T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMİNAL AZOL GRUPLARI İÇEREN BİNAFTOKSİ SÜBSTİTÜE KİRAL FOSFAZENLER VE RUTENYUM (II) KOMPLEKSLERİ

DERYA IŞIL SARIOĞULLARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEMİNAL AZOL GRUPLARI İÇEREN BİNAFTOKSİ SÜBSTİTÜE KİRAL FOSFAZENLER VE RUTENYUM (II) KOMPLEKSLERİ

DERYA IŞIL SARIOĞULLARI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

BINAPHTOXY SUBSTITUTED CHIRAL PHOSPHAZENES CONTAINING GEMINAL AZOLE GROUPS AND THEIR RUTENIUM (II) COMPLEXES

DERYA IŞIL SARIOĞULLARI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/07/2021 tarih ve 2021/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Derya Işıl SARIOĞULLARI'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE : Prof. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Ümit DEMİR
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Fosfor-azot bileşiklerinden olan fosfazenler, yapısında kolay yer değiştirme yapabilen halojen grupları içermektedir. Farklı özelliklerde olan nükleofiller ile sübstitüe olmasıyla yeni ve farklı özellik gösteren fosfazen türevleri elde etmek mümkündür. Ayrıca, kiral merkez bulundurabilen ya da kiral merkez oluşturan gruplarla olan türevleri yine kiral özellik gösteren yeni tip türevler oluşturup geçiş metalleri ile kolaylıkla koordinasyon bileşikleri verebilmelerinden dolayı çoğu uygulamalarda ligand olarak kullanılabilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında hedeflenen molekülleri sentezlemek amacı ile yapısında heteroatomları (P-N) bulunduran halkalı trifosfazen bileşiği ($N_3P_3Cl_6$) ile binaftol ve çeşitli azol grupları sübstitüe edilerek kiral halkalı fosfazen türevleri elde edilip yapıları aydınlatılmış ve daha sonra rutenyum ile kompleksleşme reaksiyonları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, Hekzaklorosiklotrifosfazen, Kiral, Rutenyum.

SUMMARY

Phosphazenes, one of the phosphorus-nitrogen compounds, contain halogen groups that can be easily replaced in their structure. It is possible to obtain new and different phosphazene derivatives by substituting nucleophiles with different properties. In addition, phosphazene derivatives with chiral centre containing or chiral centre producing groups can be used as ligands in many applications because they can form new types of derivatives with chiral properties and easily give coordination compounds with transition metals.

Within the scope of this thesis, chiral cyclic phosphazene derivatives were obtained by substituting the triphosphazene compound ($N_3P_3Cl_6$) containing heteroatoms (P-N) in its structure with binaphthol and various azole groups in order to synthesize the aimed molecules. The structures of obtained molecules were elucidated and their complexation reactions with ruthenium were investigated.

Key Words: Phosphazene, Hexachlorocyclotriphosphazene, Chiral, Ruthenium.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman bilgisi ve ilgisiyle yanımda olan ayrıca hayatımdaki önemli bir dönüm noktasını manevi desteğiyle daha kolay geçirmemi sağlayan sayın danışmanım Prof. Dr Aylin Uslu'ya,

Laboratuvar çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Orçun BALKANER ve Elif ÖZCAN'a,

Her ihtiyaç duyduğumda, en umutsuz anlarımda yanımda olup yüzümü güldüren, bana hayat sevinci veren canım anneme,

Ayrıca yüksek lisans hayatım boyunca yanımda olan ve desteğini her zaman hissetmiş olduğum sevgili eşim Hidayet SARIOĞULLARI'na,

Bu tezin oluşmasında maddi olarak desteklerinden ötürü TÜBİTAK'a (Proje No:117Z372) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURUMSAL TEMELLER	2
2.1. Fosfazenler	2
2.1.1. Fosfazenlerin Bilimsel Geçmişi	2
2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)	3
2.1.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları	4
2.1.3.1. Fosfazenin Aminoliz Reaksiyonları	5
2.1.3.2. Fosfazenin Alkoliz ve Fenoliz Reaksiyonları	7
2.1.3.3. Fosfazenin Friedel-Crafts Reaksiyonları	9
2.1.4. Halkalı Fosfazenlerin Kompleksleşme Reaksiyonları	10
2.1.5. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi	11
2.1.5.1. ^{31}P-NMR Spektroskopisi	11
2.1.5.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi	11
2.2. Fosfazenlerin Rutenyum Kompleksleri	12
3. MALZEME VE YÖNTEM	15
3.1. Laboratuvarda Kullanılan Maddeler	15
3.2. Laboratuvarda Kullanılan Cihazlar	16
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
4.1. Bileşik 1'in Sentezi	20

4.2. Bileşik 2'nin Sentezi 20
4.3. Bileşik 3'ün Sentezi 21
4.4. Bileşik 4'ün Sentezi 22
4.5. Bileşik 5'in Sentezi 22
4.6. Bileşik 3a'nın Sentezi 23
4.7. Bileşik 4a'nın Sentezi 24
4.8. Bileşik 5a'nın Sentezi 24
15. KARAKTERİZASYON 26
5.1. Bileşik 1'in Karakterizasyonu 26
5.2. Bileşik 2'nin Karakterizasyonu 28
5.3. Bileşik 3'ün Karakterizasyonu 32
5.4. Bileşik 4'ün Karakterizasyonu 35
5.5. Bileşik 5'in Karakterizasyonu 38
5.6. Bileşik 3a'nın Karakterizasyonu 41
5.7. Bileşik 4a'nın Karakterizasyonu 47
5.8. Bileşik 5a'nın Karakterizasyonu 51
6. SONUÇLAR VE YORUMLAR 56

KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 62
EKLER 63

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
°C	:	Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
^{1}H	:	Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	:	Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
^{13}C	:	Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
Hz	:	Hertz
Ru	:	Rutenyum
DCM	:	Diklorometan
DHB	:	2,5 Dihidroksi Benzoik asit
DIT	:	Ditranol
Et_2O	:	Dietil eter
Et_3N	:	Trietil amin
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
K_2CO_3	:	Potasyum Karbonat
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
MALDİ-TOF	:	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
THF	:	Tetrahidrofuran
X-Ray	:	X-ışını kırınım spektrospokisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Fosfazen bileşikleri.	2
2.2:	Trimerin yapısı ve çizgi gösterimi.	3
2.3:	Trimerin primer ve sekonder aminlerle reaksiyonu.	5
2.4:	Trimer ile aminlerin S_N1 reaksiyon mekanizması.	5
2.5:	Trimer ile aminlerin S_N2 reaksiyon mekanizması.	6
2.6:	Trimerin geminal ve nongeminal (*cis-trans*) gösterimleri.	6
2.7:	Geminal fosfazen türevi.	7
2.8:	Fosfazenlerin alkoller ile reaksiyonu.	7
2.9:	Fosfazene bağlı spiro ve ansa yapılar.	8
2.10:	Binaftoksi sübstitüe fosfazenin *R/S* konfigürasyonları.	9
2.11:	Trimerin Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonu.	9
2.12:	Fosfazen türevi ligandları.	10
2.13:	Bazı kompleks örnekleri.	11
2.14:	Fosfazen kompleksinin yapısı.	12
2.15:	Polifosfazen rutenyum bileşiği.	13
2.16:	Piridiloksi siklotrifosfazen Ru(II) kompleksi.	14
4.1:	Bileşik 1'in sentezi.	20
4.2:	Bileşik 2'nin sentezi.	20
4.3:	Bileşik 3'ün sentezi.	21
4.4:	Bileşik 4'ün sentezi.	22
4.5:	Bileşik 5'in sentezi.	22
4.6:	Bileşik 3a'nın $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$ ile sentezi.	23
4.7:	Bileşik 4a'nın $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$ ile sentezi.	24
4.8:	Bileşik 5a'nın $[Ru(p\text{-simen})Cl_2]_2$ ile sentezi.	24
5.1:	Bileşik 1'e ait yapı.	26
5.2:	Bileşik 1'e ait kütle spektrumu.	27
5.3:	Bileşik 1'e ait kütle ^{31}P NMR spektrumu.	28
5.4:	2 Bileşiğine ait yapı.	28
5.5:	Bileşik 2'ye ait kütle spektrumu.	29
5.6:	Bileşik 2'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.	30

5.7:	Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu.	31
5.8:	2 Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	31
5.9:	3 Bileşiğine ait yapı.	32
5.10:	3 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	33
5.11:	3 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	34
5.12:	3 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	35
5.13:	4. Bileşiğine ait yapı.	35
5.14:	4 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	36
5.15:	4 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	37
5.16:	4 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	38
5.17:	5 Bileşiğine ait yapı.	38
5.18:	5 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	39
5.19:	5 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	40
5.20:	5 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	41
5.21:	3a Bileşiğine ait yapı.	41
5.22:	3a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	42
5.23:	3a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	43
5.24:	3a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	44
5.25:	3a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	45
5.26:	(3a) Bileşiğinin (a) Ortep ve (b) çubuk görünümleri.	46
5.27:	4a Bileşiğine ait yapı.	47
5.28:	4a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	48
5.29:	4a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	49
5.30:	4a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	50
5.31:	4a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	51
5.32:	5a Bileşiğine ait yapı.	51
5.33:	5a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.	52
5.34:	5a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.	53
5.35:	5a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.	54
5.36:	5a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.	55
6.1:	İmidazol bağlı molekül.	57

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No: **Sayfa**

2.1: Bazı diollerin reaksiyon sonuçları. 8

3.1: Laboratuvarda kullanılan kimyasallar. 15

3.2: Yapı tayin etmek için kullanılan cihazlar. 16

4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve analiz edilen bileşikler. 17

1. GİRİŞ

Siklofosfazenler çeşitli reaksiyon şartlarına karşı yapısının bozulmadan kalması, farklı gruplarla fonksiyonlandırılabilmesi, ışık ve ısıya karşı oldukça dayanaklı olması gibi özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir [1]. Ayrıca siklofosfazenlerin rutenyum gibi geçiş metalleriyle homojen olarak gerçekleşen kataliz reaksiyonlarında kullanımı giderek artmaktadır [2]-[4]. Ketonların sentezlenen bazı rutenyum kompleksleri tarafından transfer hidrojenlenme veya hidrojenlenme ile indirgenmesi buna örnek olarak verilebilir. Bunun yanı sıra enantiyoseçici olarak davranan rutenyum kompleksleri kendilerine katalize edebilecek çeşitli reaksiyonlarda yer bulmaktadır [5].

Bu tez kapsamında rutenyum geçiş metali içeren kiral siklofosfazen komplekslerinin sentezlenmesi ve yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır. Sentezlenen halkalı fosfazen türevlerinin ve bu türevlerden elde edilen üç adet rutenyum kompleksinin karakterize edilebilmesi için NMR spektroskopisi, MALDİ-TOF, FT-IR spektroskopisi ve X-Işını kırınımı tekniklerinden yararlanılmıştır.

