor-azot bileşiklerinin de son derece rijit ve kararlı bir yapıya sahip olduğu göz önüne alınırsa elde edilecek florlu türevlerin ekstra termal kararlılık göstermesi beklenmektedir. Kiral bileşikler ise özellikle ilaç ve katalizör eldesinde oldukça yaygın kullanılır. Siklofosfazen bileşiklerinin kiral özelliklerinin belirlenmeside, potansiyel tıbbi uygulamalar açısından büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda siklotrifosfazen bileşiklerinin kiral konfigürasyonları sistematik olarak incelenmeye başlanmış, [34]-[45] *N,N*-spiro köprülü yeni tasarım siklofosfazen türevlerinin kiral özellikleri sistematik olarak ise ilk kez bu tez kapsamında incelenmiştir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları ^1H , ^{31}P NMR spektroskopisi, elementel analiz, kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Uygun kristal yapısına sahip olan bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için tek kristal X-ışını kırınım ölçümlerinden yararlanıldı.

Yeni tip florlu ve halkalı fosfor-azot bileşiklerinin termal özelliklerinin incelenmesi DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) analizleri ile yapıldı. İki ve dört eşdeğer kiral merkeze sahip halkalı fosfor-azot bileşiklerinin stereojenik özelliklerinin belirlenmesi, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ve CSA (kiral kaydırma ajanı) ilave edilerek alınan ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen veriler ile gerçekleştirildi.

2. KURAMSAL BİLGİLER

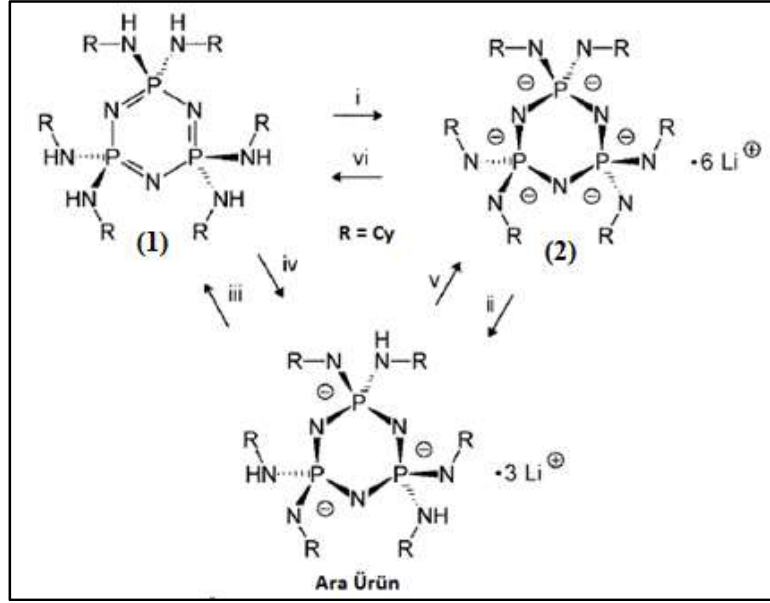
2.1. De-protonasyon Nedir?

Bir molekülden kuvvetli baz varlığında proton (H^+) çıkarılması olayına de-protonasyon denir. Proton içeren bir bazın molekülden elektronlarını alması veya molekülün elektronlarını vermesiyle de-protonasyon reaksiyonu gerçekleşir. Proton ayrılması ile molekül üzerindeki pozitif yük azalır, negatif yük artar. NaH ve KH gibi hidrürler güçlü de-protonlama reaktifleridir.

2.1.1. Siklofosfazenlerde De-protonasyon Reaksiyonları

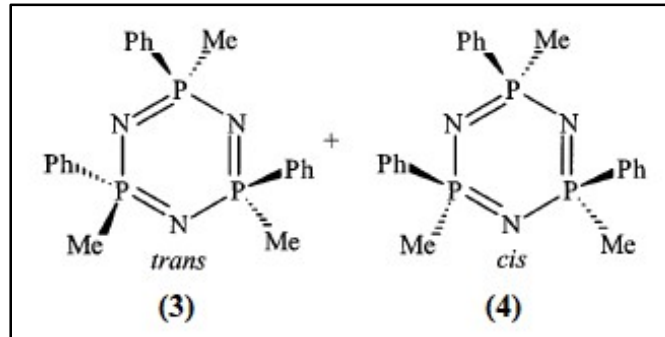
De-protonasyon reaksiyonları organik kimyada sıklıkla kullanılmakta ve birçok molekülün sentezi bu yolla gerçekleştirilmektedir. Özellikle alkan ve amin grubu içeren bileşiklerin de-protonasyon reaksiyonu ile yapıdan bir protonun ayrılması sonucu istenilen bileşiklerin sentezi organik ve organometalik kimyada önemli bir yer tutmaktadır. Fakat inorganik heterosiklik bileşiklerin önemli bir üyesi olan siklofosfazen kimyasında, daha çok elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları tercih edilmekte olup, de-protonasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar 2000’li yılların başında başlamıştır.

2000 yılında Alexander Steiner tarafından yayınlanan bir çalışmada, heksaprotik siklotrifosfazen bileşiğinin $(CyNH)_6P_3N_3$ (1) polar olmayan aprotik bir çözücüde kuvvetli bir baz olan *n*-bütil lityum (Bu^nLi) ile de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve hekzaanyonik lityum siklotrifosfazenat $[(CyN)_6P_3N_3]^{6-}$ (2) tuzları elde edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: BuⁿLi varlığında (CyNH)₆P₃N₃ bileşiğinin deprotonlanması.

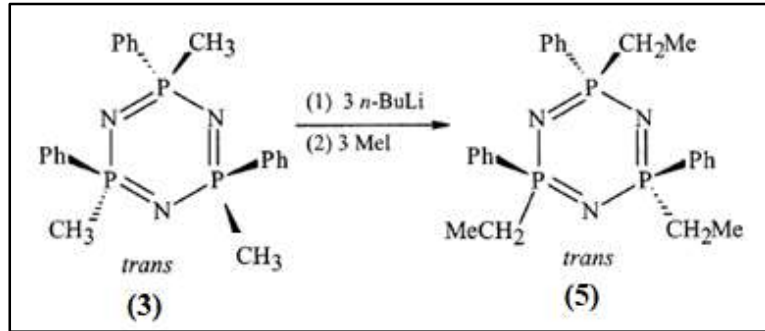
Hekzaprotik siklotrifosfazenler ve hekzaanyonik siklotrifosfazenatlar arasındaki protonasyon/de-protonasyon reaksiyonlarının trianyonik ara ürünler üzerinden yürüdüğü, X-ışını kırınımı tekniği ve ³¹P NMR spektroskopisi yardımıyla belirlenmiştir [46].



Şekil 2.2: [(Me)(Ph)PN]₃'nın *trans* ve *cis* izomerleri.

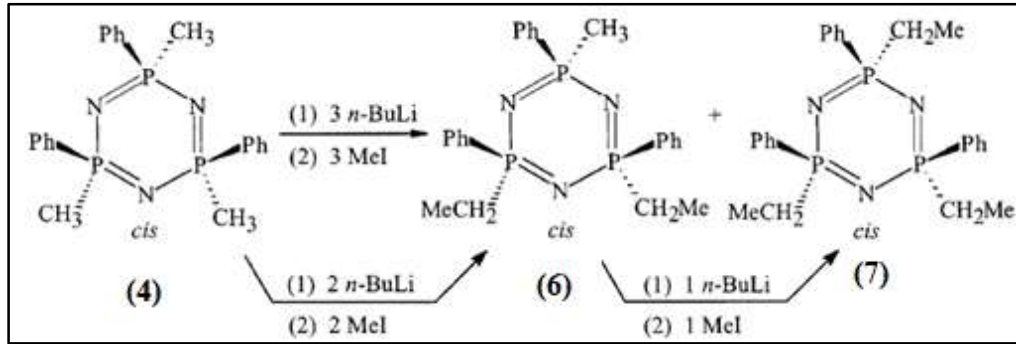
Non-geminal *trans* (3) ve *cis* (4) (trimetiltrifenil)siklotrifosfazen [(Me)(Ph)P=N]₃ bileşiklerinin (Şekil 2.2) öncelikle de-protonasyon reaksiyonu, ardından da 1:3 mol oranında MeI ile süstitüsyon reaksiyonları BuⁿLi bazı varlığında THF içerisinde -78 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Trans izomerin reaksiyonlar sonucunda yapısına üç metil grubunun da bağlandığı ^{31}P NMR çalışmaları ile belirlenmiştir (Şekil 2.3).



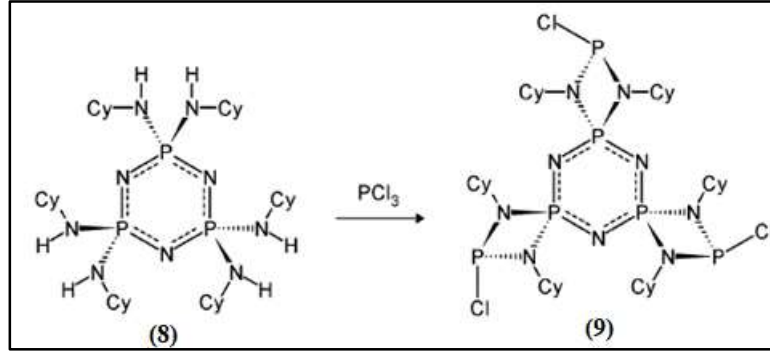
Şekil 2.3: Bileşik 3'ün de-protonasyon ve nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu.

Cis izomerin, *trans* izomere benzer şekilde reaksiyonları incelenmiş ancak daha karmaşık ürün çeşitliliği ile karşılaşmıştır (Şekil 2.4). Hem disübstitüe (6) hem de trisübstitüe (7) siklofosfazen bileşikler yaklaşık olarak aynı oranda oluşmuştur. Daha sonra *cis* izomer 1:3.5 oranında Bu^nLi ve MeI ile etkileştirilmiş ve disübstitüe/trisübstitüe oranı 1:4 olarak belirlenmiştir [47].

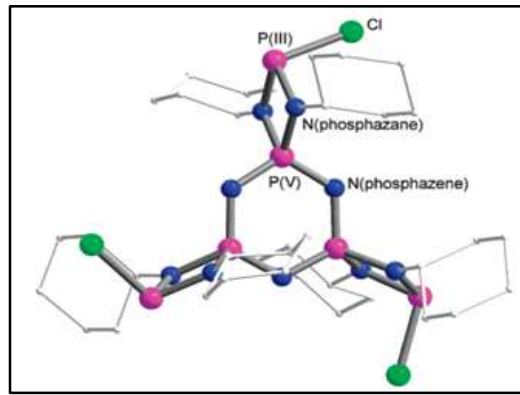


Şekil 2.4: Bileşik 4'ün de-protonasyon ve nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu.

Alexander Steiner'in yapmış olduğu başka bir çalışmada heksakis(sikloheksilamino)siklotrifosfazenin $[\text{NP}(\text{CyNH})_2]_3$ (8), PCl_3 ile etkileştirilmesi sonucu üç tane 4-üyeli fosfazan halkası ve merkezinde 6-üyeli bir fosfazen halkası içeren bileşik 9 $[\text{NP}(\text{CyN})_2\text{PCl}]_3$ elde edilmiştir (Şekil 2.5). Bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş ve yapısında hem fosfazan hem de fosfazen halkası içerdiği görülmüştür (Şekil 2.6).

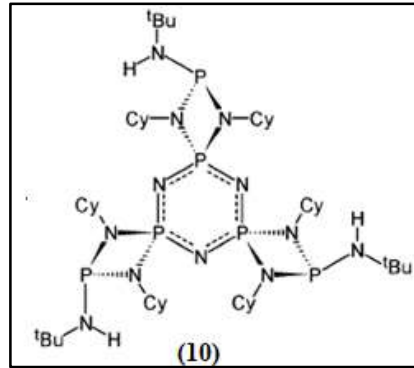


Şekil 2.5: Bileşik 8'in PCl_3 ile reaksiyonu.



Şekil 2.6: Bileşik 9'un tek kristal X-ışını tekniği ile belirlenen yapısı.

Üç tane aktif P-Cl bağına sahip 9 bileşiği, uygun bir nükleofil ile yer değiştirme tepkimesi verebilme potansiyeline sahiptir. Çalışmada 9 bileşiğinin Et_3N bazı varlığında 1:3 mol oranında *tersiyer*-bütilamin ile yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 10 bileşiği $[\text{NP}(\text{CyN})_2\text{PN}(\text{H})^t\text{Bu}]_3$ elde edilmiştir (Şekil 2.7) [48].

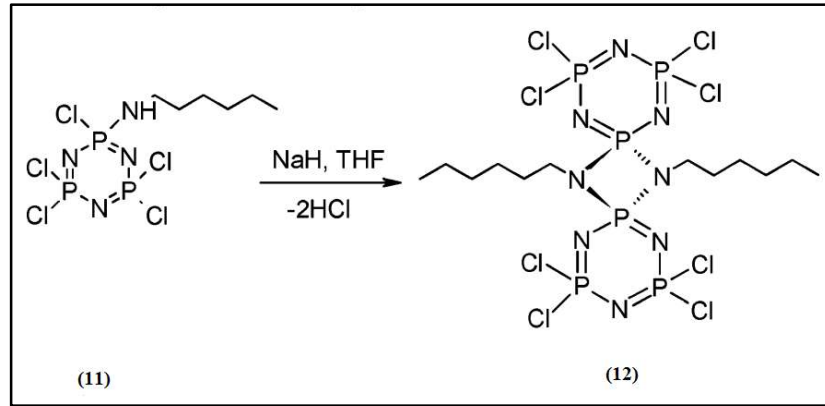


Şekil 2.7: Bileşik 10'un yapısı.

2.1.2. (P-NHR) Grubu İçeren Siklotrifosfazenlerde De-protonasyon Reaksiyonu ve *N,N*-Spiro Köprülü Bileşikler

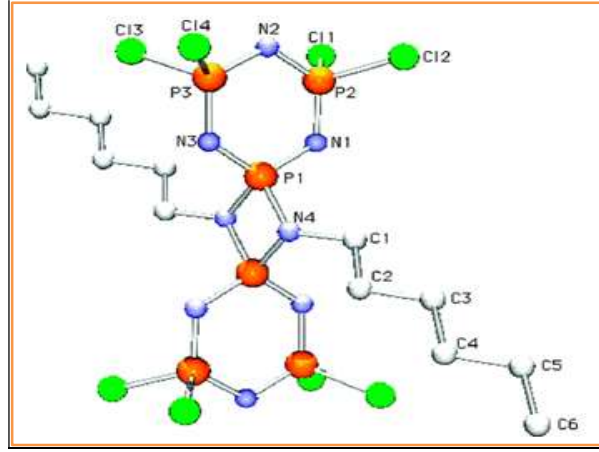
Literatürde, siklofosfazen bileşiklerinin de-protonasyon reaksiyonları kullanılarak yapılan ve bir önceki konuda örnekleri verilen, sınırlı sayıda çalışma vardır. Söz konusu çalışmalar incelendiğinde ise de-protonasyon reaksiyonu sonucunda, molekül içerisinde bir düzenlenmenin meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca baz olarak oldukça kuvvetli bir organometalik baz olan *n*-butil lityum tercih edilmiştir.

2008 yılında Bešli ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, P-NHR yan grubuna sahip siklotrifosfazen bileşiğinin, NaH varlığında de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Merkezde dört üyeli siklofosfazan halkasının oluşumu ile iki siklotrifosfazen halkasını birbirine kenetlendiği ve moleküller arası düzenlenmenin gerçekleştiği, yeni tasarım heterosiklik bir bileşik sentezlenmiştir (Şekil 2.8) [49].



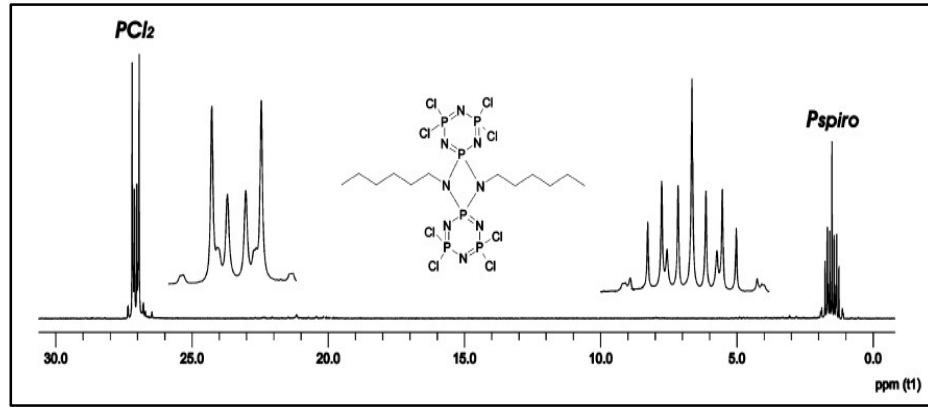
Şekil 2.8: P-NHR yan grubuna sahip 11 bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu.

Tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile iki siklotrifosfazen halkasının P-N-P köprüleri ile birbirine bağlandığı belirlenmiştir. İki siklotrifosfazen halkası aynı düzlemde olup, düzlemsel ve bunlara dik 4-üyeli siklofosfazan halkası ile birbirine bağlanmaktadır. Bileşik simetri merkezine (*i*) sahip olup D_{2h} nokta grubuna sahiptir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Bileşik 12'nin tek kristal X-ışını tekniği ile aydınlatılmış yapısı.

Yeni tip heterosiklik yapıların ^{31}P NMR spektrumları ikinci dereceden spektrumlardır. Bileşik 12'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AA'B₂B₂' spin sistemindedir (Şekil 2.10).

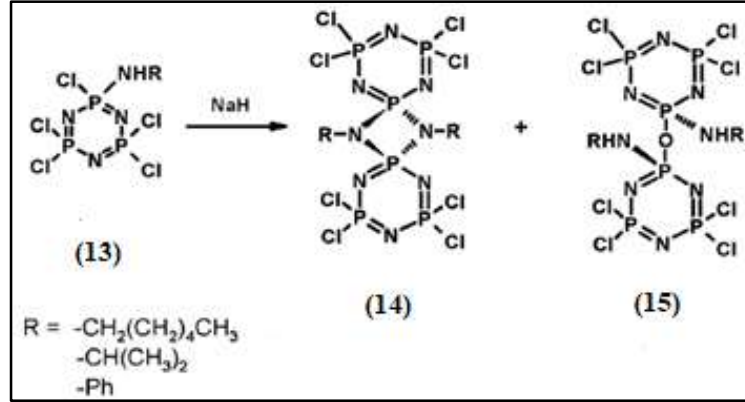


Şekil 2.10: *N,N*-Spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazenin (12) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Hem siklofosfazen hem de siklofosfazan yapılarını bir arada bulunduran yeni tip siklofosfazen bileşiği son derece kararlı bir yapıya sahip olup, hala üzerinde 8 adet aktif P-Cl bağı içermektedir. Böylece supramoleküler ve makromoleküler sistemlerin sentezinde öncü olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

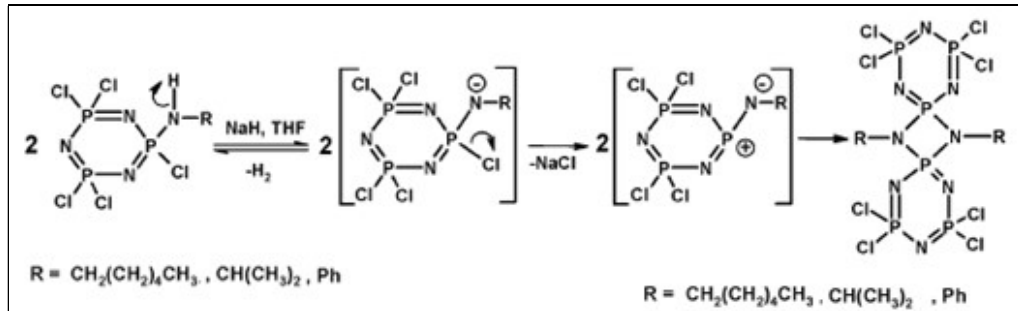
2011 yılında yapılan bir çalışmada ise farklı R grupları bulunduran primer aminler (RNH_2 , R = $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$) seçilerek, mono amino siklotrifosfazen türevleri hazırlanmış ve bu bileşiklerin de-protonasyon reaksiyonları

ayrıntılı olarak incelenmiştir. *N,N*-Spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen türevleri (14) dışında özellikle yan zincirinde *i*-Pr ve Ph gibi hacimli amino grupları bulunan monoaminosiklotrifosfazen bileşiklerinin de-protonasyon reaksiyonları sonucu, beklenmedik şekilde P-O-P köprülü bileşiklerin de (15) olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.11). Çalışmada ayrıca, de-protonasyon reaksiyonu üzerine çözücü içerisinde var olabilecek eser miktardaki suyun etkisi araştırılmıştır [50].



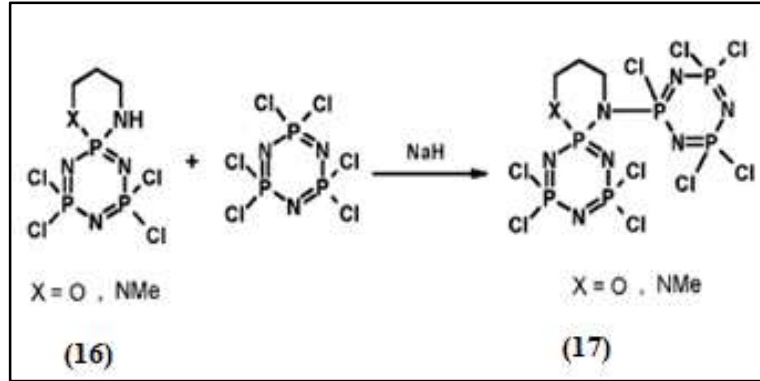
Şekil 2.11: 13 Bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu.

N,N-Spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiklerinin (14) proton kopması-klor ayrılması mekanizması ile olduğu düşünülmektedir. Reaksiyon esnasında NaH bazı siklotrifosfazen bileşiğine bağlı P-NH grubundan protonu koparır ve bunu klor iyonun ayrılması takip eder. Koordinasyon sayısı olarak doymamış durumdaki kararsız geçiş hali hızlı bir şekilde kenetlenme reaksiyonu verir ve P-N-P spiro köprülü bissiklotrifosfazen bileşikleri oluşur (Şekil 2.12).



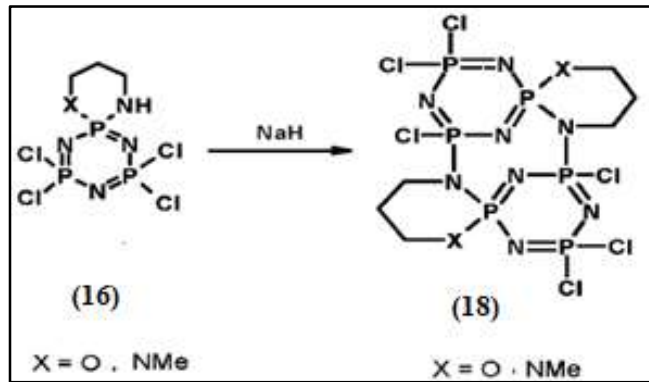
Şekil 2.12: Proton kopması-klor ayrılması mekanizması.

Aynı çalışmada [50] heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve P-NHR yan grubuna sahip mono-spiro siklotrifosfazen türevlerinin 1:1 mol oranında ki de-protonasyon reaksiyonu sonucunda, mono-spiro bileşik üzerinde yer alan N-H grubundan protonun baz tarafından yakalanması ve trimer üzerinden bir klor atomunun ayrılması ile yeni tip bir bileşik (17) elde edilmiştir (Şekil 2.13).



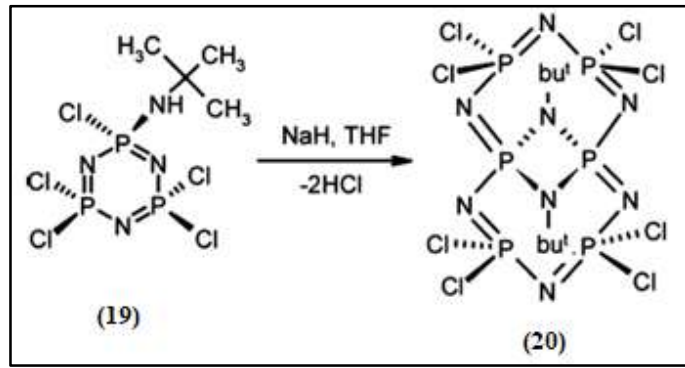
Şekil 2.13: Asimetrik köprülü (17) siklotrifosfazen bileşiğinin elde edişi.

P-NHR yan grubuna sahip mono-spiro siklotrifosfazen türevlerinin (16) NaH varlığında de-protonasyon reaksiyonu sonucu, ortada 8-üyeli fosfazen halkası, yanlarda da iki tane siklotrifosfazen halkası içeren ve iç içe geçmiş halkalardan oluşan iki adet yeni tip siklofosfazen bileşiği (18) elde edilmiştir. Toplamda, 5 tane halka bulunduran bu yapılar son derece kararlı olup yüksek erime noktasına sahiptirler (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: Bileşik 16'nın de-protonasyon reaksiyonu.

De-protonasyon reaksiyonu ile *N,N*-spiro köprülü bileşiklerin hazırlanmasında, başlangıç bileşiği olarak kullanılan mono amino pentaklorosiklotrifosfazen bileşikleri üzerinde bağlı olan -NHR grubunda yer alan R grubunun (*n*-, *i*-, *sec*- ve *t*-bütil) sterik rolünü incelemek üzere bir çalışma yine Bešli ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [51]. *n*-Bütil, *i*-bütil ve *sec*-bütil aminosiklotrifosfazen türevlerinin de-protonasyon reaksiyonu sonucu, R grubunun sterik etkisine bağlı olarak farklı verimlerde beklenen *N,N*-spiro köprülü bileşikler verirken, *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin de-protonasyon reaksiyonu, halka genişlemesi ile sonuçlanmış ve sikloheksazofosfazen türevi (20) bir bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15: *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile de-protonasyon reaksiyonu.

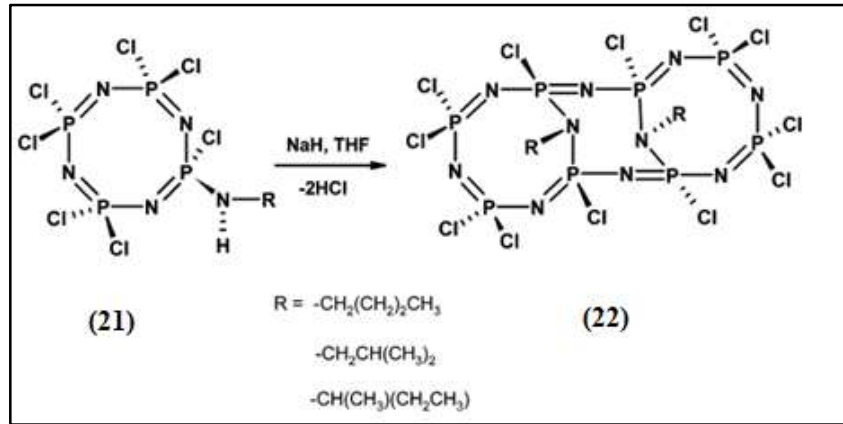
Amin grubunun α -karbon atomu, primer bir karbon atomu olduğunda *N,N*-spiro köprülü bileşikler yüksek verimlerle (72%, R=*n*-bütil; 69%, R=*i*-bütil) elde edildikleri halde, sekonder karbon atomu olduğunda daha düşük verim (40%, R=*sec*-bütil) ile oluşmuştur. α -Karbon atomu, tersiyer bir karbon atomu olduğunda ise, gerginlik sebebi ile halkanın kırılması ve hemen akabinde yeniden farklı bir halkanın oluşumu sonucu 12-üyelik sikloheksazofosfazen bileşiği elde edilmiştir [51].

2.1.3. (P-NHR) Grubu İçeren Siklotetrafosfazenin De-protonasyon Reaksiyonu

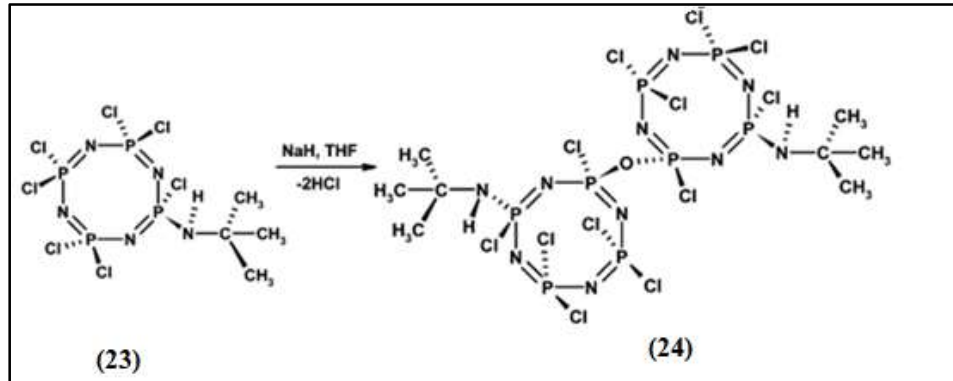
Siklotrifosfazen türevlerinin de-protonasyon reaksiyonları ile ilgili, literatürde kısıtlı sayıda da olsa çalışmalar mevcutken, oktaklorosiklotetrafosfazen'in de-protonasyon reaksiyonları ile ilgili çalışma ilk kez Bešli ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş ve 2015 yılında literatüre kazandırılmıştır [52].

Yan grup olarak *n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil, *t*-bütil amino grupları bağlı mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin de-protonasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. *n*-Bütil, *i*-bütil ve *sec*-bütil amino grubu sübstitüe siklotetrafosfazen türevlerinin de-protonasyonu sonucu 16-üyelı yeni tip siklooktafosfazen bileşikleri elde edilirken (Şekil 2.16), *t*-bütil amino yan grubuna sahip siklotetrafosfazen bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu sonucu ise oksijen köprülü 24 bileşiği oluşmuştur (Şekil 2.17).

Sentezlenen bu yeni tip siklotetrafosfazen türevleri, 12 tane aktif P-Cl bağına sahiptir ve bu sayede çeşitli mono ve di fonksiyonlu reaktifler ile reaksiyona girerek makromoleküler ve supramoleküler sistemlerin oluşturulmasında öncü olarak kullanılabilir. Ayrıca hedefe yönelik moleküller tasarlanıp, sübstitüe edilerek bileşiklerin istenilen özellikleri incelenebilir.



Şekil 2.16: Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin De-protonasyon reaksiyonları.

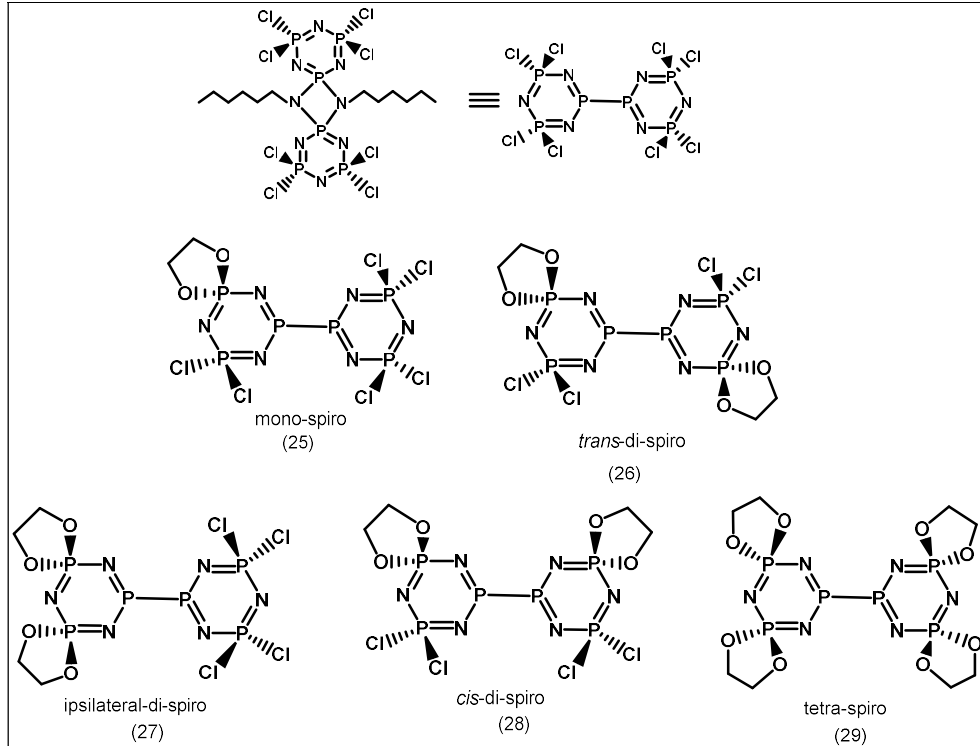


Şekil 2.17: P-O-P köprülü siklotetrafosfazen bileşiğinin sentezi.

2.1.4. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen Bileşiğinin Nükleofilik Sübstütüsyon Reaksiyonları

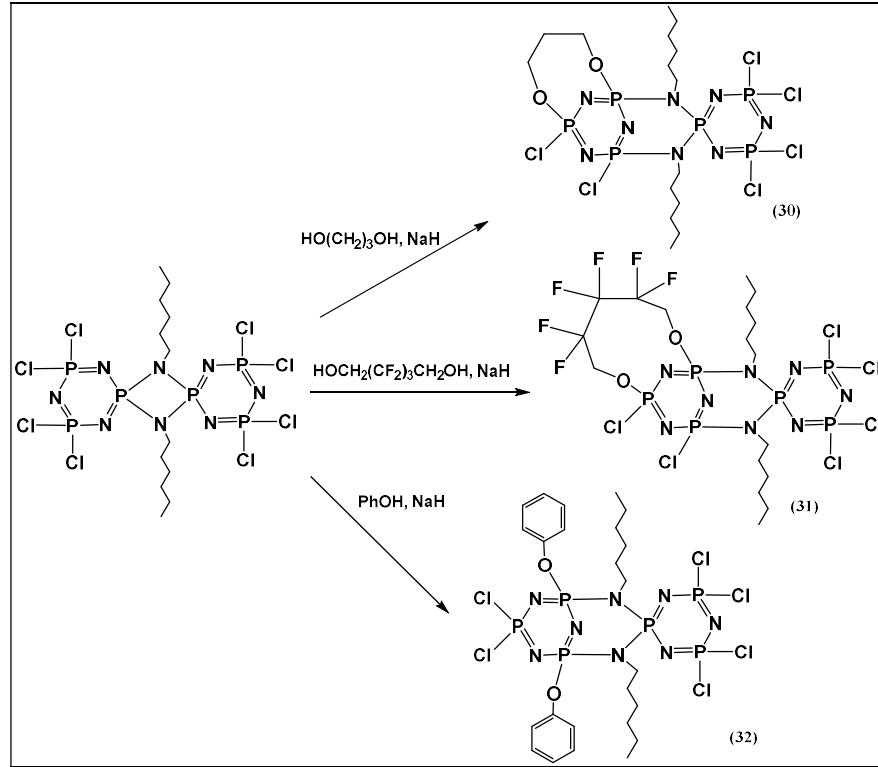
Üzerinde 8 tane aktif P-Cl bağı bulunan *N,N*-spiro köprülü heterosiklik bileşiğin, tıpkı trimer ve tetramer gibi nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonları verme yatkınlığını anlamak, sentezlenen bileşiklerin ne tür NMR spektrumları vereceğini görmek ve bir veri taban oluşturmak için, nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonları yine ilk kez grubumuz tarafından incelenmiştir [53].

Öncelikle *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen'in kısa zincirli bir diol olan 1,2-etandiol ile uygun mol oranlarında NaH bazı varlığında nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Kısa zincirli diol'ün spiro ürün verme yatkınlığından yararlanılarak, ürün çeşitliliği en aza indirgenmiştir. Oluşması muhtemel ürün çeşitlerinin hemen hepsi [mono spiro etandioksi (25), di spiro ürünler; *trans*, *ipsilateral* ve *cis* izomerler (26-28) ve tetra spiro ürün (29)] izole edilebilmiş ve yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır (Şekil 2.18) [53].



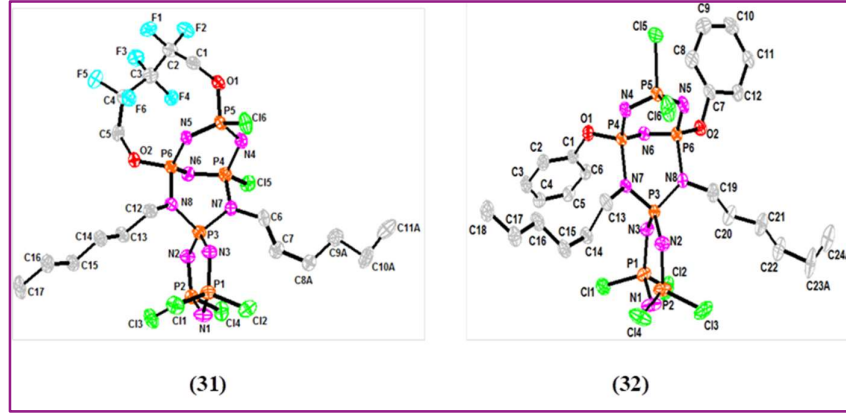
Şekil 2.18: Elde edilen ürünlerin yapıları.

Ardından, başka bir çalışmada *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazenin mono fonksiyonlu bir reaktif olan fenol ve 1,2-etandiol'e göre daha uzun zincirli dioller olan 1,3-propandiol ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:1 mol oranında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. İlginç bir şekilde, gelen nükleofil, öncelikle aktif P-Cl bağlarına saldırarak yerine, *N,N*-spiro köprübaşındaki P atomuna atak yapmış, spiro köprünün açılarak ansa köprüye dönüşmesine sebep olmuş ve beklenmeyen ürünler (30-32) meydana gelmiştir (Şekil 2.19) [54].



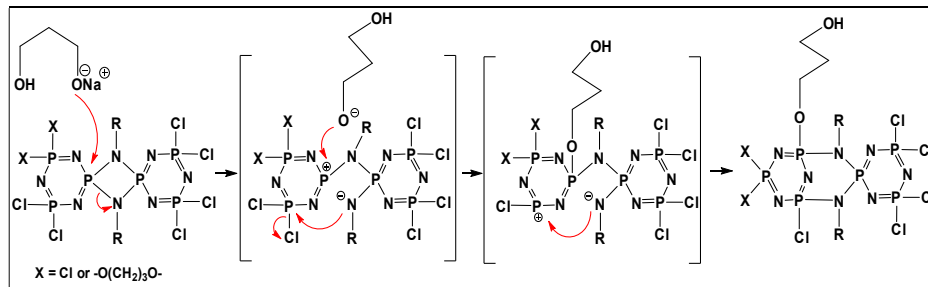
Şekil 2.19: Beklenmeyen ansa köprülü yapılar.

İzole edilen bu bileşiklerin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları oldukça kompleks olup yorumlanmaları oldukça zor olmuştur. Örneğin, 30 numaralı bileşik ABX ve A'M'X' spin sistemlerine sahip olup, fosfor atomları altı farklı ppm'de rezonansa gelmiştir. Bununla birlikte, 31 ve 32 nolu bileşiklerin yapılarının tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmesi sonucu, tüm bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumları kolaylıkla yorumlanabilmiştir (Şekil 2.20) [54].



Şekil 2.20: 31 ve 32 bileşiklerinin tek kristal X-ışını yöntemi ile belirlenen yapıları.

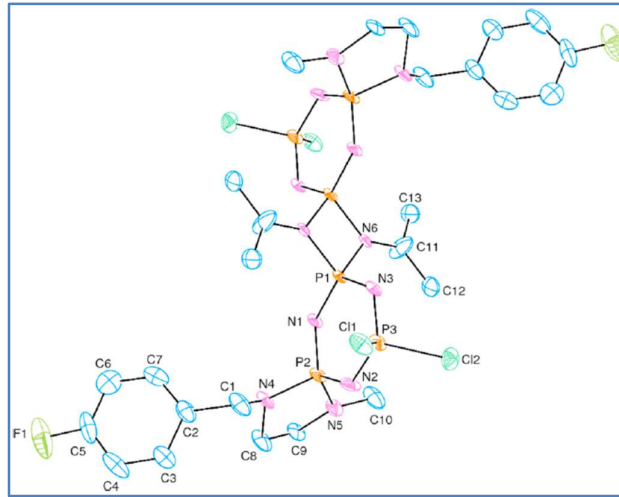
Diğer bir çalışmada [55] *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğinin 1,3-propandiol ile kademeli ve sistematik bir şekilde reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve mono, di (*cis* ve *trans*) ve tetra spiro süstitüe ürünlerin yanı sıra spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü bileşikler de izole edilmiştir. Dört üyeli fosfazan halkasının, altı üyeli fosfazen halkasına dönüşümüne ilişkin olası mekanizma önerilmiştir. Söz konusu mekanizma, yukarıda bahsedilen 30-32 nolu bileşiklerin oluşumu için de muhtemel mekanizmadır. Gelen nükleofil Cl atomlarıyla yer değiştirmek yerine, köprübaşı fosfor atomuna saldırarak *N,N*-spiro köprünün bir taraftan kırılmasına ve yerine ansa köprünün oluşumuna sebep olmuştur (Şekil 2.21) [55].



Şekil 2.21: Açılma ürünlerine ilişkin önerilen olası mekanizma.

Yayınlanan başka bir çalışmada, yan zincirinde $-NH$ grubu bulunduran izopropilaminopentaklorosiklotrifosfazen, $[N_3P_3Cl_5(NHCHMe_2)]$, bileşiğinin NaH bazı varlığında de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve *N,N*-spiro köprülü oktaklorosiklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir, $[N_3P_3Cl_5(NCHMe_2)]_2$. Elde edilen

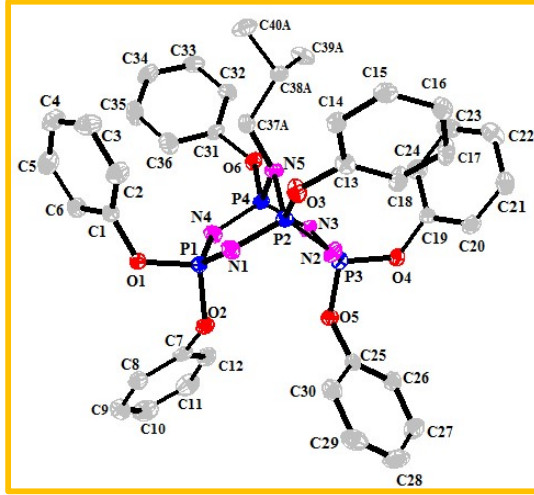
spiro köprülü heterosiklik yapının aşırı miktarda prolidin ile reaksiyonu gerçekleşerek tamamen substitüe ürün izole edilmiştir. Bunun yanı sıra üzerinde aktif sekiz tane P-Cl bağı bulunan yapının 1:1 ve 1:2 mol oranlarında N-(4-florobenzil)- N'metiletan-1,2-diamin ve N-(4-florobenzil)-N'metilpropan-1,3-diamin ile nükleofilik substitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilerek mono spiro ve dispiro türevleri elde edilmiştir. N-(4-florobenzil)-N'metiletan-1,2-diamin substitüe dispiro *trans* bileşiğinin (33) (Şekil 2.22) stereojenik özelliği tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile incelenmiş olup, yapının mezo formda olduğu belirlenmiştir. İzole edilen mono ve dispiro bileşiklerin aşırı pirolin ile reaksiyonu sonucunda yine tamamen substitüe olmuş yapılar elde edilmiştir. Elde edilen tamamen substitüe bileşiklerin in vitro antimikrobiyal ve sitotoksik aktiviteleri araştırılmıştır. Ayrıca bazı bileşiklerin E. coli ve B. cereus bakterileri üzerinde önemli büyüme inhibitör etkileri sergilediği belirlenmiştir [56].



Şekil 2.22: Bileşik 33'ün tek kristal X-Ray görüntüsü.