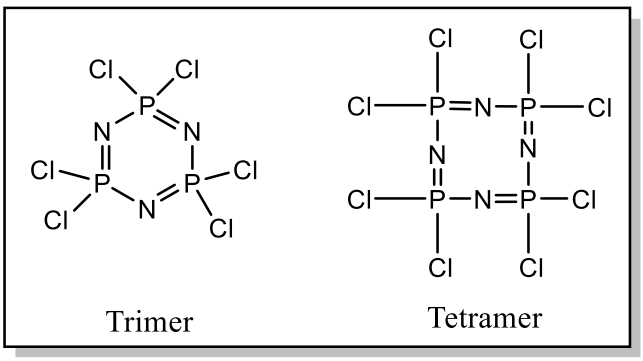
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

2.1.1. Fosfazenlerin Bilimsel Geçmişi

İlk olarak Wöhler ve Liebig adındaki bilim insanları 1834 yılında fosfazen bileşiğini, amonyak ve fosforpentaklorürün tepkimeye girmesini sağlayarak elde etmeyi başarmışlardır [6], [7]. 1936 yılına gelindiğinde Lotmar, Meyer ve Pankow fosfazenin yapısını X-ışını ile inceleyerek yapısının aydınlatılmasına katkıda bulunmuşlardır [8].

Fosfazenler yapılarında bulunan azot ve fosfor elementlerinin birbirlerine alternatif olarak tekli ve çiftli bağlarla bağlanması sonucu oluşan bileşiklerdir. Moleküler yapılarında yer alan -N=PR_2- (R: halojen, alkil veya aril grupları) grubunun tekrar etme sayısı ile ilişkili olarak makromoleküler özellik kazanarak önemli bir anorganik bileşik haline gelmektedir [9]. Fosfazenlerin halkalı yapıda olabileceğini öne süren bilim insanı Stokes olmuştur [10]. Brockway ve Bright molekülün yapısını incelediklerinde benzen halkasına benzediğini, azot ve fosfor atomlarının birbiri ile bağ yaptığını ve halka yapısında her fosfor atomuna iki tane klor atomunun bağlı olduğunu göstermişlerdir [11]. Fosfazen bileşikleri açık zincirli, halkalı ve polimerik yapıda bulunabilirler. Halkalı fosfazenlerin en çok bilinen örnekleri hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazendir (tetramer) (Şekil 2.1).

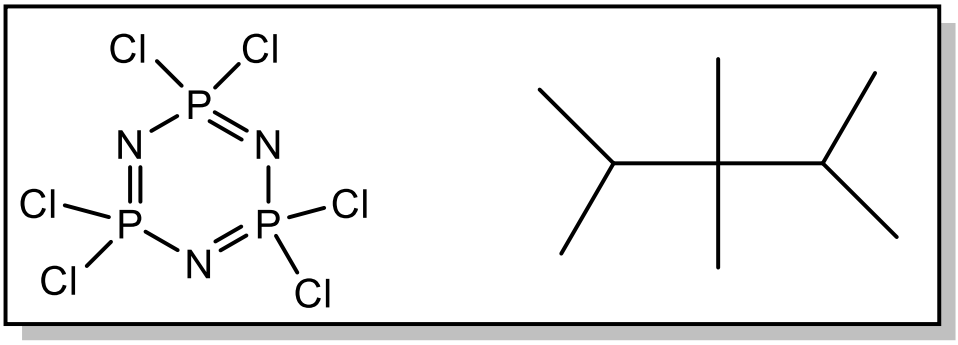


Şekil 2.1: Fosfazen bileşikleri.

2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)

Halkalı fosfazenler arasında trimer [$(NPCl_2)_3$], fosfor atomlarının her birine iki sübstitüent bağlanmasını sağlayan -N=P- kısmının sırasıyla üç defa tekrarlanmasıyla oluşur. Ticari ve kullanım alanı olarak en çok ilgi gören halkalı fosfazenlerden olan trimer, hava ortamında bozunmadan kalabilen ve organik çözücülerde çözünebilme özelliklerine sahip beyaz kristal bir katıdır [11], [12].

Trimer bileşiği D_{3h} nokta grubunda ve çoğunlukla σh ayna düzleminde yer almaktadır [13]. Erime noktası 114,6°C, kaynama noktası 256 °C ve 1.98 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir. Gerekli koşullar sağlanması şartıyla süblimleşebilir. Rombik kristal yapıda olan trimer molekülü petrol eteri ve hekzan gibi çözücü içerisinde kristallenebilmektedir. Çözelti ortamında su bulunması durumunda hidroliz olabilmektedir ancak nemsiz hava şartlarında kararlı durumundadır. Trimer molekülünde fosfor atomu dört koordinasyonlu, azot atomu iki koordinasyonlu ve sırasıyla beş ile üç değerliklerine sahiptirler. Fosfor atomları T_h konumda yer almaktadır. Fosfor ve azot atomlarının bağ uzunlukları (P-N) eşit olup 1.581 A° 'dur. Molekülde bulunan N-P-N, P-N-P ve Cl-P-Cl bağ açıları sırasıyla 118,4°, 121,4°, 101.4°'dir [14]. Trimer molekülünün yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Trimerin yapısı ve çizgi gösterimi.

Halkalı fosfazenin yapısını açıklamak için çeşitli modeller ortaya atılmıştır. dπ-pπ örtüşmesi modeli bu modellerden birisidir. Atomik orbitaller σ ve π bağların oluşmasını sağlar ve halkalı fosfazenlerde meydana gelen bu bağların biribirinden ayrı olduğu kabul edilir. Molekülün yapısında bulunan fosfor ve azot atomları arasında üç farklı etkileşim söz konusudur: σ bağı, π* (düzlem içi) ve π (düzlem dışı). σ bağını,

fosfor atomunun hibrit sp^3 orbitallerinin iki lobu ile azot atomunun hibrit sp^2 orbitallerinin iki lobu uygun olan simetride örtüşerek oluştururken, iki elektrona sahip olan π bağı fosforun d_{xy} orbitali ile azotun p_z orbitalinin uygun örtüşmesi sonucu oluşur. Ancak meydana gelen altı π elektronlu ortamda, p ve d atomik orbitallerinin uygun simetride örtüşememesi sonucu aromatik delokalizasyon tüm halka boyunca devam edemez ve kesintiye uğrar [15].

Diğer bir model de Dewar tarafından ileri sürülmüştür. Bu modele "üç merkezli ada modeli" de denir. Fosforun hibrit orbitali azotun p_z orbitalleri ile uygun simetride örtüşür ve hibrit orbitalde bulunan d orbitallerinin düğümleri her bir azot atomu etrafında üç merkezli olan bağların oluşmasını sağlar. Değerlik elektronların yer değiştirmesi P-N-P sistemi üzerinde gerçekleşir [16]. Zwitteriyonik modelde ise trimer bileşiğinde fosfor atomlarından azot atomlarına elektron transferinin olduğu kabul edilmektedir ve dolayısıyla bu modele göre daha önce kabul edilen fosforun d orbitallerinin katkısının, çok daha az olduğu düşünülmektedir. Fosfor atomunun azot atomuna elektron transferi ile yarı dolu halde olan p_z orbitali tam dolu hale gelerek azot atomunun T_h yapısının bozulmasına sebep olur. N-P-N bağ açısı bu olaydan dolayı genişlerken P-N-P bağ açısı daralır [17]. Reed ve Schleyer tarafından ileri sürülen negatif hiperkonjugasyon modeliyle fosfazen bileşiklerinin detaylı incelenmesi yapılmıştır. Bu bilim insanlarından olan Chaplin, negatif hiperkonjugasyon kombinasyonunun ilk olarak sistematik moleküler orbital incelemesini yapmış ve P-N bağlarının oluşmasında d orbitallerinin katkısının çok az olduğunu ifade etmiştir [18].

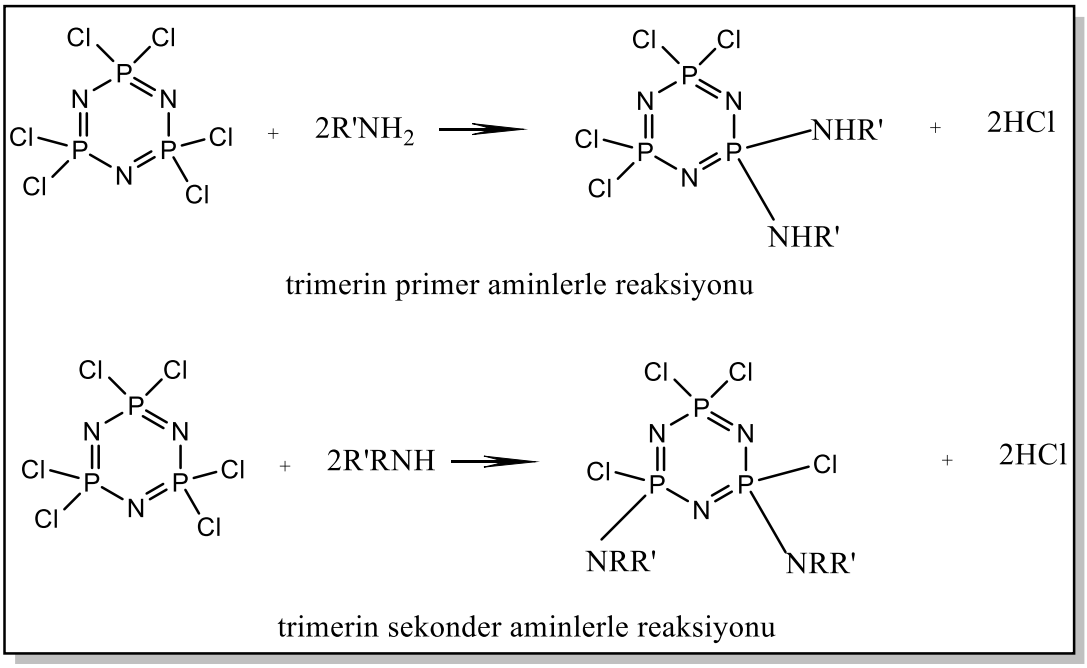
2.1.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Başlangıç bileşikleri olarak kullanılan halofosfazenlerin yapılarında bulunan halojenler (çoğunlukla klor) nükleofilik gruplar ile kolaylıkla yer değiştirme tepkimesine girebilirler. Farklı yapılara sahip organofosfazenlerin elde edilmesi için halofosfazenlerle fenol, alkol, tiyol, organolityum ve Grignard bileşiklerinin çözücü ortamında belirli şartlar altında tepkimeye sokulması gerekir. Tepkimelerin verimleri ve oluşan ürün çeşitliliği genel olarak kullanılan reaksiyon şartlarına ve kullanılan nükleofilik grubun özelliklerine göre değişiklik gösterir.