2.1.5. Substitüe Grup İçeren Siklofosfazen Bileşiklerinin De-protonasyon Reaksiyonu

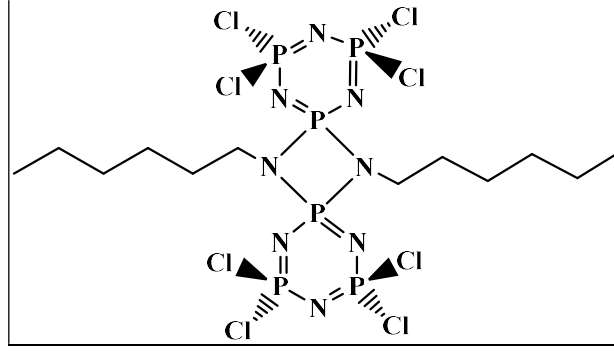
Yukarıda bahsedilen çalışmalarda, beklenmeyen ürün çeşitliliğinin oluşması ve hedeflenen ürünlere ulaşmada yaşanan zorluklar farklı bir reaksiyon yolunun denenmesini zorunlu kılmıştır. Bu bağlamda, bir sonra ki çalışmada [57], öncelikle heksaklorosiklotrifosfazen'in pentaeritritol ile uygun mol oranındaki nükleofilik substitüsyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve spiran köprülü bileşik elde edilmiştir.



Şekil 2.24: 34 nolu bileşiğin tek kristal X-ışını tekniği ile belirlenen yapısı.

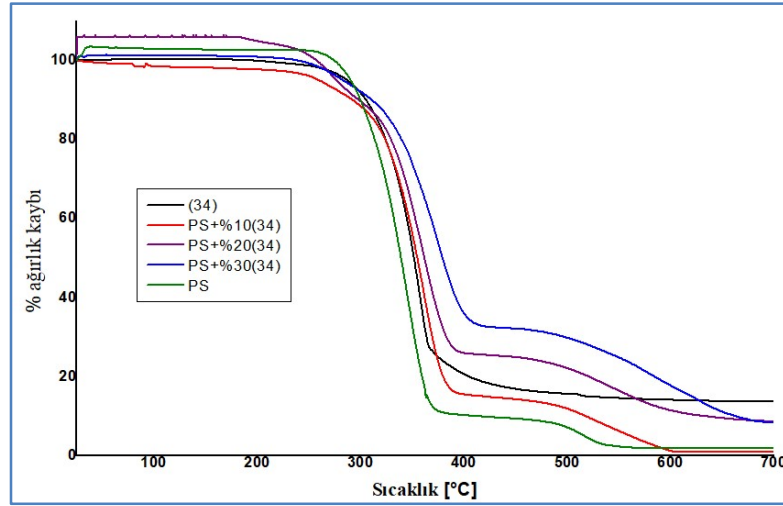
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Termal Kararlılıkları

Fosfor içeren bileşiklerin; özellikle de halkalı ve polimerik fosfazenlerin kimyasal ve oksidatif reaksiyonlara karşı dayanıklılıkları ve alev geciktirici özellikleri uzun yıllardan beri bilinmektedir [59], [60]. Fosfazen polimerleri alev geciktirici katkı maddeleri olarak veya yanmaz malzemelerin yapımı için yeterli mekanik özelliklere sahipken, heterosiklik türevler daha çok organik veya anorganik polimerlere alev geciktirici katkı maddeleri olarak ilave edilmektedirler. Mekanik olarak çok dayanıklı olmamalarına rağmen, halkalı fosfazen türevleri, uygun reaktif ilavesiyle veya benzer özellikler gösteren halkalı yapılar ile karıştırıldıklarında, kristallenmeleri önlenemediğinden, sentetik yüksek sıcaklık yağlama yağları yapımında kullanılabilmektedirler [26], [60], [61]. Bu tez çalışmasında, süstitüe gruplar olarak flor içeren alifatik dioller seçilmiştir. Çünkü florlu süstitüe gruplar içeren siklofosfazen bileşiklerinin alev geciktirici katkı maddelerinin (maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktiren maddeler) hazırlanmasında önemli bir yer tuttuğu bilinmektedir. Bir TÜBİTAK projesi (MAG 106M334) kapsamında de-protonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen *N,N*-spiro köprülü siklofosfazen bileşiğinin, (35) (Şekil 2.25) ticari olarak oldukça sık kullanılan polistiren (PS) polimerine belirli ağırlık oranlarında ilave edilmesiyle hazırlanan karışımların termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 2.25: Bileşik 35'in yapısı.

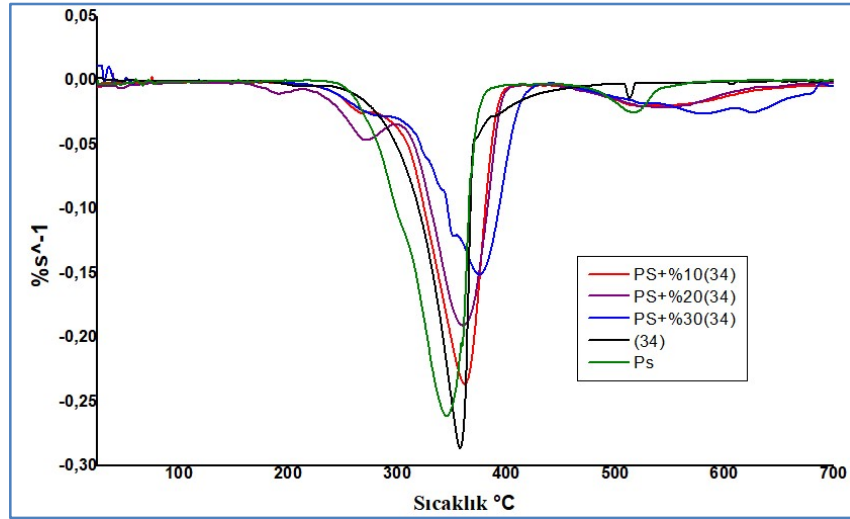
Çalışma şartlarını optimize etmek için öncelikle 35 bileşiği ve standart PS'in oksidatif ortamda TGA termogramı çekilmiş, daha sonra 35 bileşiğini ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranında içeren PS karışımlarının TGA termogramları alınmıştır.



Şekil 2.26: 35 Bileşiği ve PS karışımlarının TGA termogramları

35 bileşiğinin TGA termogramında ilk bozunmanın 250 °C'de başladığı ve 500 °C ye kadar tek basamaklı bir bozunma sonucu ağırlığının %88 ini kaybettiği, standart PS numunesinin ise ilk bozunma başlangıç sıcaklığının 250 °C olduğu ve 400 °C'ye kadar %90 ağırlık kaybı olduğu gözlenmiştir. PS içerisine 35 bileşiğinin %10 oranında ilave edilmesi ile elde edilen karışımın TGA termogramından, ilk bozunma başlangıç sıcaklığının 200°C civarına gerilediği, bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık ve bozunma bitiş sıcaklığının ise arttığı belirlenmiştir. PS standardına ilave edilen 35 bileşiğinin ağırlık oranı %10 dan %20 ve %30'a arttıkça, bozunma başlangıç ve

bozunma bitiş sıcaklıklarının ve bozunma sonucunda kalan madde miktarının arttığı tespit edilmiştir (Şekil 2.26).



Şekil 2.27: 35 Bileşiği ve PS karışımlarının dTGA (türevTGA) termogramları

35 Bileşiği, standart PS ve PS-bileşik 35 karışımlarının dTGA termogramları incelendiğinde, ağırlıkça %30 oranında 35 bileşiğini içeren karışım numunesinin maksimum bozunma sıcaklığı 380 °C ye çıkarken, ilk bozunma bitiş sıcaklığının 420 °C'ye yükseldiği görülmüştür (Şekil 2.27).

Sonuç olarak; *N,N*-spiro köprülü heterosiklik bileşiklerin polistirene ağırlıkça %30 oranına kadar ilave edilmesi ile elde edilen PS-fosfazen karışımlarının bozunma sıcaklıklarının, standart PS ile kıyaslandığında artış gösterdiği ve bu bileşiklerin yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. *N,N*-spiro köprülü yeni tasarım rijit ve kararlı bir yapıya sahip olduğu göz önüne alınırsa elde edilecek florlu türevlerin extra termal kararlılık göstereceği düşünülmüştür [62].

2.3. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri

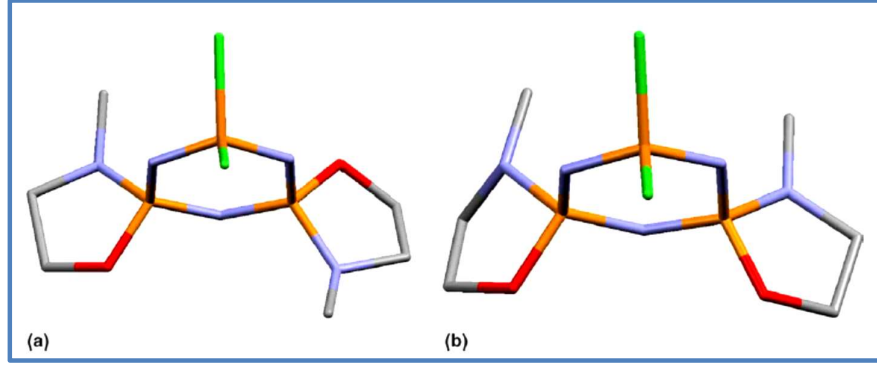
Organik kimyadaki karbon atomuna benzeyen, dört koordinasyonlu ve beş değerlikli potansiyel kiral fosfor atomlarına sahip siklofosfazenlerin stereojenik özellikleri, son yirmi yılda sistematik olarak araştırılmıştır [43], [63]-[85]. Bu araştırmaları önemli kılan en önemli unsur, kiral siklofosfazen türevlerinin, aktif fosfor halojen bağları sayesinde uygun nükleofilik reaktiflerle (asimetrik difonksiyonlu

ligantlar veya tek fonksiyonlu reaktifler gibi) yer değiştirmesi sonucu kolayca hazırlanabiliyor olmasıdır. Bu bağlamda, de-protonasyon reaksiyonu ile elde edilen *N,N*-spiro köprülü bis(siklotrifosfazen) bileşiklerin stereojenik özelliklerinin araştırılması da elzem bir konu olup, ilk kez bu tez kapsamında incelenmiştir [69, 70]. Dört tane potansiyel stereojenik fosfor merkezine sahip yeni tip bissiklofosfazenlerin stereojenik özelliklerinin araştırılması fosfor-azot kimyası için de yeni bir alandır. Daha önce incelenen köprülü siklofosfazen bileşiklerinden farklı olarak [71]-[73], yeni bileşiklerde siklofosfazen halkaları dört üyeli bir siklofosfazan halkası üzerinden birbirine sadece iki bağ uzaktadır ve aynı düzlemde yer almaktadır. İki siklofosfazen halkasının düzlemsel olduğu yeni tip bileşikler D_{2h} nokta grubuna sahiptir ve akiral'dir [49]. Bununla birlikte, optikçe aktif türevleri çeşitli grupların süstitüsüyonu ile hazırlanabilir ve çok çeşitli konfigürasyon izomerleri oluşabilir.

2.3.1. Fosfazenlerin Kiral Konfigürasyonlarının Belirlenmesi

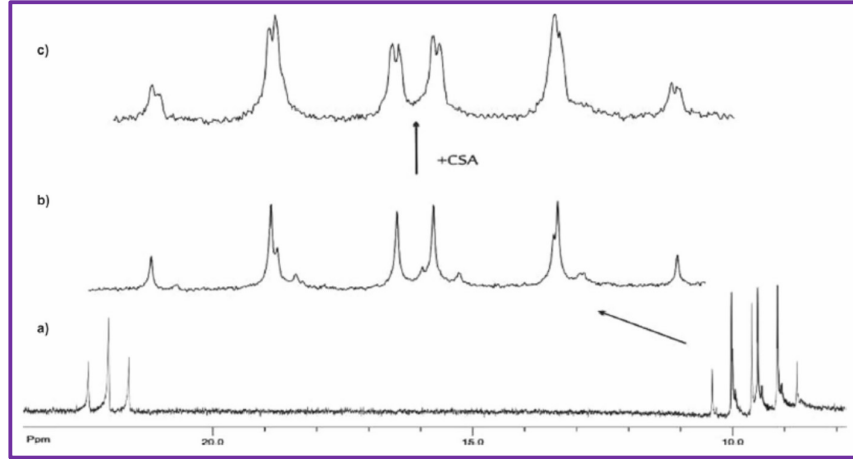
Fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının belirlenmesinde en güvenilir ve kesin metot bileşiğin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısından elde edilen verilerdir [43], [74]. Buna ek olarak, CSA/CSR ilavesi ile bileşiğin ^{31}P NMR ölçümlerinin alınması ve kiral HPLC metotları oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [43], [74]-[76]. Dairesel Dikroizm (CD) spektrometresi ile elde edilen izomerlerin hangi konfigürasyona ait olduğu (R ve/veya S) doğrulanabilmektedir [43],[76].

Kiral merkez içeren bileşiğin tek kristal X-ışını incelemesine uygun kristalleri elde edilebiliyorsa, fosfor atomlarının hangi konfigürasyona sahip olduğu kolaylıkla belirlenebilir. Fakat unutulmamalıdır ki; kristaller arasından seğilen sadece tek bir kristalin konfigürasyonuna ulaşılmaktadır, dolayısıyla eğer bileşik bir diastereoizmer veya rasemik bir bileşik ise, detaylı bir kristal seğme işlemi uygulanmalı ve diğer metotlara da başvurulmalıdır. Zaman zaman diastereoizmerler ve/veya enatiyomerler farklı şekillerde kristallenebilmektedir. Dolayısıyla mikroskop altında dikkatli bir inceleme ile farklı kristaller seçilerek datalar toplanabilir ve muhtemel izomerler tespit edilebilir (Şekil 2. 28) [74]. Ya da sentezlenen bileşiklere kademeli olarak CSA ilavesi ile ^{31}P NMR ölçümleri gerçekleştirilebilir.

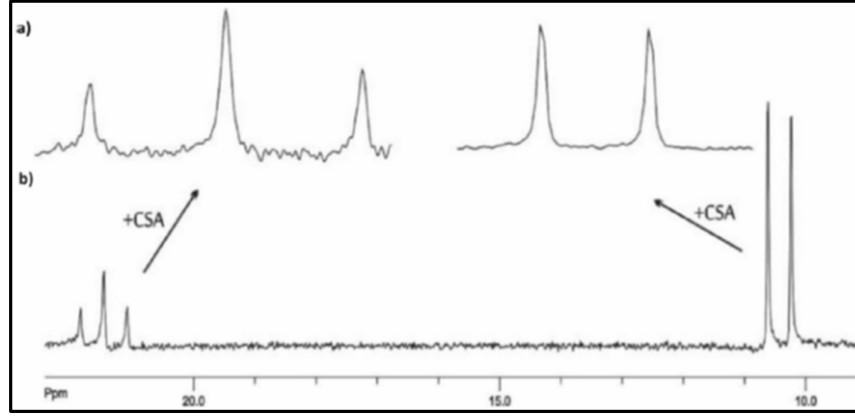


Şekil 2.28: İki diastereoizomere ait kristal yapılar: (a) *trans*-izomer (b) *cis*-izomer.

CSA kullanıldığında rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye ayrıldığı (Şekil 2.29), mezo formun ise piklerinde herhangi bir yarılmamanın olmadığı, kimyasal kayma değerinde küçük değişikliklerin olduğu ve/veya piklerde genişleme olabildiği gözlenmiştir (Şekil 2.30). Bu bilgiler esas alınarak izomerlerin kiral konfigürasyon özellikleri belirlenebilir [86].



Şekil 2.29: CSA ilavesi sonrası rasemik formun piklerinde yarılmama olması.



Şekil 2.30: CSA ilavesi sonrası mezo formun piklerinde bir yarıma olmaması.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), karışımlardaki bileşenlerin, ayrıştırılmasında, nitelik ve niceliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir analiz metodudur. Bu cihazın yaygın kullanılma sebepleri, duyarlılığı, kantitatif tayinleri yapabilmesi, uçucu olmayan veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen bileşiklerin ayrılmasına olanak sağlamasıdır. Ayrıca uygun kiral kolonlar kullanılarak kiral bileşiklerin enantiyomerlerinin ayrılmasında da sıkça kullanım alanı bulmuştur [75]-[85]. 2006 yılında yapılan bir çalışmada HPLC tekniğinin, CSA/CSR ilave edilmiş ³¹P-NMR tekniğinden daha güvenilir olduğu belirtilmiştir [78].

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler tablo 3.1' de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)	Sigma Aldrich	23,028-6	> 99.0 %
2,2,3,3-tetrafloro 1,4-bütandiol	Sigma Aldrich	567191	> 98.0 %
2,2,3,3,4,4,-Hekzafloro 1,5-pentandiol	Sigma Aldrich	H8803	> 98.0 %
2,2,3,3,4,4,5,5-Oktafloro 1,6-hekzandiol	Alfa Easer	L16560	> 97.0 %
Dibenzilamin	Merck	D34108	> 97.0 %
2-(metilamino)etanol	Merck	4714475	> 98.0 %
(R)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9-anthryl)etanol	Merck	53531-34-3	≥ 98.0 %
Trietilamin	Sigma Aldrich	T0886	≥ 99.0 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf, > 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için, > 99.0 %
Dötoro kloroform (CDCl ₃)	Merck	113420	NMR için, 99.0%
<i>n</i> -Bütilamin	Merck	104368	Ekstra saf, > 95.0 %
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60.0 %
Asetik Asit	Merck	100063	≥ 99.0 %
2-propanol	Isolab	961.023	> 97.0 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.2' de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
Element Analizi	Elementar Vario MICRO Cube	Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
TGA-SDTA-851e	Mettler Toledo	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
DSC- 822	Mettler Toledo	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü
Tek Kristal X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan kimyasal maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ince tabaka ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümlerinde dış standart olarak %85 H_3PO_4 , ^1H NMR ölçümlerinde iç standart olarak TMS referans alındı. İki ve dört eşdeğer kiral merkez içeren bileşiklerin stereojenik özelliklerinin incelenmesinde kiral kaydırma ajanı (CSA) olan (*R*)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9-anthryl)etanol kullanılarak ^{31}P NMR ölçümleri yapıldı. NMR ölçümleri için bileşikler CDCl_3 'de çözüldü. MALDI-TOF spektrometresinde matrix sistemi olarak dihidroksibenzoik asit veya 1,8,9-trihidroksiantrasen kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen, *n*-hekzan'da fraksiyonlu kristallendirme tekniği ile yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

4.1.2. Kuru THF'in Hazırlanması

Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Argon atmosferinde bekletilen THF, reaksiyon için gerekli miktarda distillenerek bekletilmeden kısa süre içerisinde reaksiyonlarda kullanıldı.

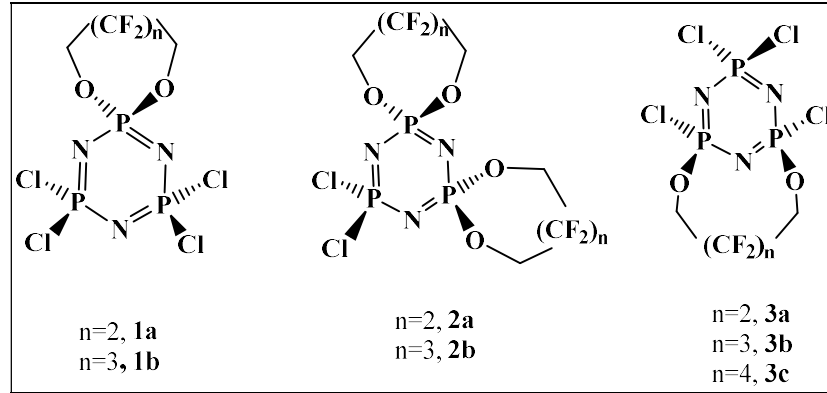
4.1.3. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 ml) ve asetik asitten (10 ml) oluşan bir çözücü karışımında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Elde edilen ninhidrin çözeltisi TLC analizlerinde kullanıldı.

4.2. Deneyler

Tez çalışmasının deneysel kısmı iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm yeni tasarım (4.2.1-4.2.7) florodiol substitue *N,N*-spiro siklotrifosfazen türevlerinin sentezini ve termal özelliklerinin araştırılmasını içerirken, ikinci bölüm (4.2.8-4.2.15) iki ve dört eşdeğer kiral merkeze sahip *N,N*-spiro türevlerinin sentezini ve stereojenik özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

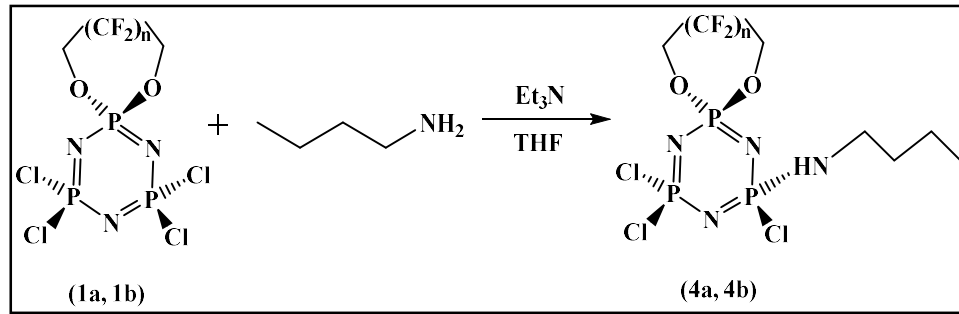
4.2.1 Trimer'in Florodiol Türevleri {[OHCH₂(CF₂)_nCH₂OH] n=2-4} ile Reaksiyonu



Şekil 4.1: Trimer'in florodiol türevleri ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünler.

Florodiol süstitüe mono spiro (1a, 1b), di-spiro (2a, 2b) ve mono ansa (3a-c) başlangıç bileşiklerinin sentezi (Şekil 4.1), istenilen ürünlerin ayrılması, saflaştırılması ve yapılarının aydınlatılması literatüre [88]-[90] göre gerçekleştirildi.

4.2.2. Mono - Spiro Florodiol Türevlerinin *n*-Bütilamin ile Reaksiyonu

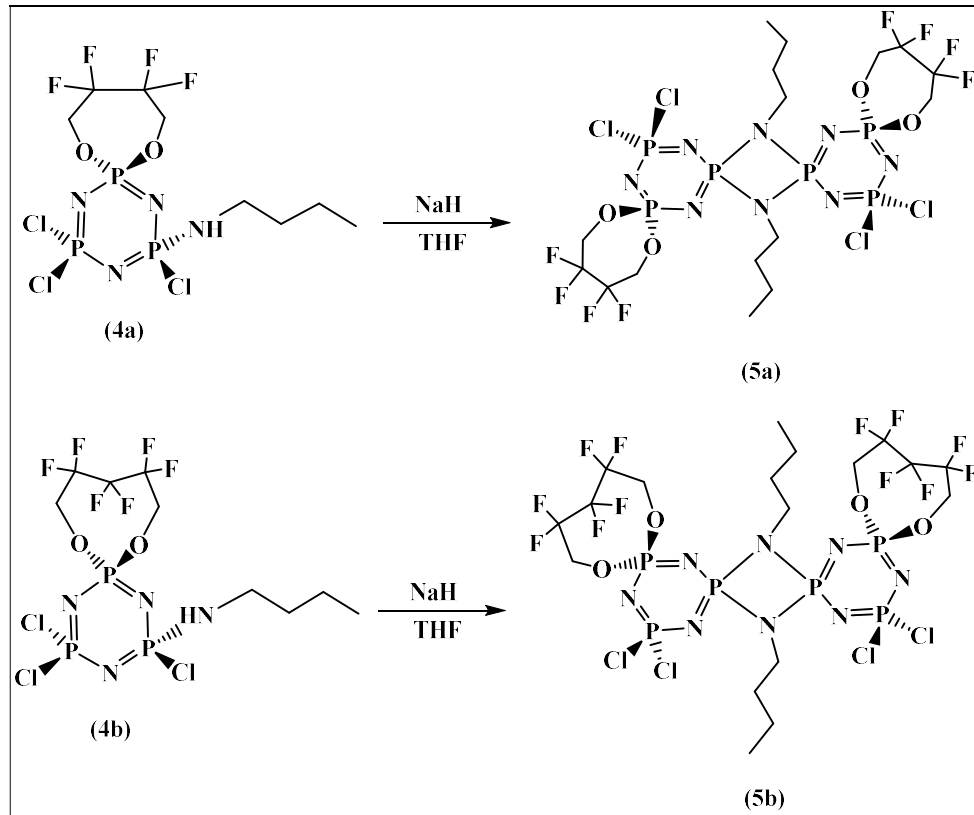


Şekil 4.2: Mono-spiro florodiol türevlerinin *n*-bütilamin ile reaksiyonu.

Mono spiro bileşiği (1a) (1g, 2.3 mmol), 20 mL kuru THF içerisinde argon atmosferi altında 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Ardından baz olarak (0.32 ml, 2.3 mmol) Et₃N ilave edildi. Son olarak bütilaminin (0.23 ml, 2.3 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve bir ana ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek bütilamin'in aminklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgulu kolona (1.5, 80 cm) yüklenerek, mono amin sübstitüe bileşik 4a (0.98 g, % 90, yağımsı) izole edildi (Şekil 4.2).

Aynı mol oranlarında (1:1) ve reaksiyon şartlarında 1b bileşiğinin aminoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek, mono amin sübstitüe bileşik (4b) *n*-hekzan-diklorometan (3:2) çözücü sistemi kullanılarak 4b bileşiği (1.00 g %92, yağımsı) kolon kromatografisi yöntemiyle izole edildi (Şekil 4.2).

4.2.3. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları

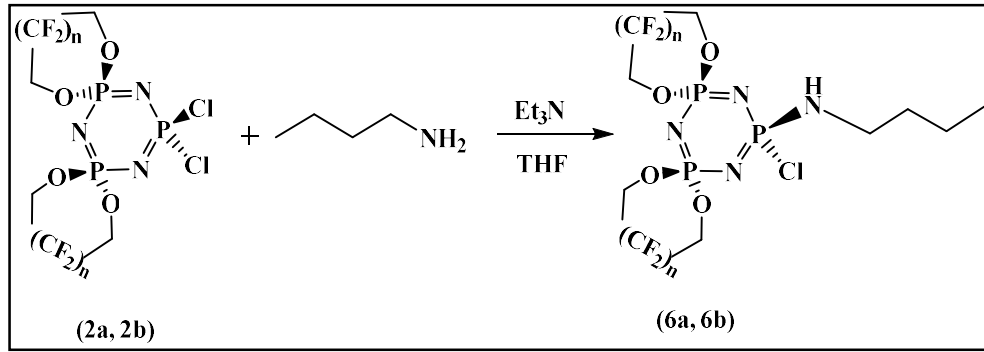


Şekil 4.3: Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.

Mono amin süstitüe bileşik (4a) (0.8 g, 1.69 mmol), argon atmosferi altında 50 mL' lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.07 g, 1.69 mmol, % 60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek ortamdan NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgulu kolona (1.5, 90 cm) yüklenerek *trans* di-spiro bileşik 5a (1.06 g, %72, e.n: 220 °C), izole edildi (Şekil 4.3). İzole edilen 5a bileşiği *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

Aynı mol oranında ve reaksiyon şartlarında 4b bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. *Cis*-dispiro bileşik 5b (1.48 g, % 88, e.n: 161 °C) *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yöntemiyle, izole edildi (Şekil 4.3). İzole edilen ürün (5b) *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

4.2.4. Di - Spiro Florodiol Türevlerinin *n*-Bütülin ile Reaksiyonu



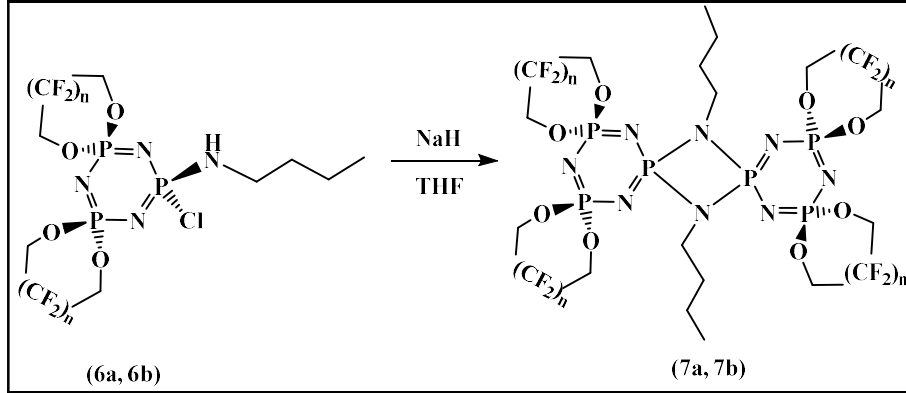
Şekil 4.4: Di-spiro florodiol türevlerinin *n*-bütülin ile reaksiyonu.

Di-spiro bileşik (2a) (1.0g, 1.9 mmol), 20 mL kuru THF içerisinde argon atmosferi altında 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Ardından baz olarak (0.26 ml, 1.9 mmol) Et₃N ilave edildi. Son olarak *n*-bütülin'in (0.19 ml, 1.9 mmol) 20 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:diklorometan (2:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve ortamda yeni bir ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek bütülinonyumklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgu kolona (1.5, 80 cm) yüklenerek, mono amino süstitüe bileşik 6a (0.96 g %91, e.n. 140 °C) izole edildi (Şekil 4.4).

Aynı mol oranlarında ve reaksiyon şartlarında (2b) bileşiğinin aminoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek mono amin süstitüe bileşik (6b) *n*-hekzan-diklorometan

(1:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılarak bileşik 6b (0.86 g %90, yağimsı), izole edildi (Şekil 4.4).

4.2.5. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları

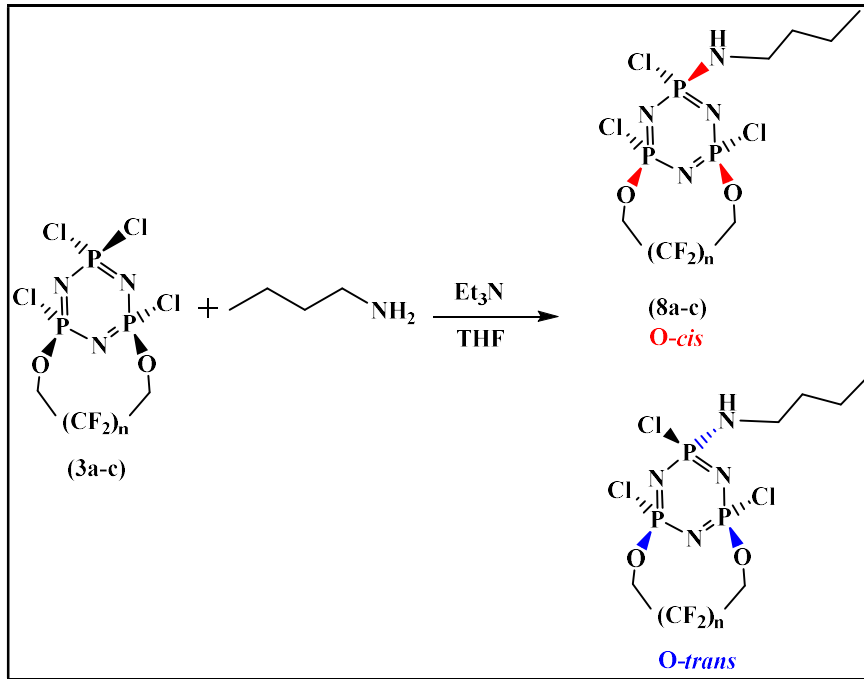


Şekil 4.5: Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.

Mono amin süstitüe bileşik 6a (0.8 g, 1.46 mmol), argon atmosferi altında 50 mL' lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.06 g, 1.46 mmol, % 60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgulu kolona (1.5, 90 cm) yüklenerek tetra spiro bileşik (7a) (1.31 g, %85, e.n: 295 °C), izole edildi (Şekil 4.5).

Aynı mol oranlarında ve reaksiyon şartlarında 6b bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Tetra spiro (7b), *n*-hekzan-diklorometan (2:3) çözücü sistemi yürütücü faz olarak kullanılarak (0.94 g, %71, e.n: 287 °C), izole edildi (Şekil 4.5). İzole edilen bileşik 7b *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

4.2.6. Mono - Ansa Florodiol Türevlerinin *n*-Bütilamin ile Reaksiyonu

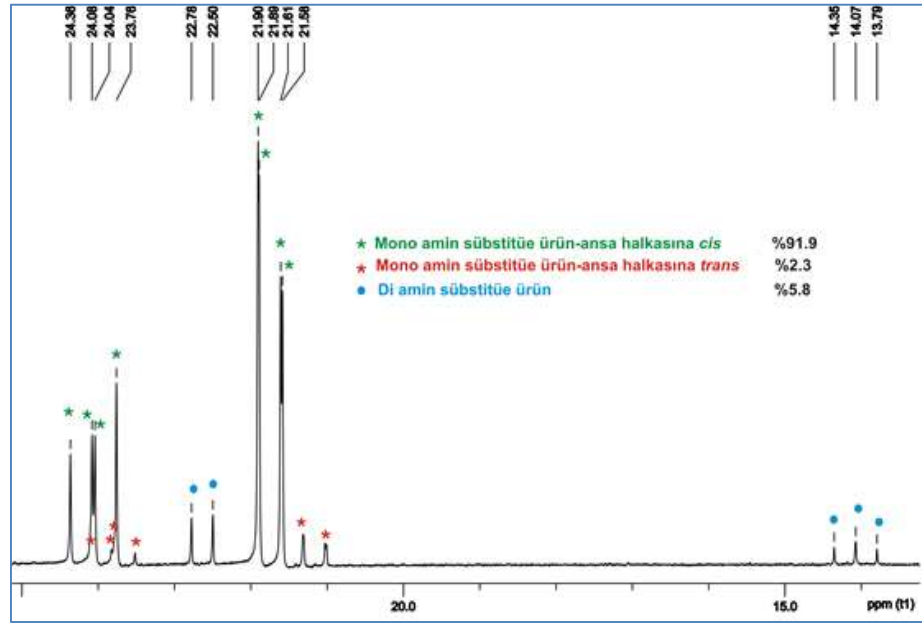


Şekil 4.6: Mono-ansa florodiol türevlerinin *n*-bütilamin ile reaksiyonu.

Mono ansa bileşik (3a) (0.95g, 2.20 mmol), 30 mL kuru THF içerisinde argon atmosferi altında 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balon içerisinde çözüldü. Ardından baz olarak (0.30 ml, 2.20 mmol) Et₃N ilave edildi. Son olarak *n*-bütilaminin (0.21 ml, 2.20 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:diklorometan (3:2) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve ortamda yeni iki ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek bütilamonyumklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgu kolona (1.5, 80 cm) yüklenerek, reaksiyon ortamında fazla miktarda oluşan 8a bileşiği (0.73 g %88, e.n. 89 °C) izole edildi (Şekil 4.6). Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde iki ürünün oluştuğu görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alındığında; -O- nin çiftleşmemiş elektron çiftleri etkisi [91] nedeniyle *n*-bütilamino grubunu kendisine *cis* yönlendirmesi beklenmektedir.

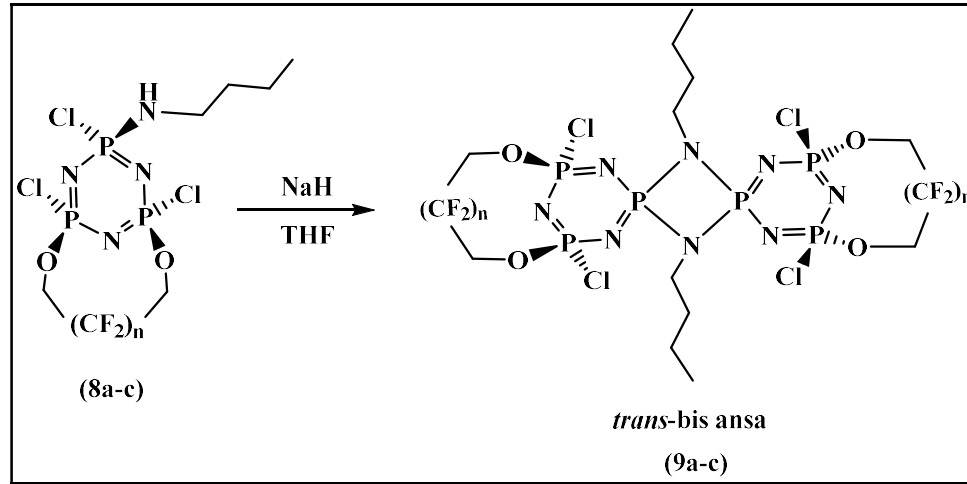
Daha sonra, benzer 8c bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılan yapısı; elde edilen ana üründe $-NH$ grubunun oksijen atomuna *cis* yönlendiğini destekledi. Kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabiti 8b bileşiğine çok yakın olan ve az miktarda oluşan diğer ürünün (% 2) mono bütilamino grubunun, ansa halkasına *trans* konumunda bağlandığı bileşik olduğu tahmin edildi.

Aynı mol oranlarında ve reaksiyon şartlarında 3b ve 3c bileşiklerinin aminoliz reaksiyonları gerçekleştirildi. Mono amin sübstütüe bileşikler (8b ve 8c) sırası ile *n*-hekzan-diklorometan (3:2) ve (2:1) çözücü sistemlerinde kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı. İzole edilen 8b (0.74 g %83, e.n. 67 °C) bileşiği *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. 8b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı incelendiğinde ana ürün olarak bütilamino grubunun ansa halkasına *cis* konumunda bağlandığı görüldü. 3c Bileşiğinin Et₃N bazı varlığındaki aminoliz reaksiyonu sonucu mono amino grubunun ansa halkasına *cis* olarak bağlandığı 8c (0.61 g %76, e.n. 70 °C) bileşik izole edildi (Şekil 4.6). Örnek olarak 8b bileşiğinin reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu aşağıda verildi (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Bileşik 3b'nin *n*-bütilamin ile 1:1 oranındaki reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu.

4.2.7. Mono amino Florodiol Türevlerinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonları

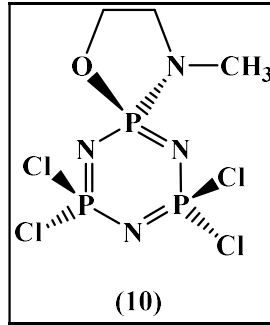


Şekil 4.8: Mono-amino florodiol türevlerinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.

Mono amino süstitüe bileşik 8a (0.70 g, 1.48 mmol), argon atmosferinde 50 mL' lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.06 g, 1.48 mmol, %60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgulu kolona (1.5, 90 cm) yüklenerek *trans* bis ansa ürün (9a) (1.04 g, %80, e.n: 240 °C), izole edildi (Şekil 4.8). İzole edilen 9a bileşiği *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

Aynı mol oranlarında ve reaksiyon şartlarında 8b ve 8c bileşiklerinin de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bis ansa türevleri (9b ve 9c) sırası ile *n*-hekzan-diklorometan (1:1) ve (3:2) çözücü sistemlerinin yürütücü faz olarak kullanıldığı kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı. Yine iki ansa grubunun birbirine *trans* konumunda yer aldığı bis ansa türevleri olan 9b (1.09 g, %90, e.n: 230 °C) ve 9c (0.84 g, %90, e.n: 174 °C), izole edildi (Şekil 4.8). İzole edilen 9b bileşiği *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

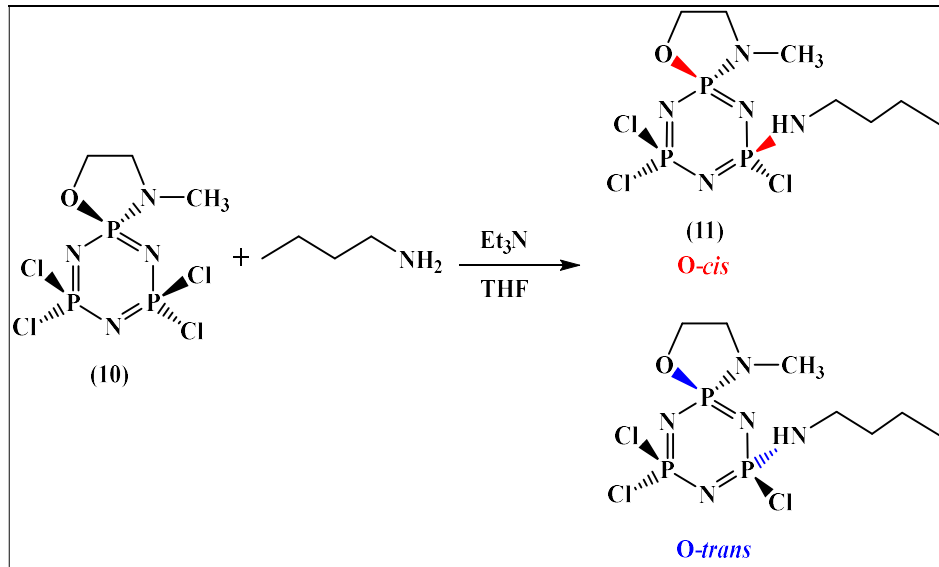
4.2.8. Trimer'in 2-(Metilamino) etanol ile Reaksiyonu



Şekil 4.9: Mono spiro 2-metilaminoetoksisisiklotrifosfazen bileşiği.

İki eşdeğer kiral merkez içeren yeni tip *N,N*-spiro köprülü yapıları sentezlemek ve stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla, mono spiro 2-(metilamino)etoksi sübstitüe başlangıç bileşiğinin (10) sentezi (Şekil 4.9), istenilen ürünün ayrılması, saflaştırılması ve yapısının aydınlatılması literatüre [74] göre gerçekleştirildi.

4.2.9. 10 Bileşiğinin *n*-Bütilamin ile Reaksiyonu



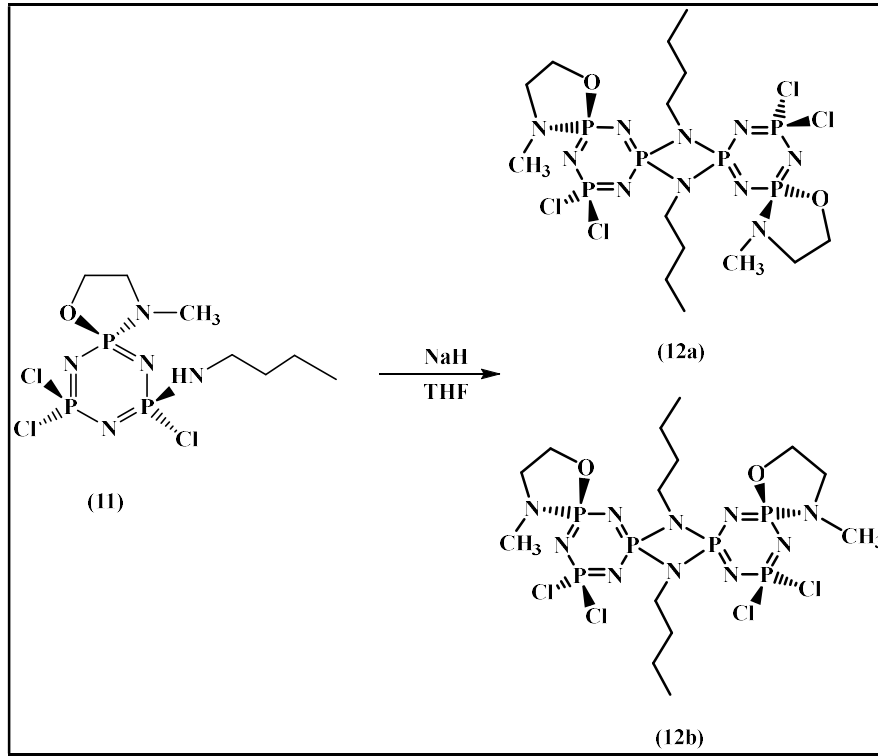
Şekil 4.10: 10 Bileşiğinin *n*-bütilamin ile reaksiyonu.

Mono spiro bileşiği (10) (1.50 g, 4.30 mmol), 60 mL kuru THF' de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Ardından

baz olarak (0.60 ml, 4.30 mmol) Et₃N ilave edildi. Son olarak *n*-bütilamin'in (0.42 ml, 4.30 mmol) 30 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam ettikten sonra reaksiyon karışımı diklorometan çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve ana ürün dışında az miktarda bir ürünün daha oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek bütilamonyumklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, diklorometan çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgulu kolona (2.5, 100 cm) yüklenerek, *n*-bütilamin sübstitüe bileşik (11) (1.33 g, %80, e.n: 93-96 °C) izole edildi (Şekil 4.10).

10 bileşiğinin *n*-bütilamin ile reaksiyonu sonucu amin grubunun oksijen atomuna *cis* veya *trans* konumunda bağlanma olasılığı söz konusudur. Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde; reaksiyon ortamında %85 ve %15 oranlarında, kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri, birbirine çok yakın iki ürün oluştuğu gözlemlendi. Daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alındığında; oksijen atomuna *cis* yönelme [91] ve -CH₃ grubunun sterik etkisi nedeniyle amin grubunun oksijen atomuna *cis* konumunda bağlandığı ürünün, ana ürün olması beklenmektedir. Dolayısıyla az miktarda oluşan ürünün de, amin grubunun oksijen atomuna *trans* konumunda bağlandığı ürün olduğu tahmin edilmektedir. Kolon kromatografisi yöntemiyle yapılan ayırma çalışmalarında bu iki izomer birlikte izole edildi.

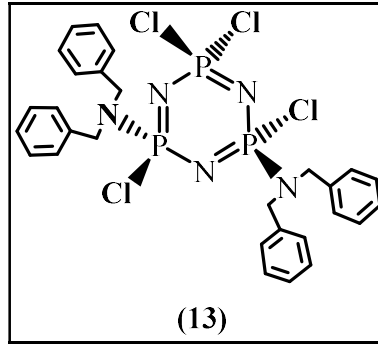
4.2.10. 11 Bileşiğinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonu



Şekil 4.11: 11 Bileşiğinin NaH bazı varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu.

Mono amin süstitüe bileşik (12) (1.0 g, 2.58 mmol), argon atmosferinde 50 mL' lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.1 g, 2.58 mmol, % 60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-tetrahidrofuran (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgulu kolona (1.5, 90 cm) yüklendi. *Trans* dispiro bileşik (12a) (0.72 g, %40, e.n: 290 °C) ve *cis* dispiro bileşik (12b) (0.81 g, %45, e.n: 218 °C), izole edilerek (Şekil 4.11) *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

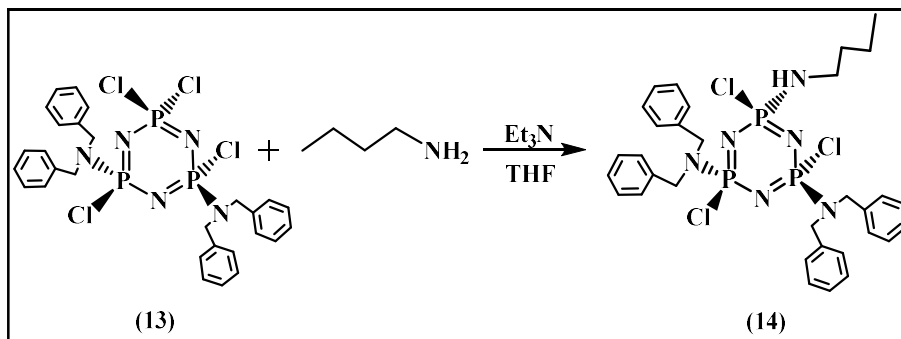
4.2.11. Trimer'in Dibenzilamin ile Reaksiyonu



Şekil 4.12: Trimer'e *trans* dibenzilamino süstitüe başlangıç bileşiği.

Dört eşdeğer kiral merkez içeren yeni tip *N,N*-spiro köprülü yapıları sentezlemek ve stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla başlangıçta iki eşdeğer kiral merkez içeren siklotrifosfazen bileşiklerine (*trans*-rasemik ve *cis*-mezo) ihtiyaç vardı. *Trans*-rasemik siklotrifosfazen başlangıç bileşiği olarak, *trans*-nongeminal bir bileşiğin (Şekil 4.12) kullanılması planlandı. *Trans* dibenzilamino süstitüe siklotrifosfazen bileşiğinin (13) sentezi, istenilen ürünün ayrılması, saflaştırılması ve yapısının aydınlatılması literatüre [92] göre gerçekleştirildi.

4.2.12. 13 Bileşiğinin *n*-Butilamin ile Reaksiyonu

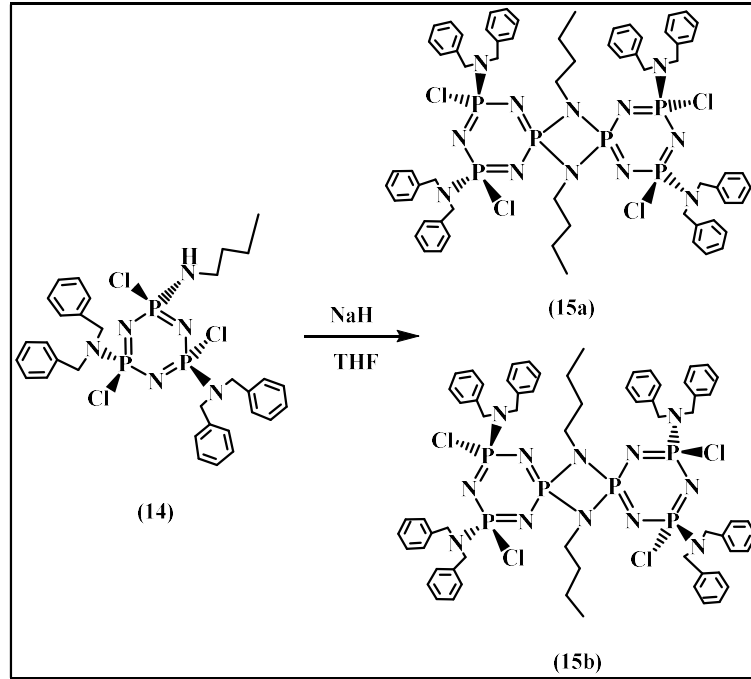


Şekil 4.13: 14 Bileşiğinin *n*-bütilamin ile reaksiyonu

Trans-bis non-geminal bileşiği (13) (2.00 g, 2.99 mmol), 30 mL kuru THF' de argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Ardından baz olarak (0.41 mL, 2.99 mmol) Et₃N ilave edildi. Son olarak *n*-bütilaminin

(0.30 ml, 2.99 mmol) 20 mL THF’ deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan / tetrahidrofuran (8:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi. Başlangıç bileşiği dışında bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam etti. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek bütillamonyumklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, tetrahidrofuran/*n*-hekzan (1:8) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgulı kolona (2.5, 100 cm) yüklenerek, öncelikle başlangıç bileşiği, ardından bütilamin grubunun (PCl₂) grubundaki klor atomlarından biri ile yer değiştirmesi sonucu oluşan mono amin sübstitüe bis dibenzilaminosiklotrifosfazen bileşiği (14) (1.52 g, %72, yağı) izole edildi (Şekil 4.13).

4.2.13. 14 Bileşiğinin NaH Bazı Varlığında De-protonasyon Reaksiyonu

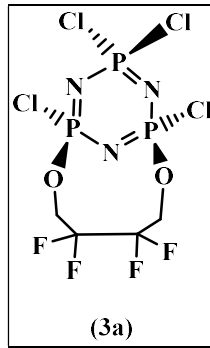


Şekil 4.14: 14 Bileşiğinin NaH bazı varlığında de-protonasyon reaksiyonu

Mono amin sübstitüe bileşik (14) (1.30 g, 1.84 mmol), argon atmosferi altında 50 mL’ lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.07 g, 1.84 mmol, %60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC

ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-tetrahidrofuran (8:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgu kolona (1.5, 90 cm) yüklenerek tetra dibenzilamino süstitüe *N,N*-spiro bileşiği (15a) (1.18 g, % 48, e.n: 190 °C) izole edildi (Şekil 4.14). İzole edilen bileşik 15a *n*-heptan/diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde her iki izomerin de eşit oranda oluştuğu belirlendi, fakat diğer izomer (15b) izole edilemedi.

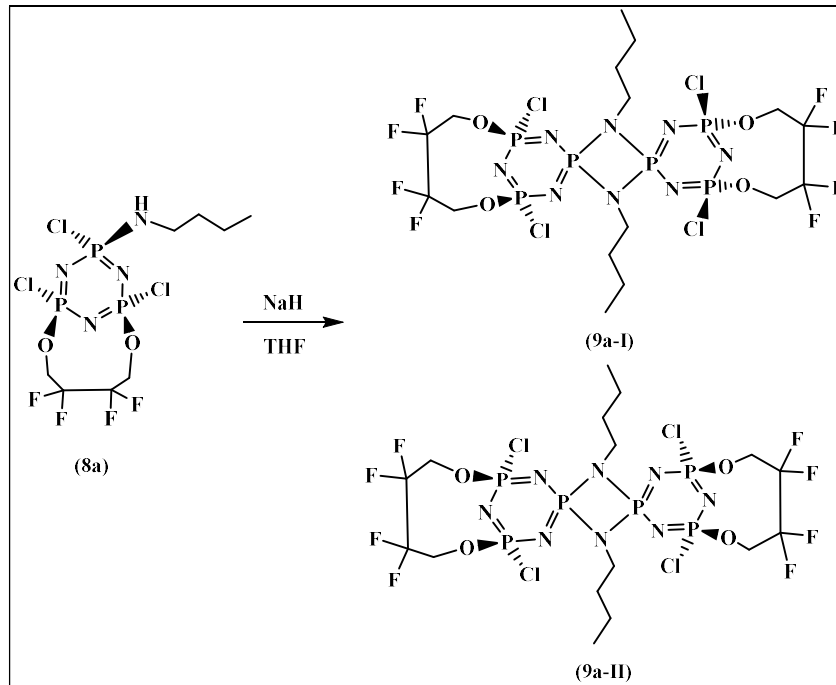
4.2.14. Trimer'in Florodiol ile Reaksiyonu



Şekil 4.15: Trimer'e *cis*-mono ansa florodiol süstitüe başlangıç bileşiği.

Dört eşdeğer kiral merkez içeren yeni tip *N,N*-spiro köprülü yapıları sentezlemek ve stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla başlangıçta iki eşdeğer kiral merkez içeren siklotrifosfazen bileşiklerine (*trans*-rasemik ve *cis*-mezo) ihtiyaç olduğundan; *cis*-mezo siklotrifosfazen başlangıç bileşiği, *cis*-mono ansa florodiol bileşiğinin (Şekil 4.15) kullanılması planlandı. *Cis*-mono ansa florodiol süstitüe başlangıç bileşiğinin (3a) sentezi, istenilen ürünün ayrılması, saflaştırılması ve yapısının aydınlatılması literatüre [58] göre gerçekleştirildi. Yine bu bileşiğin aminoliz (8a) ve de-protonasyon (9a) reaksiyonları da literatüre [42] göre gerçekleştirildi. Ancak oluşabilecek izomerik ürünler, kazanılan tecrübeler ışığında detaylı olarak yeniden incelendi.

4.2.15. 8a Bileşiğinin NaH Bazı Varlığındaki De-protonasyon Reaksiyonu

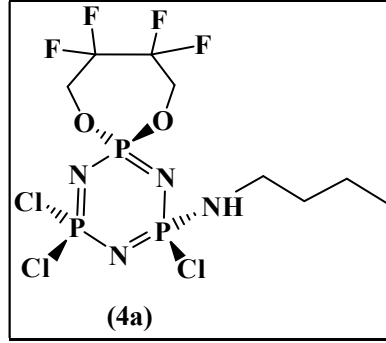


Şekil 4.16: *Trans* ve *cis* bis-ansa *N,N* spiro köprülü bileşik.

8a Bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu literatürde belirtilen yöntemle göre tekrarlandı [42]. Elde edilen reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edildiğinde ayrıca reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu dikkatlice incelendiğinde (Spin sistemleri ikinci derece olduğundan izomerleri görmek de zorlaşmaktadır.) ortamda iki yeni ürünün oluştuğu belirlendi. Her iki izomerin de eşit oranda oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 90 g.) dolgululu kolona (1.5, 90 cm) yüklenerek sadece bir ürün, *trans* bis ansa ürün (9a-I) (1.17 g, %85, e.n: 248 °C), izole edildi (Şekil 4.16). İzole edilen 9a-I bileşiği *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde her iki izomerinde neredeyse eşit oranda oluştuğu görüldü fakat diğer izomer (9a-II) kolondan izole edilemedi.

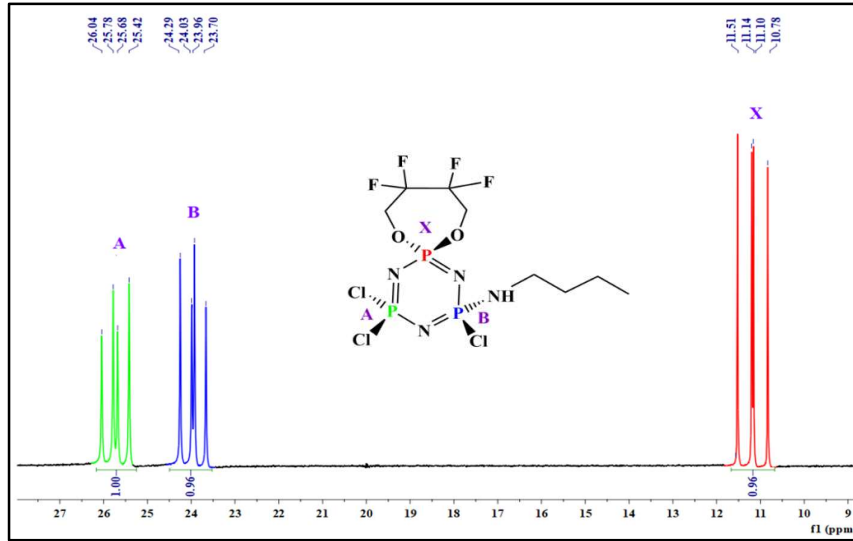
5. DENEYSEL VERİLER

5.1. 4a Bileşiğinin Yapı Analizi



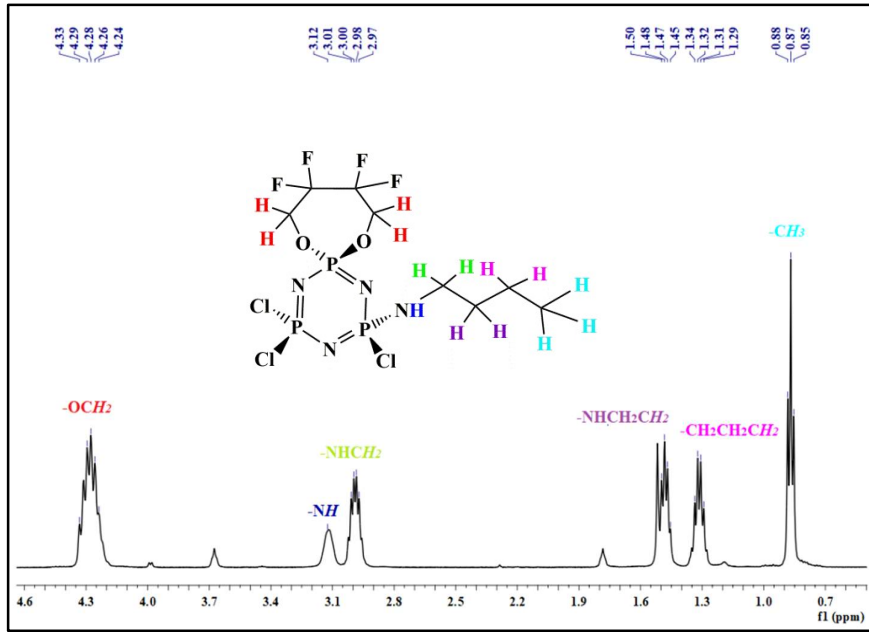
Şekil 5.1: 4a Bileşiğinin yapısı.

4a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. $\delta_A = 25.73$ ppm’de görülen dörtlü pik $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomuna, $\delta_B = 23.99$ ppm’de gözlenen dörtlü pik $[\text{PCl}(\text{NHR})]$ fosfor atomuna, $\delta_X = 11.12$ ppm’de görülen dörtlü pik ise $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]$ fosfor atomuna aittir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri, $^2J_{\text{PA-PB}} = 53.0$ Hz, $^2J_{\text{PA-PX}} = 73.6$ Hz ve $^2J_{\text{PB-PX}} = 65.8$ Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.2).



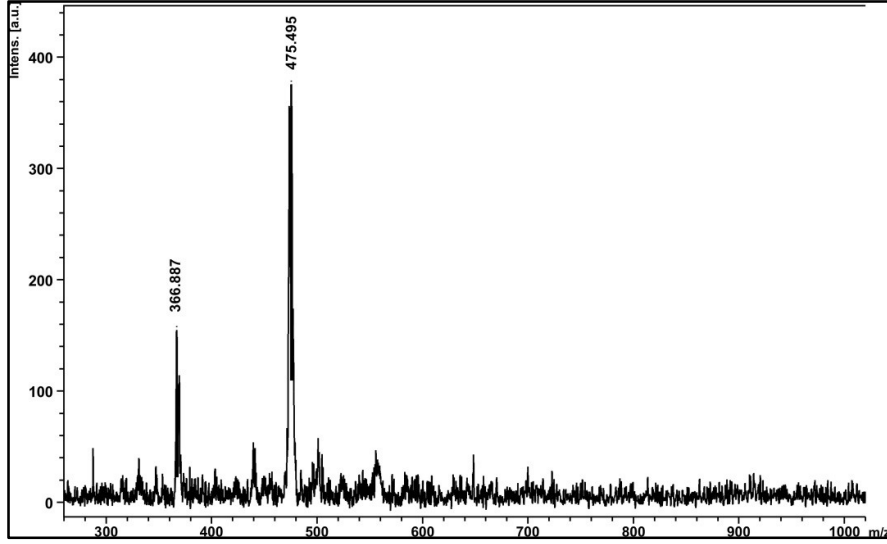
Şekil 5.2: 4a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.29$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.12$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=2.98$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.50$ ppm'de, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.32$ ppm'de ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.87$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de önerilen yapıyı destekler niteliktedir (Şekil 5.3).



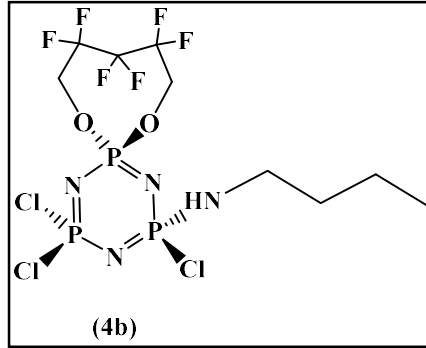
Şekil 5.3: 4a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

4a Bileşiğinin, 2,5 dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, protonlanmış moleküler iyon piki 475.50 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 473.50) ile uyum içindedir (Şekil 5.4).



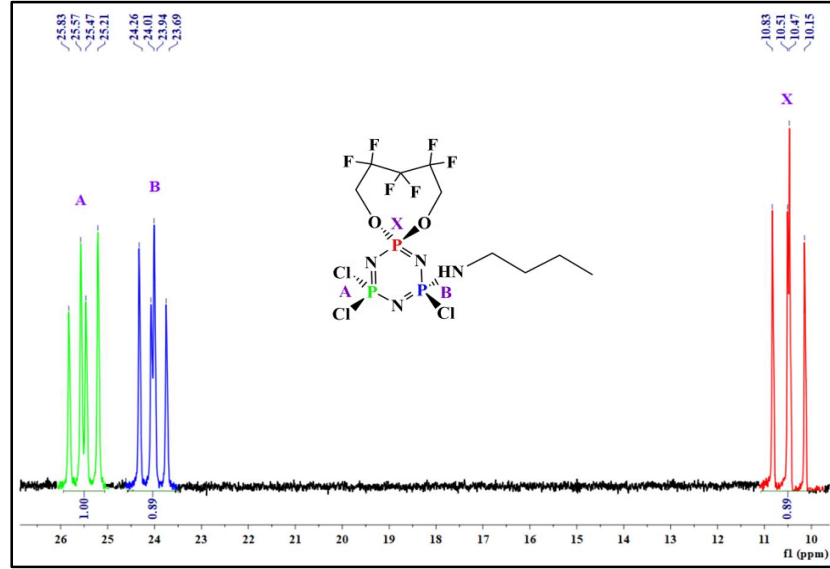
Şekil 5.4: (4a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

5.2. 4b Bileşiğinin Yapı Analizi



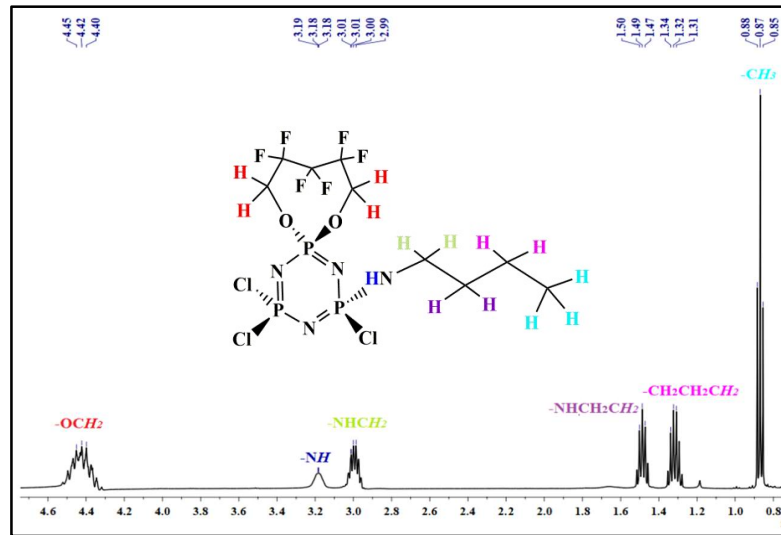
Şekil 5.5: 4b Bileşiğinin yapısı.

4b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. $\delta_A = 25.52$ ppm’de görülen pik grubu $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomuna, $\delta_B = 23.97$ ppm’de gözlenen pik grubu $[\text{PCl}(\text{NH})]$ fosfor atomuna, $\delta_X = 10.49$ ppm’de görülen pik grubu ise $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]$ fosfor atomuna aittir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri, $^2J_{\text{PA-PB}} = 51.7$ Hz, $^2J_{\text{PA-PX}} = 73.5$ Hz ve $^2J_{\text{PB-PX}} = 65.2$ Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.6).



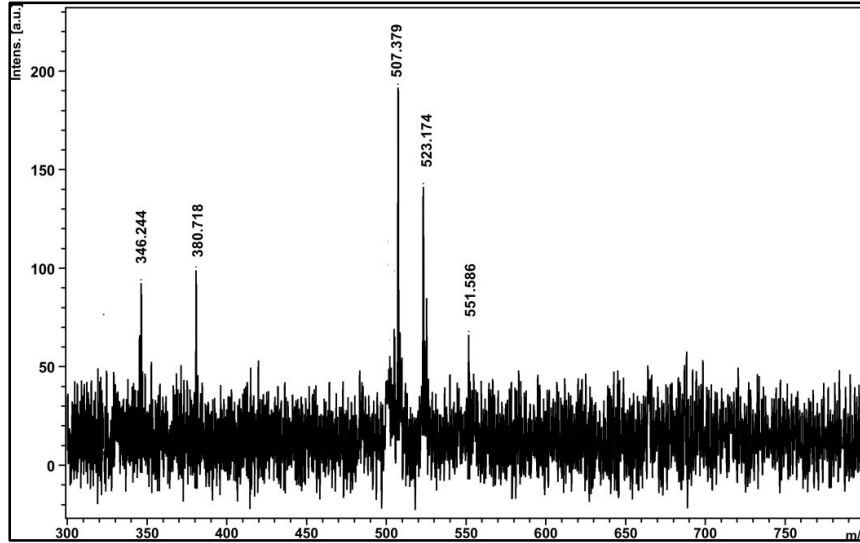
Şekil 5.6: 4b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.42$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.18$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.01$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.49$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\delta=1.32$ ppm'de ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.87$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı destekler niteliktedir (Şekil 5.7).



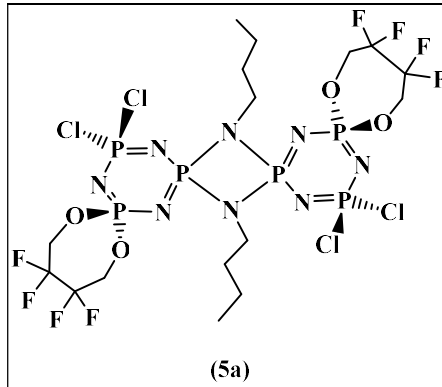
Şekil 5.7: (4b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

4b Bileşiğinin, 2,5 dihidroksibenzoik asit matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde temel moleküler iyon piki 507.38 m/z olarak görülmektedir ve alkil zincirinde ki -CH₃ grubunun yapıdan kopmasına karşılık gelmektedir. Spektrumda 523.17 m/z iyon piki de yer almaktadır ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 523.51) ile uyum içindedir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: 4b Bileşiğinin kütle spektrumu.

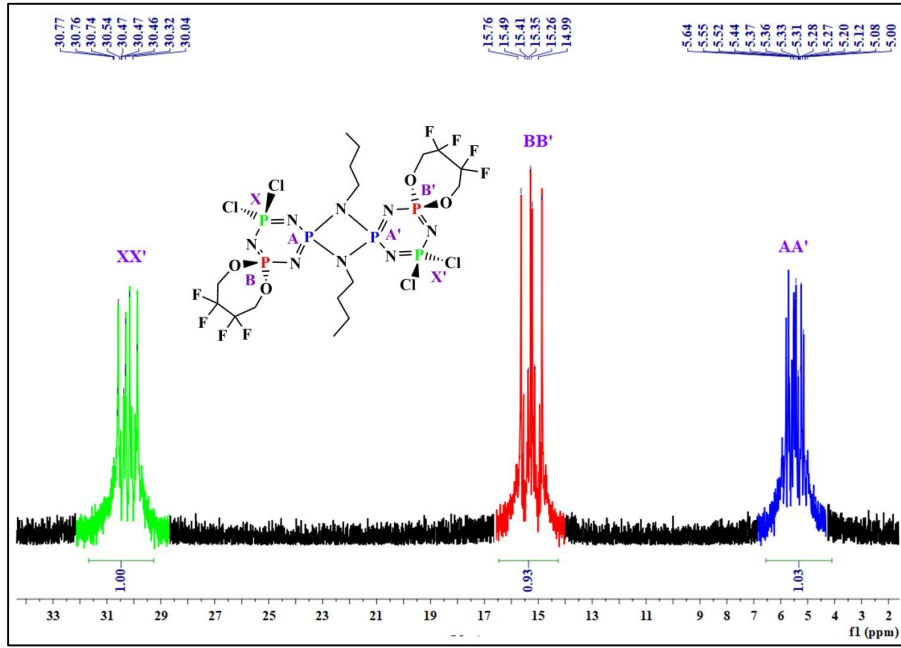
5.3. 5a Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.9: 5a Bileşiğinin yapısı.

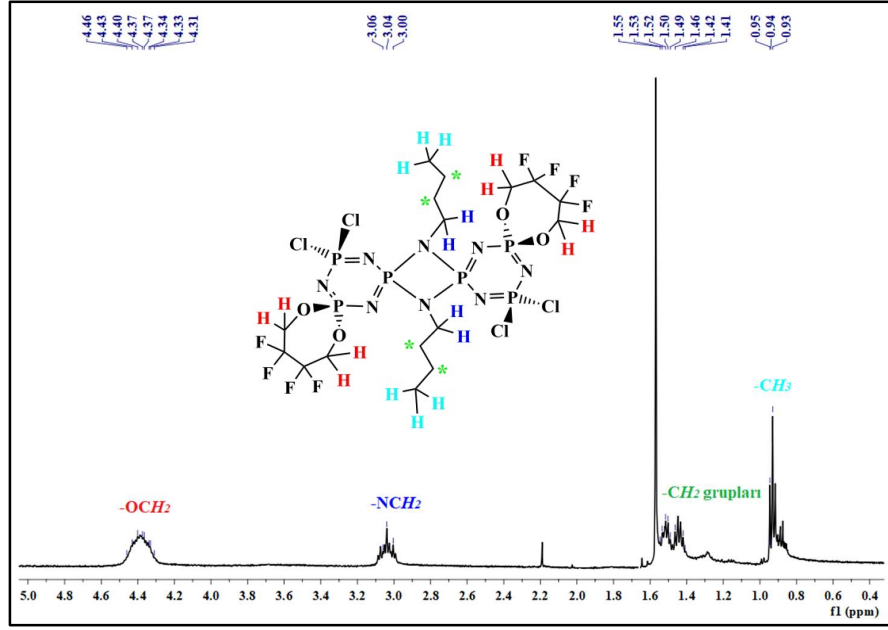
5a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu AA'BB'XX' spin sisteminde ikinci derece bir spektrumdur. δ=5.32 ppm'de rezonansa gelen [P-(NN)

spiro] grubu fosfor atomları (köprübaşı fosfor atomları) hem birbirleri ile hem de bulundukları halkada yer alan diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. $[P(OR)_2]$ grupları $\delta=15.38$ ppm'de rezonansa gelirken $[PCl_2]$ grubu fosfor atomları ise $\delta=30.40$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş fosfor NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.10).



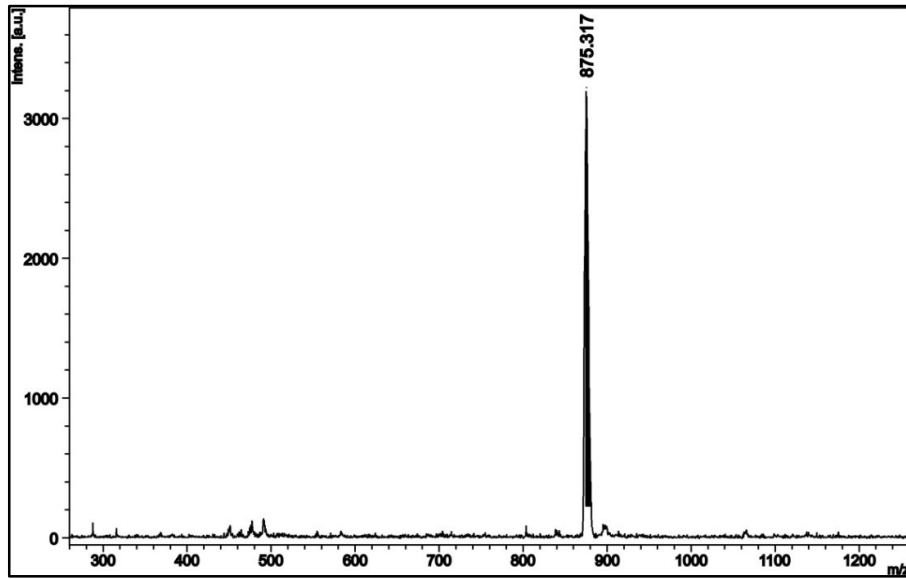
Şekil 5.10: 5a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

5a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-OCH_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.39$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-NCH_2$ protonlarının $\delta=3.04$ ppm'de, diğer $-CH_2-$ protonlarının $\delta=1.42-1.57$ ppm aralığında ve son olarak $-CH_3$ protonlarının $\delta=0.93$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.11).



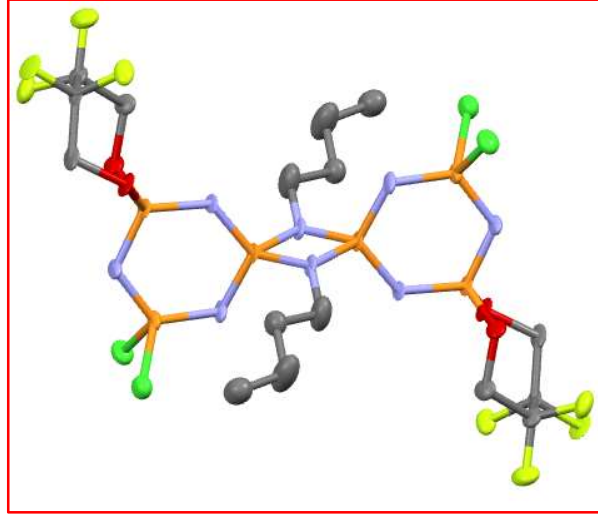
Şekil 5.11: 5a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

5a Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantracen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protanlanmış moleküler iyon piki 875.3 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 874.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.12).



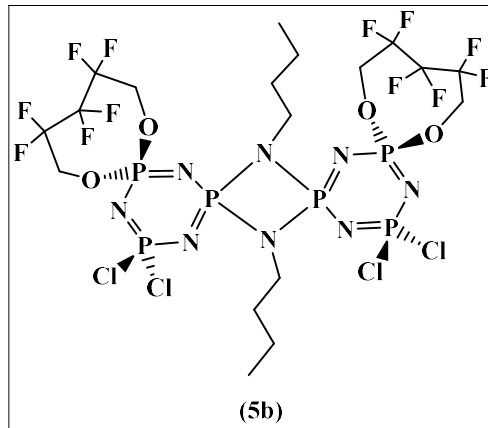
Şekil 5.12: 5a Bileşiğinin kütle spektrumu.

5a Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında, spiro tetraflorodioksi gruplarının N₃P₃ halkalarında birbirine göre *anti* konumda düzenlendiğı göröldü (Şekil 5.13). Kristaller çok küçük ve ince olduğundan toplanan datalar yapının tam olarak çözömlenmesi için yeterli olmadı.



Şekil 5.13: 5a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniğı ile belirlenen yapısı.

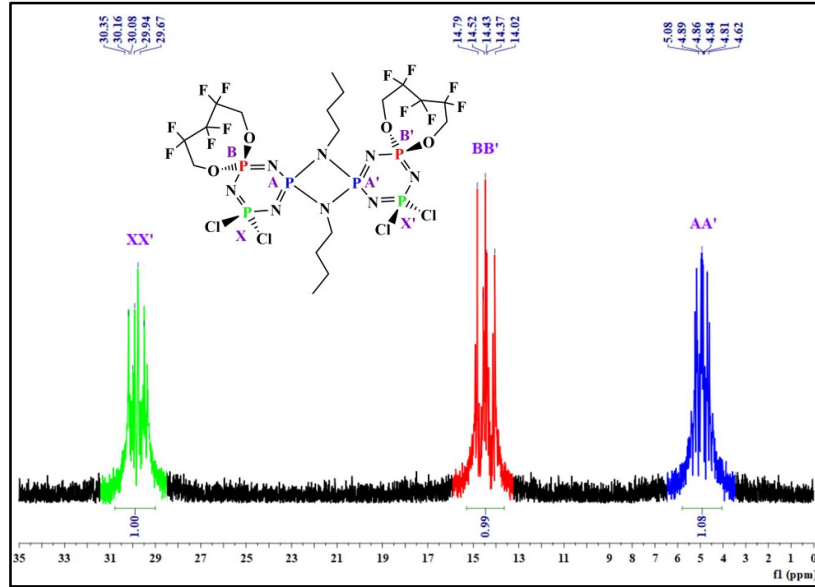
5.4. 5b Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.14: 5b Bileşiğinin yapısı.

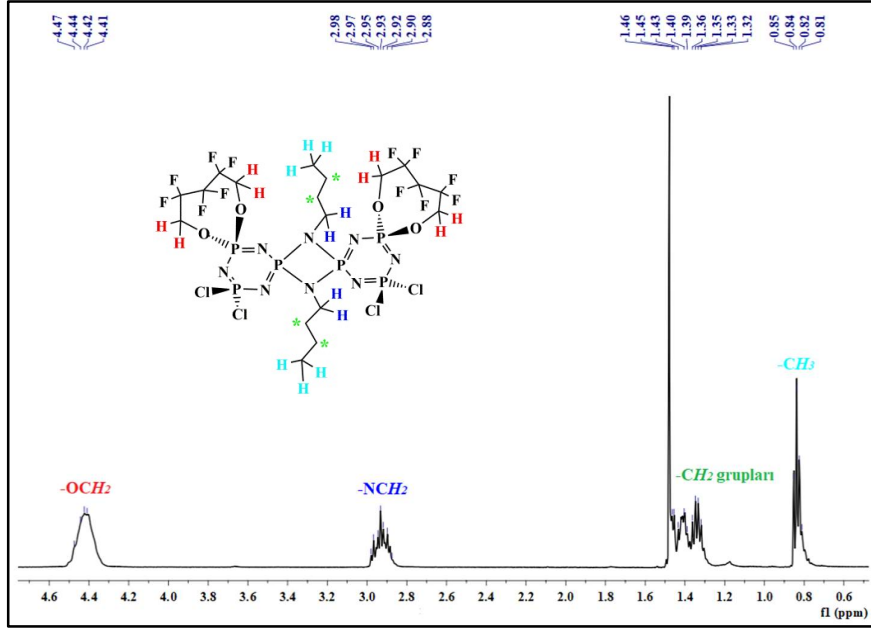
Altı tane fosfor çekirdeğine sahip 5b bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu AA'BB'XX' spin sistemindedir. δ=4.86 ppm'de rezonansa gelen [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulundukları halkada yer alan

diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. $[P(OR)_2]$ grupları $\delta=14.43$ ppm'de rezonansa gelirken $[PCl_2]$ grubu fosfor atomları ise $\delta=30.08$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş fosfor NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.15).



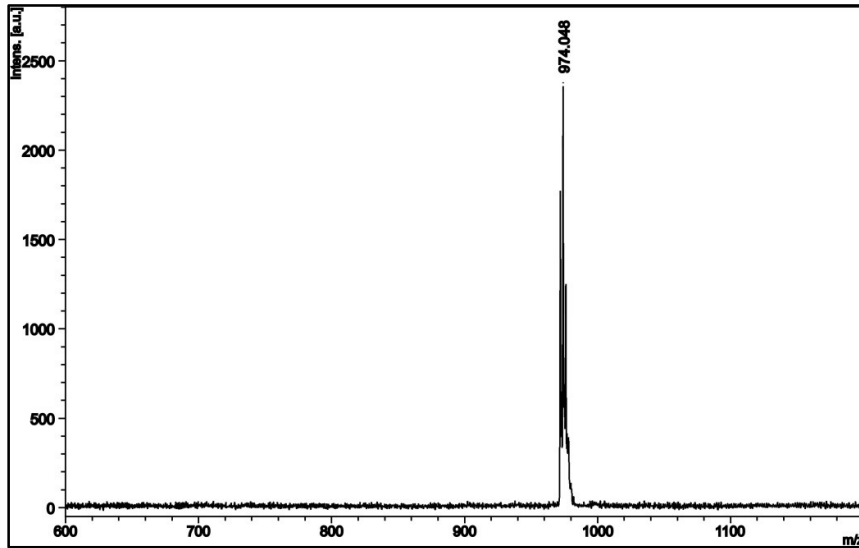
Şekil 5.15: 5b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

5b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-OCH_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.43$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-NCH_2$ protonları $\delta=2.94$ ppm'de, diğer $-CH_2-$ protonlarının $\delta=1.32-1.46$ ppm aralığında ve son olarak $-CH_3$ protonlarının $\delta=0.83$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. İntegral değerleri de yapıyı destekler niteliktedir (Şekil 5.16).



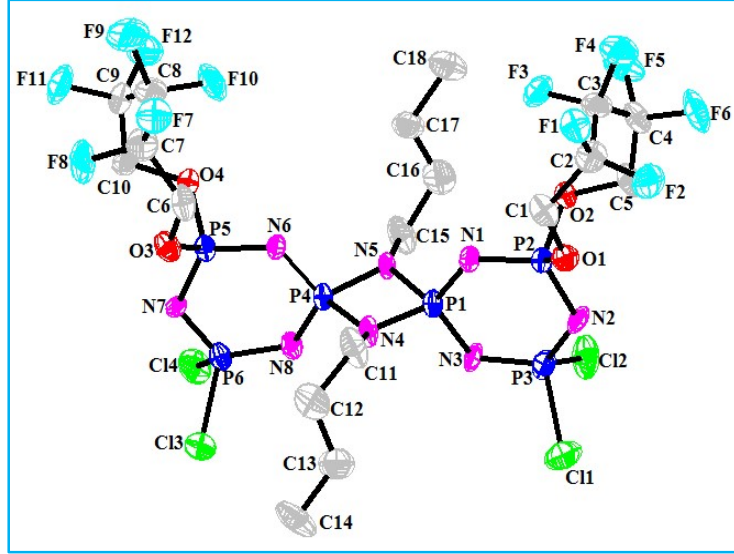
Şekil 5.16: 5b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu.

5b Bileşiğinin, 2,5 dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 974.1 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 974.1) ile uyumludur (Şekil 5.17).



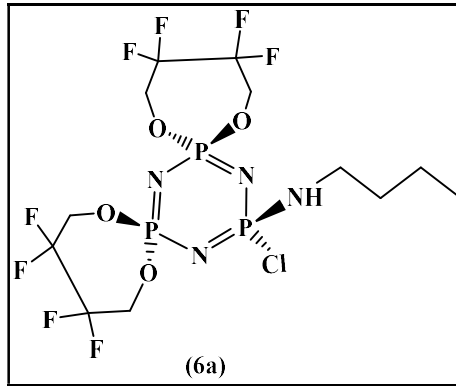
Şekil 5.17: 5b Bileşiğinin kütle spektrumu.

5b Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında spiro florodioksi gruplarının karşılıklı fosfazen halkalarında birbirine göre *syn* konumunda düzenlendiği görülmektedir (Şekil 5.18).



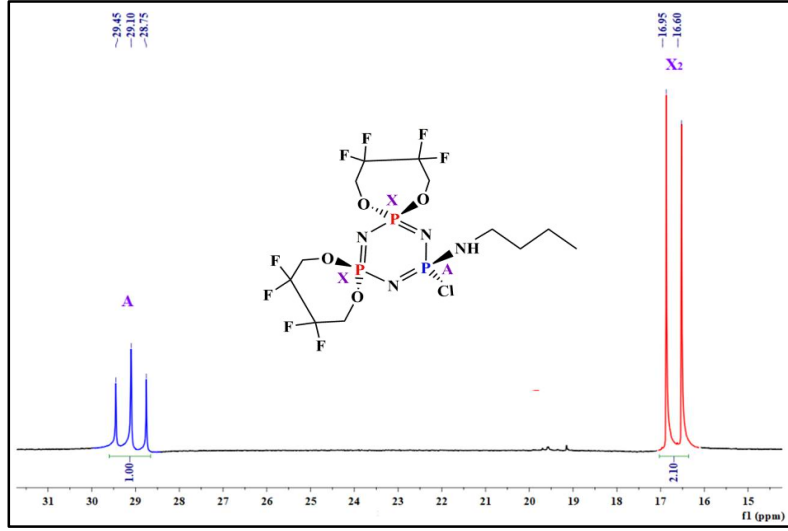
Şekil 5.18: 5b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.5. 6a Bileşiğinin Yapı Analizi



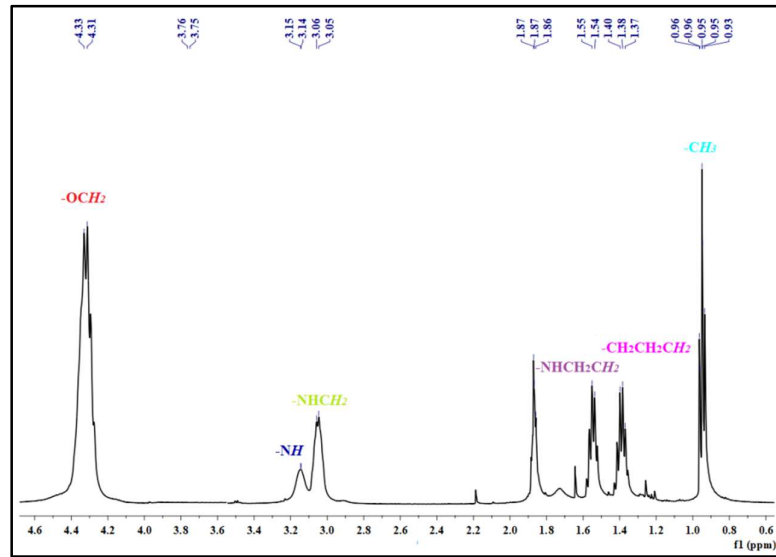
Şekil 5.19: 6a Bileşiğinin yapısı.

6a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $[\text{PCl}(\text{NH})]$ fosfor atomu $\delta = 29.10$ ppm'de, $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]$ fosfor atomları $\delta = 16.78$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{\text{PA-PX}} = 70.6$ Hz olarak bulunmuştur (Şekil 5.20).