2.1.3.1. Fosfazenin Aminoliz Reaksiyonları

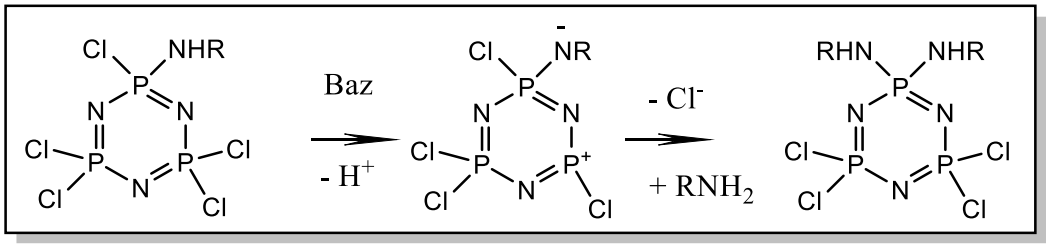
Bilim insanları Hoffman ve Couldridge tarafından nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu olan ilk aminoliz reaksiyonları yapılmıştır [19]. Zaman içerisinde yüksek molekül kütleli sübstitüentler ile etkileşen aminler, tepkimenin daha zorlaşmasına sebep olmuştur.

Fosfor- azot bileşiği olan fosfazenlerin primer ve sekonder aminlerle oluşturduğu tepkimenin genel gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



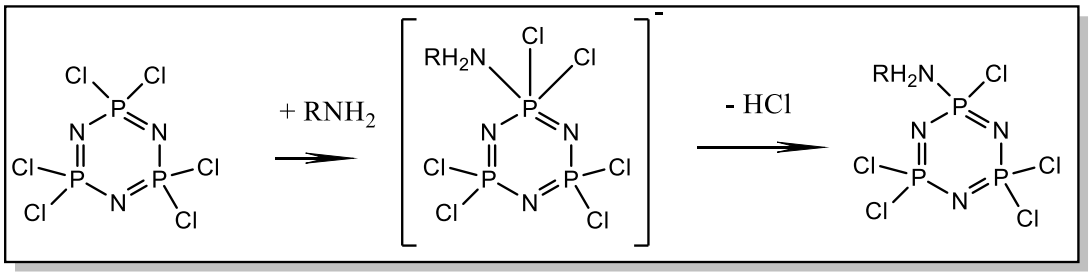
Şekil 2.3: Trimerin primer ve sekonder aminlerle reaksiyonu.

Aminofosfazen türevleri oluşurken iki türlü mekanizma ile ilerler. Bunlardan ilki S_N1 mekanizması fosfazen halkasından bir halojen kopması ile katyon oluşur ve sonrasında nükleofil olan amin grubuyla reaksiyona girer (Sekil 2.4) [15], [20].



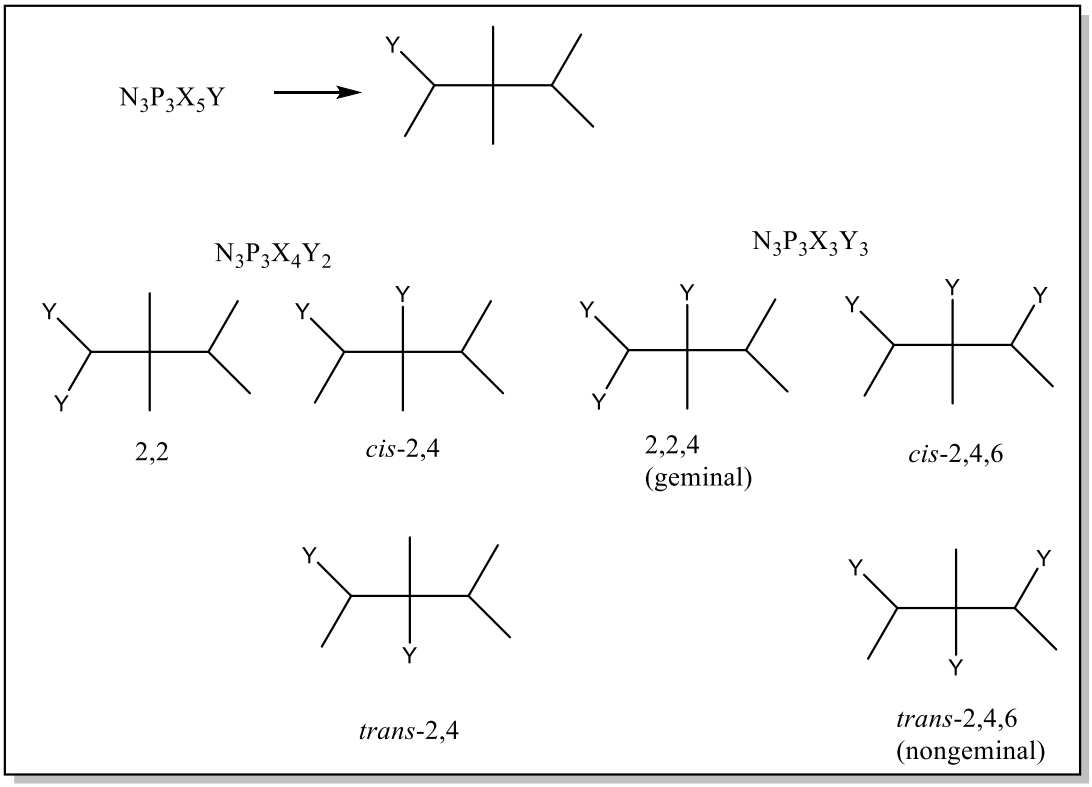
Şekil 2.4: Trimer ile aminlerin S_N1 reaksiyon mekanizması.

İkincisi S_N2 mekanizması ise fosfazenden halojen ayrılması ve amin bağlanmasının aynı anda olmasıyla gerçekleşir (Şekil 2.5) [15], [20].



Şekil 2.5: Trimer ile aminlerin S_N2 reaksiyon mekanizması.

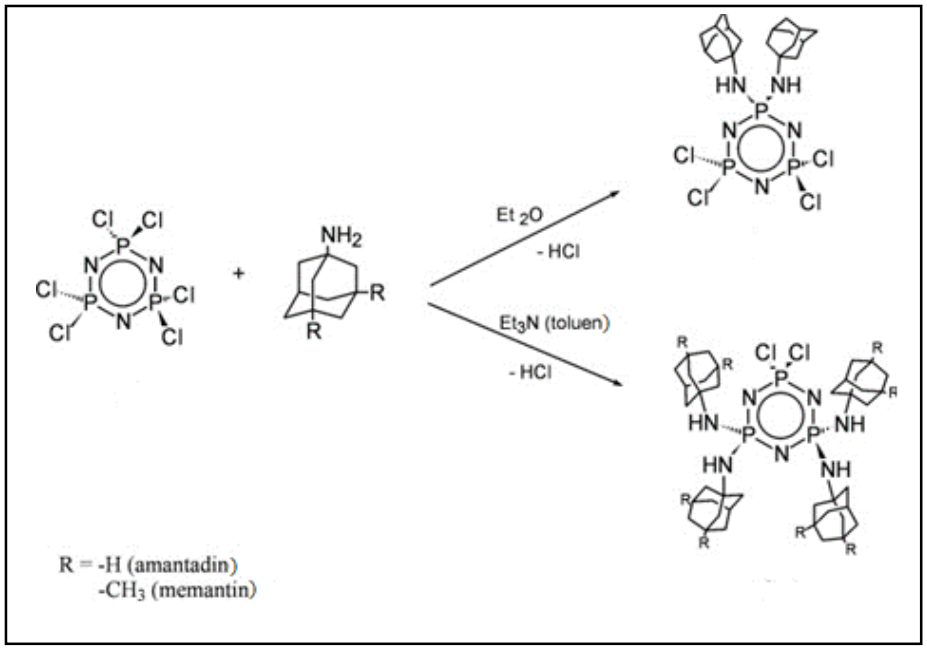
Fosfazenlerin aminoliz tepkimelerinde geminal (tek fosfor atomu üzerine sübstitüe) ile nongeminal (farklı fosfor atomu üzerine sübstitüe) *cis* ve *trans* bileşikleri oluşur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Trimerin geminal ve nongeminal (*cis-trans*) gösterimleri.

Radka ve arkadaşları 2008 yılında, trimer ile 1-aminoadamantan (amantadin, ad-NH_2) ve 1-amino-3,5-dimetiladamantan (memantin, Mem) bileşiklerini uygun

koşullarda tepkimeye sokarak, şekil 2.7'deki gibi geminal fosfazen türevlerini elde etmişlerdir [21].



Şekil 2.7: Geminal fosfazen türevi.

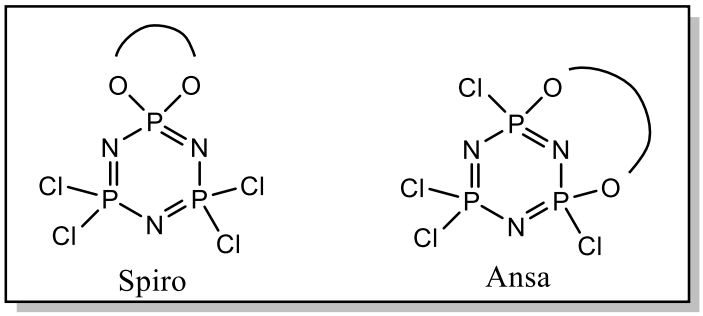
2.1.3.2. Fosfazenin Alkoliz ve Fenoliz Reaksiyonları

Fosfazenler alkol, fenol ve diollerle nükleofilik yer değiştirme tepkimesini kolaylıkla verebilmektedir.

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

Şekil 2.8: Fosfazenlerin alkoller ile reaksiyonu.

Alkol ve fenollerle genellikle geminal olmayan bir yol izleyen fosfazenler diollerle iki türlü bağlanma şekli oluşturabilir. Diollerin -OH bağlı kısmı fosfazenin aynı fosfor atomuna bağlı ise spiro, farklı atomlarına bağlı ise ansa yapısı oluşturur.



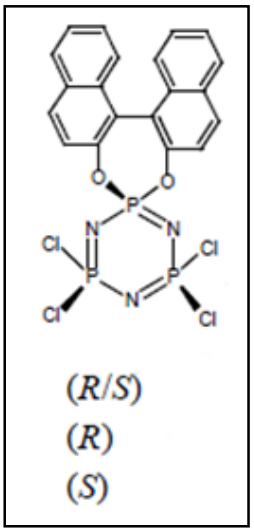
Şekil 2.9: Fosfazene bağlı spiro ve ansa yapılar.

Tablo 2.1'deki çalışmada reaksiyonda oluşan hidroklorik asidi nötralize etmek için pridin ve trietilamin kullanıldığında yüksek oranda spiro yapılar oluştuğu gözlenmiştir [22]-[26].

Tablo 2.1: Bazı diollerin reaksiyon sonuçları.