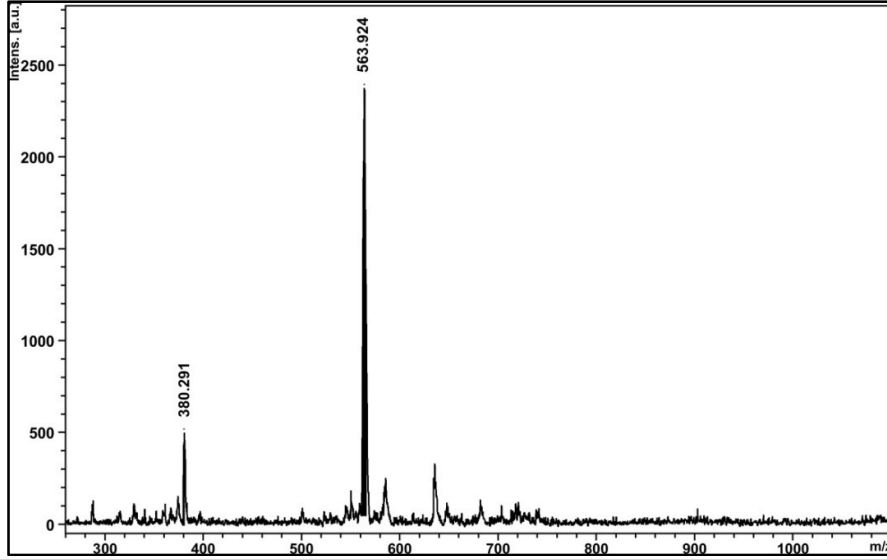
Şekil 5.20: 6a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

6a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.32$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.15$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.06$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.55$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.38$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.95$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapı ile uyum içindedir (Şekil 5.21).



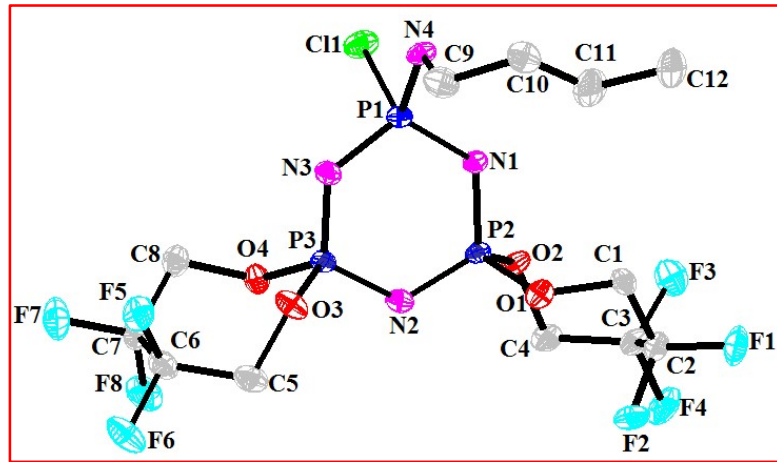
Şekil 5.21: 6a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

6a Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki 563.92 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 562.66) ile uyum içindedir (Şekil 5.22).



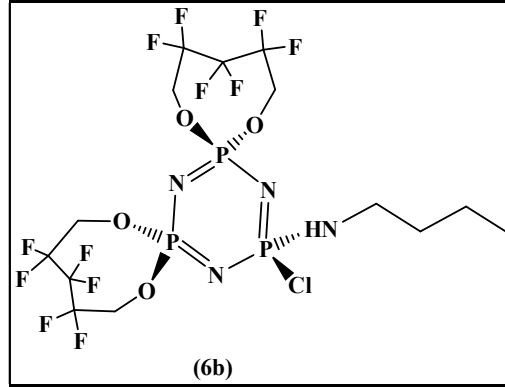
Şekil 5.22: 6a Bileşiğinin kütle spektrumu.

6a Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında di spiro başlangıç bileşiğine bir bütülamino grubunun bağlandığı görülmektedir (Şekil 5.23).



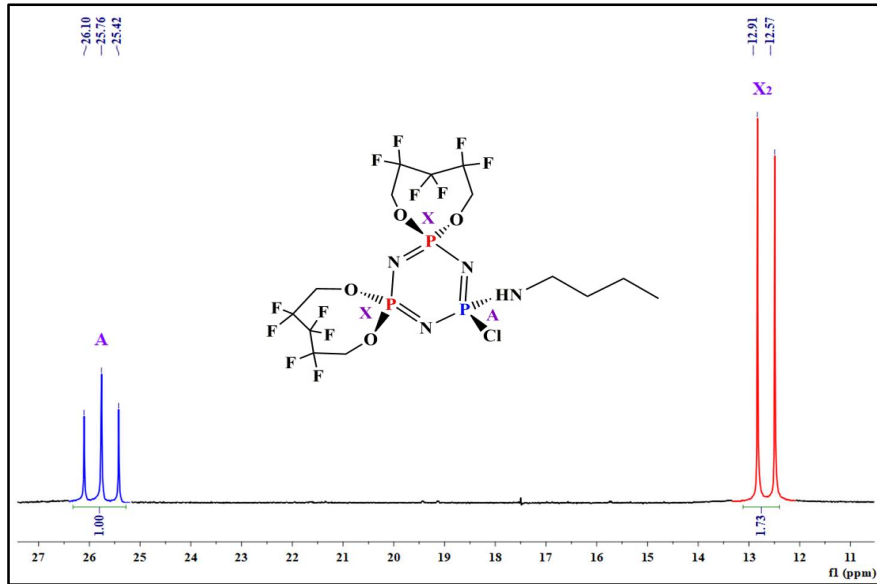
Şekil 5.23: 6a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.6. 6b Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.24: (6b) Bileşiğinin yapısı.

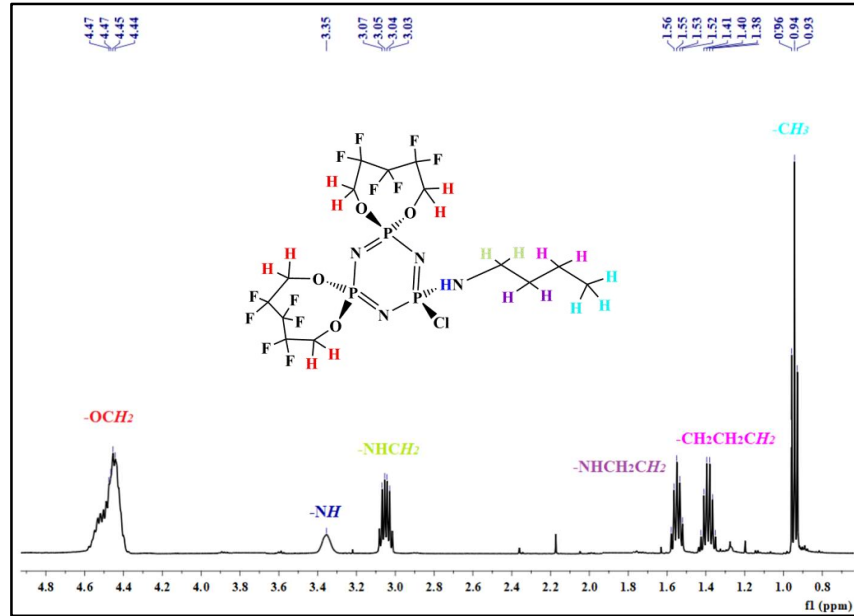
6b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $[\text{PCl}(\text{NH})]$ fosfor atomu $\delta = 25.76$ ppm'de, $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]_2$ fosfor atomları $\delta = 12.74$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{\text{PA-PX}} = 68.9$ Hz olarak bulunmuştur. (Şekil 5.25).



Şekil 5.25: 6b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

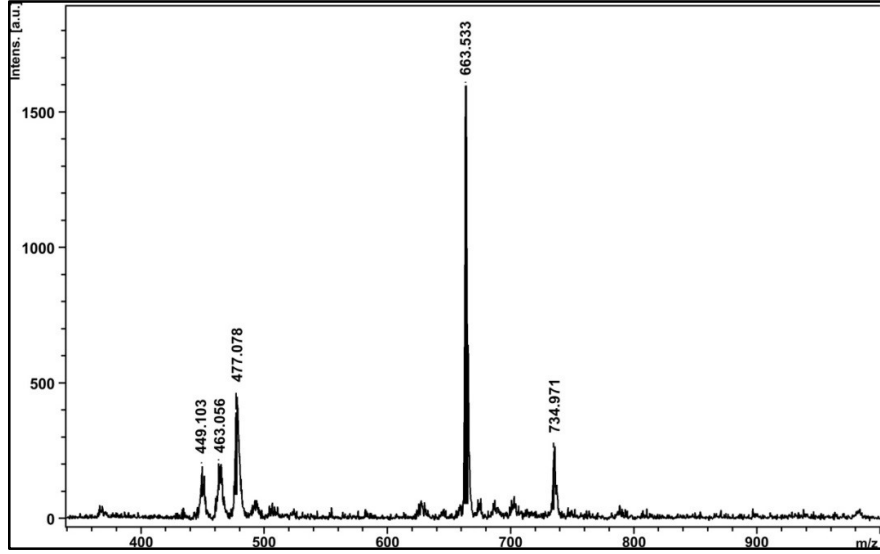
6b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta = 4.46$ ppm'de rezonansa geldiği

görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütülamino zincirindeki $-NH$ protonu $\delta=3.36$ ppm'de, $-NHCH_2-$ protonları $\delta=3.05$ ppm'de, $-NHCH_2CH_2-$ protonları $\delta=1.55$ ppm'de, $-NHCH_2CH_2CH_2-$ protonları $\delta=1.39$ ppm'de ve son olarak $-CH_3$ protonları $\delta=0.94$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyla uyumludur (Şekil 5.26).



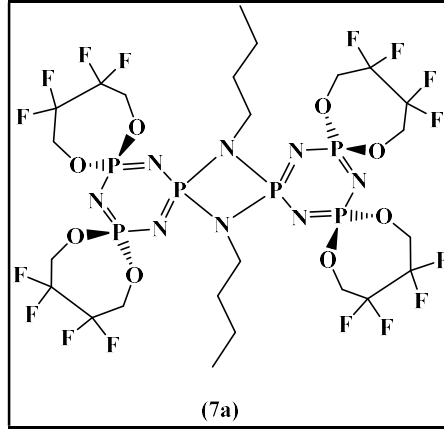
Şekil 5.26: 6b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

6b Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 663.53 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 662.68) ile uyum içindedir (Şekil 5.27).



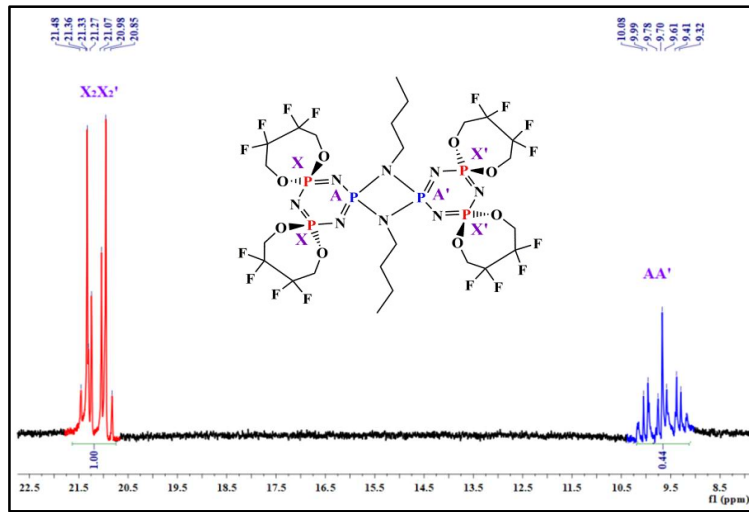
Şekil 5.27: 6b Bileşiğinin kütle spektrumu.

5.7. 7a Bileşiğinin Yapı Analizi



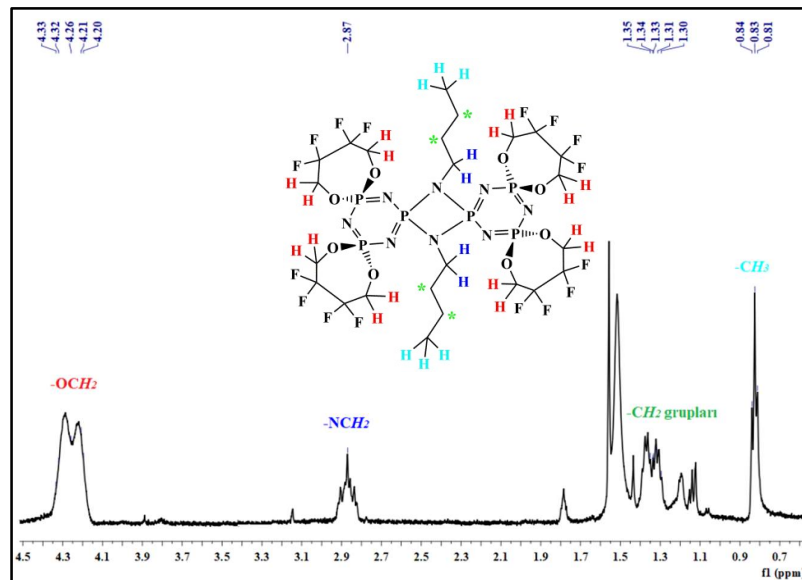
Şekil 5.28: 7a Bileşiğinin yapısı.

7a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'\text{spin}$ sistemine sahip ikinci derece bir spektrumdur. $\delta=9.70$ ppm'de rezonansa gelen $[\text{P}(\text{NN})\text{spiro}]$ grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de aynı fosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. $[\text{P}(\text{OR})_2]$ grupları ise $\delta=21.17$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.29).



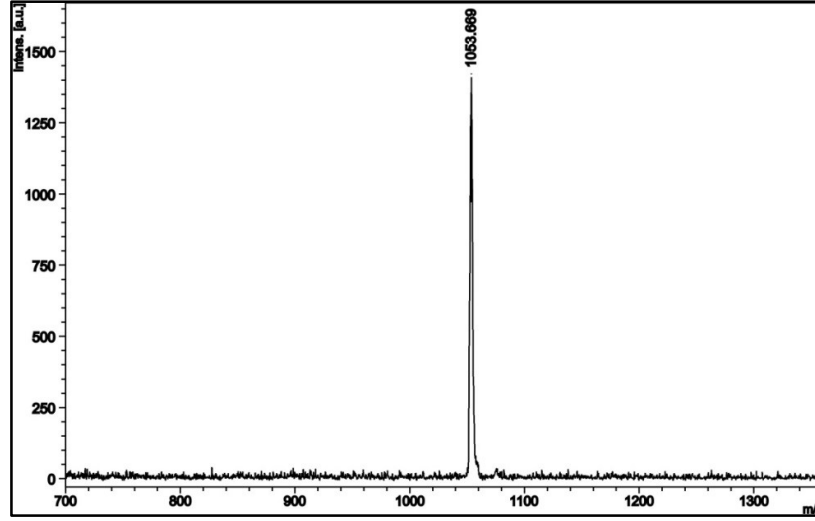
Şekil 5.29: 7a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

7a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.24$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-\text{NCH}_2$ protonları $\delta=2.87$ ppm'de, diğer $-\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.31$ - 1.52 ppm aralığında ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.82$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.30).



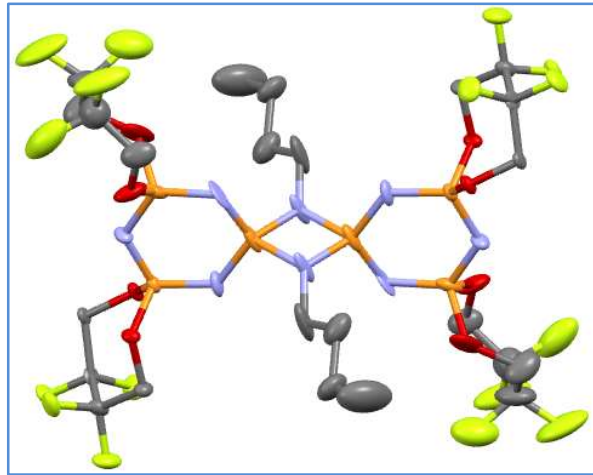
Şekil 5.30: 7a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

7a Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki 1053.7 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 1052.4) ile uyum içindedir (Şekil 5.31).



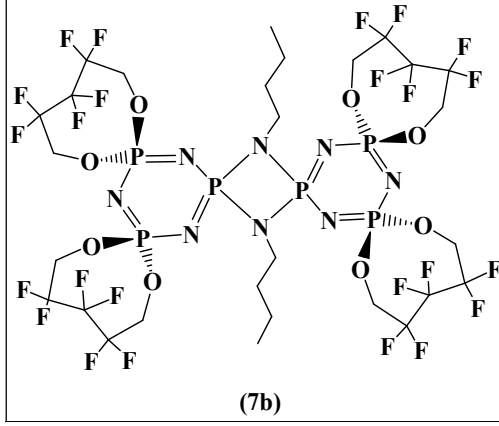
Şekil 5.31: 7a Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin, X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında, dört tane 2,2,3,3 tetrafloro bütandioksi grubunun spiro olarak bağlandığı görülmektedir (Şekil 5.32). Kristaller çok küçük ve ince olduğundan toplanan datalar yapının tam olarak çözülmesi için yeterli olmamıştır.



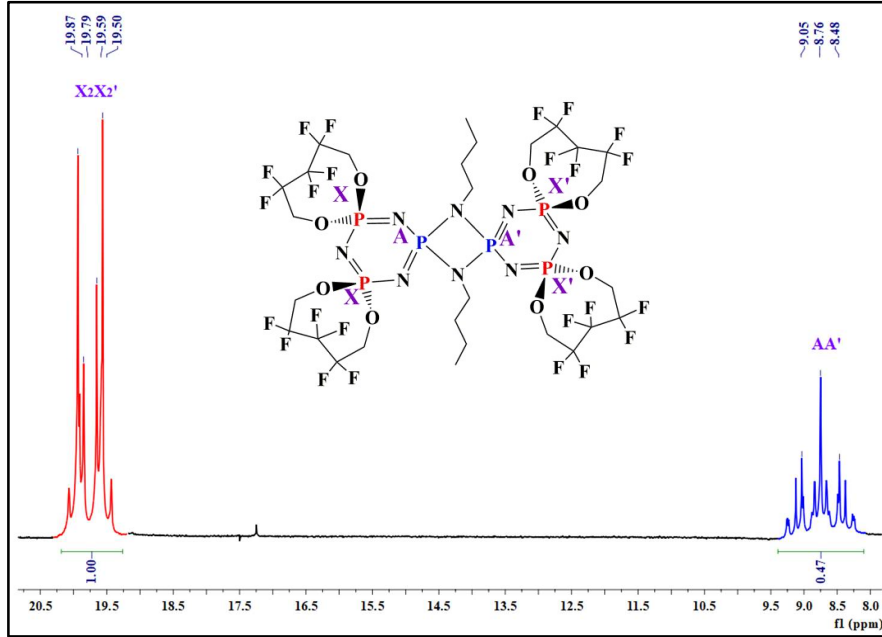
Şekil 5.32: 7a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.8. 7b Bileşiğinin Yapı Analizi



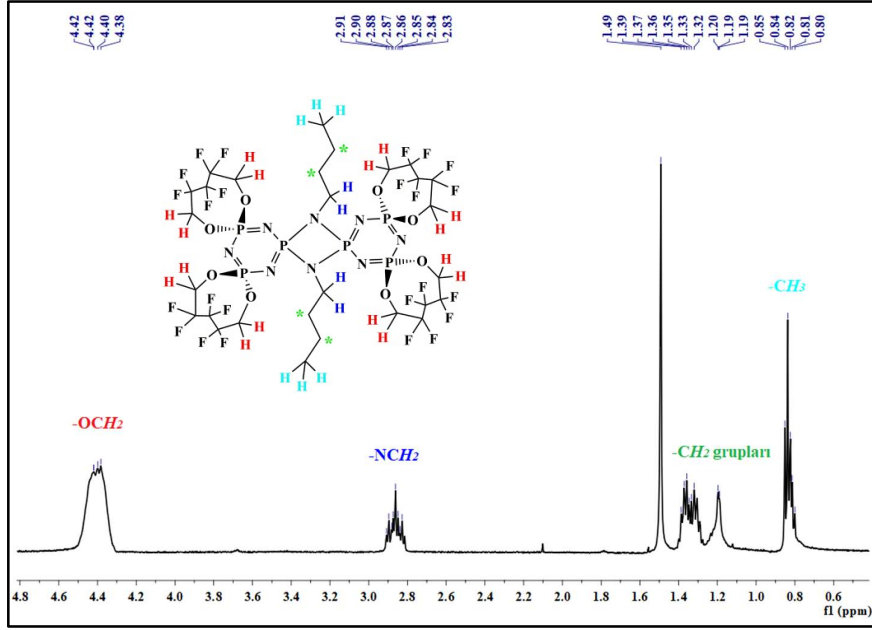
Şekil 5.33: 7b Bileşiğinin yapısı.

7b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'$ spin sistemindedir. $\delta=8.76$ ppm'de rezonansa gelen $[\text{P}-(\text{NN}) \text{ spiro}]$ grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulunduğu fosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. $[\text{P}(\text{OR})_2]$ grupları da $\delta=19.69$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.34).



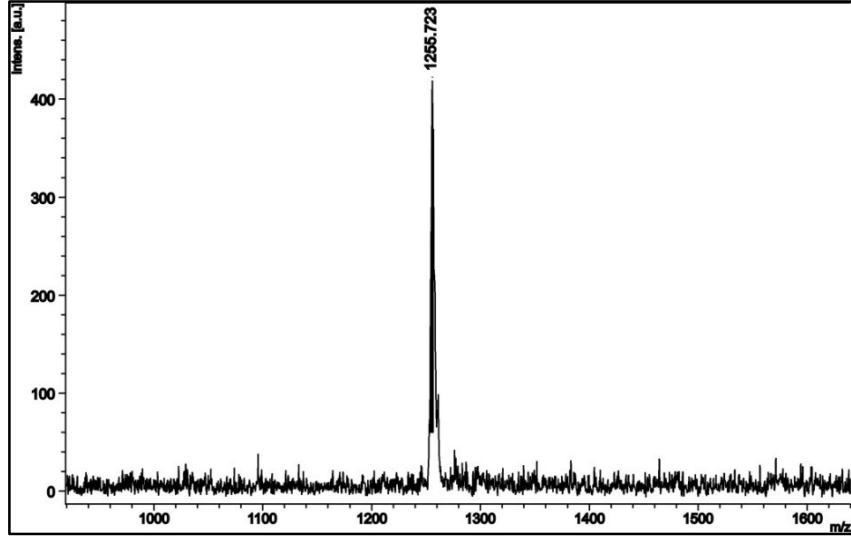
Şekil 5.34: 7b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

7b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.41$ ppm’de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-\text{NCH}_2$ protonları $\delta=2.87$ ppm’de, diğer $-\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.29$ - 1.40 ppm aralığında ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.83$ ppm’de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapı ile uyum içindedir (Şekil 5.35).



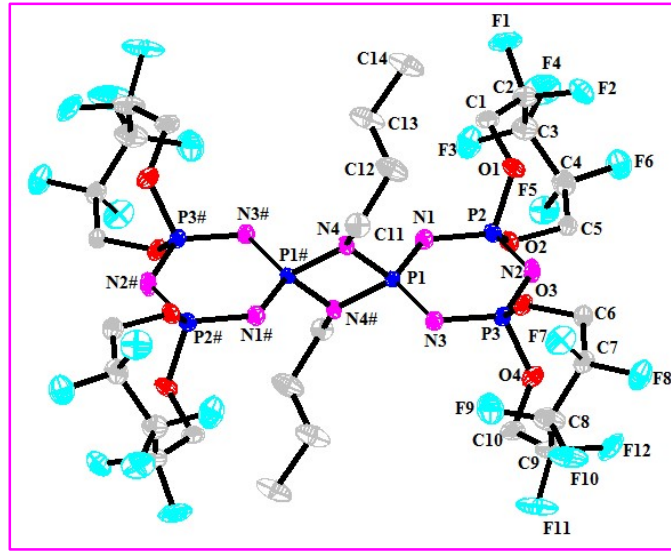
Şekil 5.35: 7b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

7b Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki 1255.7 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 1252.4) ile uyum içindedir (Şekil 5.36).



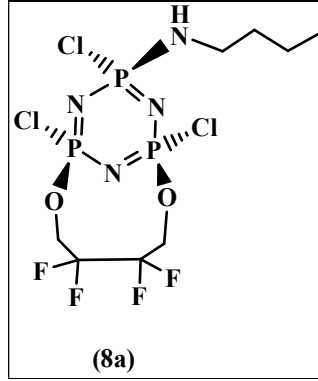
Şekil 5.36: 7b Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşiğin, X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında, dört tane 2,2,3,3,4,4-hekzafloro pentandioksi grubunun spiro olarak bağlandığı görölmektedir (Şekil 5.37).



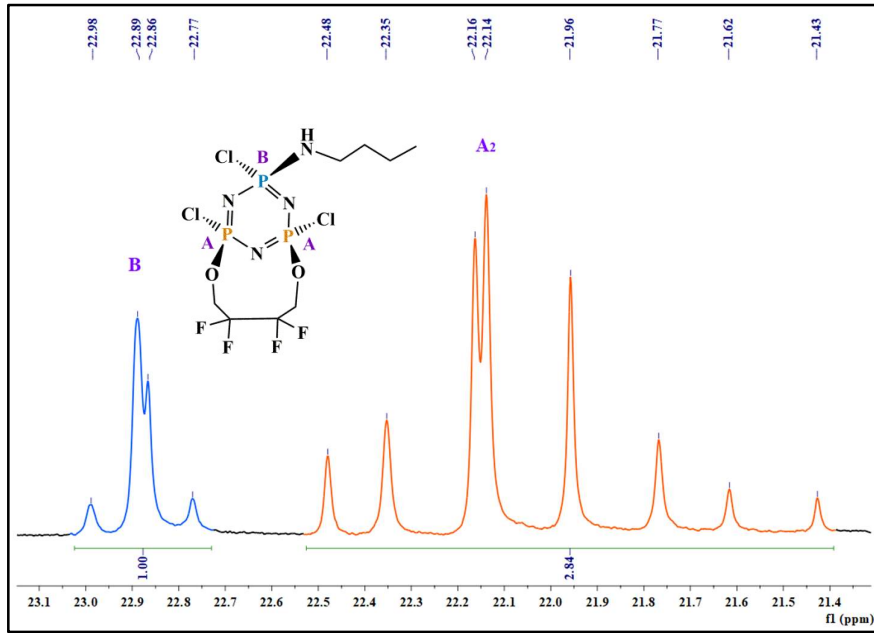
Şekil 5.37: 7b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniğı ile belirlenen yapısı.

5.9. 8a Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.38: 8a Bileşiğinin yapısı.

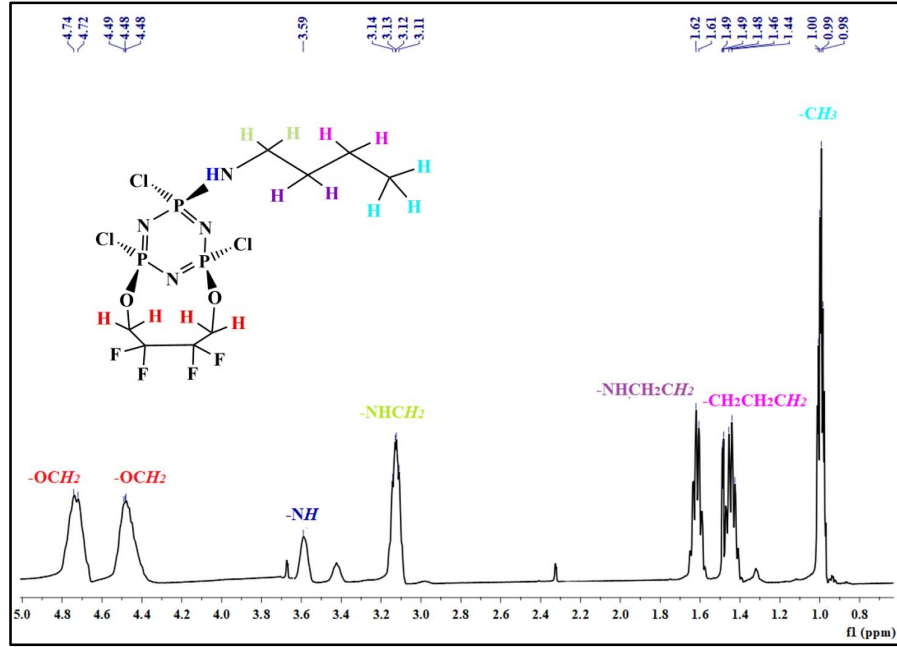
8a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sistemindedir. $[\text{PCl}(\text{NH})]$ fosfor atomu $\delta = 21.77$ ppm'de, $[\text{PCl}(\text{OR})]$ fosfor atomları $\delta = 22.25$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{\text{PA-PB}} = 57.1$ Hz olarak bulunmuştur. (Şekil 5.39).



Şekil 5.39: 8a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

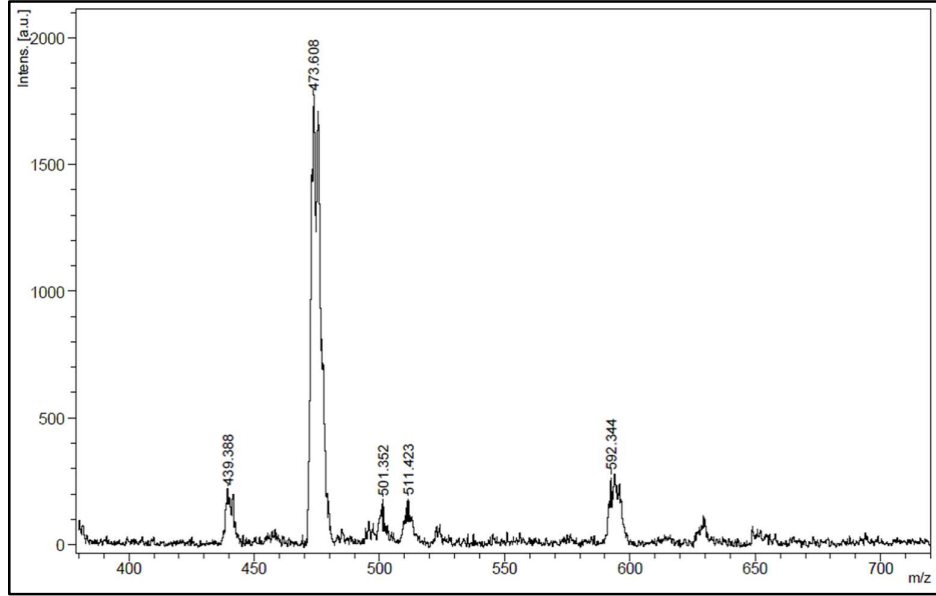
8a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, ansa halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri

görmesinden $-\text{CH}_a\text{H}_b-$ şeklinde farklandığı ve $\delta=4.48$ ppm ve $\delta=4.73$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.59$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.13$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.62$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.45$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.99$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 5.40).



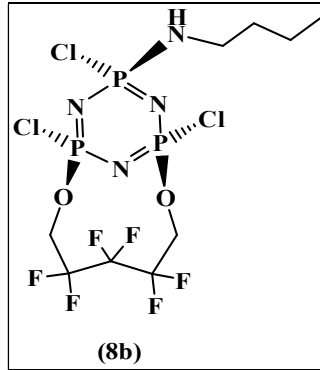
Şekil 5.40: 8a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

8a Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 473.61 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 473.50) ile uyum içindedir (Şekil 5.41).



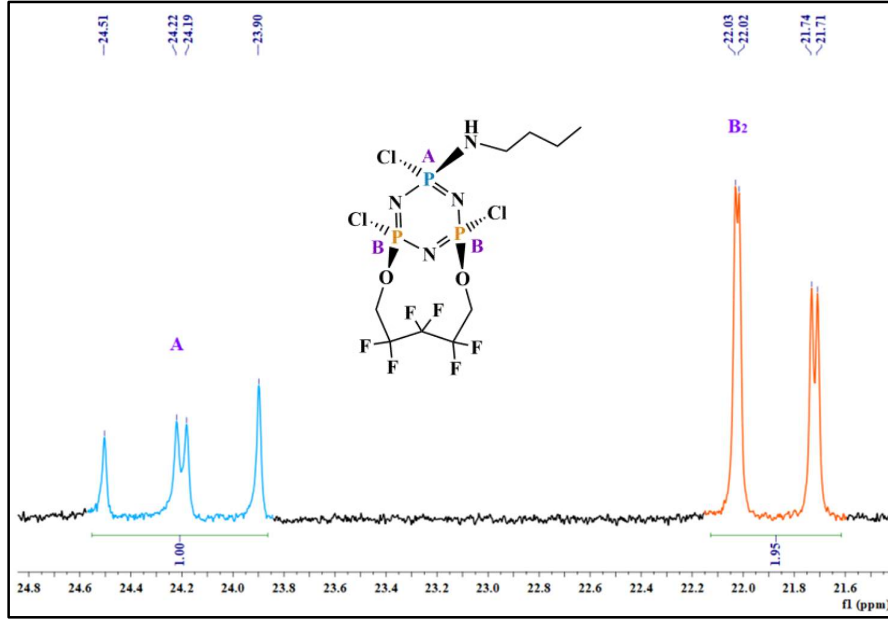
Şekil 5.41: 8a Bileşiğinin kütle spektrumu.

5.10. 8b Bileşiğinin Yapı Analizi



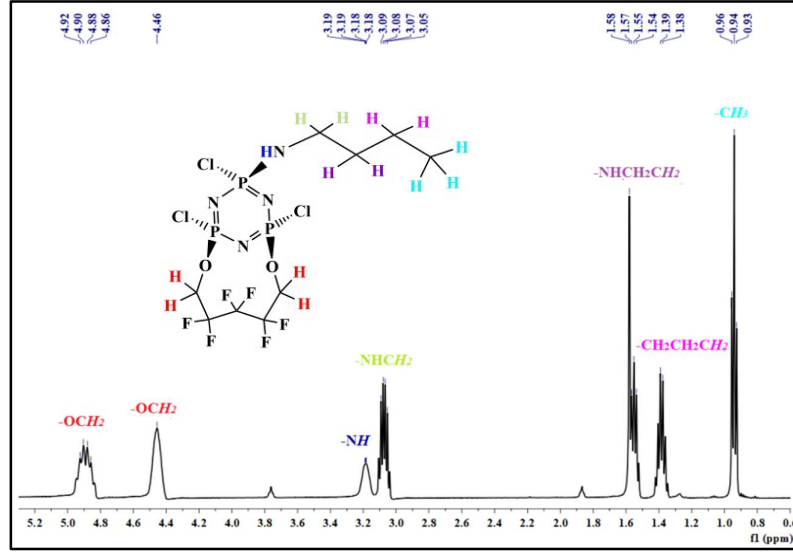
Şekil 5.42: 8b Bileşiğinin yapısı.

8b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AB_2 spin sistemindedir. $[\text{PCl}(\text{NHR})]$ fosfor atomu $\delta = 24.18$ ppm'de, $[\text{PCl}(\text{OR})]_2$ fosfor atomları $\delta = 21.88$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{\text{PA-PB}} = 61.5$ Hz olarak bulunmuştur (Şekil 5.43).



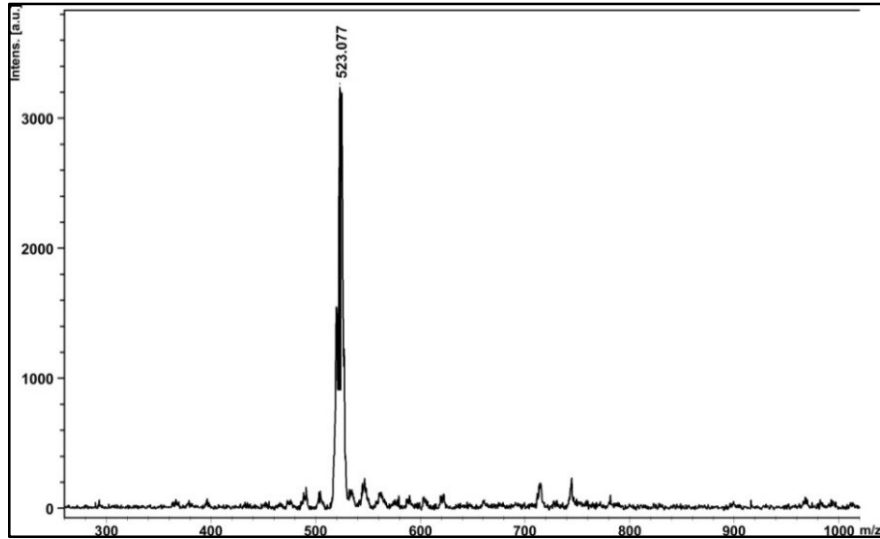
Şekil 5.43: 8b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(8b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ansa halkasında yer alan $-\text{CH}_2-$ grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden $-\text{CH}_a\text{H}_b-$ şeklinde ayrıştığı ve $\delta=4.89$ ppm ve $\delta=4.46$ ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.19$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.08$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.56$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.39$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.94$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.44).



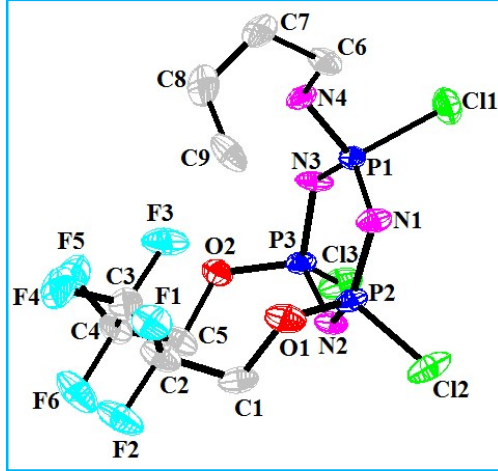
Şekil 5.44: 8b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

8b Bileşiğinin, 2,5 dihidroksibenzoik asit matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 523.08 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 523.51) ile uyum içindedir (Şekil 5.45).



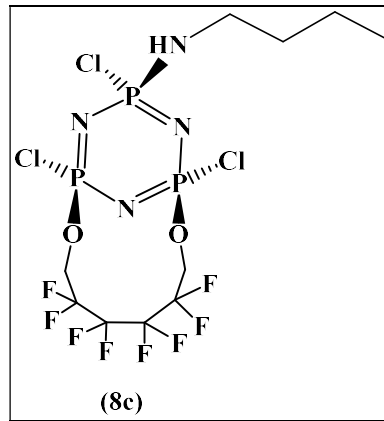
Şekil 5.45: 8b Bileşiğinin kütle spektrumu.

8b Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında bütülamino grubunun ansa halkasına *cis*- konumda bağlandığı görölmektedir (Şekil 5.46).



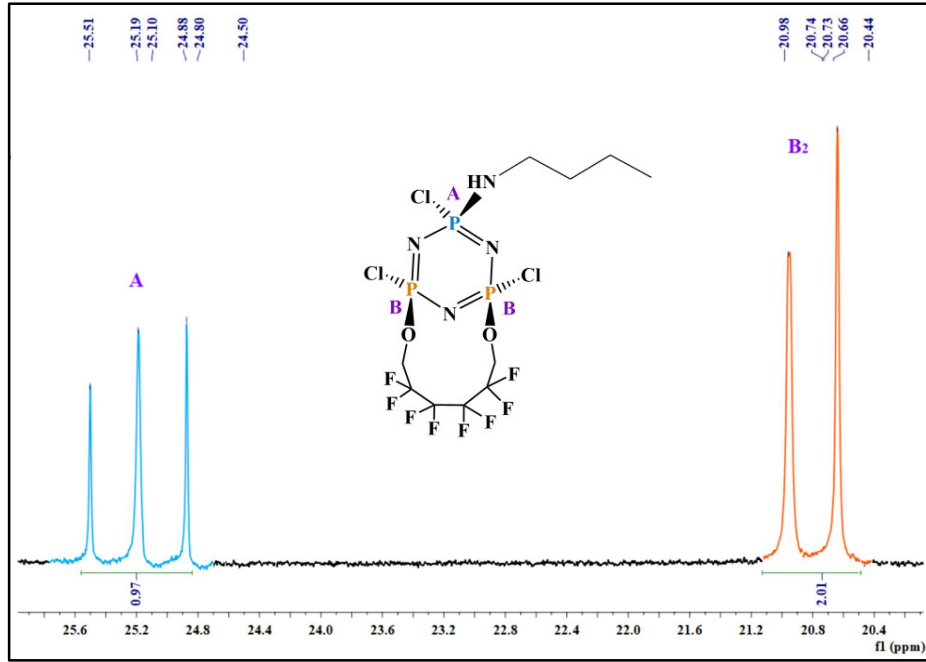
Şekil 5.46: 8b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.11. 8c Bileşiğinin Yapı Analizi



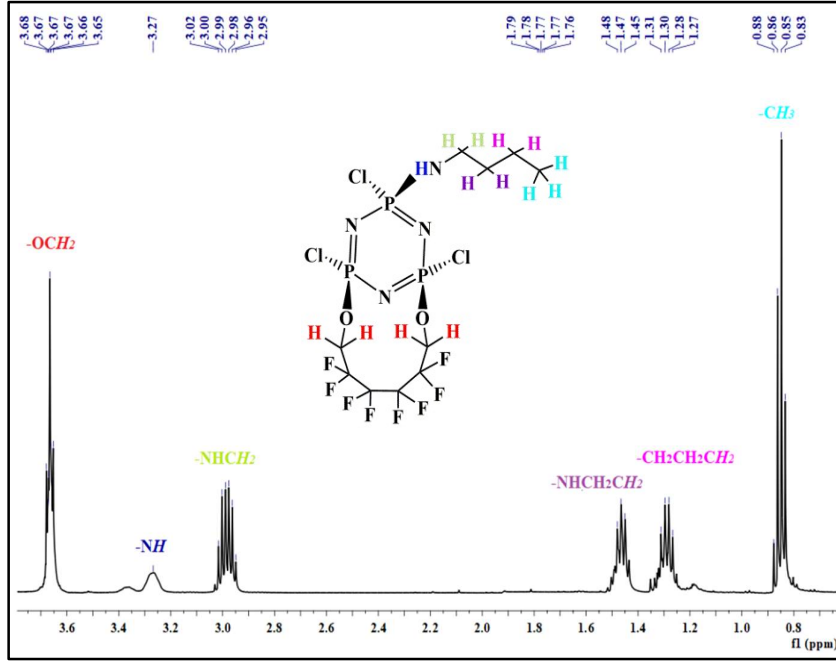
Şekil 5.47: 8c Bileşiğinin yapısı.

8c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AB_2 spin sistemindedir. $[\text{PCl}(\text{NHR})]$ fosfor atomu $\delta = 25.19$ ppm'de, $[\text{PCl}(\text{OR})]_2$ fosfor atomları $\delta = 20.83$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{\text{PA-PB}} = 63.3$ Hz olarak bulunmuştur. (Şekil 5.48).



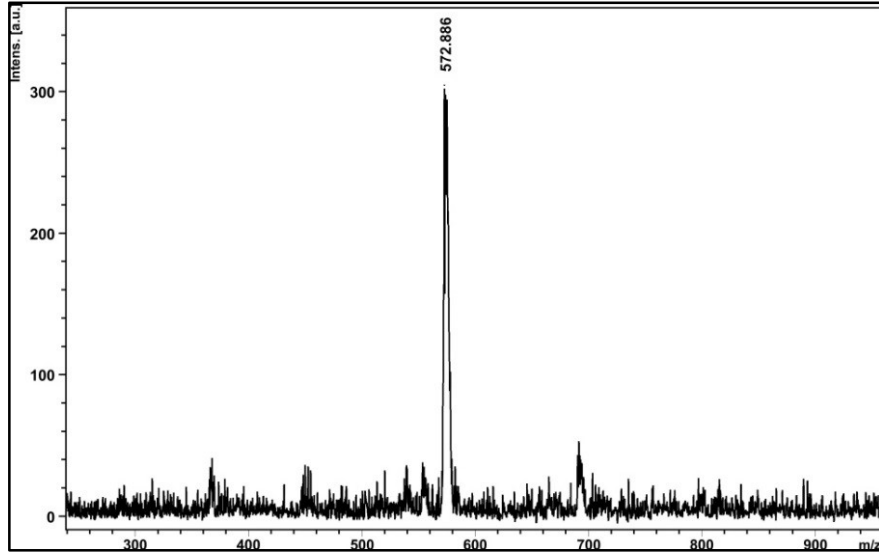
Şekil 5.48: 8c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

8c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda ansa halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=3.67$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.27$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.00$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.47$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.29$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.86$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.49).