Nükleofil Grup	% verim		Çözücü	Baz	Sıcaklık
	spiro	ansa			
1,3-Propandiol	41	4	Et_2O	Piridin	Oda sıcaklığında
Dietil bis(hidroksimetil) malonat	52	-	THF	Piridin	Reflüks
1,3-Butandiol	56	-	Benzen	E_3N	Reflüks

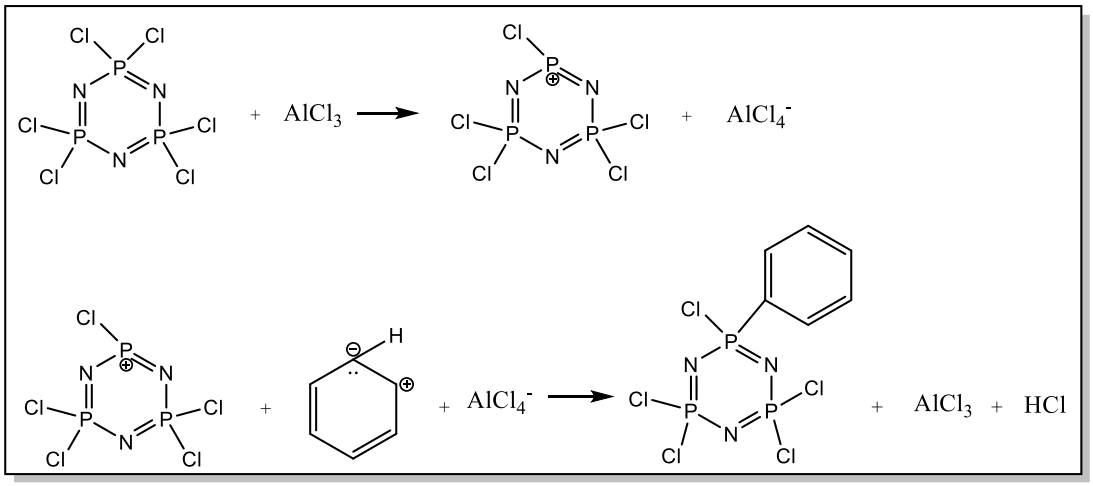
Fosfazenlerin, 2,2′-dioksibinaftol ile olan reaksiyonu sonucu Şekil 2.10'da verilen mono-spiro yapı oluşmaktadır. Bu bileşiğin *R* veya *S* enantiyomeri kullanıldığı zaman oluşan yapı ise kiral merkezi olmayan kiral bir moleküldür (Şekil 2.10) [27]. 2,2′-dioksibinaftol grubunun aksiyal kiralite göstermesinden dolayı, oluşan fosfazen türevi de aynı özelliğe sahip olur.



Şekil 2.10: Binaftoksi sübstitüe fosfazenin *R*/*S* konfigürasyonları.

2.1.3.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

Fosfazenlerin trimer molekül yapısı ile ilk defa Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonu kullanılarak $AlCl_3$ ve benzen içinde reaksiyonundan 2,2-difenil–4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir [28]. Bu reaksiyon iki mekanizmayla yürür. Katalizör olarak kullanılan $AlCl_3$ fosfazendeki halojen grubuyla kompleks oluştururken fosfazen katyon durumuna geçer. Daha sonra benzen halkasıyla etkileşen pozitif yüklü fosfazen halkası benzen bağlı fosfazeni oluşturur.

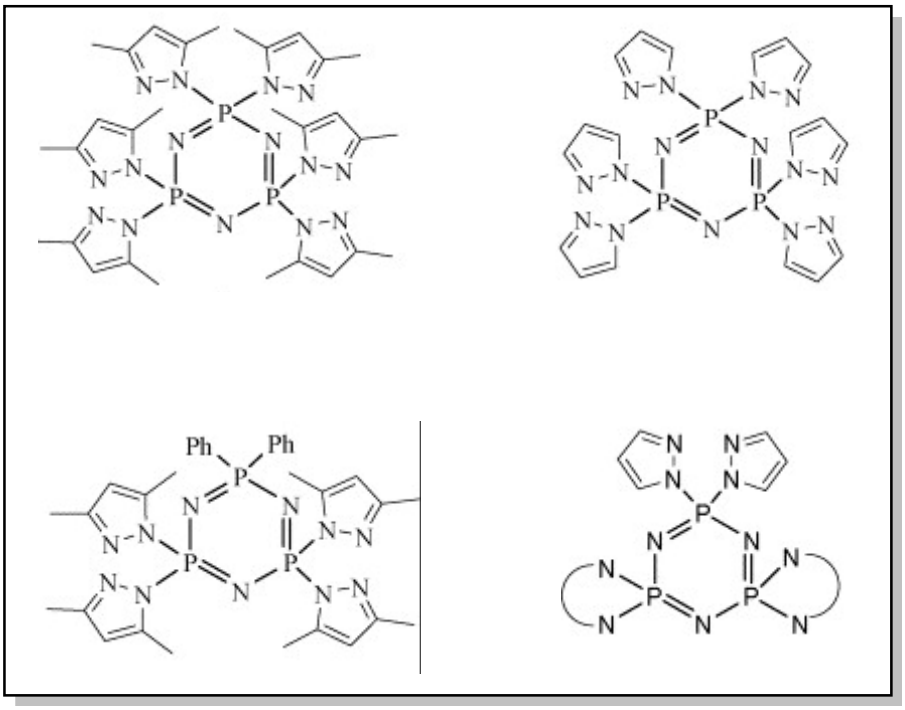


Şekil 2.11: Trimerin Friedel-Crafts arilasyon reaksiyonu.

Friedel-Crafts reaksiyonları geminal bağlanmış ürün oluşturur. Ayrıca reaksiyona trietilamin ilavesinin, tepkime verimini arttırdığı ve süresini kısalttığı gözlenmiştir [29].

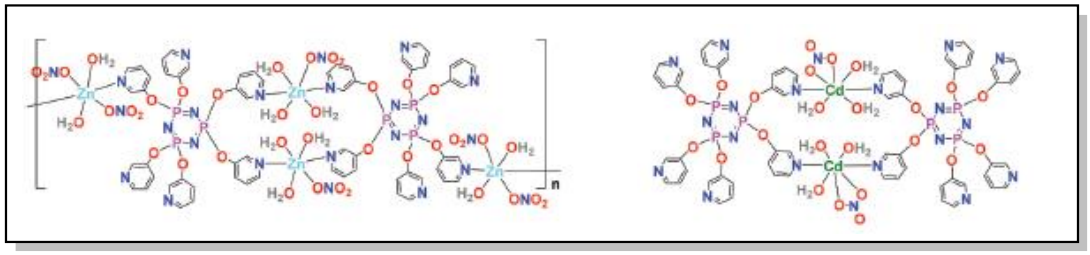
2.1.4. Halkalı Fosfazenlerin Kompleksleşme Reaksiyonları

Halkalı fosfazenler, fosfora bağlı olan yan grupların atomları ve fosfazenin yapısında bulunan azot atomu sayesinde, ligand özelikleri taşımaktadırlar. Koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılan bazı fosfazen türevi ligandlar Şekil 2.12'de verilmektedir [30].



Şekil 2.12: Fosfazen türevi ligandları.

Ramakirushnan ve arkadaşları hekzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen bileşiğinin Cd ve Zn komplekslerini sentezlemişlerdir. [31].



Şekil 2.13: Bazı kompleks örnekleri.

2.1.5. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2.1.5.1. ^{31}P-NMR Spektroskopisi

Fosfazenlerin NMR sinyali vermesini sağlayan, içindeki fosfor atomunun spin kuantum sayısının sıfırdan farklı olmasıdır. Bunun yanı sıra jiromanyetik oran ve bağıl bolluk gibi etmenlerin de NMR çalışmalarında önemi büyüktür. P çekirdeğinin bağıl bolluğu %100 ve I (spin kuantum sayısı) =1/2 olduğu bilinmektedir [32].

Trimerde bulunan fosfor atomları birbirlerine eşdeğer olduğundan spektrumlarda tek pik gözlenir ve bunlara A_n (n=3,4) türü spektrum denir. Sübstitüentlerle etkileşmesi sonucunda bu eşdeğerlik durumu bozulur. Fosfazen bileşiğindeki iki eşdeğer olmayan fosfor atomu olması halinde AB_2 ve AX_2 üç eşdeğer olmayan forfor atomu olması halinde ise ABC ve AMX gibi NMR spektrumları oluşur. Böylelikle fosfora hangi sübtitüe grubun bağlandığına spektrumları inceleyerek ve kimyasal kayma değerlerine bakarak karar verebiliriz [15].

2.1.5.2. ^{1}H-NMR Spektroskopisi

Proton NMR yardımıyla organo sübstitüe durumunda olan halkalı fosfazenlerin geometrik yapılarının ve sübstitüentlerinin yönlenmelerini aydınlatmak mümkündür. Ayrıca analiz edilecek olan fosfazen bileşiğinin dört farklı analizi proton NMR'ı ile yapılabilmektedir [33]. Bunlar;

- Bağıl kimyasal kaymaların değeri (*cis-trans* ve geminal-geminal olmayan)
- Protonların çevresi ve sayısı hakkında bilgi
- Eşleşmenin varlığı hakkında bilgi

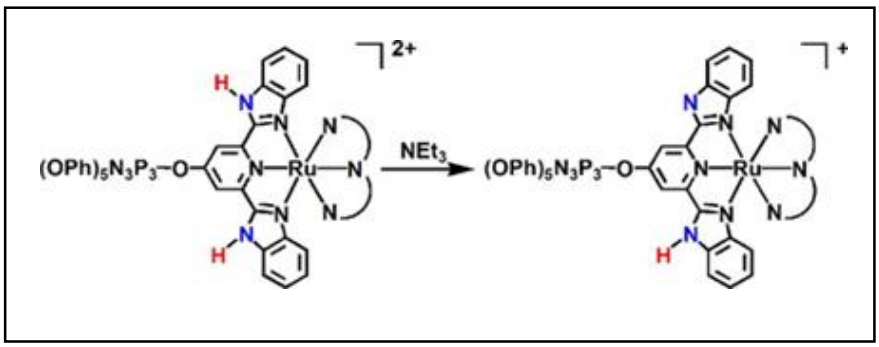
- Spektrumdan bulunan P-H eşleşme sabiti değeri [^3J (P-H) değeri]

Örneklendirecek olursak; tri(dimetilamino)tridiklorosiklotrifosfazenin *cis-trans* izomerisinde bulunup bulunmadığını veya geminal ve geminal olmayan halde olup olmadığını ^{1}H-NMR spektroskopisi ile anlamlandırabiliriz. NMe_2 yapısının perdelenme değeri klor atomlarıyla yer değiştirmesiyle birlikte artmaktadır. Perdelenme sonucunda yapının *trans* geminal olmayan derecesi *cis* izomerine kıyasla daha az tercih edilmektedir [34].

Halkalıfosfazenlerde fenoksi, fenil, feniltiyo ve trifenilfosfazenil gibi sübstitüentlerin ortamda bulunması ile amino gruplarının protonlarının perdelenmesi bariz olarak görünmektedir [35]. Ayrıca halkalıfosfazenlerin ^{1}H-NMR spektrumlarını kullanılan çözücülerin de etkisi olduğu bilinmektedir. Örneğin $CDCl_3$ ve CCl_4 çözücülerinin değil de dötoro benzenin çözücü olarak kullanılmasıyla spektrumların daha kaliteli çıktığı belirlenmiştir çünkü moleküler yapıda olan ve kimyasal olarak eşdeğer çevrede bulunmayan protonların yarattıkları perdeleme etkisi oluşmuştur [36].

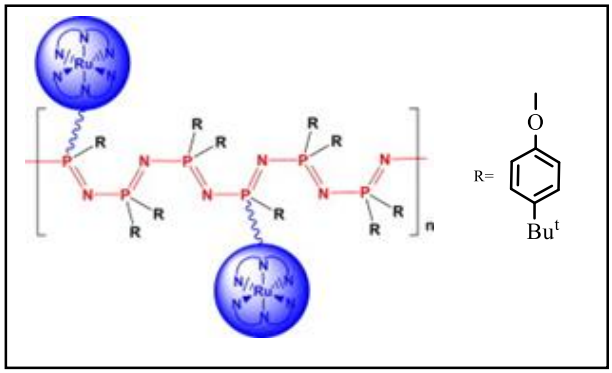
2.2. Fosfazenlerin Rutenyum Kompleksleri

Davidson ve arkadaşları 2016 yılında Rutenyum (II) ile koordine edilmiş ve (pentafenoksi) trimere bağlanmış 2,6-bis (1H-benzimidazol-2-il) piridin veya 2, 2′, 6′, 2″-terpiridin gruplarını içeren yeni kompleksler sentezlemişlerdir (şekil 2.14). Bu sentez sonucunda yapılan analizler ile Et_3N gibi zayıf bir baz varlığında çözücü ortamında ayrı, simetrik olmayan mono-protonlanmış bir kompleksin oluşmadığını bunun yerine hızlı bir proton değişimi meydana geldiği ortaya konulmuştur [37].



Şekil 2.14: Fosfazen kompleksinin yapısı.

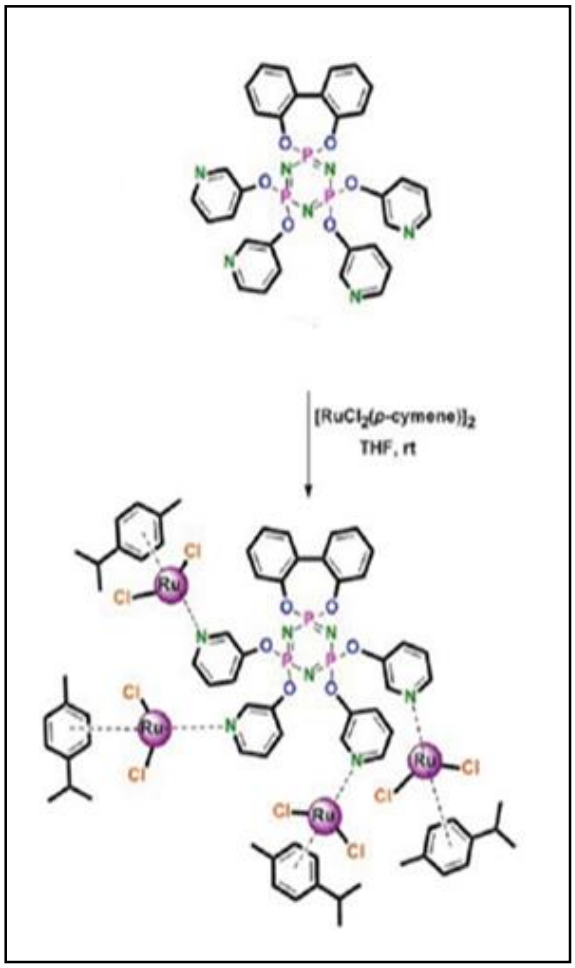
2015 yılında yapılan çalışmada da terpiridin ve 2,6-di (1H-pirazol-1-il) piridin sübstitüeli trimer ve polifosfazen rutenyum (II) kompleksleri sentezlenmiş ve fiziksel, kimyasal davranışları incelenmiştir. Bu araştırma, uygun koşullar altında, rutenyum-bis-terpiridin kompleksleri kullanılarak metal koordinasyonu yoluyla polifosfazen omurgasına grup bağlanabilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir [4]. Molekülün yapısı Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Polifosfazen rutenyum bileşiği.

2015 yılında yapılan bir diğer çalışmada, trimer bileşiğinin Ru(II) komplekslerinin türevleri sentezlenmiş ve genellikle metal içermeyen ligandlardan daha iyi sitotoksik ve antimikrobiyal aktivitelere sahip olduğu gözlenmiştir [38], [39].

Diğer bir çalışmada, piridiloksi ile ikame edilmiş 2,2'-dioksibifenil trimer ligandının Ru(II) kompleksinin sentezi (Şekil 2.16) ve karakterizasyonu, bu bileşiğin baz (KOH) varlığında 2-propanol kullanımı ile asetofenon türevlerinin, hidrojen transfer reaksiyonu için katalitik aktivitesi incelenmiş ve etkili bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır [40].



Şekil 2.16: Piridiloksi siklotrifosfazen Ru(II) kompleksi.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvarda kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvarda kullanılan kimyasallar.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98 %
(*R*)-(+)-1,1′-Bi(2-naftol)	S.Aldrich	246948	99 %
(*S*)-(−)-1,1′-Bi(2-naftol)	S.Aldrich	246956	99 %
İmidazol	S.Aldrich	02739	Sentez için
Benzimidazol	S.Aldrich	194123	98 %
5,6-dimetilbenzimidazol	S.Aldrich	8.41278	Sentez için
Dikloro(*p*-simen)rutenyum(II) dimer	S.Aldrich	343706	Sentez için
Potasyum karbonat	S.Aldrich	791776	99 %
Trietilamin	Merck	204-469-4	Sentez için
Tetrahidrofuran	S. Aldrich	87368	Sentez için,> 99,0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için,> 99,0 %
Etanol	Merck	100983	Sentez için,> 99,0 %
Dietileter	Merck	100921	Sentez için, 99,7 %
Aseton	Merck	200-662-2	Sentez için
Diklorometan	S. Aldrich	270997	≥ 99.8 %
2-Propanol	Merck	278475	99.5 %
Silika Jel	Merck	1.07734	Kromatografi için
Benzen	Merck	214-061-8	Sentez için
$AlCl_3$	Merck	231-208-1	Sentez için
Asetonitril	Merck	200-835-2	Kristallendirme için

3.2. Laboratuvarda Kullanılan Cihazlar

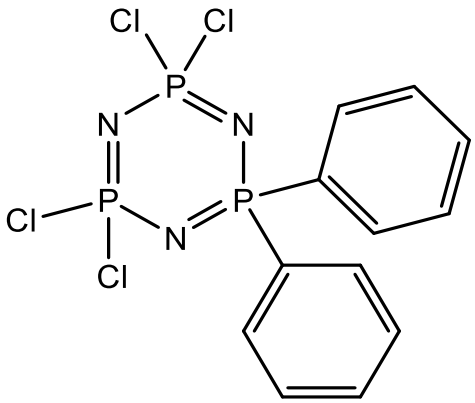
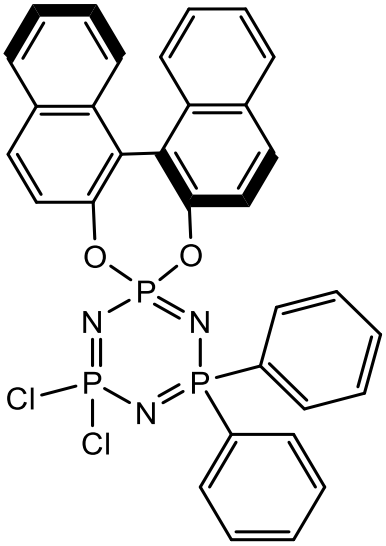
Tablo 3.2: Yapı tayin etmek için kullanılan cihazlar.

Adı	**Modeli**	**Bulunduğu Yer**
NMR	Varian 500 MHz, Ascend 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
MALDİ-TOF	Bruker MALDİ-TOF	GTÜ
Erime Noktası Tayini Cihazı	Stuart SMP3	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ

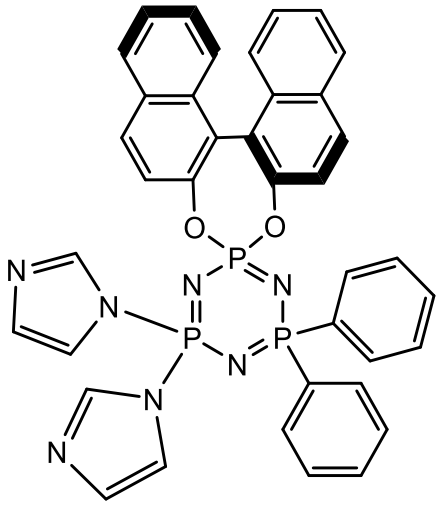
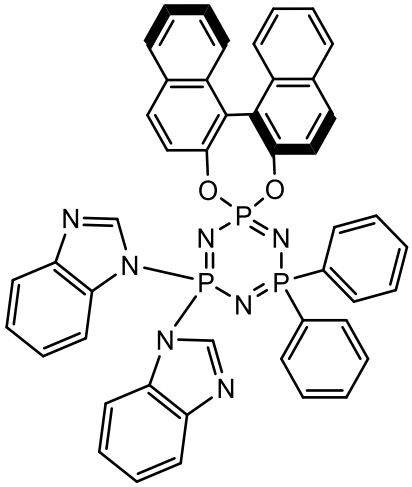
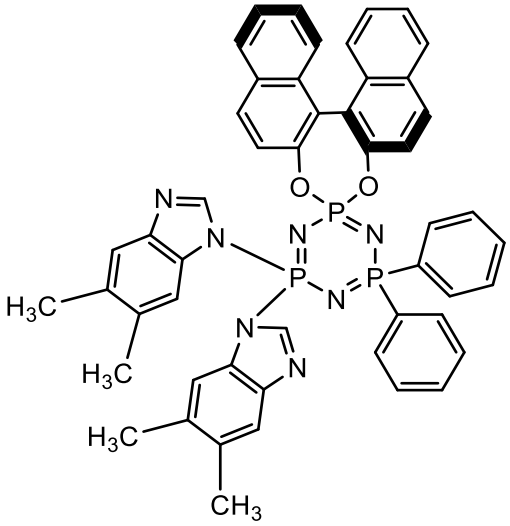
4. DENEYSELÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında sentezlenen bileşikler tablo 4.1'de bileşik numaraları ile özetlenmiştir.