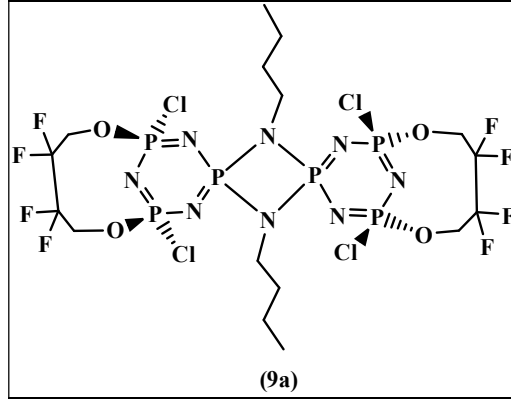
Şekil 5.49: 8c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

8c Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 572.90 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 573.52) ile uyum içindedir (Şekil 5.50).



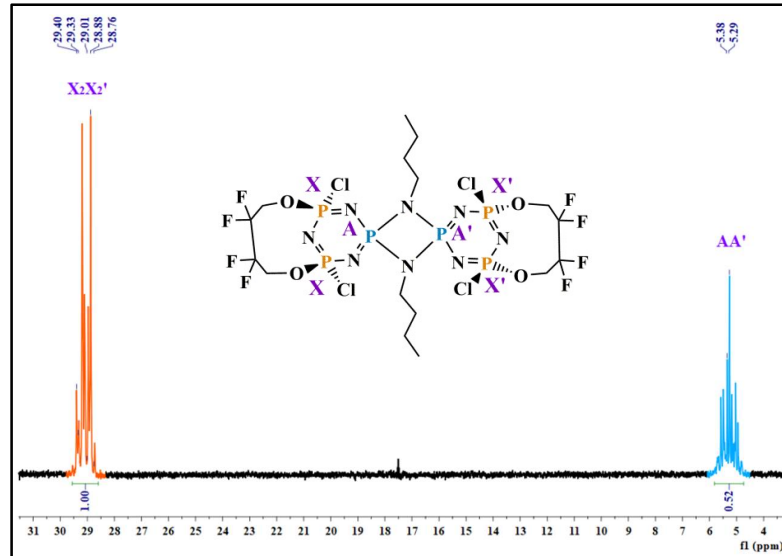
Şekil 5.50: 8c Bileşiğinin kütle spektrumu.

5.12. 9a Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.51: 9a Bileşiğinin yapısı.

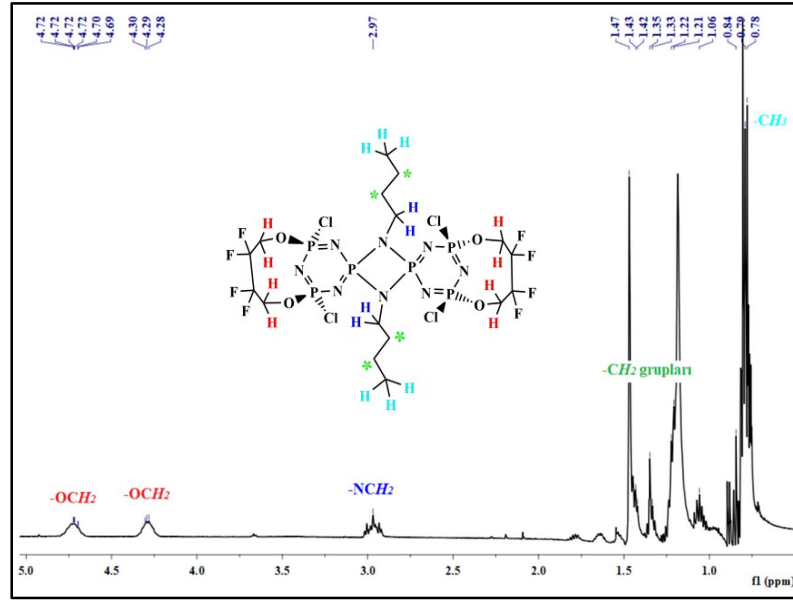
9a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'$ spin sisteminde, yine ikinci derece bir spektrumdur. $\delta=5.29$ ppm'de rezonansa gelen [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulundukları fosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. [PCl(OR)] grupları ise $\delta=29.04$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.52).



Şekil 5.52: 9a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

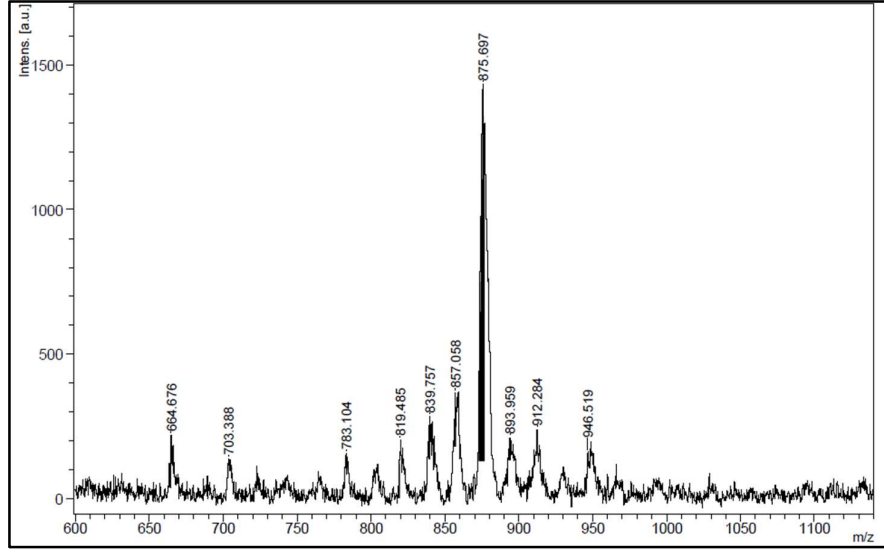
9a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, ansa halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının ansa halkasının duruşu sebebiyle

farklı çevreleri görmesinden $-\text{CH}_a\text{H}_b-$ şeklinde farklandığı ve $\delta=4.30$ ve 4.72 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bütülamino zincirlerindeki $-\text{NCH}_2$ protonları $\delta=2.97$ ppm'de, diğer $-\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.33-1.50$ ppm aralığında ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonları ise $\delta=0.85$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.53).



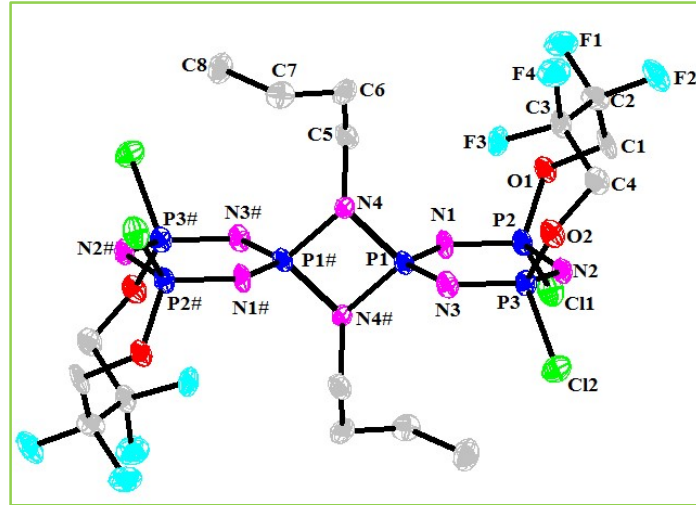
Şekil 5.53: 9a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

9a Bileşiğinin, 2,5 dihidroksibenzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki 875.7 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 874.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.54).



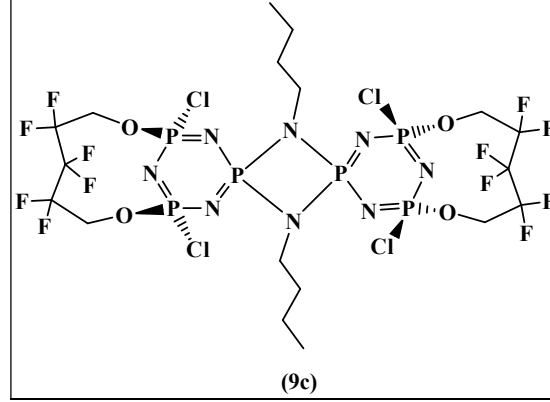
Şekil 5.54: 9a Bileşiğinin kütle spektrumu.

9a Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında, fosfazen halkaları üzerinde ansa halkalarının birbirine göre *anti* pozisyonunda bağlandığı görölmektedir (Şekil 5.55).



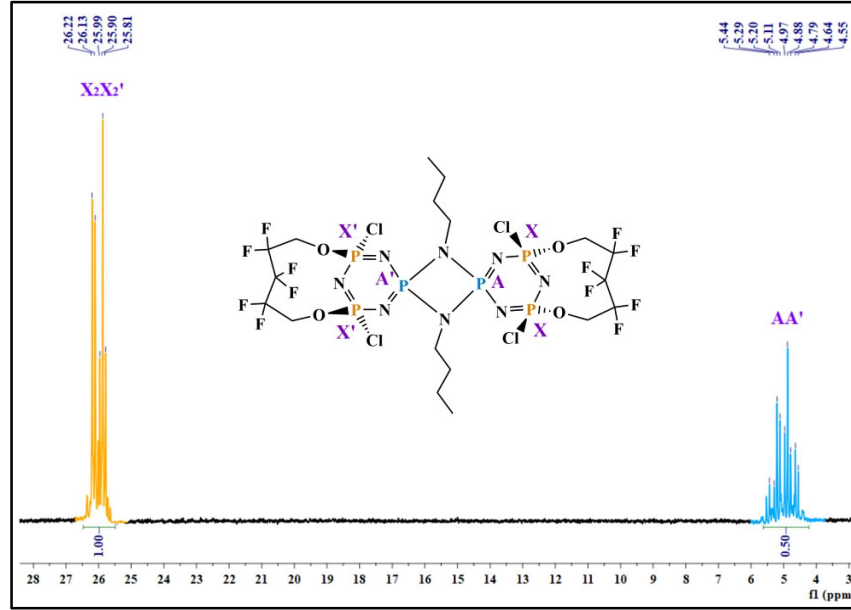
Şekil 5.55: 9a Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.13. 9b Bileşiğinin Yapı Analizi



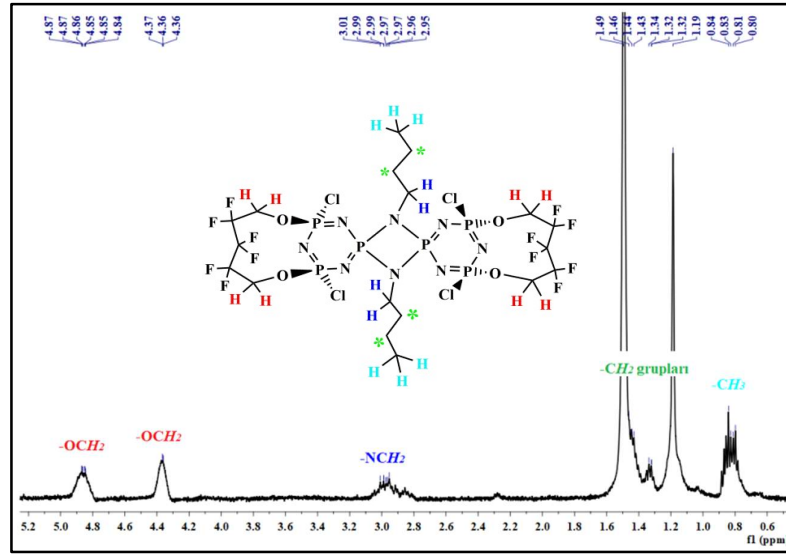
Şekil 5.56: 9b Bileşiğinin yapısı.

9b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AA'X₂X₂' spin sistemindedir. $\delta=5.04$ ppm'de rezonansa gelen [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulundukları halkadaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. [PCl(OR)] grupları ise $\delta=26.02$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.57).



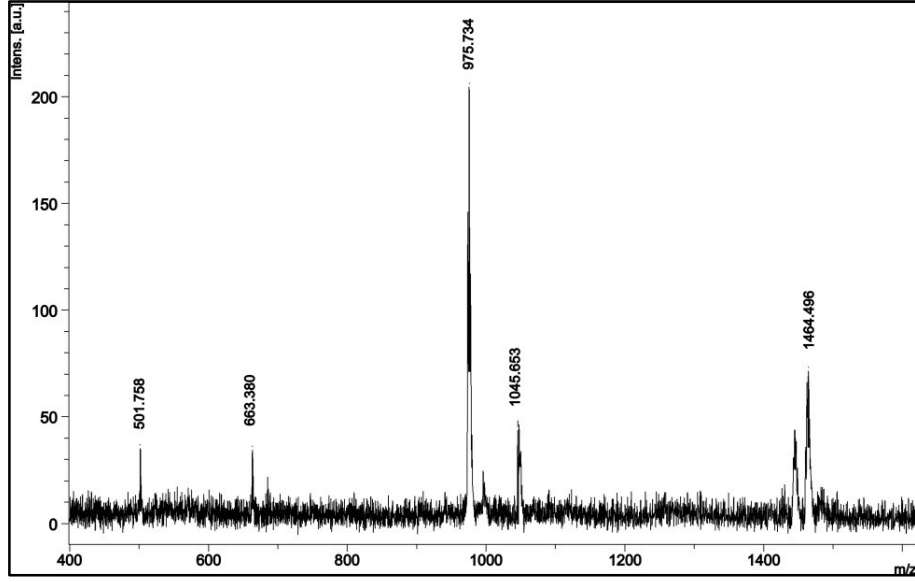
Şekil 5.57: 9a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

9b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, ansa halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ gruplarına ait protonların ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmelerinden $-\text{CH}_a\text{H}_b-$ şeklinde ayrıldığı ve $\delta=4.36$ ve 4.86 ppm’de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-\text{NCH}_2$ protonlarının $\delta=2.98$ ppm’de, diğer $-\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.31-1.50$ ppm aralığında ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonlarının $\delta=0.82$ ppm’de rezonansa geldiği görülmektedir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.58).



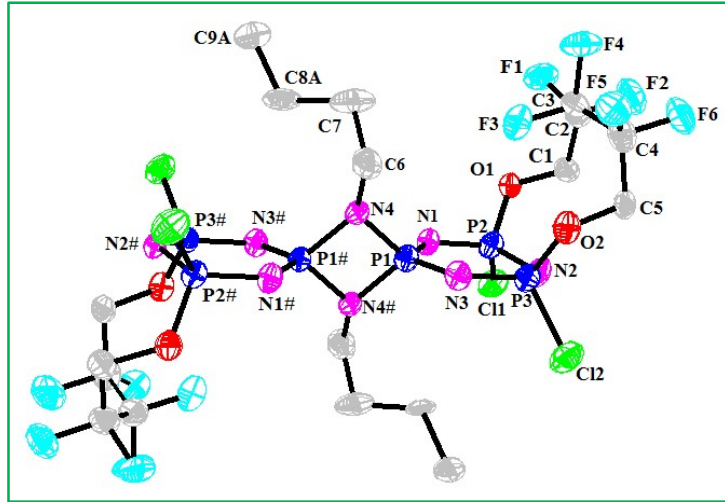
Şekil 5.58: 9b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

9b Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde protonlanmış moleküler iyon piki 975.7 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 974.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.59).



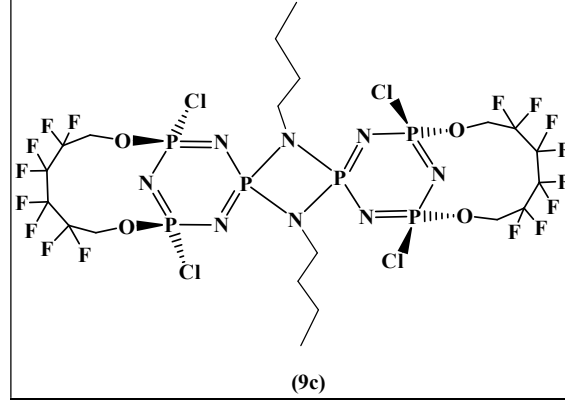
Şekil 5.59: 9b Bileşiğinin kütle spektrumu.

9b Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında, fosfazen halkaları üzerinde yer alan ansa halkasının birbirine göre *anti* pozisyonunda yer aldığı görölmektedir (Şekil 5.60).



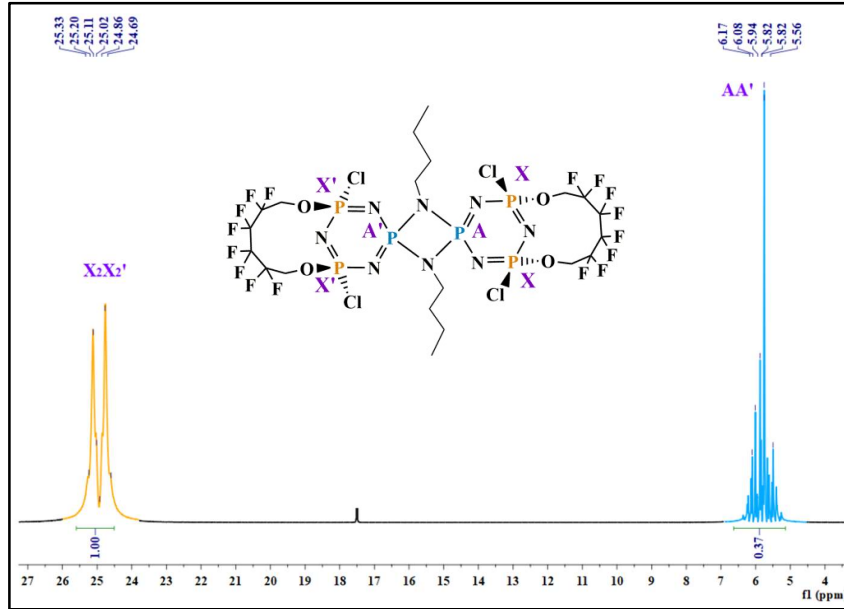
Şekil 5.60: 9b Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısı.

5.14. 9c Bileşiğinin Yapı Analizi



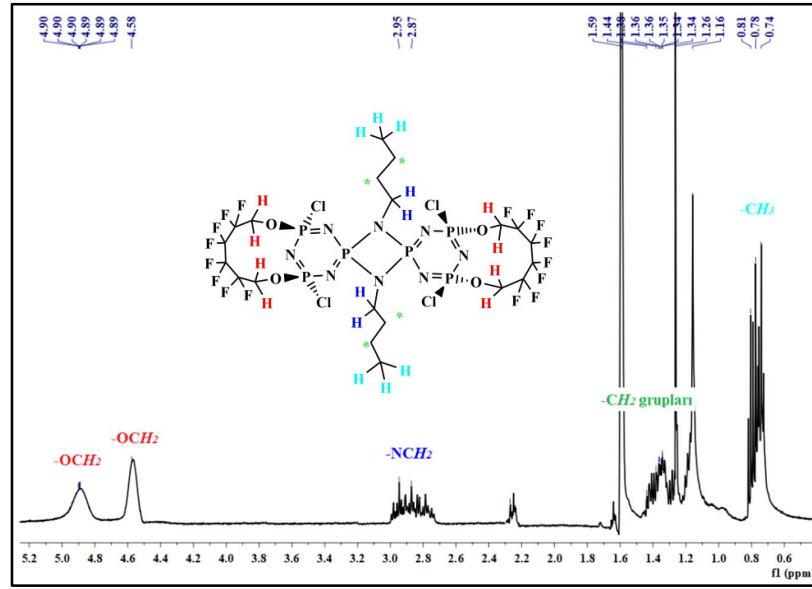
Şekil 5.61: 9c Bileşiğinin yapısı.

9c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AA'X₂X₂' spin sistemindedir. $\delta=5.82$ ppm'de rezonansa gelen [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulundukları halkada yer alan diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. [PCl(OR)] grupları ise $\delta=25.04$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.62).



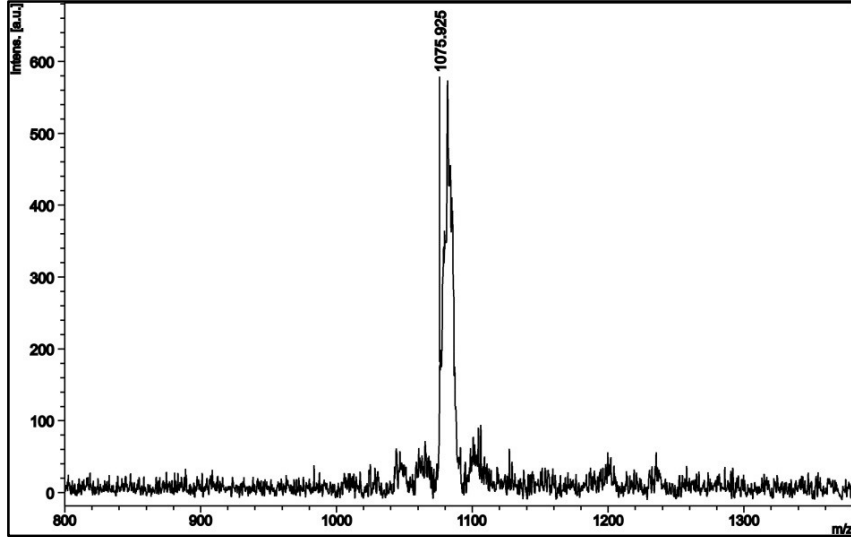
Şekil 5.62: 9c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

9c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu (iç referans TMS, CDCl_3 , 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden $-\text{CH}_a\text{H}_b-$ şeklinde ayrıldığı ve $\delta=4.58$ ve 4.90 ppm’de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Bütilamino zincirlerindeki $-\text{NCH}_2$ protonu $\delta=2.87$ ppm’de, diğer $-\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.34-1.144$ ppm aralığında ve $-\text{CH}_3$ protonları ise $\delta=0.78$ ppm’de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.63).



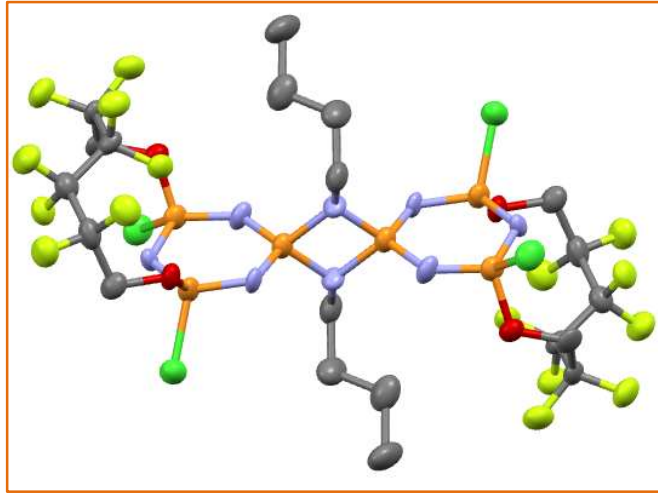
Şekil 5.63: 9c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

9c Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 1075.9 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 1074.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.64)



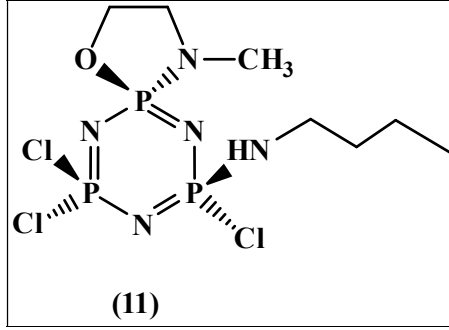
Şekil 5.64: 9c Bileşiğinin kütle spektrumu.

9c Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında iki ansa halkasının birbirine göre *anti*- pozisyonunda bağlandığı görölmektedir (Şekil 5.65). Kristaller çok küçük ve ince olduğundan toplanan datalar yapının tam olarak çözömlenmesi için yeterli olmamıştır.



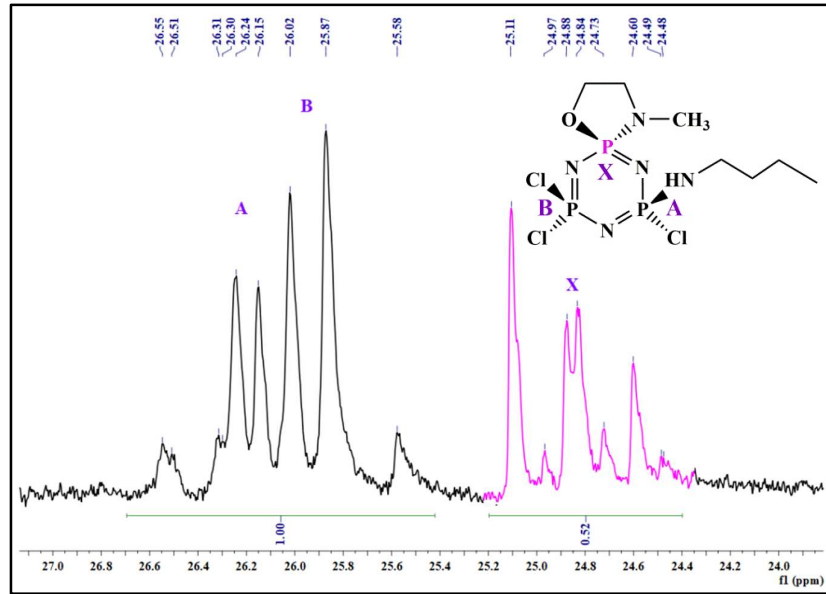
Şekil 5.65: 9c Bileşiğinin X-ışını kırınımı tekniğı ile belirlenen yapısı.

5.15. 11 Bileşiğinin Yapı Analizi



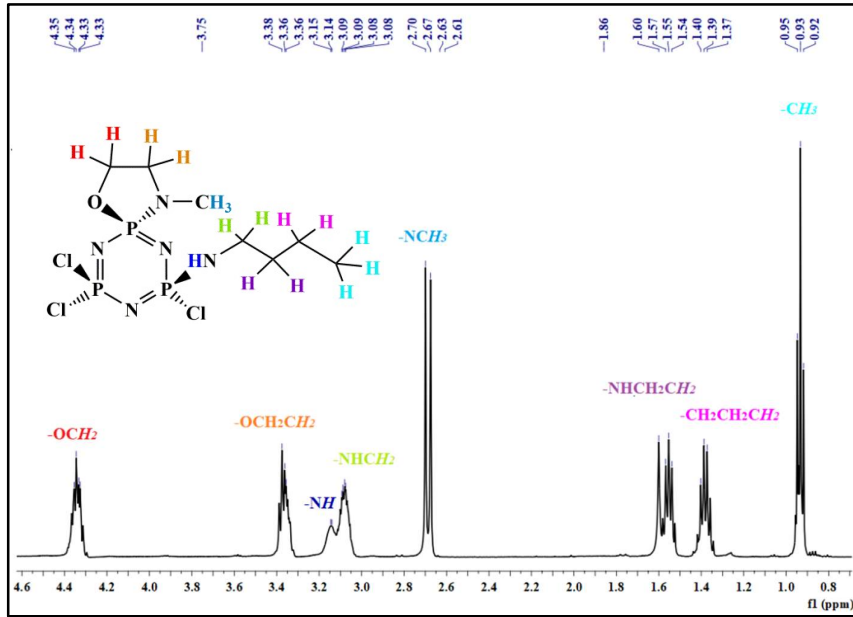
Şekil 5.66: 11 Bileşiğinin yapısı.

11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. $\delta = 25.87$ ppm’de görülen pik grubu $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomuna, $\delta = 26.24$ ppm’de gözlenen pik grubu $[\text{PCl}(\text{NH})]$ fosfor atomuna, $\delta = 24.85$ ppm’de görülen pik grubu ise $[\text{P}(\text{ON})\text{-spiro}]$ fosfor atomuna aittir (Şekil 5.67). Spektrumdan görüleceği üzere, butilamino grubunun O grubuna *trans* olarak yönlendiği bileşiğin dışında diğer izomerde az miktarda ortamda bulunmaktadır.



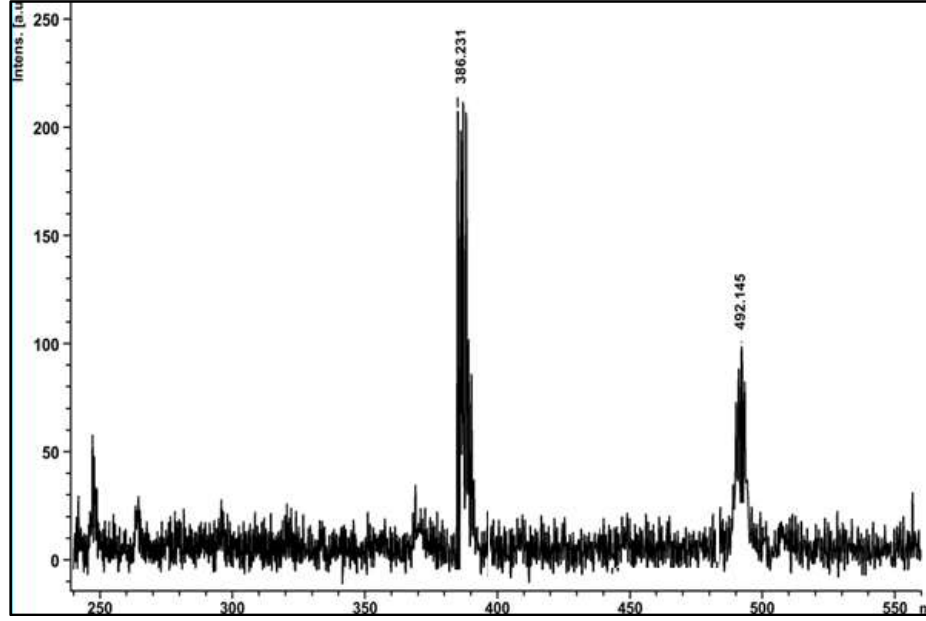
Şekil 5.67: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

11 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkasında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.34$ ppm'de, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=3.36$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Yine spiro halkasında yer alan $-\text{NCH}_3$ grubu protonları ise $\delta=2.67$ ppm'de rezonansa gelerek ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{P-H}}=12.1$ Hz). Bütilamino zincirindeki $-\text{NH}$ protonu $\delta=3.15$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2-$ protonları $\delta=3.08$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.55$ ppm'de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.39$ ppm'de ve son olarak $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.93$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı doğrular niteliktedir (Şekil 5.68).



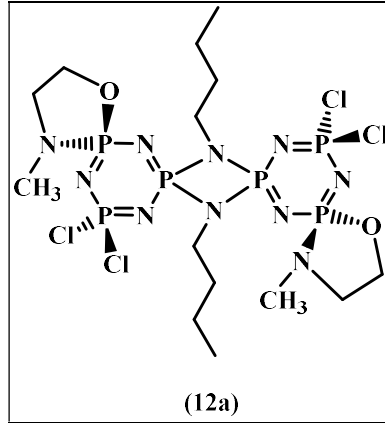
Şekil 5.68: 11 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

11 Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 386.2 m/z beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 386.5) ile uyum içindedir (Şekil 5.69).



Şekil 5.69: 11 Bileşiğinin kütle spektrumu.

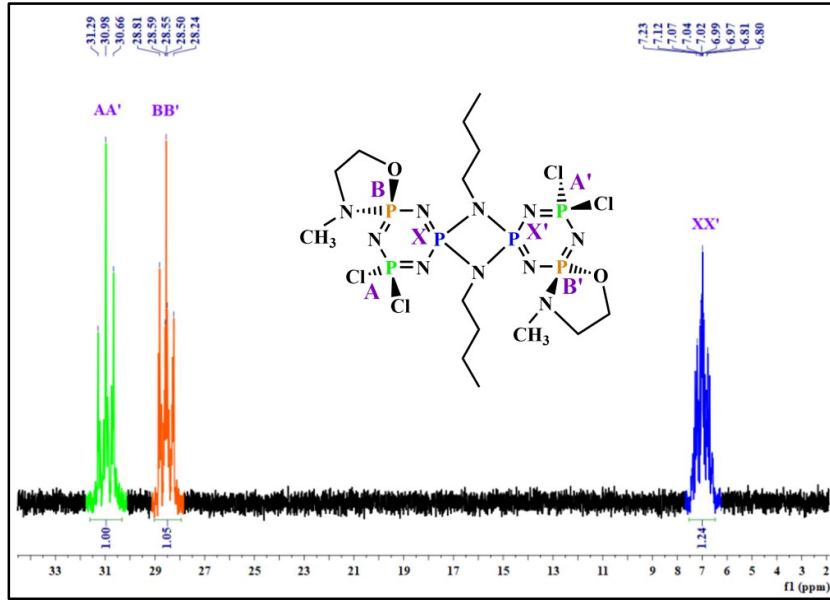
5.16. 12a Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.70: 12a Bileşiğinin yapısı.

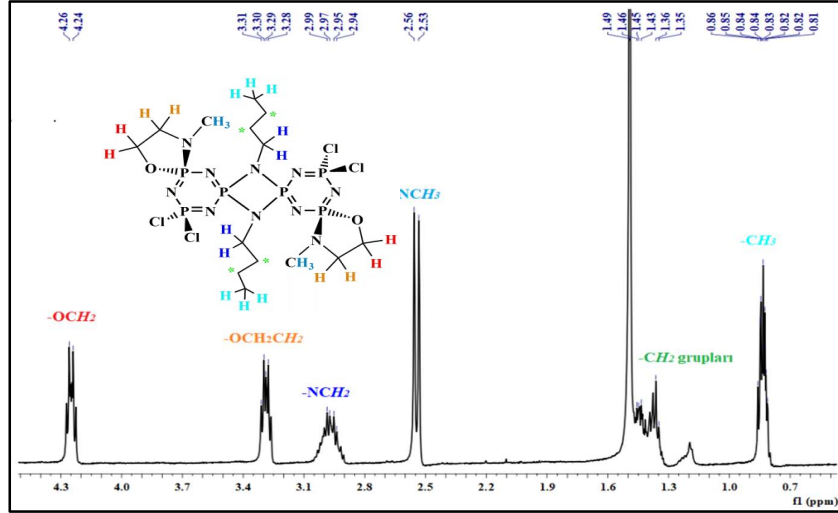
12a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AA'BB'XX' spin sistemindedir. $\delta=7.02$ ppm'de rezonansa gelen [P-(NN)-spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de bulundukları halkadaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. [P(ON)-spiro] grupları $\delta=28.55$ ppm'de rezonansa gelirken $[\text{PCl}_2]$ grubu fosfor atomları ise $\delta=30.98$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve yine

beklenildiği gibi çoklu pik grubu olarak görülmektedir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu da yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.71).



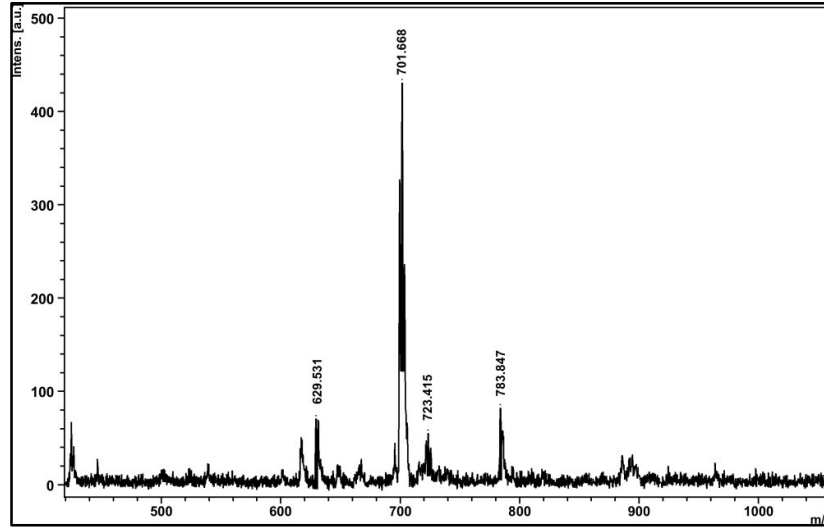
Şekil 5.71: 12a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

12a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.25$ ppm'de, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=3.29$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Yine spiro halkasında yer alan $-\text{NCH}_3$ grubu protonları ise $\delta=2.55$ ppm'de rezonansa gelerek ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{P-H}}=11.7$ Hz). Bütilamino zincirlerinde yer alan $-\text{NCH}_2-$ protonları $\delta=2.98$ ppm'de, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.50$ ppm'de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.35$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.83$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.72).



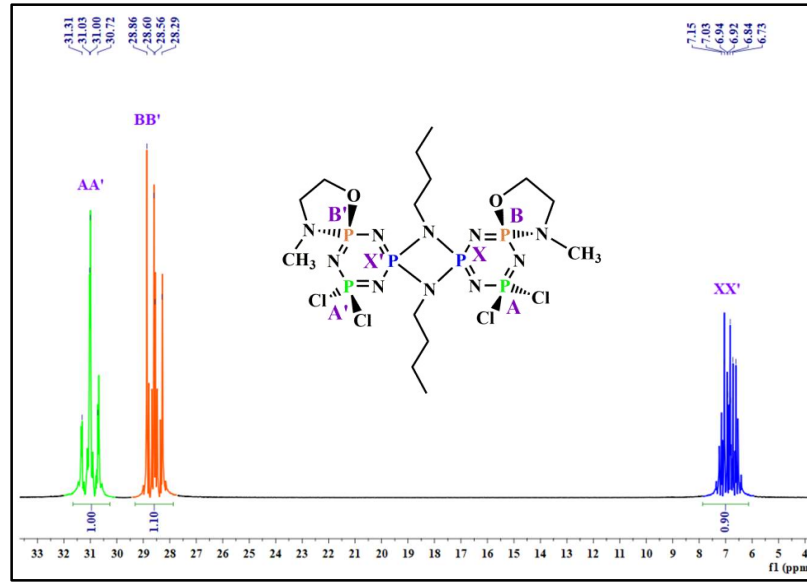
Şekil 5.72: 12a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

12a Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 701.7 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 700.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.73).



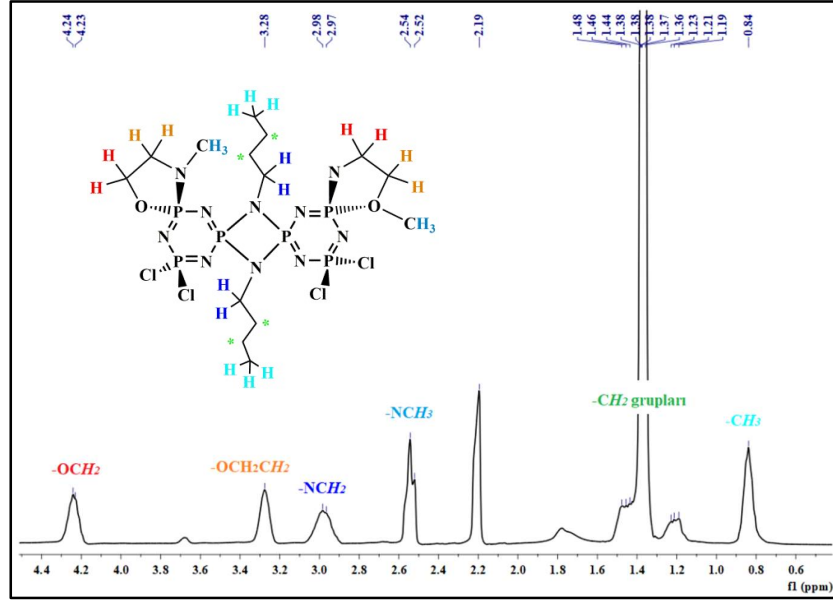
Şekil 5.73: 12a Bileşiğinin kütle spektrumu.

12a Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında spiro 2-metilaminoetoksi gruplarının fosfazen halkaları üzerinde birbirlerine göre *anti-trans* konumunda düzenlendiği görülmektedir (Şekil 5.74).



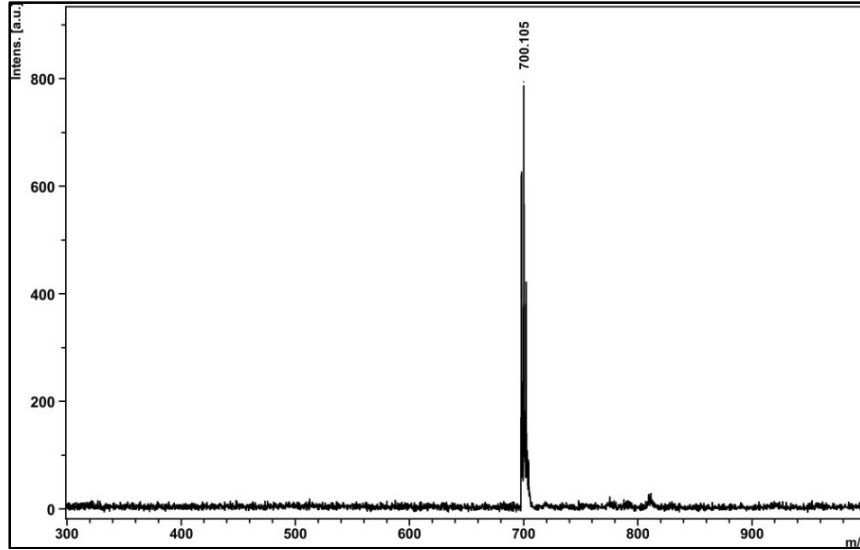
Şekil 5.76: 12b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

12b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde spiro halkalarında yer alan $-\text{OCH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=4.23$ ppm'de, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ grubu protonlarının $\delta=3.26$ ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Yine spiro halkasında yer alan $-\text{NCH}_3$ grubu protonları $\delta=2.53$ ppm'de rezonansa gelerek ikiye yarılmıştır ($^3J_{\text{P-H}}=11.1$ Hz). Bütilamino zincirlerinde yer alan $-\text{NCH}_2-$ protonları $\delta=2.97$ ppm'de, $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.43$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ protonları $\delta=1.36$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları ise $\delta=0.83$ ppm'de rezonansa geldiği gelmiştir ve integral değerleri de yapı ile uyumludur (Şekil 5.77).



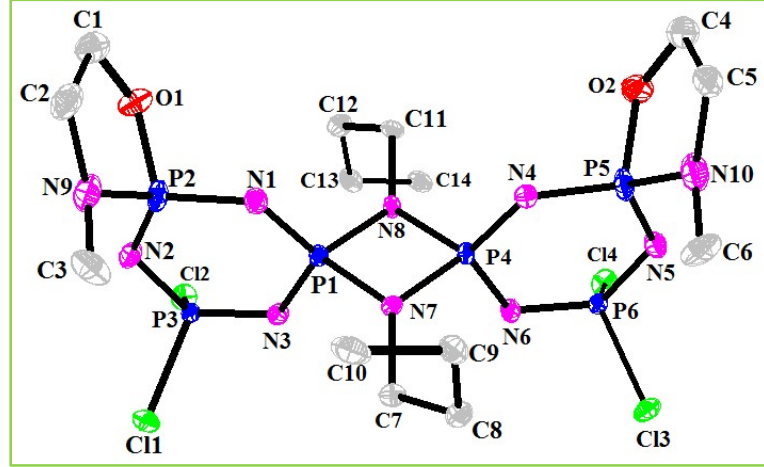
Şekil 5.77: 12b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

12b Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matrisi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 700.1 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 700.1) ile uyum içindedir (Şekil 5.78).



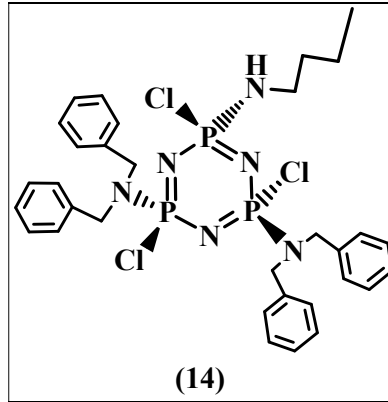
Şekil 5.78: 12b Bileşiğinin kütle spektrumu.

12b Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında dispiro 2-metilaminoetoksi gruplarının *syn-cis* konumunda düzenlendiği görülmektedir (Şekil 5.79).