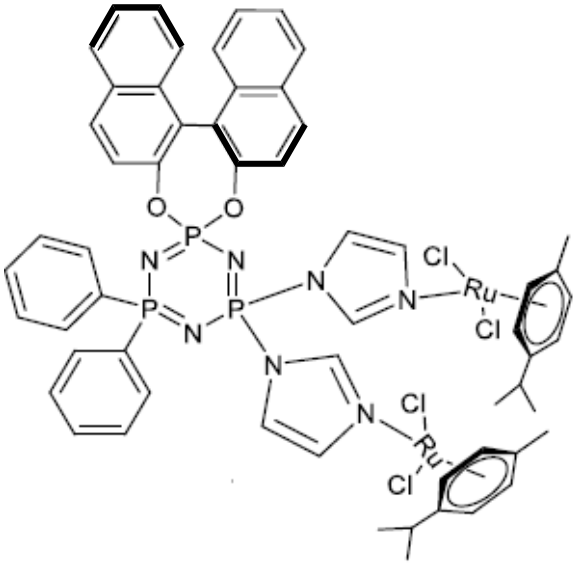
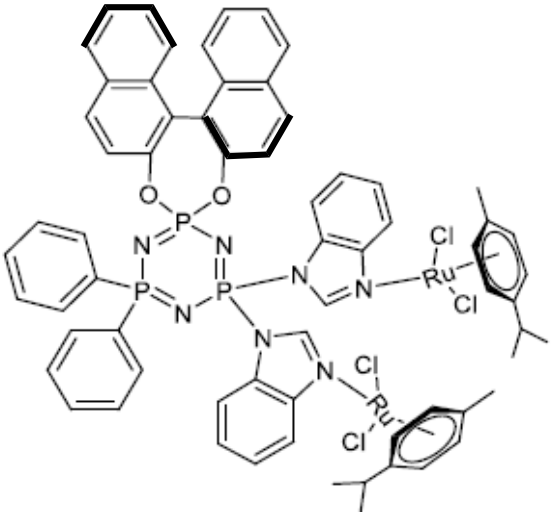
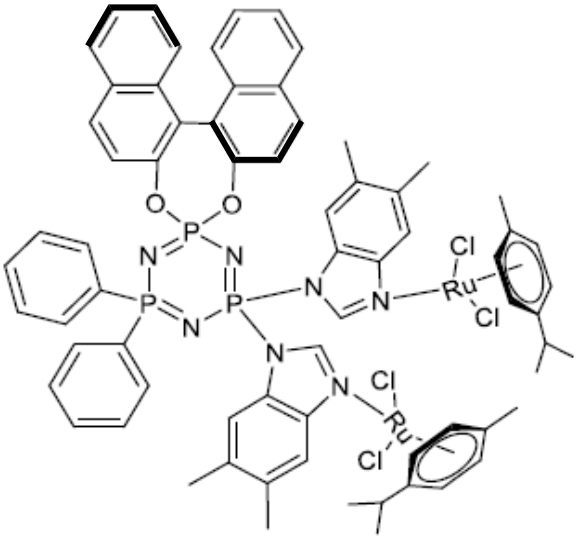
Tablo 4.1: Tez kapsamında sentezlenen ve analiz edilen bileşikler.

BİLEŞİK NO	MOLEKÜL ŞEKLİ
1	
2	

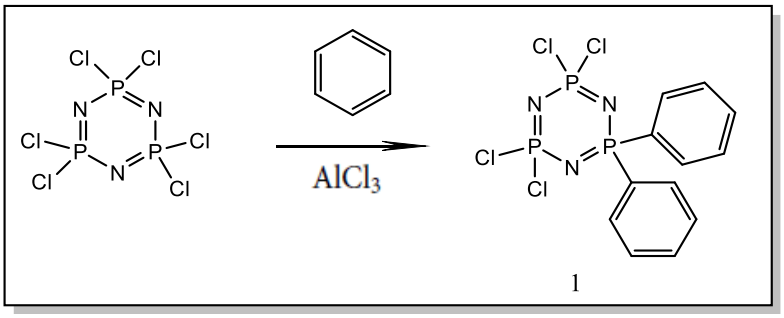
Tablo 4.1: Devam.

3	
4	
5	

Tablo 4.1: Devam.

3a	
4a	
5a	

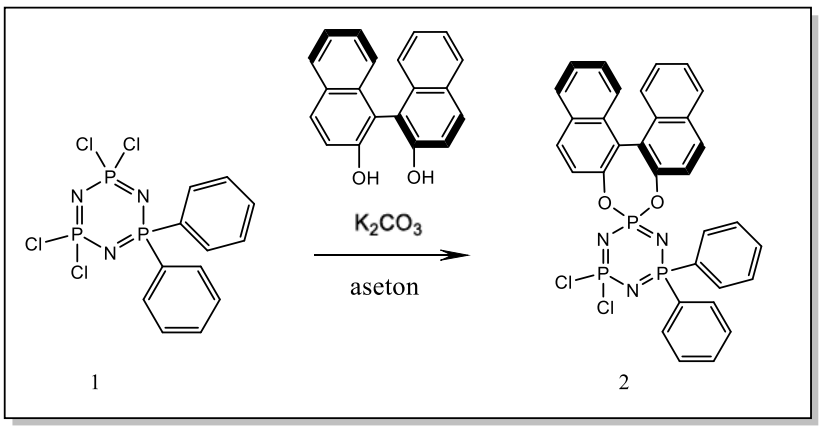
4.1. Bileşik 1'in Sentezi



Şekil 4.1: Bileşik 1'in sentezi.

Argon atmosferi altında bir reaksiyon balonuna benzen (200 mL) ilave edildi. Daha sonra balona susuz alüminyum klorür (26.56 g; 0.2 mol) ve trietilamin (7.91 g; 0.078 mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 30 dk kaynama noktasında ısıtıldı. Daha sonra trimer (10 g; 0.029 mol) yavaşça katı olarak reaksiyon karışımına eklendi ve manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında sıcaklığı çözücünün kaynama noktasında 48 saat ısıtıldı. TLC ile takip edilen reaksiyon karışımında, başlangıç maddesi trimerin tükendiği gözlendi ve reaksiyon karışımı, 2N HCl ile ekstrakte edildi. Elde edilen benzen fazı süzüldü ve çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [silikajel 230-400 mesh, diklorometan/*n*-hekzan (1:2)] ve 1 nolu ürün, erime noktası 96°C olan beyaz katı olarak elde edildi.

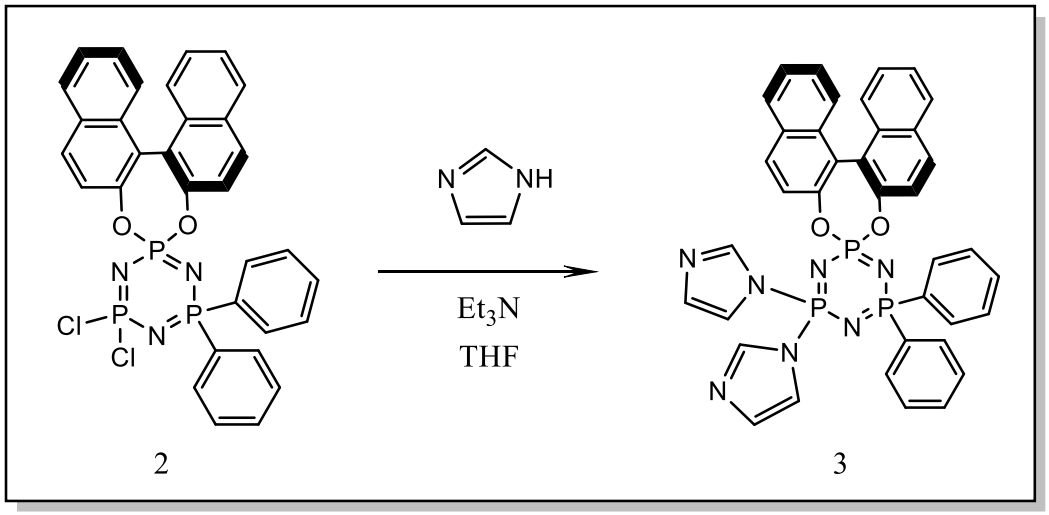
4.2. Bileşik 2'nin Sentezi



Şekil 4.2: Bileşik 2'nin sentezi.

1 nolu bileşik (5.15 g, 0.012 mol) 100 mL asetonda çözüldü. Argon atmosferinde potasyum karbonat (3.32 g, 0.024 mol) ve (*R* veya *S*)-1,1'-bi(2-naftol) (3.44 g, 0.012 mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 120 dk çözücünün kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi [*n*-hekzan/DCM (3:2)] ile başlangıç maddesinin ortamda olmadığı gözlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [silikajel 230-400 mesh, diklorometan/*n*-hekzan (2:3)]. 2 nolu ürün, erime noktası 244 °C olan beyaz katı olarak elde edildi ve diklorometan/*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

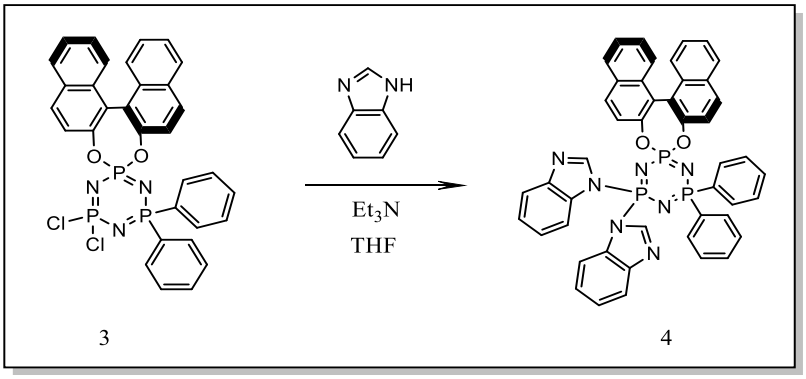
4.3. Bileşik 3'ün Sentezi



Şekil 4.3: Bileşik 3'ün sentezi.

2 nolu bileşik (0.7 g, 0.001 mol) 50 mL THF içinde çözüldü. Argon atmosferinde trietilamin (0.22 g, 0.002 mol) ve 40 mL THF içinde çözülmüş olan imidazol (0.14 g, 0.001 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı yardımıyla geri soğutucu altında THF'in kanama noktasında üç gün karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [silikajel 230-400 mesh,THF/*n*-hekzan (2:1)] ve 3 nolu ürün yağımsı olarak elde edildi.

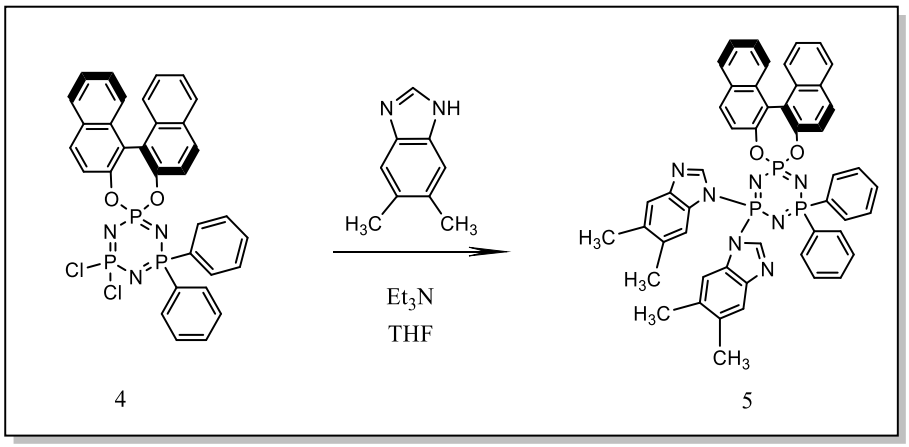
4.4. Bileşik 4'ün Sentezi



Şekil 4.4: Bileşik 4'ün sentezi.