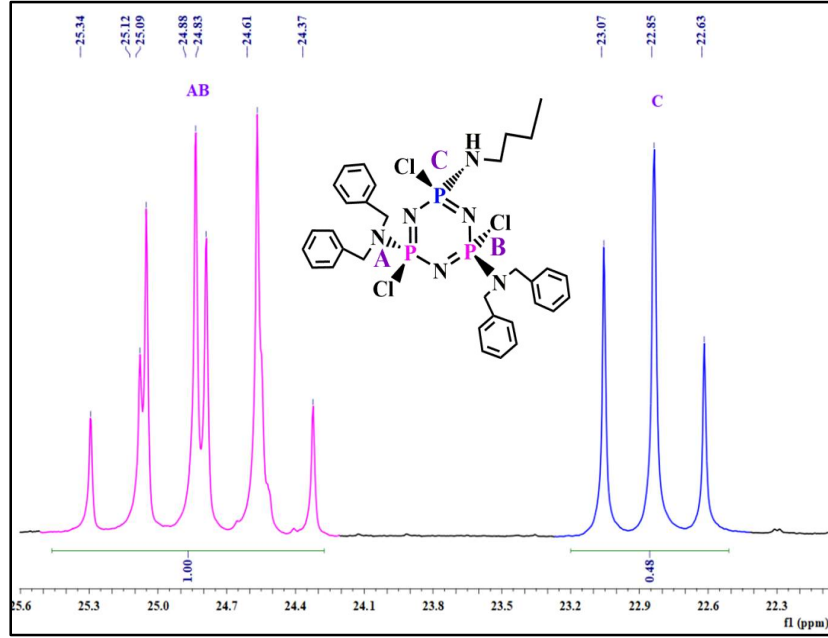
Şekil 5.79: 12b Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

5.18. 14 Bileşiğinin Yapı Analizi



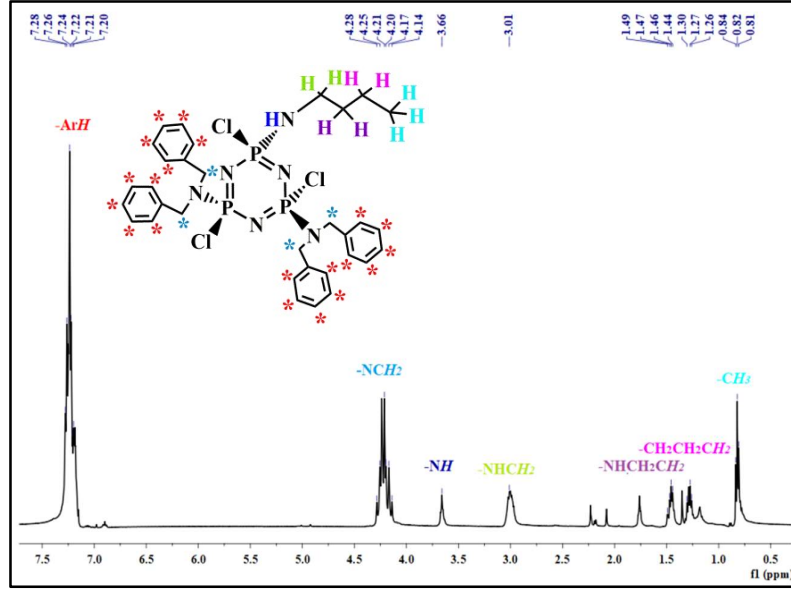
Şekil 5.80: 14 Bileşiğinin yapısı.

14 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABC spin sistemindedir. $\delta = 25.00$ ve 24.54 ppm' de görülen pik grubu $\{\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]\}$ fosfor atomlarına, $\delta = 22.95$ ppm' de gözlenen pik grubu $\{\text{PCl}(\text{NHR})\}$ fosfor atomuna aittir. Eşleşme sabitleri, $^2J_{\text{AB}} = 48.9$ Hz, $^2J_{\text{AC}} = 45.2$ Hz, $^2J_{\text{BC}} = 43.9$ Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.81).



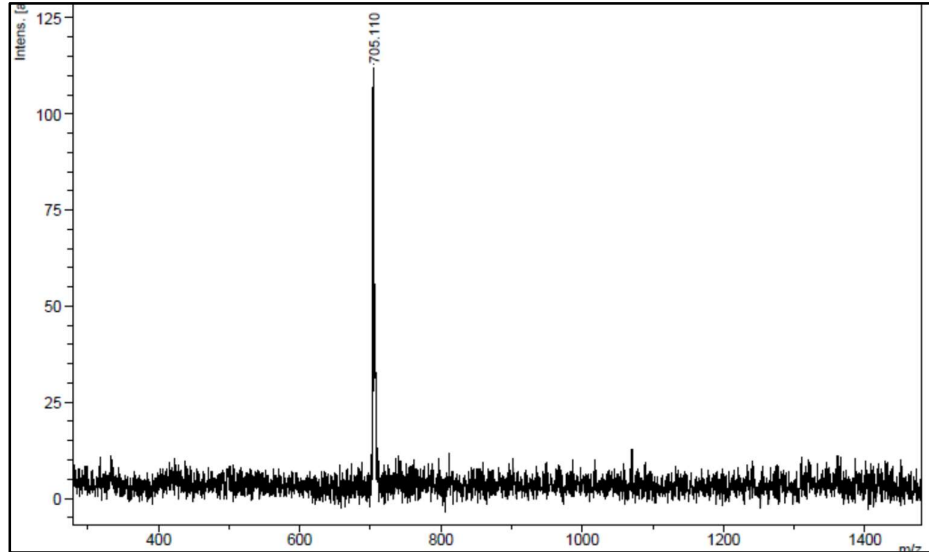
Şekil 5.81: 14 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu incelendiğinde dibenzilamin halkasında yer alan aromatik protonların ($-\text{ArH}$), $\delta=7.24\text{-}7.17$ ppm aralığında, NCH_2 - grubu protonlarının $\delta=4.30\text{-}4.13$ ppm aralığında rezonansa geldiği görülmektedir. $-\text{NH}$ protonu ise $\delta=3.65$ ppm'de rezonansa gelmiştir. Alkil zincirinde yer alan $-\text{NHCH}_2$ - protonları $\delta=2.99$ ppm'de, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ - protonları $\delta=1.44$ ppm'de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ - protonları $\delta=1.27$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ protonları $\delta=0.80$ ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri de yapıyı desteklemektedir (Şekil 5.82).



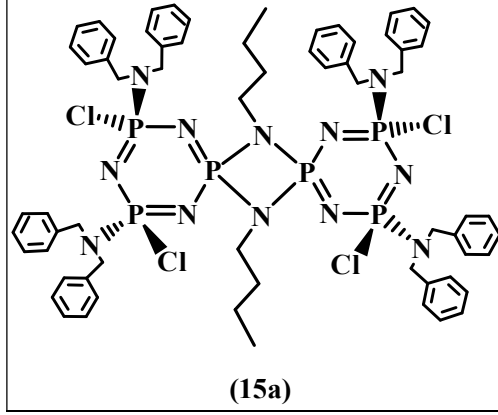
Şekil 5.82: 14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

14 Bileşiğinin, 1,8,9-trihidroksiantrasen matriksi kullanılarak MALDI-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 705.1 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 705.9) ile uyum içindedir (Şekil 5.83).



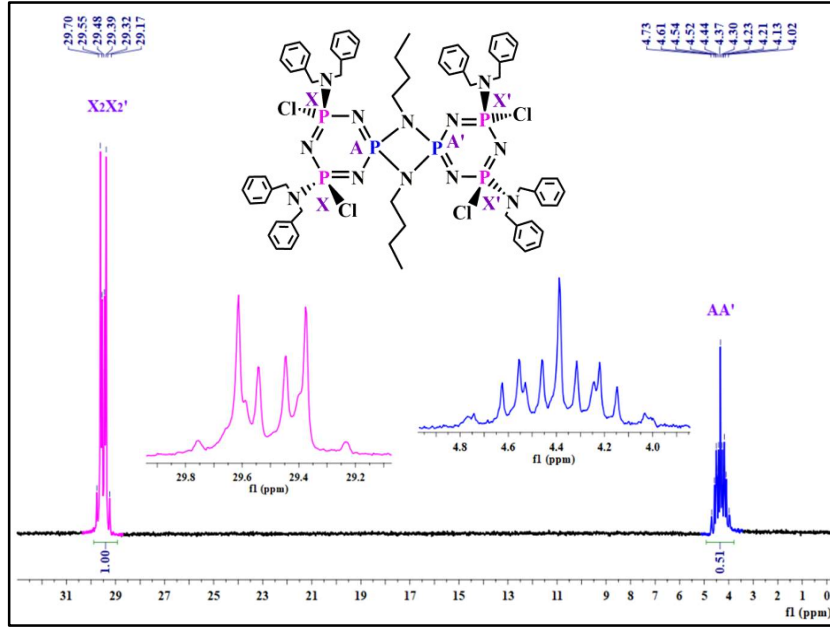
Şekil 5.83: 14 Bileşiğinin kütle spektrumu.

5.19. 15a Bileşiğinin Yapı Analizi

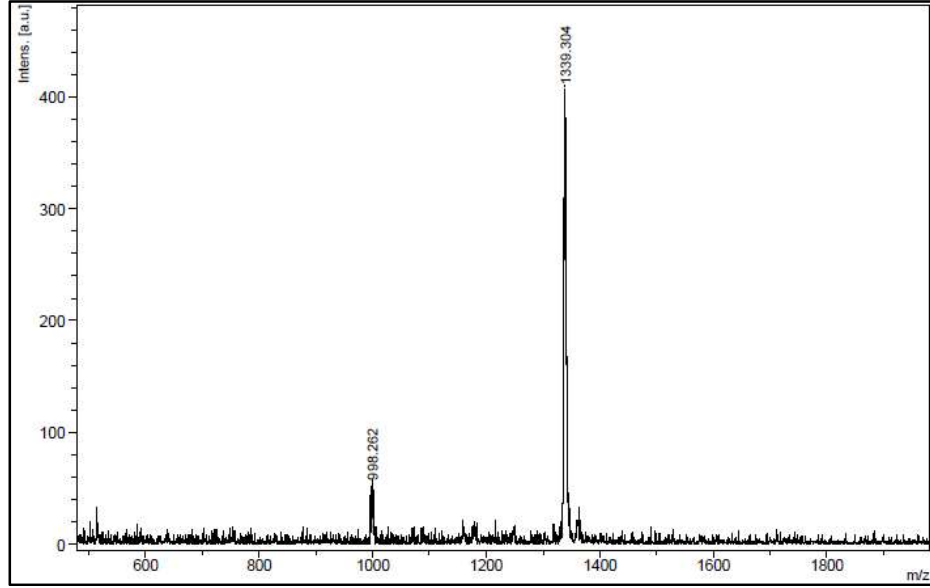


Şekil 5.84: 15a Bileşiğinin yapısı.

15a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'$ spin sistemindedir. $\delta=4.37$ ppm'de rezonansa gelen $[\text{P}(\text{NN})\text{-spiro}]$ grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de yer aldıkları fosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. $\{2x \text{ PCl}[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]\}$ grupları ise $\delta=29.43$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 5.85).

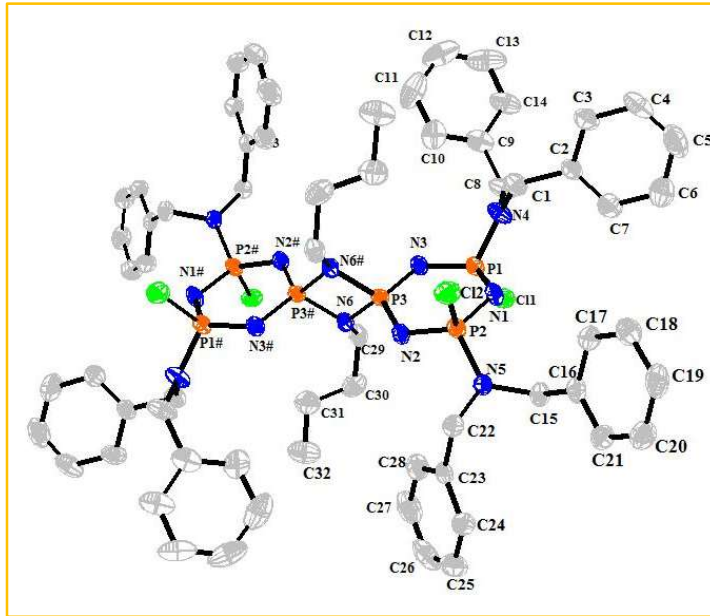


Şekil 5.85: 15a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.



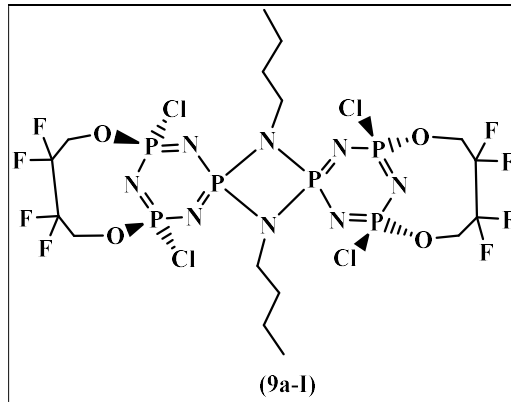
Şekil 5.87: 15a Bileşiğinin kütle spektrumu.

(15a) Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında aynı siklofosfazen halkası üzerinde bulunan iki dibenzilamin grubunun birbirine *trans* konumunda olduğu, iki trimer halkası göz önüne alındığında dibenzilamin gruplarının birbirlerine göre *cis* pozisyonunda oldukları belirlenmiş olup yapı *trans-cis* yapısındadır. (Şekil 5.88).



Şekil 5.88: 15a Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

5.20. 9a-I Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 5.89: 9a-I Bileşiğinin yapısı.

Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-I bileşiği, aynı zamanda florodiol içeren yeni tip *N,N*-spiro yapılarının termal kararlılıklarını incelemek amacıyla tez kapsamında sentezlendi. Bileşiğin yapısı ^{31}P dec, ^1H NMR, kütle ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak aydınlatıldı ve ilgili deneysel sonuçlar bölüm 5.12 de detaylı olarak verildi.

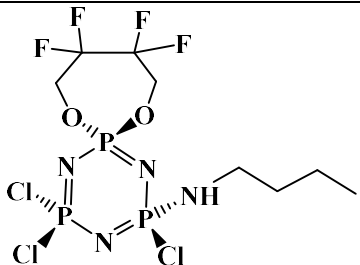
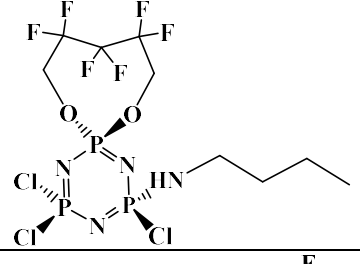
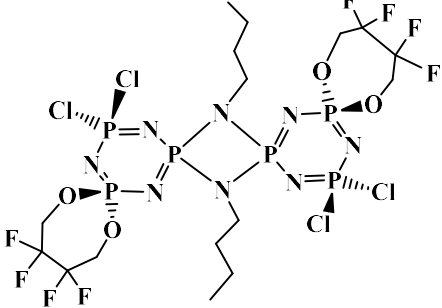
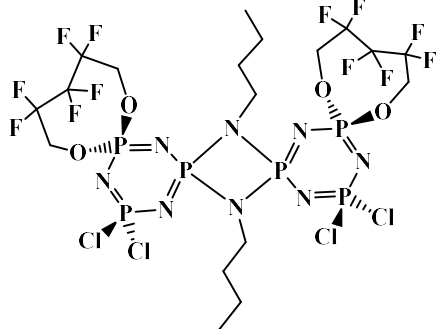
5.21. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 5.1: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

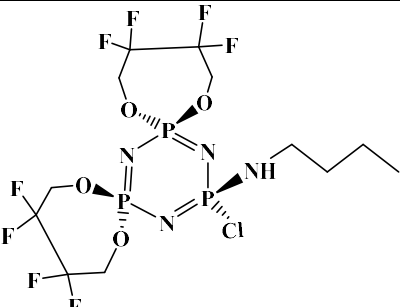
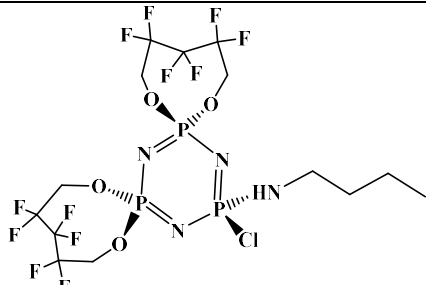
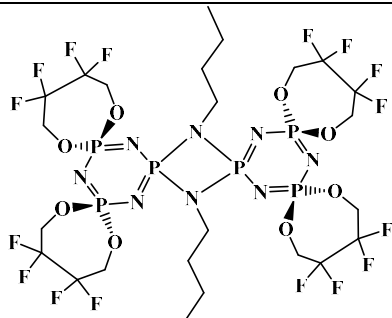
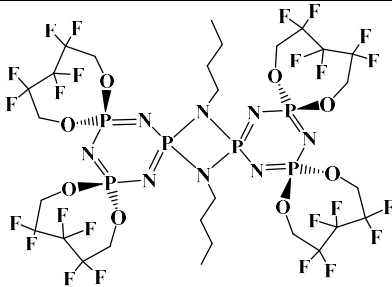
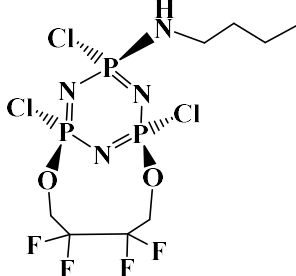
Bileşik No	Kapalı Formül	Elementel Analiz Verileri					
		Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
		C	H	N	C	H	N
4a	C ₈ H ₁₄ Cl ₃ F ₄ N ₄ O ₂ P ₃	20.29	2.98	11.83	20.42	3.01	11.65
4b	C ₉ H ₁₄ Cl ₃ F ₆ N ₄ O ₂ P ₃	20.65	2.70	10.70	20.76	2.82	10.62
5a	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₄ F ₈ N ₈ O ₄ P ₆	21.99	3.00	12.82	22.08	2.88	12.68
5b	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₄ F ₁₂ N ₈ O ₄ P ₆	22.20	2.69	11.50	22.31	2.62	11.44
6a	C ₁₂ H ₁₈ ClF ₈ N ₄ O ₄ P ₃	25.62	3.22	9.96	25.56	3.12	10.02
6b	C ₁₄ H ₁₈ ClF ₁₂ N ₄ O ₄ P ₃	25.38	2.74	8.45	25.57	2.69	8.13
7a	C ₂₄ H ₃₄ F ₁₆ N ₈ O ₈ P ₆	27.39	3.26	10.65	27.03	2.89	10.78
7b	C ₂₈ H ₃₄ F ₂₄ N ₈ O ₈ P ₆	26.85	2.74	8.95	27.28	2.68	8.66
8a	C ₈ H ₁₄ Cl ₃ F ₄ N ₄ O ₂ P ₃	20.29	2.98	11.83	20.62	3.11	11.48
8b	C ₉ H ₁₄ Cl ₃ F ₆ N ₄ O ₂ P ₃	20.65	2.70	10.70	20.90	2.83	10.22
8c	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₃ F ₈ N ₄ O ₂ P ₃	20.94	2.46	9.77	21.16	2.54	9.37
9a/9a-I	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₄ F ₈ N ₈ O ₄ P ₆	21.99	3.00	12.82	22.32	2.91	12.11
9b	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₄ F ₁₂ N ₈ O ₄ P ₆	22.20	2.69	11.50	22.57	2.72	11.01
9c	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₄ F ₁₆ N ₈ O ₄ P ₆	22.36	2.44	10.43	22.70	2.48	9.12
11	C ₇ H ₁₇ Cl ₃ N ₅ OP ₃	21.75	4.43	18.12	22.05	4.62	17.86
12a	C ₁₄ H ₃₂ Cl ₄ N ₁₀ O ₂ P ₆	24.02	4.61	20.01	24.32	4.73	19.52
12b	C ₁₄ H ₃₂ Cl ₄ N ₁₀ O ₂ P ₆	24.02	4.61	20.01	24.28	4.71	19.68
14	C ₃₂ H ₃₈ Cl ₃ N ₆ P ₃	54.44	5.43	11.90	55.03	5.58	11.17
15a	C ₆₄ H ₇₄ Cl ₄ N ₁₂ P ₆	57.41	5.57	12.55	57.67	5.69	11.98

5.22. Tez Kapsamında Sentezlenen ve Yapısı Aydınlatılan Bileşikler

Tablo 5.2: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.

Bileşik Kodu	Bileşiğin Yapısı	Fiziksel ve Stereojenik Özellikleri
4a		Yağımsı, Rasemik
4b		Yağımsı, Rasemik
5a		Renksiz Kristal, E. N. 220 °C, Akiral
5b		Renksiz Kristal, E. N. 161 °C, Akiral

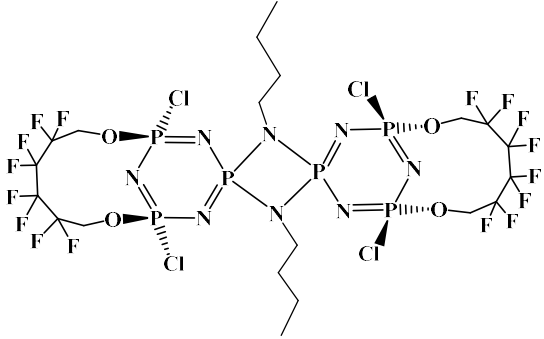
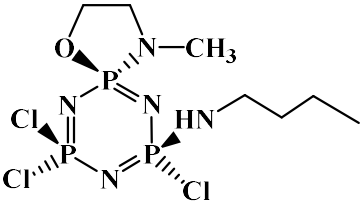
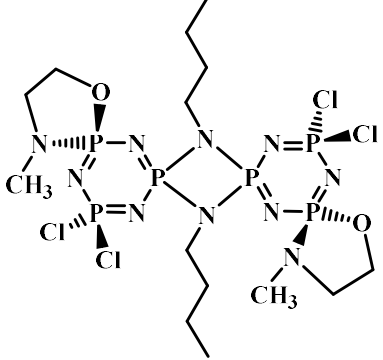
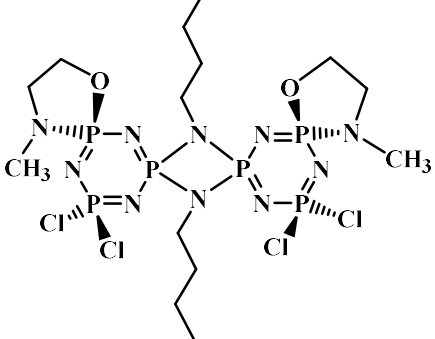
Tablo 5.2: Devam.

6a		Beyaz Katı, E. N. 140 °C, Akiral
6b		Yağimsı, Akiral
7a		Beyaz Katı, E. N. 295 °C, Akiral
7b		Renksiz Kristal, E. N. 287 °C, Akiral
8a		Beyaz Katı, E. N. 89 °C, Mezo

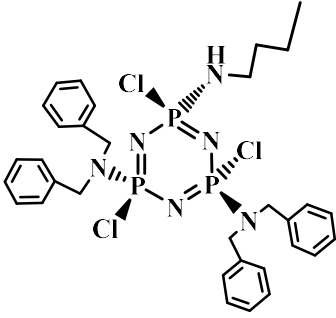
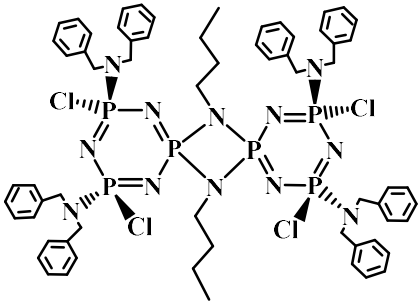
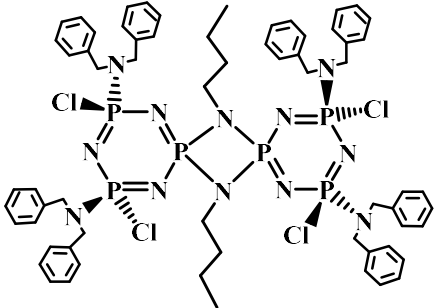
Tablo 5.2: Devam.

8b		Renksiz Kristal, E. N. 67 °C, Mezo
8c		Beyaz Katı, E. N. 70 °C, Mezo
9a/9a-I		Renksiz Kristal, E. N. 240°C, Mezo
9b		İzole edilemedi, Mezo
9b		Renksiz Kristal, E. N. 230 °C, Mezo

Tablo 5.2: Devam.

9c		Beyaz Katı, E. N. 174 °C, Mezo
11		Beyaz Katı, E. N. 95 °C, Rasemik
12a		Renksiz Kristal, E. N. 290 °C, Mezo
12b		Renksiz Kristal, E. N. 218 °C, Mezo

Tablo 5.2: Devam.

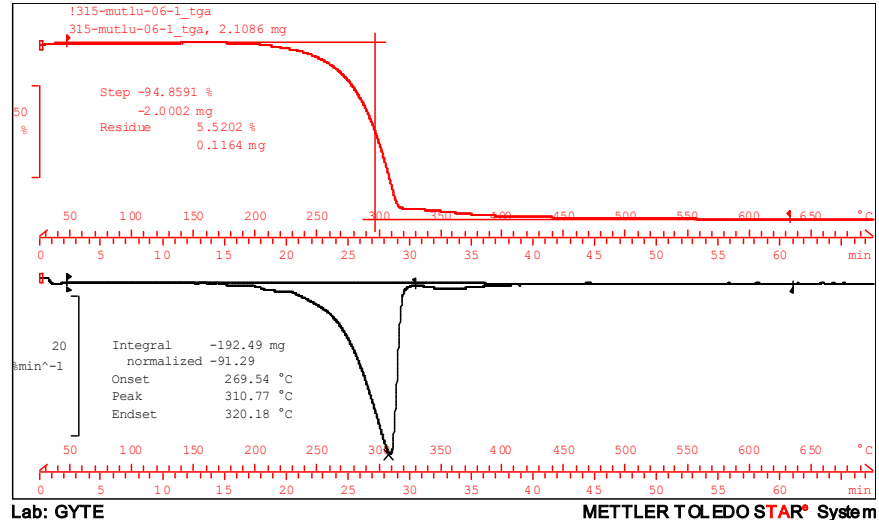
14		Yağımsı, Rasemik
15a		Renksiz Kristal, E. N. 190 °C, Mezo
15b		İzole edilemedi, Mezo

6. TERMAL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Flor süstitüe gruplar içeren siklofosfazen bileşiklerinin alev geciktirici katkı maddelerin (maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktiren maddeler) hazırlanmasında önemli bir yer tuttuğu bilinmektedir [6, 40]. De-protonasyon reaksiyonu yolu ile hazırlanan halkalı fosfor-azot bileşiklerinin son derece rijid ve kararlı bir yapıya sahip olduğu göz önüne alınırsa, hazırlanacak florlu türevlerinin extra termal kararlılık göstermesi beklenmektedir. Bu amaçla sentezi gerçekleştirilen florodiol süstitüe yeni tasarım inorganik halkalı bileşiklerin, termal özelliklerini araştırmak için Termogravimetrik Analiz (TGA) spektrometresi kullanıldı.

6.1. 5a Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

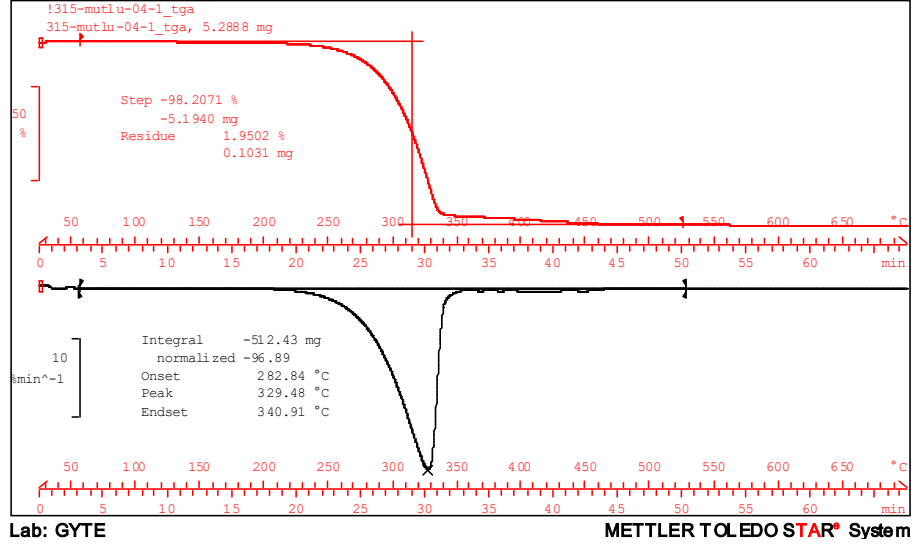
5a Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 270 °C'den başlayarak 320 °C'ye kadar ağırlığının % 95'ini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: Bileşik 5a'nın TGA termogramı.

6.2. 5b Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

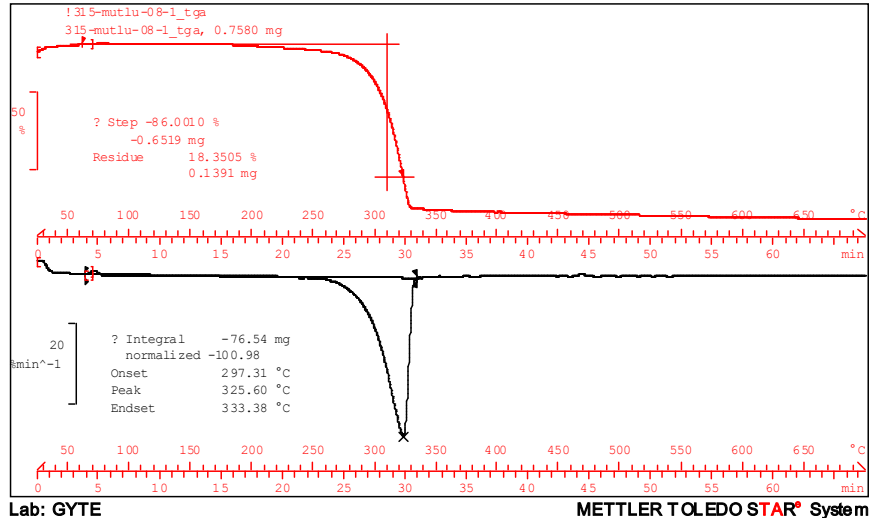
5b Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 283 °C'den başlayarak 341 °C'ye kadar ağırlığının % 98'ini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: Bileşik 5b'nin TGA termogramı.

6.3. 7a Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

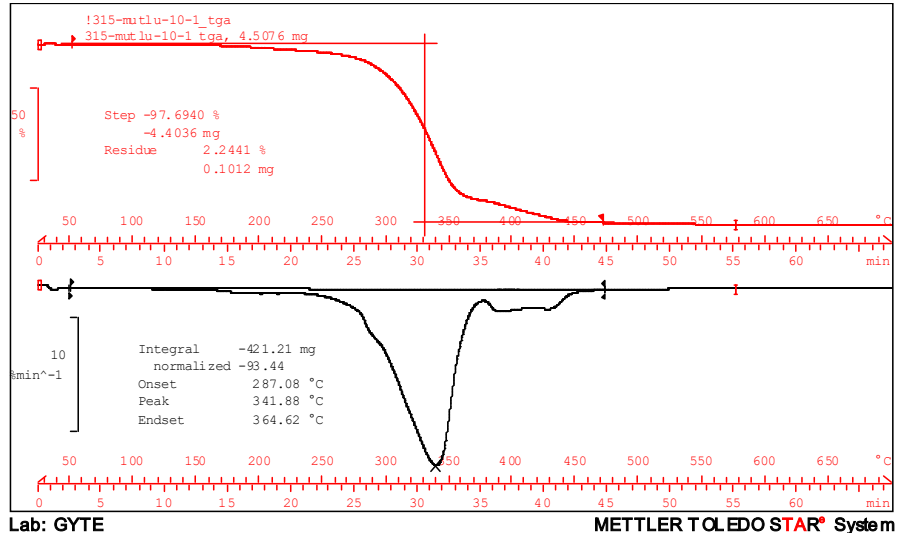
7a Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 297 °C'den başlayarak 333 °C'ye kadar ağırlığının % 86'sını kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3: Bileşik 7a'nın TGA termogramı.

6.4. 7b Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

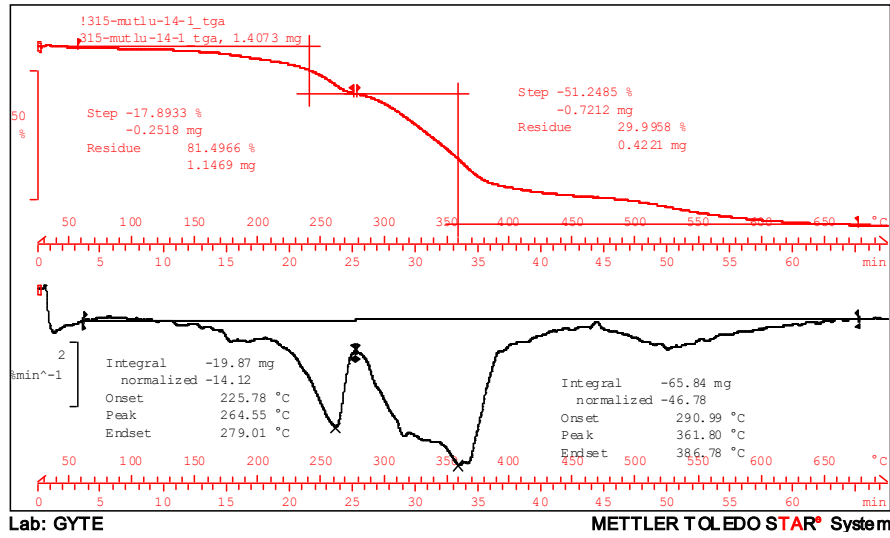
7b Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 287 °C'den başlayarak 364 °C'ye kadar ağırlığının % 98'ini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4: Bileşik 7b'nin TGA termogramı.

6.5. 9a Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

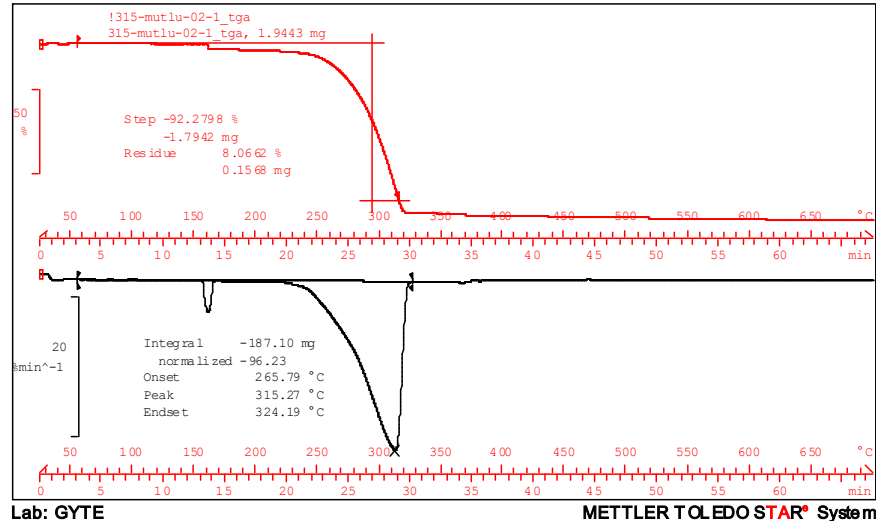
9a Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta kütle kaybı meydana geldiği gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, (226 °C'den başlayarak 279 °C'ye kadar) ağırlığının %18'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta ise, (291°C'den 387 °C'ye kadar) maddenin geri kalan kısmı, ağırlığının %51' ini kaybetmektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: Bileşik 9a'nın TGA termogramı.

6.6. 9b Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

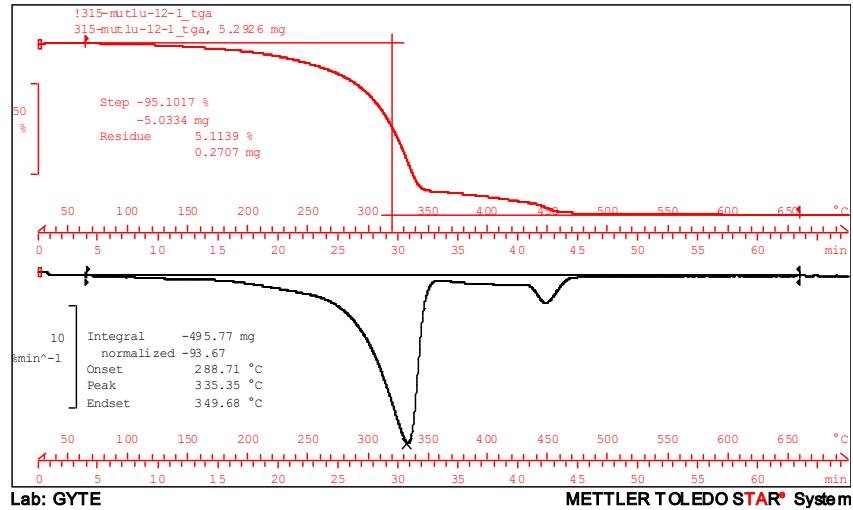
9b Bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 266 °C'den başlayarak 324 °C'ye kadar ağırlığının % 92'sini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6: Bileşik 9b'nin TGA termogramı.

6.7. 9c Bileşiğinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

9c Bileşiğinin TGA Termogramı incelendiğinde, bileşiğin 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta kütle kaybına uğradığı ve 289 °C'den başlayarak 350 °C'ye kadar ağırlığının % 95'ini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 6.7).



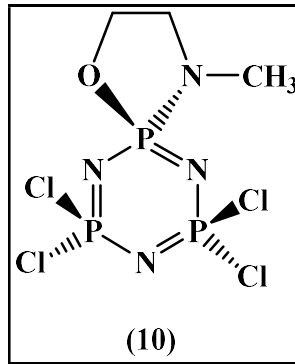
Şekil 6.7: Bileşik 9c'nin TGA termogramı.

7. STEREOJENİK (KİRAL) ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Yaşam döngüsü içinde yer alan ve hayati öneme sahip olan proteinler, enzimler, amino asitler, karbonhidratlar, nükleositler ve hormonlar kiral bileşiklerdir. Kiral bileşiklerin uygun hedefler doğrultusunda tasarlanarak sentezlenmesi, özelliklerinin araştırılması ve elde edilen sonuçların değerlendirilerek kullanım alanlarının belirlenmesi yaşamımızda önemli bir yere sahiptir. Dört koordinasyonlu ve 5 değerlikli fosfor bileşikleri potansiyel kiral bileşikler olup, geniş uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Kararlı iskelet yapısına sahip ve dört tane potansiyel stereojenik fosfor merkezi içeren yeni tasarım bis siklofosfazenlerin, (*N,N*-spiro) stereojenik özelliklerinin araştırılması fosfor-azot kimyası için önemli ve yeni bir alandır.

Bu amaçla, tez çalışması kapsamında, yeni tip fosfor-azot iskelet sistemini kullanarak iki ve dört eşdeğer kiral merkez içeren yapılar tasarlandı ve sentezleri gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiklerin stereojenik özellikleri en doğru ve kesin metot olan, tek kristal X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak incelendi. Bunun yanı sıra elde edilen bileşiklere kiral çözünme ajanı (CSA) ilave edilerek alınan ^{31}P NMR ölçümleri de değerlendirilerek moleküllerin stereojenik özellikleri hakkında bilgiler edinildi.

7.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapılar



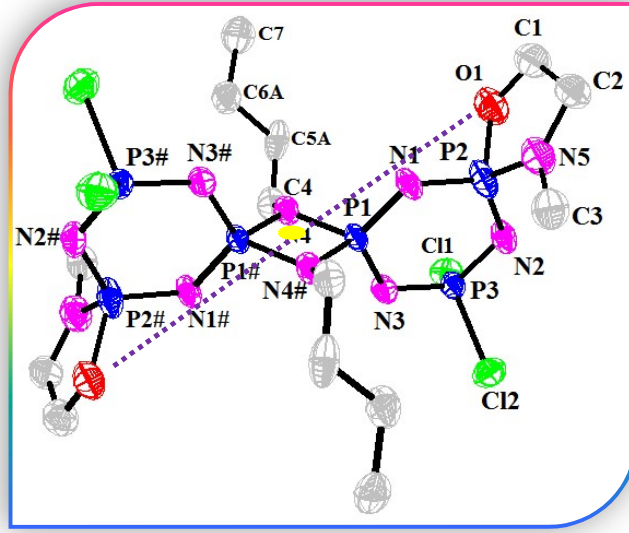
Şekil 7.1: Prokiral fosfor atomlarına sahip başlangıç bileşiği.

İki eşdeğer kiral merkeze sahip *N,N*-spiro bileşiklerinin elde edilebilmesi için, başlangıç bileşiği olarak, asimetrik 2-metilaminoetoksi grubunun trimer'e mono spiro

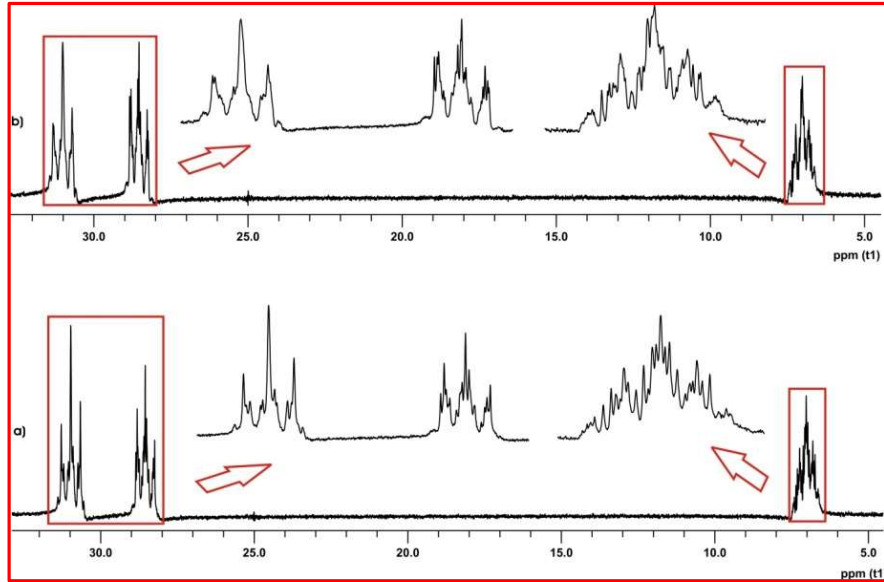
7.1.1. 12a Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi



107



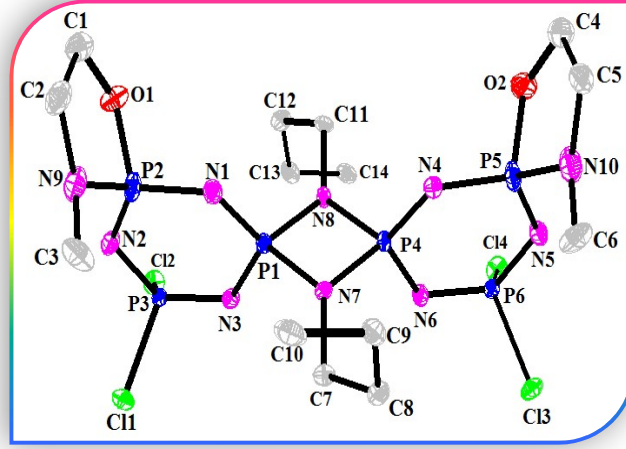
Şekil 7.3: İki eşdeğer kiral merkez içeren 12a bileşiğinin simetri merkezi gösterimi.



Şekil 7.4: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 12a b) 1:5 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).

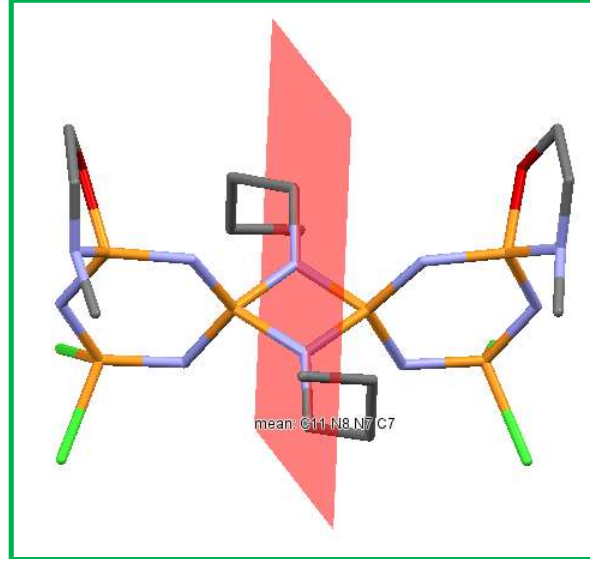
Stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla (12a) bileşiğine belirli oranlarda CSA ilave edilerek ^{31}P NMR ölçümleri de alındı ve beklenildiği gibi piklerde herhangi bir yarılmama olmadı. Sadece kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler (yaklaşık 6 Hz'lik) ve/veya genişlemeler meydana geldi. Bu da yapının *mezo* yani *optikçe inaktif* olduğunu destekledi (Şekil 7.4).

7.1.2. 12b Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi

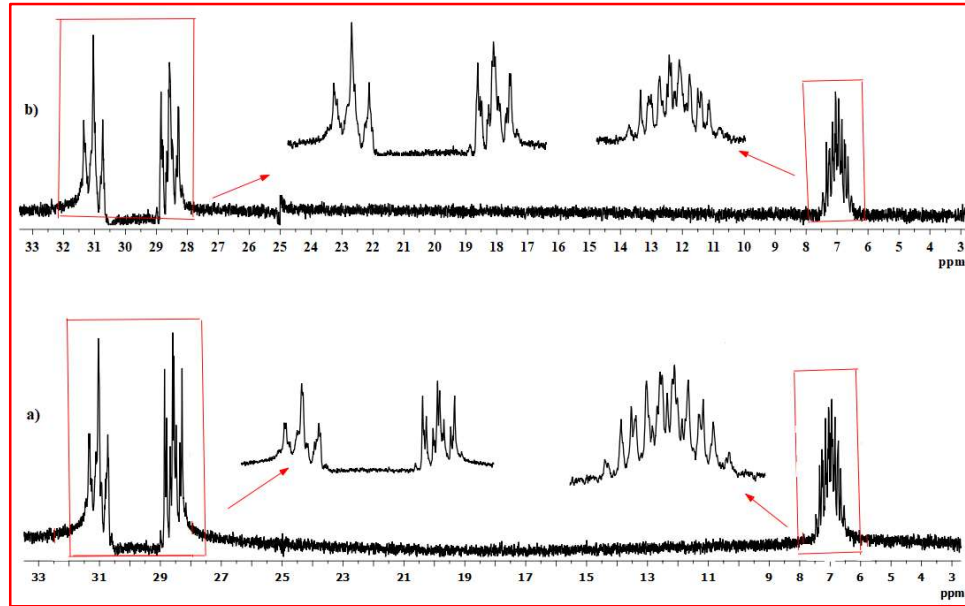


Şekil 7.5: İki eşdeğer kiral merkez içeren 12b bileşiğinin yapısı.

12b Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısında, 2-metilaminoetoksi gruplarının, iki trimer halkası üzerinde, birbirine göre *syn* konumda süstitüe olduğu görüldü. Aynı zamanda asimetrik bir ligant olan 2-metilaminoetoksi gruplarındaki *N* ve *O* atomları da yine birbirine göre *cis* pozisyonundadır (Şekil 7.5). Bundan dolayı izole edilen molekül *syn-cis* izomer olarak adlandırılır. P2 ve P5 fosfor atomları kiral merkezler olup, sırasıyla *R* ve *S* veya *S* ve *R* konfigürasyonlarına sahiptirler. İki eşdeğer kiral merkez içeren molekül, simetri düzlemi (Şekil 7.6) içermektedir ve *mezo* formdadır. Dolayısıyla optikçe aktif değildir.



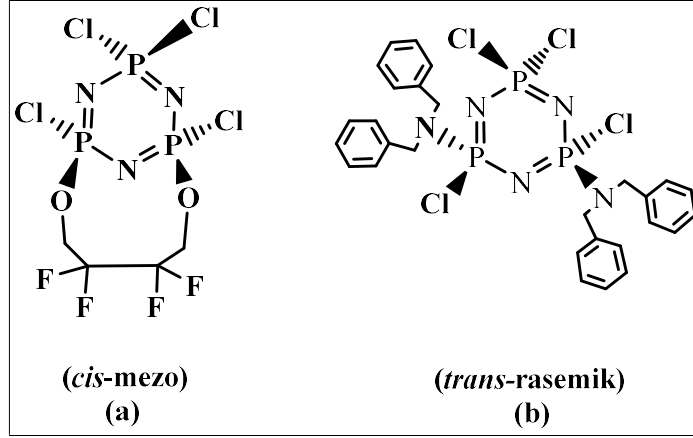
Şekil 7.6: Simetri düzlemi içeren 12b bileşiği.



Şekil 7.7: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 12b b) 1:5 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).

Stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla 12b bileşiğine belirli oranlarda CSA ilave edilerek ^{31}P NMR ölçümleri alındı. Bunun sonucunda beklenildiğini gibi piklerde herhangi bir yarıma olmadı. Sadece kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler (~ 6 Hz) ve/veya piklerde genişlemeler meydana geldi. Bu da yapının *mezo* yani *optikçe inaktif* olduğunu destekledi (Şekil 7.7).

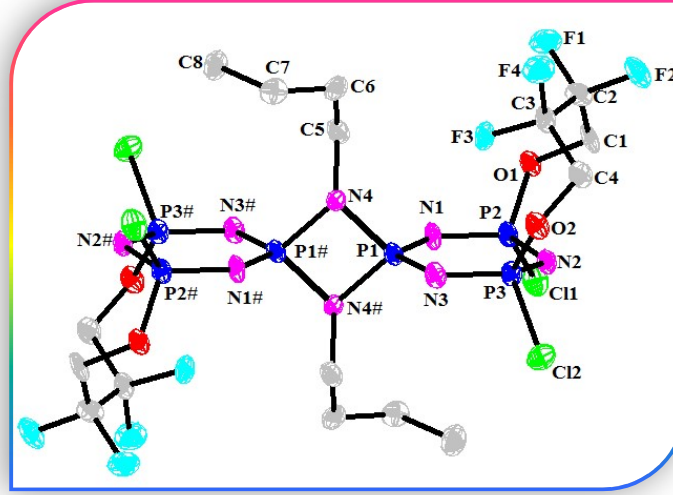
7.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapılar



Şekil 7.8: İki eşdeğer kiral merkez içeren *cis*-mezo ve *trans*-rasemik başlangıç bileşikleri.

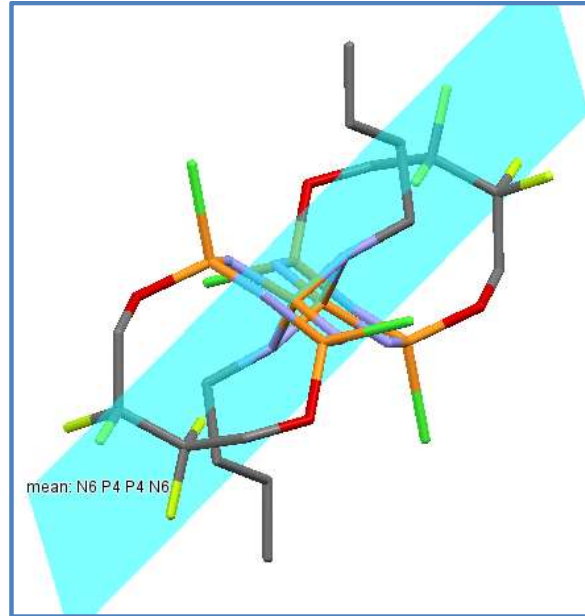
Başlangıç bileşiği olarak, iki eşdeğer kiral merkez içeren siklotrifosfazen bileşiklerine (*cis*-mezo ve *trans*-rasemik) ihtiyaç olduğundan; *Cis*-mezo siklotrifosfazen başlangıç bileşiği olarak, *cis*-ansa florodioksi türevi bileşik (Şekil 7.8a), *trans*-rasemik siklotrifosfazen başlangıç bileşiği olarak da *trans*-nongeminal dibenzilamino bileşiği (Şekil 7.8b) tercih edildi. Başlangıç bileşiklerinin aminoliz ve ardından de-protonasyon reaksiyonları sonucu dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-I, 9a-II, 15a ve 15b bileşikleri sentezlendi fakat sadece 9a-I ve 15a yapıları izole edildi.

7.2.1. 9a-I Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi



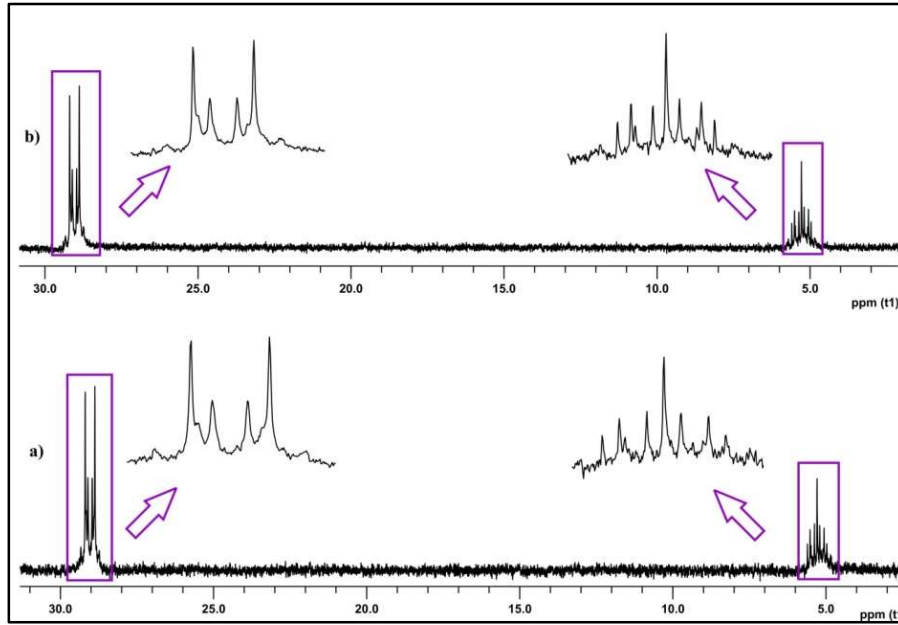
Şekil 7.9: Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-I bileşiğinin yapısı.

9a-I Bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile elde edilen yapısında ansa olarak bağlanmış florodioksi grupları, iki trimer halkasına birbirine göre *anti* konumunda süstitüe olmuştur (Şekil 7.9). P2 ve P3 (P2# ve P3#) fosfor atomları kiral merkezler olup sırasıyla *S* ve *R* veya *R* ve *S* konfigürasyonlarına sahiptirler.



Şekil 7.10: Simetri düzlemi içeren 9a-I bileşiği.

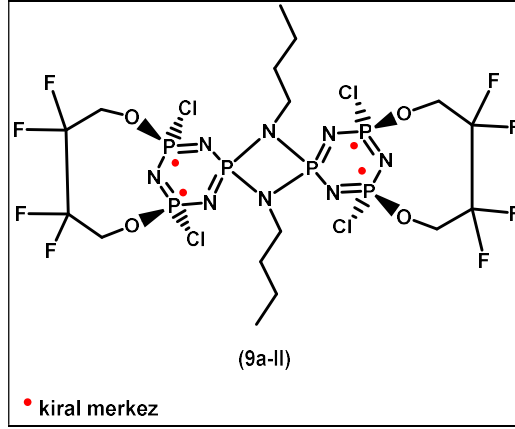
Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-I molekülü, simetri düzlemi ve simetri merkezi içermesi nedeniyle *mezo* formdadır ve optikçe aktif değildir (Şekil 7.10).



Şekil 7.11: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 9a-I b) 1:10 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).

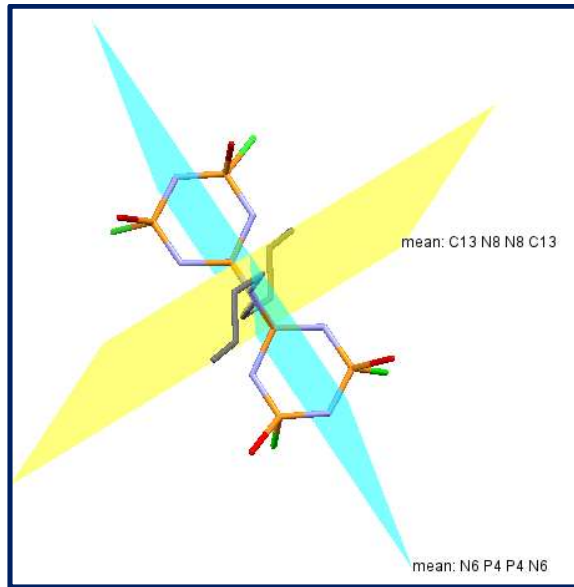
Stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla 9a-I bileşiğine belirli oranlarda CSA ilave edilmiş ve ^{31}P NMR ölçümleri alınmıştır. Bunun sonucunda beklenildiğini gibi piklerde herhangi bir yarıma olmamış sadece kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler (~ 3 Hz) meydana gelmiştir. Bu da yapının *mezo* yani *optikçe inaktif* olduğunu destekler niteliktedir (Şekil 7.11).

7.2.2. 9a-II Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi



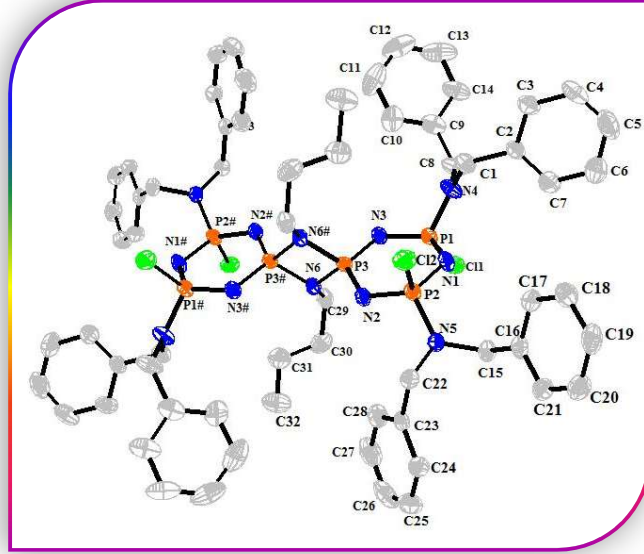
Şekil 7.12: Dört eşdeğer kiral merkez içeren 9a-II bileşiğinin yapısı.

9a-II bileşiğinde florodioksi ansa grupları birbirine *syn* konumundadır ve yapı dört eşdeğer kiral merkez içermektedir (Şekil 7.12). Fakat moleküle genel anlamda bakıldığında yapıyı iki eş parçaya bölen iki tane simetri düzlemi içerir (Şekil 7.13). Aşağıdaki görselde simetri düzlemleri gösterilmiştir. Moleküldeki kırmızı renkli atomlar florodioksi halkasındaki oksijen (O) atomlarını, yeşil renkli atomlar ise Cl atomlarını temsil etmektedir. Molekül simetri düzlemi içerdiğinden dolayı *mezo* yani *optikçe inaktif* dir.



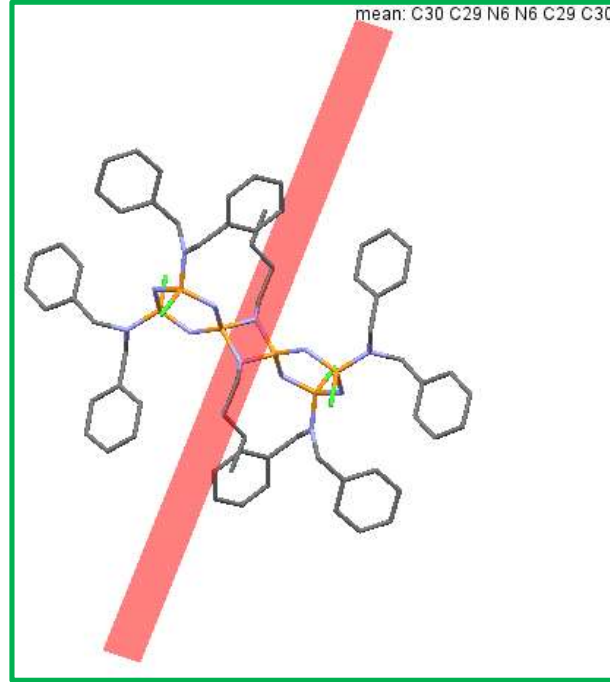
Şekil 7.13: 9a-II Bileşiğinden geçen simetri düzlemleri.

7.2.3. 15a Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi



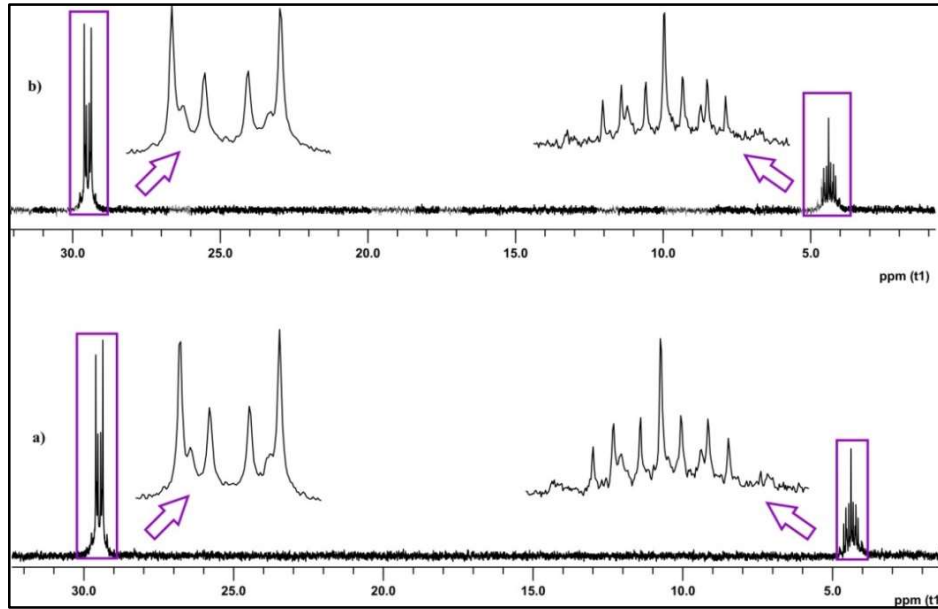
Şekil 7.14: Dört eşdeğer kiral merkez içeren 15a bileşiğinin yapısı.

15a Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözölen yapısında aynı siklofosfazen halkası üzerinde bulunan iki dibenzilamino grubunun birbirine *trans* konumunda olduğu, karşılıklı iki trimer halkası göz önüne alındığında ise dibenzilamin gruplarının birbirlerine göre *cis* pozisyonunda oldukları belirlendi ve yapı *trans-cis* olarak adlandırıldı (Şekil 7.14). P1 ve P2 fosfor atomları kiral merkezler olup her ikisi de *S* veya *R* konfigürasyonundadır.



Şekil 7.15: Simetri düzlemi içeren 15a bileşiği.

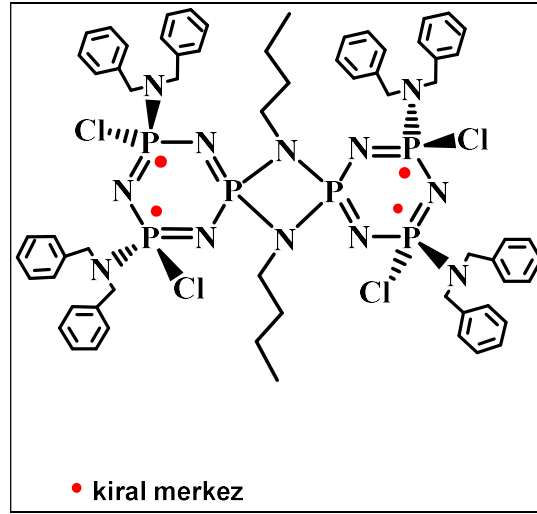
Ancak dört eşdeğer kiral merkez içeren molekül, simetri düzlemi ve merkezi içermesi sebebiyle *mezo* formdadır ve optikçe aktif değildir (Şekil 7.15).



Şekil 7.16: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR a) Bileşik 15a b) 1:10 mol oranında CSA ilavesi sonrası (CDCl_3 içerisinde).

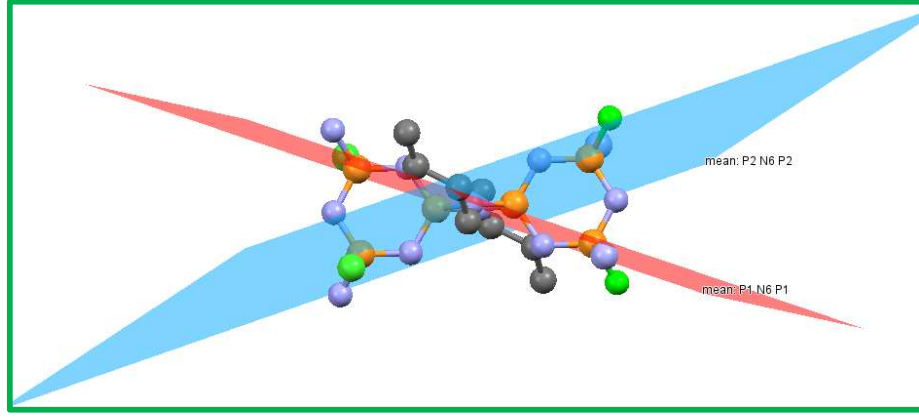
Stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla 15a bileşiğine belirli oranlarda CSA ilave edilmiş ve ^{31}P NMR ölçümleri alınmıştır. Bunun sonucunda beklenildiği gibi piklerde herhangi bir yarıлма olmamış, sadece kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler (~ 2 Hz) meydana gelmiştir. Bu da yapının *mezo* yani *optikçe inaktif* olduğunu destekler niteliktedir (Şekil 7.16).

7.2.4. 15b Bileşiğinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi



Şekil 7.17: Dört eşdeğer kiral merkez içeren 15b bileşiğinin yapısı.

Oluşması muhtemel diğer izomerin de (15b) reaksiyon ortamında olduğu reaksiyon karışımına ilişkin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda görüldü. Fakat dört eşdeğer kiral merkez içeren 15b bileşiği (Şekil 7.17) izole edilemedi. Molekül detaylı olarak incelendiğinde bileşiğin açığortaylarından iki tane simetri düzleminin geçtiği ve molekülü eş iki parçaya böldüğü görüldü (Şekil 7.18). Aşağıdaki görselde simetri düzlemleri gösterilmiştir. Moleküldeki mor renkli atomlar dibenzilamin grubundaki azot (N) atomlarını, yeşil renkli atomlar ise Cl atomlarını temsil etmektedir Dolayısıyla yapı *mezo* formda olup optikçe aktif değildir. Molekül D_{2d} nokta grubunda olup oldukça nadir rastlanan bir simetri grubundadır.



Şekil 7.18: Simetri düzlemleri içeren 15b bileşiği.

8. SONUÇLAR ve YORUMLAR

8.1. Florodioksi Sübstitüe *N,N*-spiro Köprülü Yeni Tasarım Bileşiklerin Termal Kararlılıkları

Fosfor-azot iskeletine sahip fosfazenler, termal stabiliteleri ve yanmaya dayanıklılıkları nedeniyle yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin hazırlanmasında katkı maddesi olarak kullanılabilir [6, 40]. Özellikle, floro alkoksi türevleri bu tür çalışmalarda tercih edilmektedir. Çünkü söz konusu türevler inorganik fosfazen halkasının doğası (fosfor ve azot atomlarından oluşması ve kararlı bir iskelet yapısına sahip olması) ve yüksek halojen yüzdesi ile yüksek termal kararlılığa sahiptir. Bu nedenlerle *N,N*-spiro köprüsü ile (fosfazan halkası) bağlı olan kararlı ve yeni tip bu heterosiklik yapıyı, floro dioller ile sübstitüe ederek bir seri bileşik (5a, 5b, 7a, 7b ve 9a-c) hazırlandı ve termal kararlılıklarını incelendi [62],[93].

Tablo 8.1: Termal analiz sonuçları.

Bileşikler	DSC (T _m)	TGA (°C)	
		T _{on}	T _{dm}
<i>Başlangıç maddeleri</i>			
1a	95	147	186
1b	70	178	218
2a	204	199	231
2b	87	195	231
3a	145	150	193
3b	152	159	197
3c	124	173	221
<i>Sentezlenen yeni tip halkalı bileşikler</i>			
5a	220	270	311
5b	161	283	329
7a	295	297	326
7b	287	287	342
9a	240	291	362
9b	230	266	315
9c	174	289	335

T_m: Erime noktası

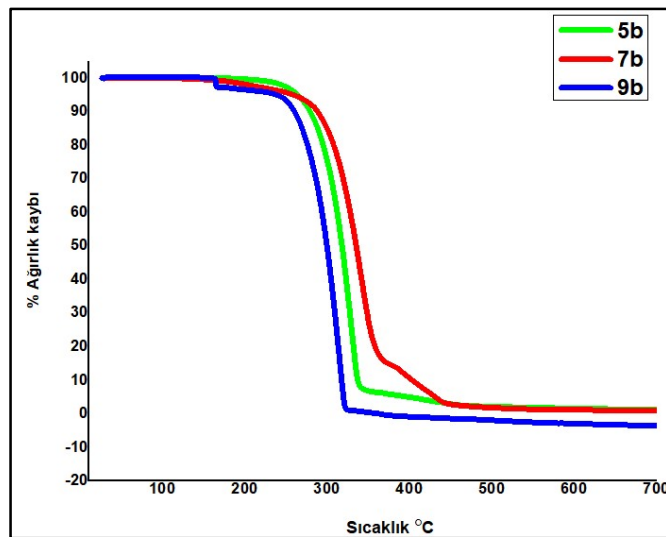
T_{on}: Bozunmaya başlama sıcaklığı

T_{dm}: Maksimum bozunma sıcaklığı

DSC analiz sonuçları incelendiğinde, sentezlenen *N,N*-spiro köprülü yeni tip halkalı bileşiklerin (5a, 5b, 7a, 7b ve 9a-c) erime noktalarının başlangıç bileşiklerine (4a, 4b, 6a, 6b ve 8a-c) göre oldukça yüksek olduğu görüldü (Tablo 8.1). Sentezlenen bileşiklerde, florodioksi grubunun artması ile bileşiğin erime noktasının yükseldiği belirlendi. Örneğin, tetra spiro ürünlerin erime noktaları (7a için 295 °C ve 7b için 287°C) di-spiro bileşiklerin (5a için 220 °C ve 5b için 161 °C) erime noktalarından daha yüksektir.

TGA termograları incelendiğinde ise sentezlenen yeni tip köprülü bileşiklerin tek basamakta bozunduğu ve yaklaşık olarak %90-98 oranında kütle kaybının olduğu gözlenmiştir (Şekil 8.1). Yine başlangıç bileşikleri ile sentezlenen köprülü bileşiklerin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında, *N,N*-spiro köprülü fosfazen türevlerinin daha kararlı oldukları açıkça görülmektedir. Örneğin; başlangıç bileşiği olan 1a için bozunmaya başladığı sıcaklık 147°C iken, de-protonasyon reaksiyonu sonucu sentezlenen *N,N*-spiro köprülü bileşik 5a'nın bozunmaya başlama sıcaklığı 270°C'dir (Tablo 8.1).

Elde edilen termal analiz verileri detaylı olarak incelendiğinde, flor atomlarının sayısının veya trimer halkaları üzerinde ki süstitüsyon sayısının artmasıyla bileşiklerin termal kararlılıklarının artışı arasında düzenli bir orantının olmadığı görülmüştür. Fakat aynı florodioksi grubuna sahip tetra-spiro türevinin (7b için 287°C) di-spiro (5b için 283°C) ve di-ansa (9b için 266°C) türevlerine göre termal kararlılığının daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



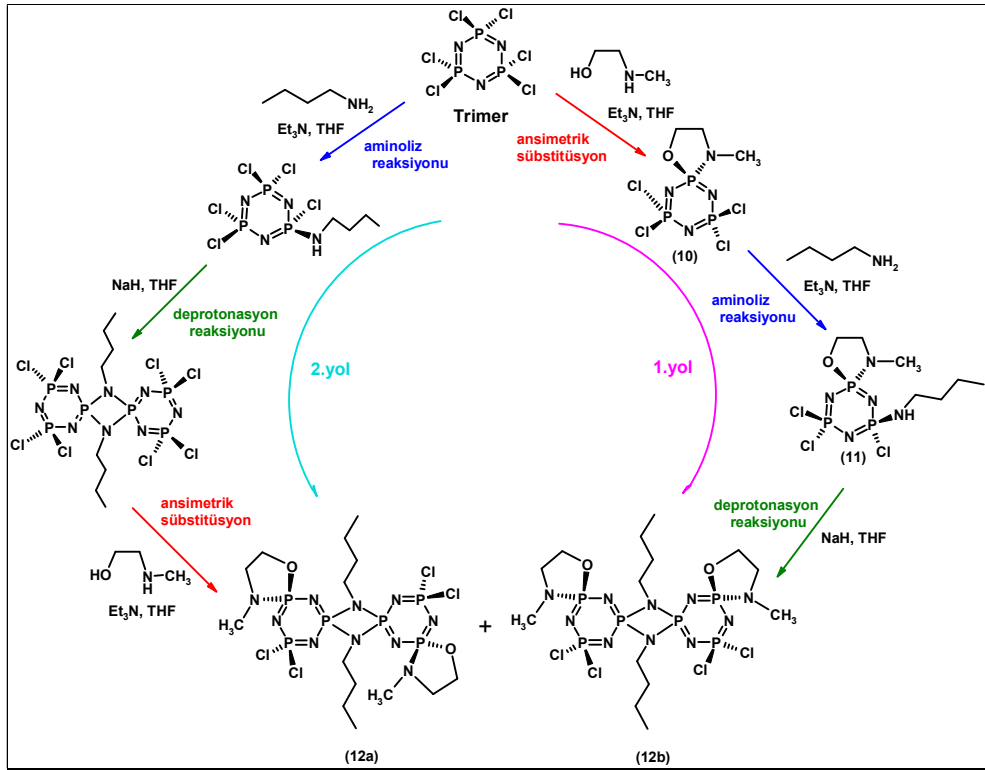
Şekil 8.1: 5b, 7b ve 9b bileşiklerinin TGA sonuçları.

8 .2. İki ve Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren *N,N*-spiro Köprülü Yeni Tasarım Bileşiklerin Stereojenik Özellikleri

8.2.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren *N,N*-spiro Köprülü bis(siklotrifosfazen) Bileşikleri

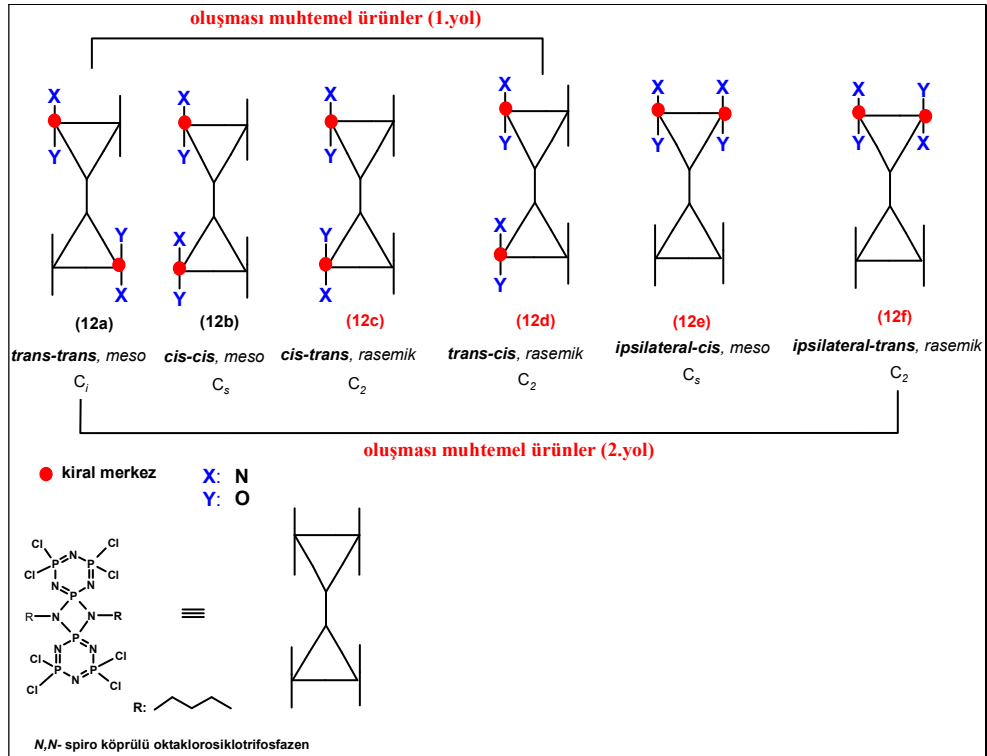
Tez kapsamında iki eşdeğer kiral merkez içeren *N,N*-spiro köprülü yeni tasarım heterosiklik bileşikler sentezlendi. Bu amaçla öncelikle kiral merkez oluşturabilecek uygun sübstitüent belirlenerek uygun mol oranlarında siklotrifosfazen bileşiği ile reaksiyonu gerçekleştirildi ve de-protonasyon reaksiyonu sonucu iki eşdeğer kiral merkez içeren 12a ve 12b bileşikleri elde edildi. Gerçekte de-protonasyon reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel dört izomer (*anti-trans*, *anti-cis*, *syn-cis* ve *syn-trans*) olmasına rağmen, sadece iki izomerin (*anti-trans*, ve *syn-cis*) elde edilmesi, sübstitüe grup içeren bileşiklerden çıkılarak de-protonasyon reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi, ürün çeşitliliğinde bir azalmaya ya da seçiciliğe sebebiyet verir mi sorusunu akla getirdi. Hem bu sorunun cevabını netleştirebilmek hem de diğer izomerleri elde edebilmek amacıyla ikinci bir reaksiyon yolu tercih edildi.

İkinci reaksiyon yolunda, öncelikle trimerin aminoliz reaksiyonu gerçekleştirilerek mono amino sübstitüe bileşik elde edildi. Ardından NaH bazı varlığında de-protonasyon reaksiyonu gerçekleştirildi ve üzerinde aktif sekiz tane P-Cl bağı bulunun *N,N*-spiro oktaklorosiklotrifosfazen bileşiği literatüre göre sentezlendi [49]. Ardında bu bileşik iki eşdeğer kiral merkez oluşturmak amacıyla uygun mol oranında asimetric bir reaktif olan 2-metilaminoetanol ile etkileştirildi (Şekil 8.2) [69].



Şekil 8.2: 12a ve 12b Bileşiklerini sentezi.

Süstitüe grup içeren bileşiğin (11) de-protonasyon reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel izomer sayısı dört iken, ikinci reaksiyon yolu ile gerçekleştirilen süstitüsyon reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel izomer sayısı altı'dır (Şekil 8.3). Birinci reaksiyon yolundan farklı olarak ikinci yolda, 2-metilaminoetoksi gruplarının ipse lateral yani aynı trimer halkası üzerine süstitüsyonu mümkün olabilir. Ancak ilginçtir ki; ikinci reaksiyon yolunda da aynı izomerler oluştu [(12a) ve (12b)] ve izole edildi. Sonuç olarak; her iki reaksiyon yolundada, simetriye sahip izomerlerin (simetri merkezi ve düzlemi) oluşumu yönünde bir seçiciliğin olduğunu söylemek mümkündür.

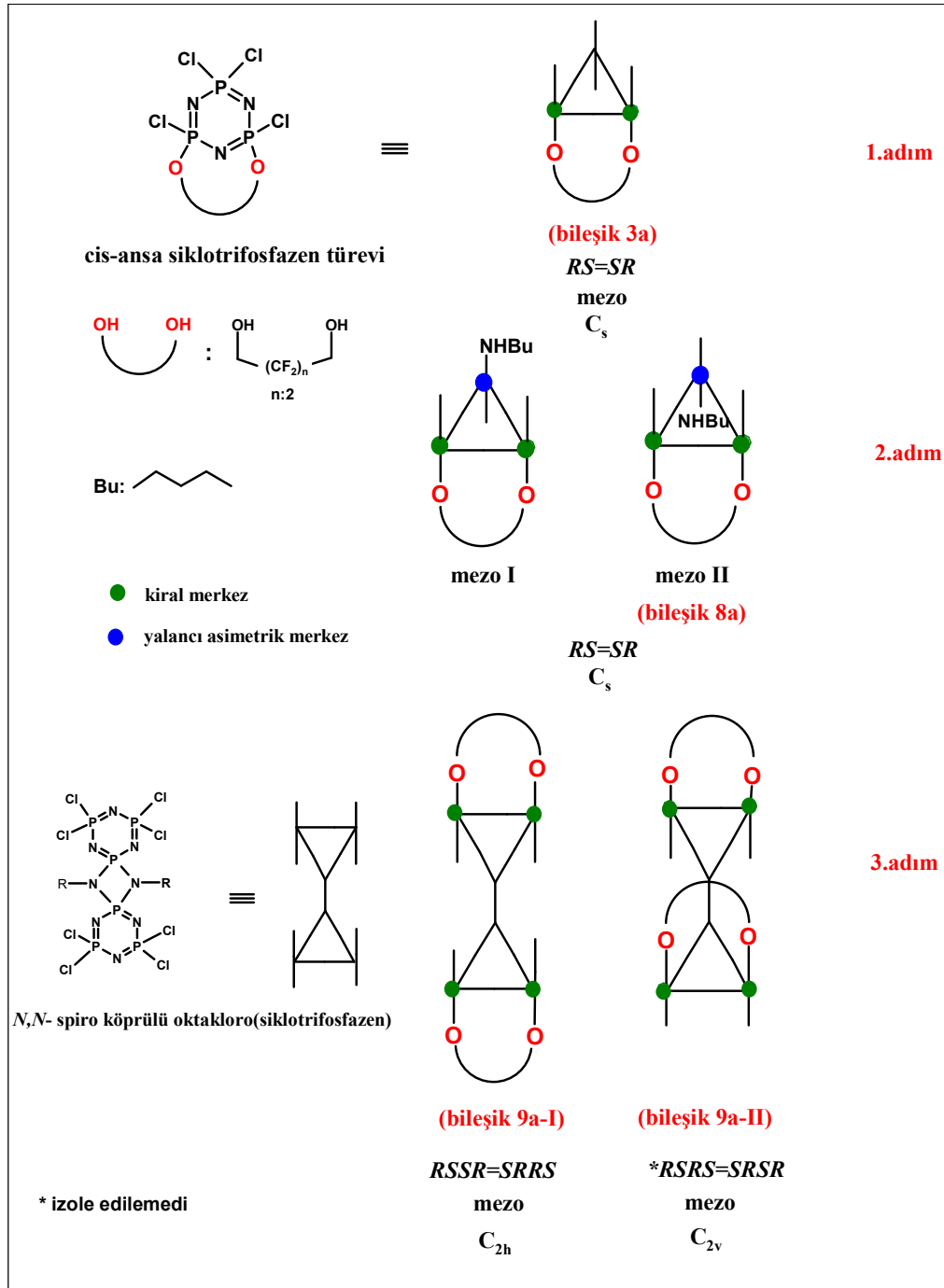


Şekil 8.3: Oluşması muhtemel iki eşdeğer kiral merkez içeren bileşikler.

8.2.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez İçeren *N,N*-spiro Köprülü bis(siklotrifosfazen) Bileşikleri

Dört eşdeğer kiral merkez içeren olası tüm izomerleri elde etmek ve stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla iki eşdeğer kiral merkez içeren iki farklı (*cis-mezo* ve *trans-rasemik*) başlangıç bileşiği tercih edildi.

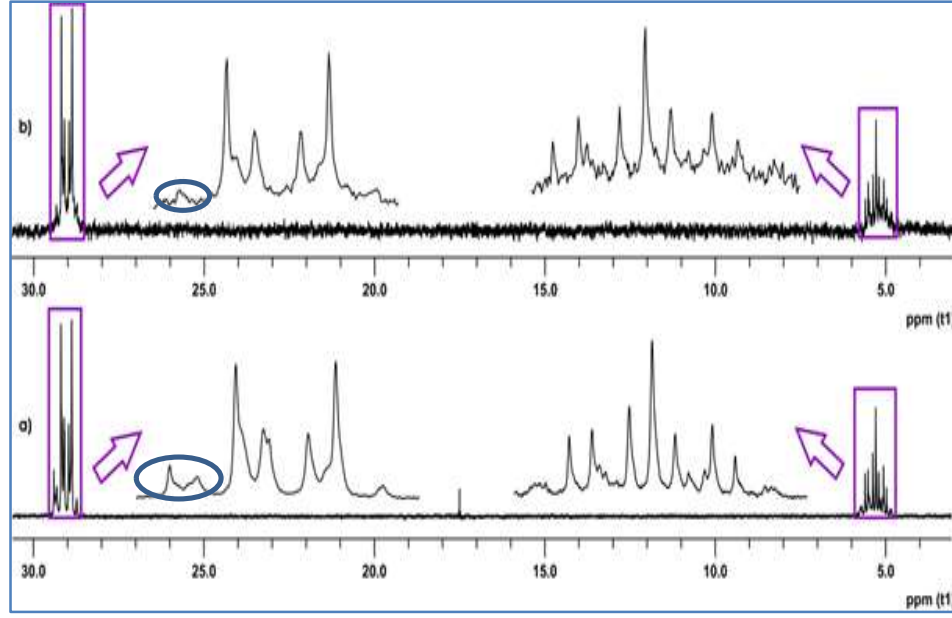
Cis-mezo başlangıç bileşiği olan ansa florodioksi süstitüe bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel iki izomer söz konusudur. Bu izomerler ansa florodioksi grubunun birbirine *anti* pozisyonda olduğu 9a-I bileşiği, diğeri ise ansa florodioksi gruplarının birbirine *syn* konumunda bağlandığı 9a-II bileşiğidir. Her iki izomerde simetri düzlemi ve merkezi içerdiğinden dolayı *mezo*/akiral'dir (Şekil 8.4) [70]



Şekil 8.4: Dört eşdeğer kiral merkez içeren olası *N, N* - spiro köprülü oktaklorobis (siklotrifosfazen) türevleri (*cis-mezo* çıkış bileşiği).

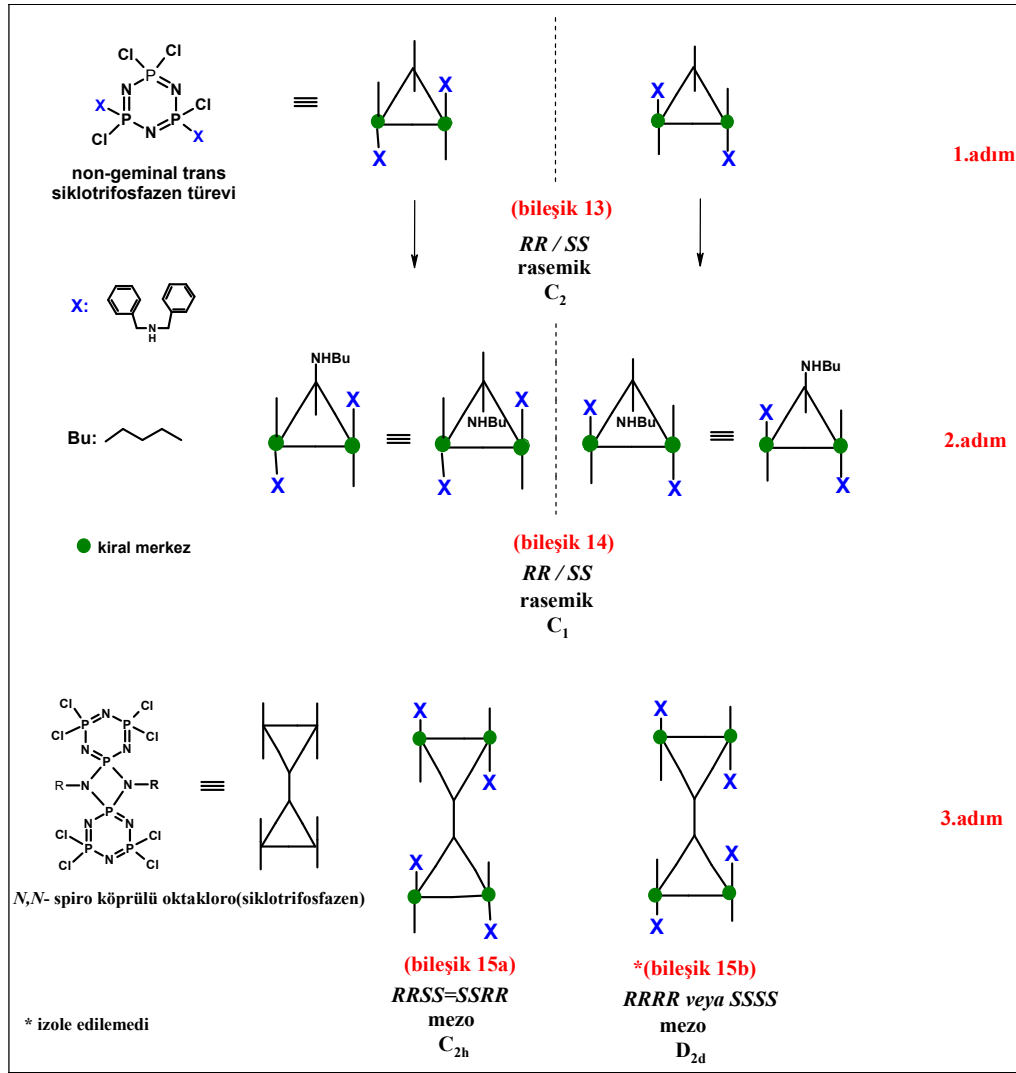
Mono amino sübstitüe *cis-mezo* bileşiğinin (8a) de-protonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu detaylı olarak incelendiğinde, $AA'X_2X'_2$ spin sistemine sahip iki izomerin de neredeyse eşit oranda oluştuğu belirlendi (Şekil 8.5). Fakat sadece 9a-I izomeri izole edilebildi.