3 nolu bileşik (1 g, 0.001 mol) 30 mL THF'de çözüldü. Argon atmosferinde trietilamin (0.31g, 0.002 mol) ve 40 mL THF'de çözülmüş olan benzimidazol (0.36 g, 0.002 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında tetrahidrofuranın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla üç gün karıştırılarak ısıtıldı. İnce tabaka kromatografisi [*n*-hekzan/DCM (3:2)] ile başlangıç bileşiğinin ortamda olmadığı gözlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [silikajel 230-400 mesh,THF/*n*-hekzan (2:1)]. 4 nolu ürün yağımsı olarak elde edildi.

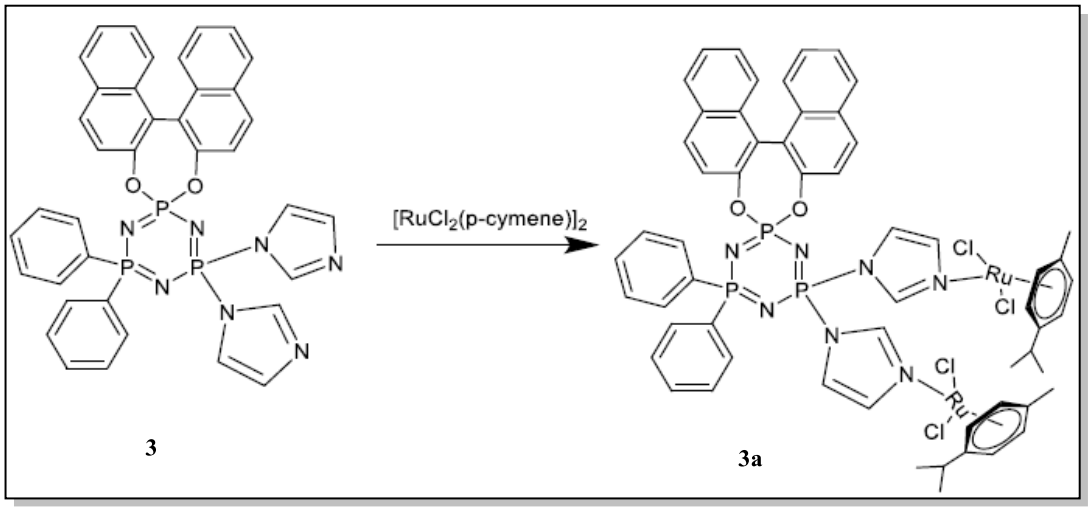
4.5. Bileşik 5'in Sentezi



Şekil 4.5: Bileşik 5'in sentezi.

4 nolu bileşik (1 g, 0.001 mol) 30 mL THF'de çözüldü. Argon atmosferinde trietilamin (0.31g, 0.002 mol) ve 40 mL THF'de çözülmüş olan 5,6-dimetilbenzimidazol (0.45 g, 0.002 mol) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında tetrahidrofuranın kaynama noktasında manyetik karıştırıcı yardımıyla üç gün karıştırılarak ısıtıldı. İnce tabaka kromatografisi ile başlangıç maddesinin ortamda olmadığı gözlendi ve reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı süzüldü ve süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı [silikajel 230-400 mesh, THF/*n*-hekzan (3:4)] ve 5 nolu ürün yağımsı olarak elde edildi.

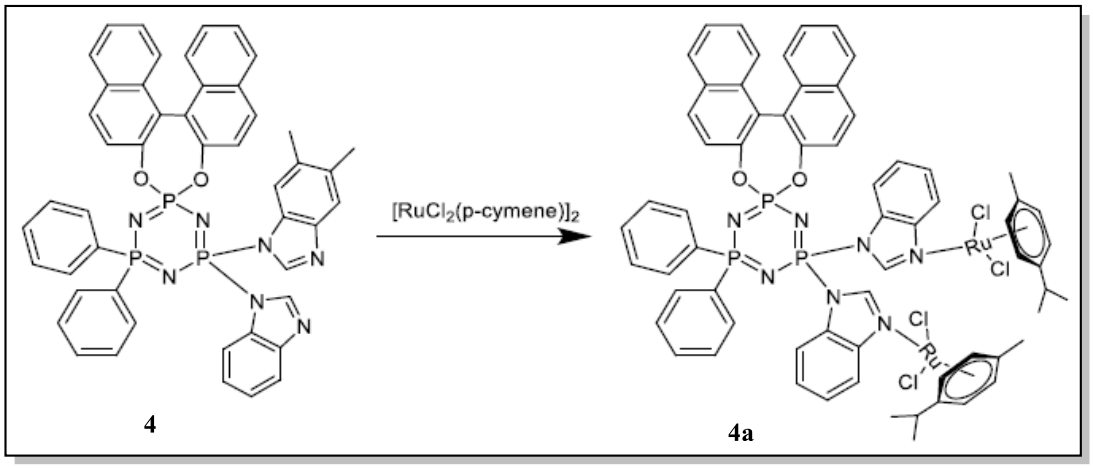
4.6. Bileşik 3a'nın Sentezi



Şekil 4.6: Bileşik 3a'nın [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ ile sentezi.

3 nolu bileşik (0.1 g, 0.14 mmol) 5 mL diklorometan içinde çözüldü. Argon atmosferinde 0.04 mL trietilamin eklendi. Daha sonra 5 mL diklorometan içinde çözülmüş [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ (0.086 g, 0.14 mmol) ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, dietileter ile 3 kez yıkanarak kırmızı yağımsı bir bileşik (3a) elde edildi. Bileşik 3a asetonitril:diklorometan:dietileter (1:2:2) çözücü sisteminde kristallendirildi.

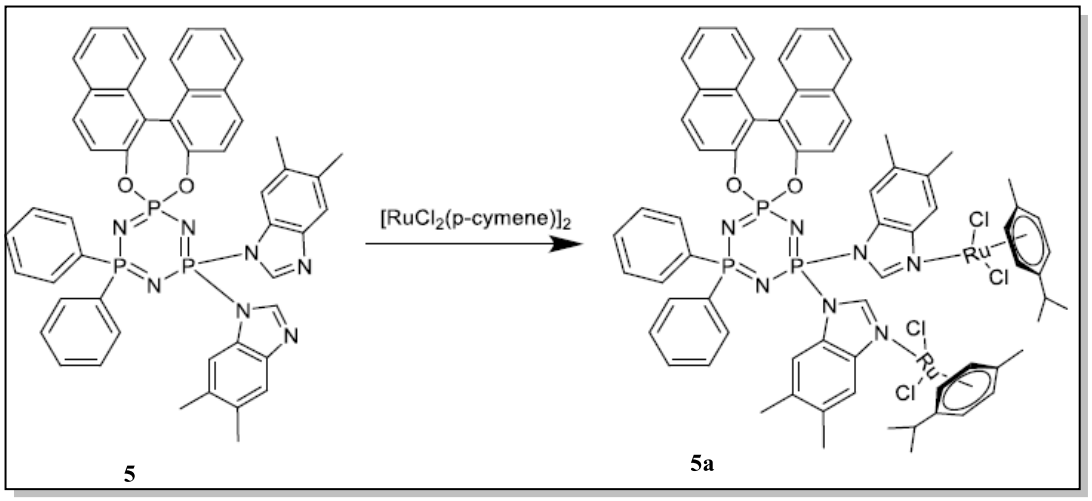
4.7. Bileşik 4a'nın Sentezi



Şekil 4.7: Bileşik 4a'nın [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ ile sentezi.

4 nolu bileşik (0.1 g, 0.12 mmol) 5 mL diklorometan içinde çözüldü. Argon atmosferinde 0.04 mL trietilamin eklendi. Daha sonra 5 mL diklorometan içinde çözülmüş [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ (0.074 g, 0.12 mmol) ilave edildi ve 24 saat oda sıcaklığında reaksiyon karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, dietileter ile 3 kez yıkanarak turuncu yağımsı bileşik (4a) elde edildi.

4.8. Bileşik 5a'nın Sentezi

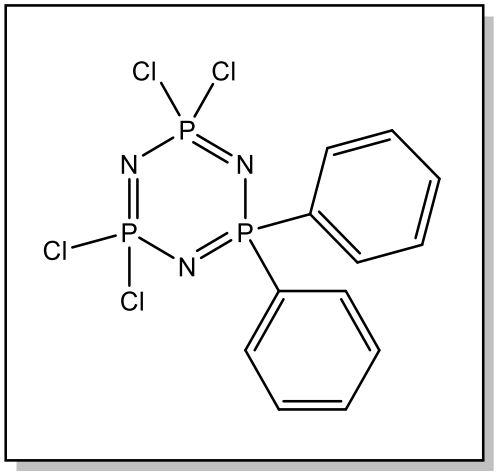


Şekil 4.8: Bileşik 5a'nın [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ ile sentezi.

5 nolu bileşik (0.02 g, 2.31×10^{-5} mol) 5 mL DCM'da çözüldü. Argon atmosferinde 0.008 mL trietilamin eklendi. Daha sonra 5 mL DCM'da çözülmüş [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ (0.014 g, 2.31×10^{-5} mol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımının çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen karışım, dietil eter ile 3 kez yıkandı ve kırmızı yağımsı bileşik elde edildi.

5. KARAKTERİZASYON

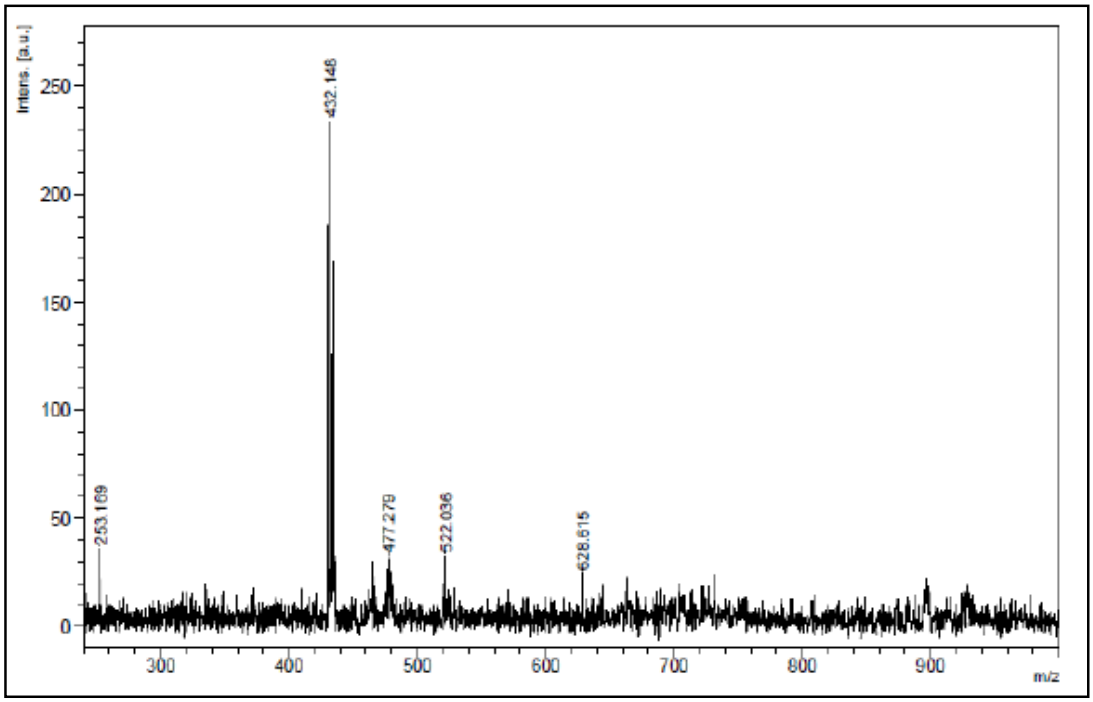
5.1. Bileşik 1'in Karakterizasyonu



Şekil 5.1: Bileşik 1'e ait yapı.