De-protonasyon reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Şekil 8.5a) ile izole edilen izomerin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Şekil 8.5b) karşılaştırıldığında reaksiyon karışımında iki izomerinde oluştuğu açıkça görülmektedir.



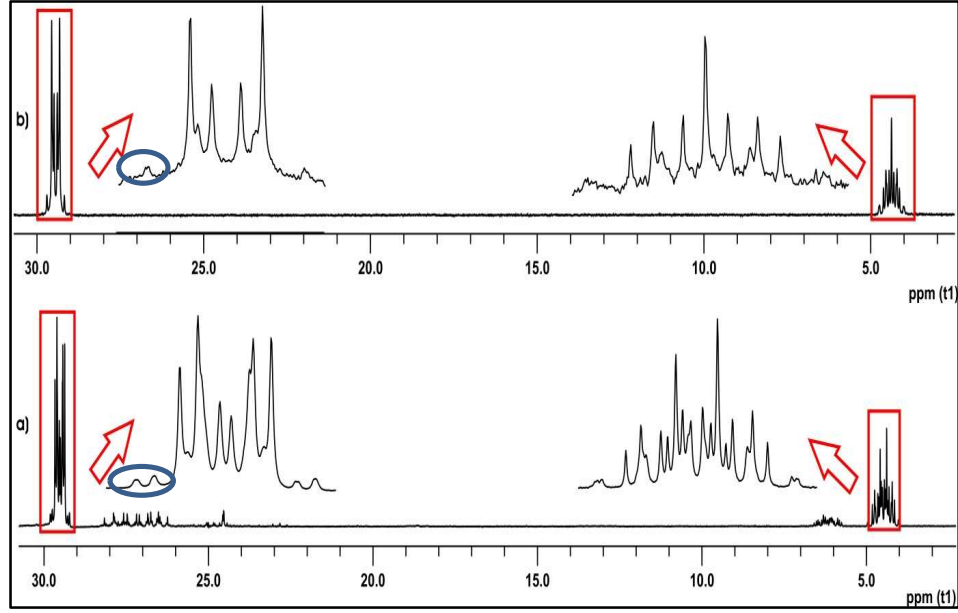
Şekil 8.5: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları a) 8a bileşiğinin NaH bazı varlığında ki de-protonasyon reaksiyon karışımına ait spektrum b) 9a-I bileşiğine ait spektrum.

Yine aynı şekilde *trans-rasemik* başlangıç bileşiği olan dibenzilamino sübtitüe bileşiğinin de-protonasyon reaksiyonu sonucu oluşması muhtemel iki izomer söz konusudur. Bu izomerler; iki fosfazen halkasındaki dibenzilamino gruplarının birbirine göre *cis* pozisyonda olduğu 15a bileşiği ve *trans* pozisyonda olduğu 15b bileşiğidir. 15a bileşiği simetri düzlemi ve merkezi içerdiğinden dolayı *mezo*, 15b bileşiği ise açkırtaylarından geçen iki tane simetri düzlemi içerdiğinden dolayı *mezo* formda olup ve optikçe inaktif dir (Şekil 8.6) [70].



Şekil 8.6: Dört eşdeğer kiral merkez içeren olası N, N - spiro köprülü oktaklorobis (siklotrifosfazen) türevleri (*trans-rasemik* çıkış bileşiği).

Mono amino sübtitüe *trans-rasemik* bileşiğinin (14) de-protonasyon reaksiyonu sonucu elde edilen reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu detaylı olarak incelendiğinde yine her iki izomerin neredeyse eşit miktarda (%53-%47) oluştuğu belirlendi (Şekil 8.7). Fakat sadece 15a izomeri izole edilebildi. Reaksiyon karışımına ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 8.7a) ile izole edilen izomerin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 8.7b) karşılaştırıldığında reaksiyon ortamında iki tane AA'X₂X₂' spin sistemine sahip ürün oluştuğu görüldü.



Şekil 8.7: Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumları a) 14 bileşiğinin NaH bazı varlığında ki de-protonasyon reaksiyon karışımına ait spektrum b) 15a bileşiğine ait spektrum.

Dört eşdeğer kiral merkez içeren izomer bileşiklerin sentezinde, oluşması muhtemel tüm izomerler neredeyse eşit oranlarda oluştuğu belirlenmiş ancak hem simetri düzlemi hem de simetri merkezi içeren izomerler (mezo yapısında, optikçe aktif değil) 9a-I ve 15a izole edilebilmiştir.

Sonuç olarak, *trans-rasemik* başlangıç bileşiğinden yola çıkılsa bile, *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklofosfazen bileşiği ile *dört eşdeğer kiral merkez* içeren rasemik ürünlerin oluşturulamayacağı belirlendi. Bununla birlikte, *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklofosfazen bileşiği ile uygun asimetrik ligantlar ve/veya mono fonksiyonlu ligantlar kullanılarak, *dört kiral merkez içeren fakat eşdeğer olmayan* rasemik ürünleri elde etmek mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Uslu A., Güvenaltın Ş., (2010), “The Investigation of Structural and Thermosensitive Properties of New Phosphazene Derivatives Bearing Glycol and Aminoacid”, Dalton Transactions, 39, 10685–10691.
- [2] Kumar D., Singh N., Keshav K., Elias A. J., (2011), “Ring-closing metathesis Reactions of Terminal Alkene-derived Cyclic Phosphazenes”, Inorganic Chemistry, 50, 250-260.
- [3] Rekha P., Muhammad R., Mohanty P., (2015), “Sonochemical Synthesis of Cyclophosphazene Bridged Mesoporous Organosilicas and Their Application in Methyl Orange, Congo Red and Cr (VI) Removal”, Royal Society of Chemistry Advances, 5, 67690-67699.
- [4] Çiftçi Yenilmez G., Şenkuytu E., Durmuş M., Yuksel F., Kılıç A., (2013), “Fluorenylidene Bridged Cyclotriphosphazenes: ‘turn-off’ Fluorescence Probe for Cu²⁺ and Fe³⁺ Ions”, Dalton Transactions, 42, 14916- 14926.
- [5] Li X., Jiang F., Chen L., Wu M., Chen Q., Bu Y., Hong M., (2012), “Three Novel 3D Coordination Polymers Based on a Flexible Multisite Cyclotetraphosphazene Ligand”, Dalton Transactions, 41, 14038– 14041.
- [6] Krishnamoorthy K., Selvaraj V., (2016), “Cyclotriphosphazene and TiO₂ Reinforced Nanocomposite Coated on Mild Steel Plates for Antibacterial and Corrosion Resistance Applications”, Applied Surface Science, 366, 148-157.
- [7] Prasanna D., Selvaraj V., (2016), “Cyclophosphazene Based Conductive Polymer-carbon Nanotube Composite as Novel Supporting Material for Methanol Fuel Cell Applications”, Journal of Colloid and Interface Science, 472, 116–125.
- [8] Inoue K., Yamauchi T., Itoh T., Ihara E., (2007), “Ionic Conductivity of Crosslinked Polymethacrylate Derivatives/Cyclophosphazenes/Li⁺ Salt Complexes”, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 17 (2), 367-375.
- [9] Conner D. A., Welna D. T., Chang Y., Allcock H. R., (2007), “Influence of Terminal Phenyl Groups on the Side Chains of Phosphazene Polymers: Structure-Property Relationships and Polymer Electrolyte Behavior”, Macromolecules, 40 (2), 322-328.
- [10] DeCollibus D. P., Marin A., Andrianov A. K., (2010), “Effect of Environmental Factors on Hydrolytic Degradation of Water-Soluble Polyphosphazene Polyelectrolyte in Aqueous Solutions”, Biomacromolecules, 11 (8), 2033–2038.

- [11] Marin A., DeCollibus D. P., Andrianov A. K., (2010), "Protein Stabilization in Aqueous Solutions of Polyphosphazene Polyelectrolyte and Non-Ionic Surfactants", *Biomacromolecules*, 11 (9), 2268–2273.
- [12] Wang L., Ye Y., Zhong S. B., Zhao Y. F., (2009), "Polydentate Cyclotriphosphazene Ligands: Design, Synthesis and Bioactivity", *Chinese Chemical Letters*, 20 (1), 58–61.
- [13] Morford R. V., Kellam E. C., Hofmann M. A., Baldwin R., Allcock H. R., (2000), "A fire-resistant Organophosphorus Gel Polymer Electrolyte Additive for Use in Rechargeable Lithium Batteries", *Solid State Ionics*, 133 (3-4), 171-177.
- [14] Klein R. J., Welna D. T., Weikel A. L., Allcock H. R., Runt J., (2007), "Counterion Effects on Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Doped Polyphosphazene and Polyphosphazene Ionomers", *Macromolecules*, 40 (11), 3990-3995.
- [15] Asmafiliz N., Kılıç Z., Öztürk A., Hökelek T., Koç L.Y., Açık L., Kısa Ö., Albay A., Üstündağ Z., Solak A. O., (2009), Phosphorus-Nitrogen Compounds. 18. "Syntheses, Stereogenic Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives", *Inorganic Chemistry*, 48 (21), 10102-10116.
- [16] İlter E. E., Asmafiliz N., Kılıç Z., Açık L., Yavuz M., Bali E. B., Solak A. O., Büyükkaya F., Dal H., Hökelek T., (2010), "Phosphorus–nitrogen Compounds: Part 19. Syntheses, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Monoferrocenylcyclotriphosphazenes", *Polyhedron*, 29, 2933–2944.
- [17] Cameron T.S., Borecka B., Kwiatkowski W., (1994), "Observed and Theoretical Deformation Density Studies of the Aziridinyl, Benzene and Phosphazene Rings in the Crystal Structure of the Benzene Solvate of Hexaaziridinylcyclotriphosphazene", *Journal of American Chemical Society*, 116, 1211-1219.
- [18] Beşli S., Mutlu C., Yuksel F., (2015), "Ansa versus Spiro Selectivity in Substitution Reactions of a Mono Ansa Fluorodioxycyclotriphosphazene Derivative with Diols", *Polyhedron*, 100, 146-154.
- [19] Cho J.K., Chun C., Kuh H.J., Song S.C., (2012), "Injectable Poly(organophosphazene)-camptothecin Conjugate Hydrogels: Synthesis, Characterization, and Antitumor Activities", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 81 (3), 582-590.
- [20] Kumbar S. G., Bhattacharyya S., Nukavarapu S. P., Khan Y. M., Nair L. S., Laurencin C. T., (2006), "In Vitro and In Vivo Characterization of Biodegradable Poly(organophosphazenes) for Biomedical Applications",

- [21] Bešli S., Coles S. J., Davies D., Erkovan A. O., Hursthouse M. B., Kılıç A., (2008), "Stable P-N bridged cyclophosphazenes with a spiro or ansa arrangement", *Inorganic Chemistry*, 47, 5042-5044.
- [22] Bešli S., Coles S. J., Davies D., Kılıç A., Shaw R.A., (2011), "Bridged cyclophosphazenes resulting from deprotonation reactions of cyclotriphosphazenes bearing a P-NH group", *Dalton Transaction*, 40, 5307-5315.
- [23] Bešli S., Yuksel F., Davies D., Kılıç A., (2012), "Conversion of a cyclotriphosphazene to a cyclohexaphosphazene by ring expansion", *Inorganic Chemistry*, 51, 6434-6436.
- [24] Bešli S., Mutlu C., İbişoğlu H., Yuksel F., Allen C. W., (2015), "Synthesis of a new class of fused cyclotetraphosphazene ring systems", *Inorganic Chemistry*, 54 (1), 334-341.
- [25] Bešli S., Doğan S., Mutlu C., Yüksel F., (2015), "The first substitution reactions of *N,N*-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene", *Polyhedron*, 98, 230-237.
- [26] Allcock H. R., (2003), "Chemistry and Application of Polyphosphazenes", Wiley Interscience, Hoboken, NJ.
- [27] Gleria M., De Jaeger R. (Eds.), (2004), "Applicative aspects of cyclophosphazenes", Nova Science Publishers, New York.
- [28] Sun J., Yu Z., Wang X., Wu D., (2014), "Synthesis and performance of cyclomatrix polyphosphazene derived from trispiro-cyclotriphosphazene as a halogen-free nonflammable material", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 231-238.
- [29] Allen C.W., Haiduc I., Sowerby B.D. (Eds.), (1987), "The chemistry of inorganic homo- and hetero-cycles", Academic Press, London, 501.
- [30] Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Yeşilot S., Gürek G. A., Kılıç A., Ahsen V., (2008), "The synthesis, spectroscopic and thermal properties of phenoxycyclotriphosphazanyl-substituted phthalocyanines", *Dyes and Pigments*, 79, 14-23.
- [31] Ün İ., İbişoğlu H., Ün Ş.Ş., Coşut B., Kılıç A., (2013), "Synthesis characterizations, thermal and photophysical properties of cyclophosphazenes containing adamantane units", *Inorganica Chimica Acta*, 219-226.
- [32] Coşut B., Yeşilot S., (2012), "Synthesis thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazanyl substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Polyhedron*, 35, 101-107.

- [33] Coşut B., Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2009), "The synthesis thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes", *Polyhedron*, 28, 2510-2516.
- [34] Davies D.B., Clayton T.A., Eaton R.J., Shaw R.A., Egan A., Hursthouse M.B., Sykara G., Porwollik-Czomperlik I., Siwy M., Brandt K., (2000), "Chiral Configurations of Cyclophosphazenes", *J. Amer. Chem. Soc.*, 122, 12447-12457.
- [35] Beşli S., Davies D. B., Kılıç A., Shaw R. A., Şahin Ş., Uslu A., Yeşilot S., (2006), "Comparison of high-performance liquid chromatography of cyclotriphosphazene derivatives with one or two equivalent stereogenic centres", *J Chrom. A.*, 1132, 201-205.
- [36] Şahin Ün Ş., Uslu A., Yeşilot S., Ün İ., Coşut B., Yüksel F., Kılıç A., (2011), "The investigation of stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives with two different chiral centres", *Polyhedron*, 30, 1587-1594.
- [37] Coles S. J., Davies D.B., Eaton R.J., Kılıç A., Shaw R. A., Yenilmez Ciftci G., (2006) "Structural and stereogenic properties of spiro- and ansa-substituted 1,3-propanedioxy derivatives of a spermine-bridged Cyclotriphosphazene", *Polyhedron*, 25, 953-962.
- [38] Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R. A., Uslu A., (2004), "Chiral configurations of spirane-bridged cyclotriphosphazenes", *Eur. J. Org. Chem.*, 1881-1886.
- [39] Uslu A., Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R. A., (2005), "Stereoisomerism in pentaerythritol-bridged cyclotriphosphazene tri-spiranes: spiro and ansa 1,3-propanedioldioxy disubstituted derivatives", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1042-1047.
- [40] Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Uslu A., (2006), "The structural and stereogenic properties of pentaerythritoxy-bridged cyclotriphosphazene derivatives: spiro-spiro, spiro-ansa and ansa-ansa isomers", *Dalton Trans.*, 1302-1312.
- [41] Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A., Uslu A., (2007), "Stereogenic properties of spiranes combined with four equivalent conventional centres of chirality", *Dalton Trans.*, 2040-2047.
- [42] Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A., Şahin S., Shaw R.A., Uslu A., (2007), "Stereogenic properties of spiranes combined with one or two equivalent conventional centres of chirality" *J. Organomet. Chem.*, 692, 2811-2821.
- [43] Bui T, Coles S.J., Davies D.B., Drake A.F., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Yeşilot S., (2005), "Chiral separation and CD characterisation of enantiomeric cyclotriphosphazene derivatives", *Chirality*, 17, 438-443.

- [44] Coles S. J., Davies D. B., Hurthouse M. B., Kılıç A., Çoşut B., Yeşilot S., (2009), "Absolute structure determination as a reference for the enantiomeric resolution of racemic mixtures of cyclophosphazenes via chiral high-performance liquid chromatography", *Acta Cryst. B*, 65, 355-362.
- [45] Çoşut B., İbişoğlu H., Kılıç A., Yeşilot S., (2009), "Synthesis and enantiomeric analysis of cyclotriphosphazene derivatives with one centre of chirality", *Inorganic Chimica Acta*, 362, 4931-4936.
- [46] Lawson G. T., Rivals F., Tascher M., Jacob C., Bickley J. F., Steiner A., (2000), "cis-Trihydrogen cyclotriphosphazenes-acidic anions in strongly basic media", *Chemical Communications*, 5, 341-342.
- [47] Jung, J. H., Zhang, H., Neilson, W., (2002), "Deprotonation-Substitution Reactions of Cyclic Methylphenylphosphazenes: Synthesis and Structures of Nongeminal P-Ethyl, P-Phenyl Cyclotriphosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 41, 6720-6725.
- [48] Richards P. I., Steiner A., (2005), "A Spirocyclic System Comprising Both Phosphazane and Phosphazene Rings", *Inorganic Chemistry*, 44, 275-281.
- [49] Bešli S., Coles S. J., Davies D., Erkovan A. O., Hurthouse M. B., Kılıç A., (2008), "Stable P-N Bridged Cyclophosphazenes with a Spiro or Ansa Arrangement", *Inorganic Chemistry*, 47 (12), 5042-5044.
- [50] Bešli S., Coles S. J., Davies D., Kılıç A., Shaw R.A., (2011), "Bridged cyclophosphazenes resulting from deprotonation reactions of cyclotriphosphazenes bearing a P-NH group", *Dalton Trans.*, 40 (19), 5307-5315.
- [51] Bešli S., Yuksel F., Davies D., Kılıç A., (2012), "Conversion of a cyclotriphosphazene to a cyclohexaphosphazene by ring expansion", *Inorg. Chem.*, 51 (12), 6434-6436.
- [52] Bešli S., Mutlu C., İbişoğlu H., Yuksel F., Allen C. W., (2015), "Synthesis of a new class of fused cyclotetraphosphazene ring systems", *Inorg. Chem.*, 54 (1), 334-341.
- [53] Bešli S., Doğan S., Mutlu C., Yuksel F., (2015), "The first substitution reactions of *N,N*-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene", *Polyhedron*, 98, 230-237.
- [54] Bešli S., Mutlu Balcı C., Cantürk H., Doğan S., Yuksel F., Allen W. C., (2016), "Unexpected ring expansion of a four-membered cyclophosphazane", *Inorg. Chem.*, 55 (16), 7832-7834.
- [55] Bešli S., Doğan S., Mutlu Balcı C., Yuksel F., (2017), "The reaction of *N,N*-spiro bridged octachlorobis(cyclotriphosphazene) with 1,3-propanediol: comparison with 1,2-ethanediol", *Polyhedron*, 122, 61-70.

- [56] Öztürk E., Okumuş A., Kılıç Z., Kılıç A., Kayalak H., Açık L., Çerçi A. N., Türk M., Hökelek T., (2019), "Phosphorus-nitrogen compounds. Part 44. The syntheses of N,N-spiro bridged cyclotriphosphazene derivatives with (4-fluorobenzyl) pendant arms: Structural and stereogenic properties, DNA interactions, antimicrobial and cytotoxic activities", *Inorganica Chimica Acta*, 486, 172-184.
- [57] Beşli S., Mutlu Balcı C., Uslu A., Allen W. C., (2017), "New synthetic approach to molecular rods using cyclophosphazene-based oligospiranes", *Inorg. Chem.*, 56 (16), 9413-9416.
- [58] Mutlu Balcı C., Beşli S., Yuksel F., Allen W. C., (2018), "Observation of an alternate pathway in the deprotonation of an isobutylaminocyclotetraphosphazene", *Inorganic Chemistry Communications*, 92, 84-90.
- [59] Potin Ph., Jaeger D. R., (1991), "Polyphosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications", *European Polymer Journal*, 24 (4), 341-348.
- [60] Gleria M., Jaeger D. R., (2004), "Phosphazenes: A worldwide insight", Nova Science Pub Inc. New York.
- [61] Singler R. E., Sennet M. S., Willingham R. A., (1988), "Phosphazene polymers-synthesis, structure, and properties", *ACS Symposium Series*, 360, 268-276.
- [62] Mutlu Balcı C., Beşli S., (2017), "The synthesis and thermal properties of fluorodioxy-substituted N,N-spiro bridged cyclotriphosphazenes", *Polyhedron*, 126, 49-59.
- [63] Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A., Uslu A., (2006), "The structural and stereogenic properties of pentaerythritoxy-bridged cyclotriphosphazene derivatives: Spiro-spiro, spiro-ansa and ansa-ansa isomers", *Dalton Transactions*, 6 (10), 1302-1312.
- [64] Ainscough E. W., Brodie A. M., Chaplin A. B., Derwahl A., Harrison J. A., Otter C. A., (2007), "Conformational flexibility in 2,2'-dioxybiphenyl-chloro-cyclotetraphosphazenes and its relevance to polyphosphazene analogues", *Inorganic Chemistry*, 46 (7), 2575-2583.
- [65] Kumar D., Singh J., Elias J. A., (2014), "Chiral multidentate oxazoline ligands based on cyclophosphazene cores: synthesis, characterization and complexation studies", *Dalton Transactions*, 43, 13899-13912.
- [66] Kajiyama K., Setone Y., Aoyagi K., Yuge H., (2016), "Chiral HPLC separation, absolute structural elucidation, and determination of stereochemical stability of trans -bis[2-(2-pyridinyl)aminophenolato] cyclotriphosphazene", *Chirality*, 28 (7), 556-561.
- [67] Uslu A., Yeşilot S., (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 28-67.

- [68] Bešli S., Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A., Yenilmez Çiftçi G., Yeşilot S., (2003), "Anomalous NMR behavior of meso compounds with remote stereogenic centers on addition of chiral shift reagent or chiral solvating agent", *Journal of American Chemical Society*, 125 (16), 4943-4950.
- [69] Mutlu Balcı C., Bešli S., Yuksel F., (2017), "Synthesis and stereogenic properties of N,N-spiro bridged bis(cyclotriphosphazene) compounds containing two equivalent chiralcentres", *Polyhedron*, 137, 24-33.
- [70] Mutlu Balcı C., Bešli S., (2019), "N,N-Spiro bridged bis(cyclotriphosphazene) derivatives with four equivalentchiral centres: Synthesis, characterization and stereogenic properties", *Inorganica Chimica Acta*, 497, 119093.
- [71] Brandt K., Porwolik-Czomperlik I., Siwy M., Kupka T., Shaw R.A., Ture S., Clayton A., Davies D.B., Hursthouse M.B., Sykara G.D., (1999), "A Regioselective Route to New Polytopic Receptors by Diaminolysis of Chlorocyclotriphosphazatriene-Containing Crown Ethers", *J. Org. Chem.*, 64 (20), 7299-7304.
- [72] Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A., Şahin Ş., Shaw R. A., Uslu A., (2007), "Stereogenic properties of spiranes combined with one or two equivalent conventional centres of chirality", *J. Org. Chem.*, 692 (13), 2811-2821.
- [73] Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A., Şahin Ş., Shaw R. A., Uslu A., (2007), "Stereogenic properties of spiranes combined with four equivalent conventional centres of chirality", *Dalton Trans.*, 20, 2040-2047.
- [74] Coles S. J., Davies D. B., Eaton J. R., Hursthouse M. B., Kılıç A., Shaw R. A., Şahin Ş., Uslu A., Yeşilot S., (2004), "Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazene: cis (meso) and trans (racemic) isomers", *Inorg. Chem Comm.*, 7, 657-661.
- [75] Snyder R. L., Kirkland J. J., Glajch L. J., (1997), "Practical HPLC Method Development", 2nd Edition, Wiley-Interscience.
- [76] Uslu A., Yeşilot S., (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 28-67.
- [77] Bilge S., Demiriz Ş., Okumuş A., Kılıç Z., Tercan B., Hökelek T. and Büyükgüngör O., (2006), "Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part 13. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Stereogenic and Anisochronic Properties of Novel 88 spiro-ansa-spiro-, spiro-bino-spiro- and spiro-Crypta Phosphazene Derivatives", *Inorg. Chem.*, 45(21), 8755-876.
- [78] Elmas G., Okumuş A., Kılıç Z., Hökelek T., Açık L., Dal H., Ramazanoğlu N., Koç L.Y., (2012), "Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological

Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa spiro- and Ansa-spiroansa-cyclotetraphosphazenes”, *Inorg. Chem.*, 51, 12841–12856.

- [79] Elmas G., Okumuş A., Koç L.Y., Soltanzade H., Kılıç Z., Hökelek T., Dal H., Açık L., Üstündağ Z., Dündar D., Yavuz M., (2014), “Phosphorus-nitrogen compounds. Part 29. Syntheses, crystal structure, spectroscopic and 74 83 stereogenic properties, electrochemical investigations, antituberculosis, antimicrobial and cytotoxic activities and DNA interactions of ansa-spiroansa cyclotetraphosphazenes”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 87, 662-676.
- [80] Asmafiliz N., İlter E.E., Işıklan M., Kılıç Z., Tercan B., Çaylak N., Hökelek T., Büyükgüngör O., (2007), “Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic spiro-crypta phosphazenes”, *Journal of Molecular Structure*, 832, 172-183.
- [81] Işıklan M., Asmafiliz N., Özalp E.E., İlter E.E., Kılıç Z., Çoşut B., Yeşilot S., Kılıç A., Öztürk A., Hökelek T., Koç Bilir L.Y., Açık L. and Akyüz E., (2010), “Phosphorus-nitrogen compounds. 21. Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclic phosphazene derivatives. The NMR behaviors of chiral phosphazenes with stereogenic centers upon the addition of chiral solvating agents”. *Inorg. Chem.*, 49, 7057-7071.
- [82] Davies D. B., Clayton T.A., Eaton R. J., Shaw R. A., Egan, A., Hursthouse M. B., Sykara, G. D., Czomperlik I., Siwy M. and Brandt K., (2000), “Chiral Configurations of Cyclophosphazenes”, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 12447-12457.
- [83] Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Hursthouse M. B., Kılıç A., Mayer T. A., Shaw R. A., Yenilmez G., (2002), “Chiral Configurations of Sperminebridged Cyclotriphosphazatrienes”, *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, 3, 365-370.
- [84] Sullivan, G. R., (1978), “Chiral lanthanide shift reagents”, *Topics in Stereochemistry*, 10, 287-329.
- [85] Yeşilot S., ve Çoşut B., (2007), “Comparison of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives containing two equivalent centres of chirality: cis (meso) and trans (racemic) isomers”, *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 88-93
- [86] Beşli S., Allen W. C., Balcı Mutlu C., Kara G., Yeşilot S., Uslu A., (2017), “Stereochemical aspects of cyclotriphosphazenes: Prochiral and pseudo-asymmetric phosphorous atoms
- [87] Beşli S., Davies D. B., Kılıç A., Shaw R. A., Şahin Ş., Uslu A., Yeşilot S., (2006), “Comparison of high-performance liquid chromatography of cyclotriphosphazene derivatives with one or two equivalent stereogenic centres”, *Journal of Chromatography A*, 1132, 201-205.

- [88] Bešli S., Coles J. S., Davies B. D., Eaton J. R., Kılıç A., Shaw A. R. (2006), "Competitive formation spiro and ansa derivatives in the reactions of tetrafluorobutane-1,4-diol with hexachlorocyclotriphosphazene: A comparison with butane-1,4-diol", *Polyhedron*, 25, 963-974.
- [89] Bešli S., Coles J. S., Davarcı D., Davies B. D., Hursthouse B. M., Kılıç A. (2007) "Formation of spiro and ansa derivatives in the reaction of 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentane-1,5-diol with cyclotriphosphazene: Comparison with 2,2,3,3-tetrafluorobutane-1,4-diol", *Polyhedron*, 26, 5283-5292.
- [90] Bešli S., Coles J. S., Davies B. D., Erkovan O. A., Hursthouse B. M., Kılıç A. (2009), "Single-,double- and triple-bridged derivatives of cyclotriphosphazenes with an octafluorohexane-1,6-diol", *Polyhedron*, 28, 3593-3599.
- [91] Eçik Tanrıverdi E., Bešli S., Yenilmez Çiftçi G., Davies B. David., Kılıç A., Yuksel F. (2012), "Stereo-selectivity in a cyclotriphosphazene derivative bearing an exocyclic P-O moiety", *Dalton Transactions*, 41, 22, 6715-6725.
- [92] Bešli S., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A., Mayer T. A., Shaw R. A. Uslu A. (2002), "Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 4. Steric and electronic effects in dibenzylamino derivatives of hexachlorocyclotriphosphazatriene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-diphenylcyclotriphosphazatriene" *Acta Crystallographica Section B*, B58, 545-552.
- [93] Bešli S. Mutlu Balcı C., Palabıyık D., (2020) "The Reactions of Cyclophosphazenes with Diols" *Diols: Synthesis and Reactions*, Estelle Ballard (Editor), NovaScience, ISBN:978-1-53617-226-3.

ÖZGEÇMİŞ

Ceylan MUTLU BALCI 1989 yılında Bulgaristan/Haskova’da doğdu. 2007 yılında başladığı Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü 2011 yılında bölüm üçüncüsü olarak tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü) Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. Ocak 2014 tarihinde yüksek lisans eğitimini Prof. Dr. Serap BEŞLİ danışmanlığında başarı ile tamamlayarak yine aynı yıl aynı anabilim dalında doktora eğitimine başladı. Şubat 2014 – Şubat 2020 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya ABD’nda Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı. 2020 Şubat ayından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü’nde Öğretim Görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Ceylan MUTLU BALCI, evli ve bir erkek çocuk annesidir.

EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Uluslararası (SCI)

Yayınlar, Kitap Bölümü, Ulusal ve Uluslararası Bildiriler

Mutlu Balcı C., Beşli S., (2017), "The synthesis and thermal properties of fluorodioxy-substituted *N,N*-spiro bridged cyclotriphosphazenes", Polyhedron, 126, 49-59.

Mutlu Balcı C., Beşli S., Yuksel F., (2017), "Synthesis and stereogenic properties of *N,N*-spiro bridged bis(cyclotriphosphazene) compounds containing two equivalent chiral centres", Polyhedron, 137, 24-33.

Mutlu Balcı C., Beşli S., (2019), "The synthesis and thermal properties of fluorodioxy-substituted *N,N*-spiro bridged cyclotriphosphazenes", Inorganica Chimica Acta, 497, 119093.

Beşli S., Mutlu Balcı C., Palabıyık D., (2020) " The Reactions of Cyclophosphazenes with Diols" Diols: Synthesis and Reactions, Estelle Ballard (Editor), NovaScience, ISBN:978-1-53617-226-3.

Mutlu Balcı C., Beşli S., (2019),"P-N Köprülü Siklotrifosfazen Bileşiklerinin Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi" S-285 (Sözlü Sunum) 31. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2019, İstanbul

Mutlu Balcı C., Beşli S., (2019),"Siklofosfazen Bileşiklerinde De-protonasyon Reaksiyonları" VII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, OP-50 (Sözlü Sunum) 19-22 Haziran 2019, ÇORUM

Mutlu Balcı C., Beşli S., Yuksel F., (2018), " Synthesis and Characterization of P-N Spiro Bridged Cyclotriphosphazene Derivatives with Two Equivalent Centers of Chirality" ChemBioCon18, Sharm El Sheikh-Egypt, PP-41, 11-14 July 2018.

Mutlu Balcı C., Beşli S., (2017), "Fluorodioxy Substituted Cyclophosphazene and Investigation of Thermal Properties" 3rd International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017), Bodrum-TURKEY, P95, 26-30 August 2017.

Ek B: Sentezlenen Bileşiklerin X-Ray Analiz Sonuçları

Tablo B1.1: 5b ve 6a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	5b	6a
Kapalı formül	$C_{18}H_{26}Cl_4F_{12}N_8O_4P_6$	$C_{12}H_{18}ClF_8N_4O_4P_3$
Formül ağırlığı	974.09	562.66
Sıcaklık (K)	173(2)	173(2)
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	P 1 21/n 1	P 1 21/c 1
a(Å)	14.267(2)	12.6626(15)
b(Å)	11.7791(17)	14.3513(17)
c (Å)	22.347(4)	12.3482(16)
α (°)	90°	90°
β (°)	96.791(10)°	106.569(7)
γ (°)	90°	90°
Hücre hacmi (Å ³)	3729.10(10)	2150.80(5)
Z	4	4
Hücre yoğunluğu (mg/m ³)	1.735	1.738
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.676	0.498
F(000)	1952	1136
Kristal boyutu (mm ³)	0.07 x 0.08 x 0.16	0.09 x 0.17 x 0.31
θ_{max} (°)	25.00	25.00
Alınan yansıma sayısı	28978	14716
Kullanılan yansıma sayısı	6546	3795
R _{int}	0.1655	0.1158
Parametre sayısı	471	293
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.0686	0.0510
wR (bütün data)	0.1616	0.1314
$\Delta\rho_{max} / min$ (eÅ ⁻³)	0.651/-0.511	0.389/-0.565

Tablo B1.2: 7b ve 8b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	7b	8b
Kapalı formül	C ₂₈ H ₃₄ F ₂₄ N ₈ O ₈ P ₆	C ₉ H ₁₄ Cl ₃ F ₆ N ₄ O ₂ P ₃
Formül ağırlığı	1252.45	523.50
Sıcaklık (K)	173(2)	173(2)
Kristal sistemi	monoklinik	monoklinik
Uzay grubu	P 1 21/c 1	P 1 21 1
a(Å)	12.2560(5)	10.284(3)
b(Å)	17.0648(6)	16.875(5)
c (Å)	11.7041(4)	17.653(5)
α (°)	90°	90°
β (°)	109.553(2)	105.979(7)
γ (°)	90°	90°
Hücre hacmi (Å ³)	2306.71(15)	2945.20(14)
Z	2	6
Hücre yoğunluğu (mg/m ³)	1.803	1.771
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.386	0.751
F(000)	1256	1572
Kristal boyutu (mm ³)	0.21 x 0.32 x 0.39	0.15 x 0.16 x 0.40
$\theta_{\max}$ (°)	25.00	25.00
Alınan yansıma sayısı	15742	22348
Kullanılan yansıma sayısı	4065	9897
R _{int}	0.0549	0.0768
Parametre sayısı	335	739
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.0511	0.0533
wR (bütün data)	0.1335	0.1277
$\Delta\rho_{\max} / \min$ (eÅ ⁻³)	1.098/ -0.543	0.580/-0.657

Tablo B1.3: 9a ve 9b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	9a	9b
Kapalı formül	$C_{16}H_{26}Cl_4F_8N_8O_4P_6$	$C_{18}H_{26}Cl_4F_{12}N_8O_4P_6$
Formül ağırlığı	874.07	974.09
Sıcaklık (K)	174(2)	173(2)
Kristal sistemi	triclinic	monoclinic
Uzay grubu	P -1	P 1 21/c 1
a(Å)	9.6851(6)	10.383(3)
b(Å)	12.7690(8)	19.005(5)
c (Å)	14.3096(9)	18.798(5)
α (°)	89.591(4)	90°
β (°)	73.955(4)	103.318(8)
γ (°)	73.591(4)	90°
Hücre hacmi (Å ³)	1626.61(18)	3609.6(17)
Z	2	4
Hücre yoğunluğu (mg/m ³)	1.785	1.792
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.746	0.698
F(000)	880	1952
Kristal boyutu (mm ³)	0.17 x 0.26 x 0.29	0.13 x 0.16 x 0.25
$\theta_{\max}$ (°)	25.00	25.00
Alınan yansıma sayısı	14495	26290
Kullanılan yansıma sayısı	5740	6358
R _{int}	0.1105	0.1555
Parametre sayısı	417	479
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.0594	0.0635
wR (bütün data)	0.1609	0.1866
$\Delta\rho_{\max} / \min$ (eÅ ⁻³)	0.489 /-0.862	0.993/ -0.450

Tablo B1.4: 12a,12b ve 15a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	12a	12b	15a
Kapalı formül	$C_{14}H_{32}Cl_4N_{10}O_2P_6$	$C_{14}H_{32}Cl_4N_{10}O_2P_6$	$C_{64}H_{74}Cl_4N_{12}P_6$
Formül ağırlığı	700.11	700.11	1338.97
Sıcaklık (K)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristal sistemi	orthorhombic	orthorhombic	Monoclinic
Uzay grubu	P b c a	P c a 21	$P2_1/c$
a(Å)	8.8504(11)	10.0603(5)	16.5275 (17)
b(Å)	16.7444(19)	24.0671(13)	22.477 (2)
c (Å)	20.708(2)	11.9952(6)	9.0162 (10)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	90	96.344 (7)
γ (°)	90	90	90
Hücre hacmi (Å ³)	3068.8(6)	2904.3(3)	3328.9 (6)
Z	4	4	2
Hücre yoğunluğu (mg/m ³)	1.515	1.601	1.336
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0.732	0.773	0.37
F(000)	1440	1440	1400
Kristal boyutu (mm ³)	0.20 x 0.23 x 0.27	0.05 x 0.21 x 0.22	0.10 × 0.15 × 0.20
θ_{max} (°)	25.00	25.00	25.00
Alınan yansıma sayısı	22129	16767	25563
Kullanılan yansıma sayısı	2707	3865	5799
R _{int}	0.0654	0.0633	0.0775
Parametre sayısı	172	330	389
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.1283	0.0546	0.0490
wR (bütün data)	0.3368	0.1377	0.1274
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	2.182 / -1.219	1.338 / -0.979	0.545/ -0.376

Tablo B1.6: 5b, 6a ve 7b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	5b	6a	7b
P1-N1	1.587(5)	1.591(3)	1.595(3)
P1-N3	1.602(6)	1.594(3)	1.586(3)
P2-N1	1.576(5)	1.568(3)	1.570(3)
P2-N2	1.584(5)	1.583(3)	1.574(3)
P3-N2	1.571(6)	1.580(3)	1.580(3)
P3-N3	1.558(5)	1.565(3)	1.570(3)
P1-N4	1.658(6)	1.621(3)	1.661(3)
P1-N5	1.665(5)		
P4-N4	1.670(5)		
P4-N5	1.667(5)		
P4-N6	1.578(6)		
P4-N8	1.599(6)		
P5-N6	1.566(5)		
P5-N7	1.574(5)		
P6-N7	1.580(6)		
P6-N8	1.573(5)		
N1-P1-N3	115.1(3)	114.67(16)	115.13(14)
N1-P2-N2	118.8(3)	118.30(16)	119.61(15)
N2-P3-N3	120.2(3)	117.88(16)	119.14(15)
P2-N1-P1	122.5(4)	123.15(19)	122.44(17)
P3-N2-P2	118.7(3)	120.72(19)	119.68(18)
P3-N3-P1	122.8(4)	123.2(2)	123.06(16)
P4-N6-P5	123.4(4)		
P5-N7-P6	119.0(3)		
P4-N8-P6	122.3(4)		
N6-P4-N8	114.3(3)		
N6-P5-N7	119.5(3)		
Bükülme, Q for P ₃ N ₃ halkaları	0.130(4)	0.159(2)	0.103(2)
	0.174(4)		
P ₃ N ₃ halkasından maksimum sapma	0.091(3) (P2)	0.100(3) (N3)	0.0708(11) (P1)
	0.113(6) (N8)		

Tablo B1.7: 8b, 9a ve 9b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	8b	9a	9b
P1-N1	1.581(7)	1.597(4)	1.590(6)
P1-N3	1.593(7)	1.599(4)	1.589(6)
P2-N1	1.560(7)	1.565(4)	1.580(5)
P2-N2	1.589(7)	1.582(4)	1.575(6)
P3-N2	1.579(7)	1.575(4)	1.588(6)
P3-N3	1.566(7)	1.581(4)	1.582(5)
P1-N4	1.610(7)	1.674(4)	1.661(5)
N1-P1-N3	117.7(4)	115.5(2)	116.5(3)
N1-P2-N2	117.6(4)	118.8(2)	119.0(3)
N2-P3-N3	118.5(4)	118.8(2)	118.2(3)
P2-N1-P1	121.0(4)	123.0(3)	121.9(4)
P3-N2-P2	119.0(4)	119.6(3)	118.6(3)
P3-N3-P1	121.4(4)	122.4(2)	122.2(4)
P ₃ N ₃ halkaları için bükülme, (Q)	0.213(6)	0.127(3)	0.198(4)
P ₃ N ₃ halkasından maksimum sapma	0.141(3) (P2)	0.087(5) (N2)	0.138(6) (N2)

Tablo B1.8: 12a Bileşiminin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	12a		12a
P1-N1	1.573(8)	P1-N1-P2	127.0(5)
P1-N3	1.588(7)	P2-N2-P3	120.8(5)
P2-N1	1.578(8)	P3-N3-P1	121.7(5)
P2-N2	1.587(9)	N1-P2-N2	114.7(5)
P3-N2	1.568(9)	N2-P3-N3	120.7(4)
P3-N3	1.558(8)	N3-P1-N1	121.7(3)
P1-N4	1.672(9)	N4-P1-N4#	86.0(5)
P1-N7		P1-N4-P1#	94.0(5)
		12a	
P ₃ N ₃ halkasındaki bükülme (Q) değeri		0.078(8)	
5 üyeli halkalardaki sapma		0.056(17) (C1)	
P ₃ N ₃ halkasındaki maksimum sapma		0.051(10) (N2)	

Tablo B1.8: 12b Bileşiğinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	12b		12b
P1-N1	1.566(7)	P1-N1-P2	126.5(5)
P1-N3	1.607(7)	P2-N2-P3	120.6(5)
P2-N1	1.589(7)	P3-N3-P1	121.4(4)
P2-N2	1.597(8)	N1-P2-N2	115.3(4)
P3-N2	1.573(7)	N2-P3-N3	120.9(4)
P3-N3	1.562(6)	N3-P1-N1	114.8(4)
P1-N7	1.670(7)	P1-N4-P1#	
P1-N8	1.665(7)	P4-N4-P5	126.7(5)
P4-N7	1.677(7)	P5-N5-P6	121.3(4)
P4-N8	1.673(7)	P6-N6-P4	121.5(4)
P4-N4	1.572(7)	N4-P5-N5	114.8(4)
P4-N6	1.609(7)	N5-P6-N6	120.7(4)
P5-N4	1.587(7)	N6-P4-N4	114.4(3)
P5-N5	1.598(8)	P1-N8-P4	95.6(4)
P6-N5	1.572(8)	P1-N7-P4	95.2(4)
P6-N6	1.563(6)	N8-P4-N7	84.3(3)
		N7-P1-N8	84.8(3)
		12b	
P ₃ N ₃ halkasındaki bükülme (Q) değeri		Düzlemsel	
		Düzlemsel	
5 üyeli halkalardaki sapma		0.172(11) (N9)	
		-0.187(10) (N10)	
P ₃ N ₃ halkasındaki maksimum sapma		0.047(3) (P1)	
		-0.052(3) (P4)	

Tablo B1.9: 15a Bileşiminin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	15a		15a
P1-N1	1.581(3)	P1-N1-P2	120.46(16)
P1-N3	1.581(3)	P2-N2-P3	121.88(16)
P2-N1	1.573(3)	P3-N3-P1	123.07(15)
P2-N2	1.577(3)	N1-P2-N2	118.71(14)
P3-N2	1.589(2)	N2-P3-N3	115.48(13)
P3-N3	1.585(3)	N3-P1-N1	117.85(14)
P3-N6	1.667(2)	N6-P3-N6#	85.07(13)
P1-N4	1.618(3)	P3-N6-P3#	94.93(13)
P2-N5	1.622(2)	N3-P3-N6	114.77(13)
P1-Cl1	2.0471(12)	N3-P3-N6#	111.35(13)
P2-Cl2	2.0669(12)		
15a			
P ₃ N ₃ halkasındaki bükülme (Q) değeri		0.177(2)	
P ₃ N ₃ halkasındaki maksimum sapma		-0.111(3) (N2)	