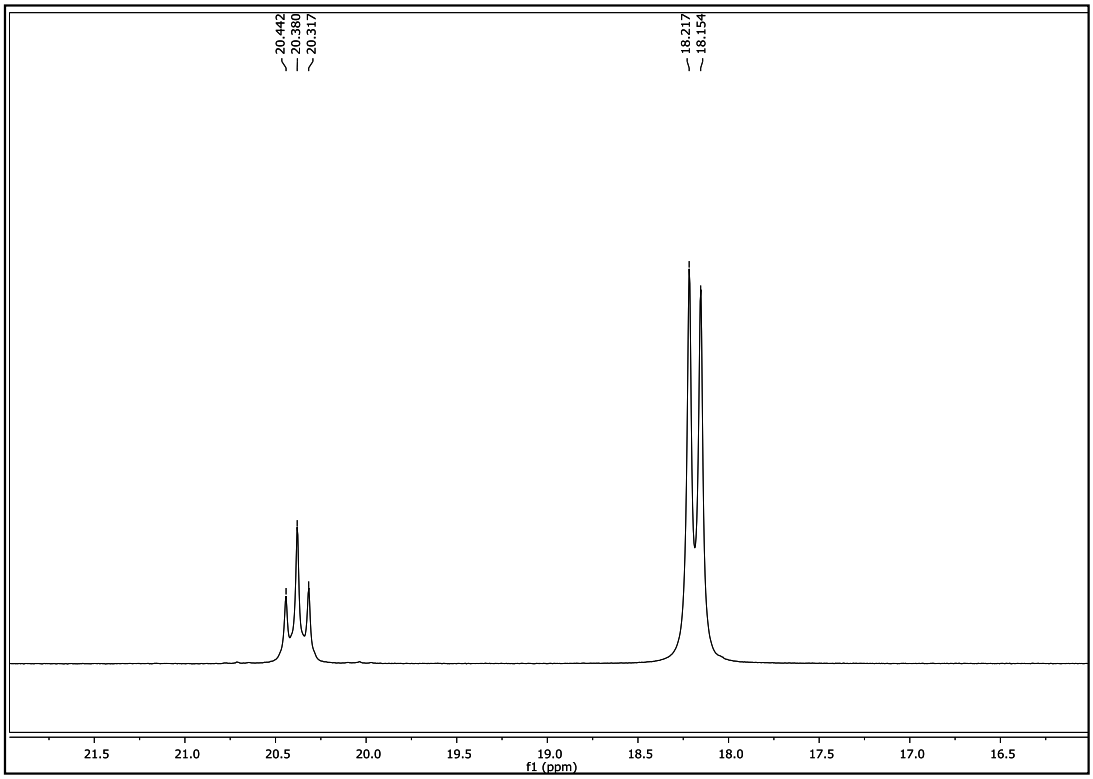
1 nolu bileşiğin yapısı; MALDİ-TOF ve ^{31}P NMR sonuçlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

Bileşik 1'e ait MALDI-TOF yöntemi ile DIT matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.2) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+4H]^+$ =432.1 m/z (hesaplanan $[M]^+$= 428.88 m/z) olarak bulunmuştur.



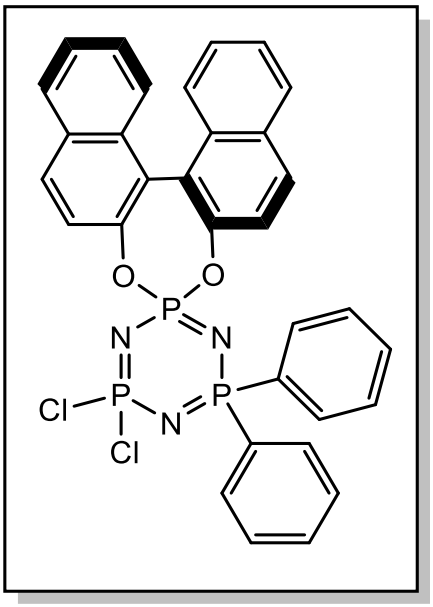
Şekil 5.2: Bileşik 1'e ait kütle spektrumu.

Elde edilen beyaz katıya ait bileşik 1'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=18.18 ppm'de $[PCl_2]_2$ ve δ_X=20.38 ppm'de $P(Ph)_2$ fosforlarına ait pikler gözlendi. Spektrum, AX_2 spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AX}$=12.70 Hz'dir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: Bileşik 1'e ait kütle ^{31}P NMR spektrumu.

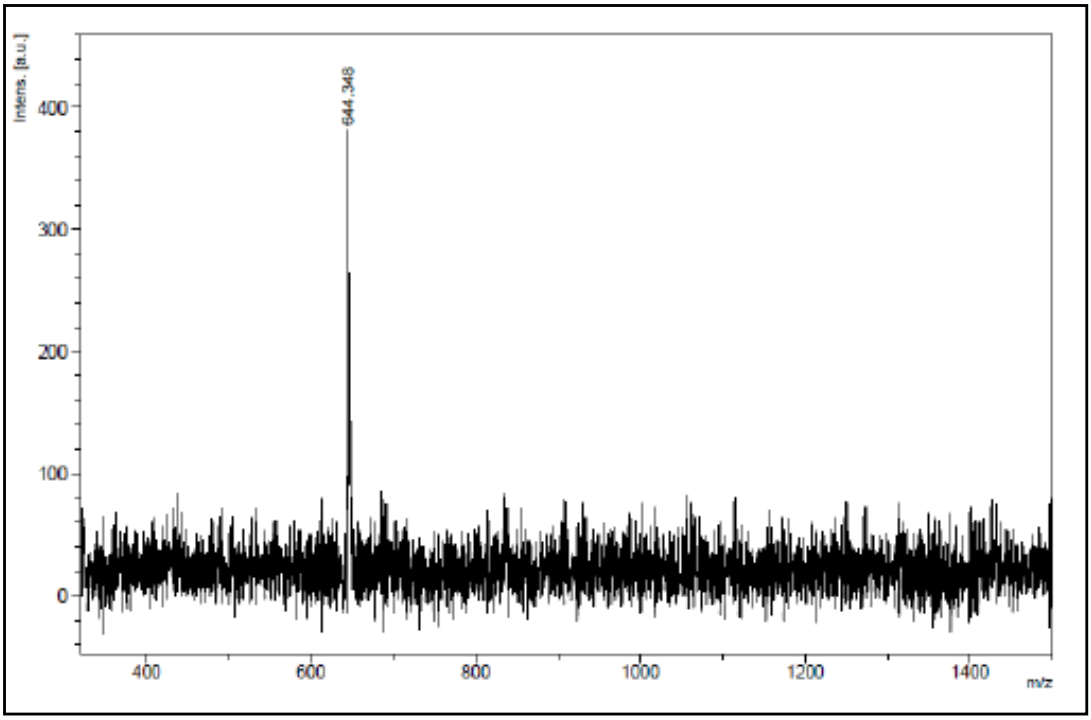
5.2. Bileşik 2'nin Karakterizasyonu



Şekil 5.4: 2 Bileşiğine ait yapı.

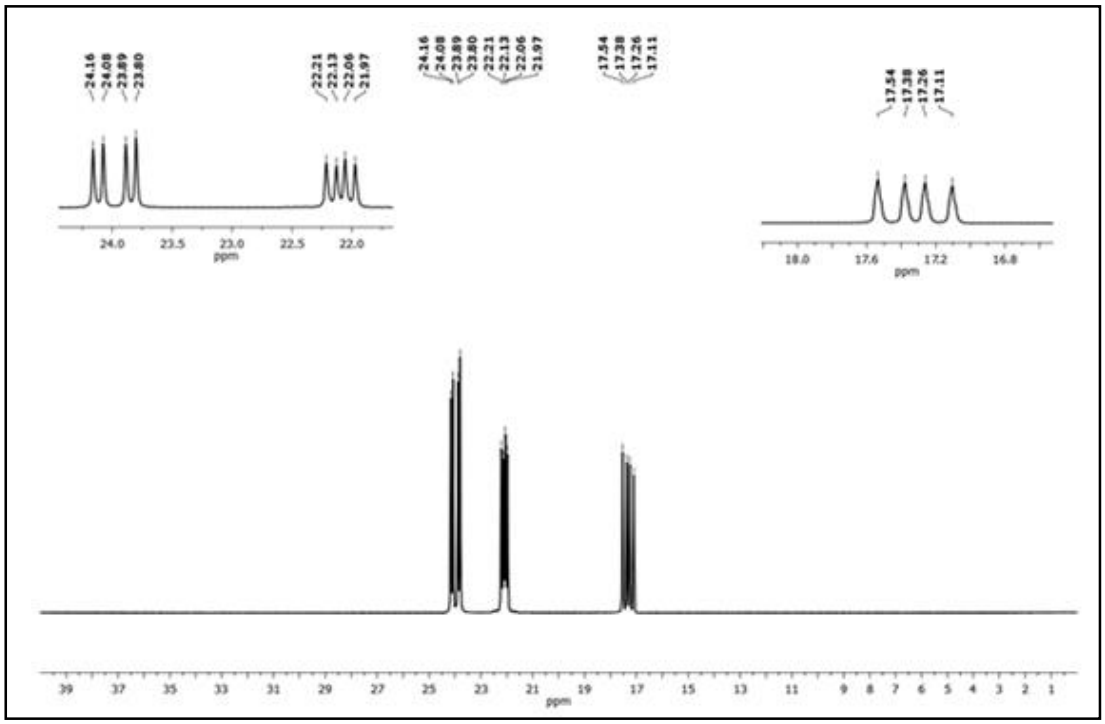
2 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^{1}H NMR, ve tek kristal X-ışını kırınımı yönteminden faydalanıldı.

Bileşik 2'ye ait MALDI-TOF yöntemi ile DIT matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.5) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+H]^+$ =644.3 m/z (hesaplanan $[M]^+$= 643.03 m/z) olarak bulunmuştur.



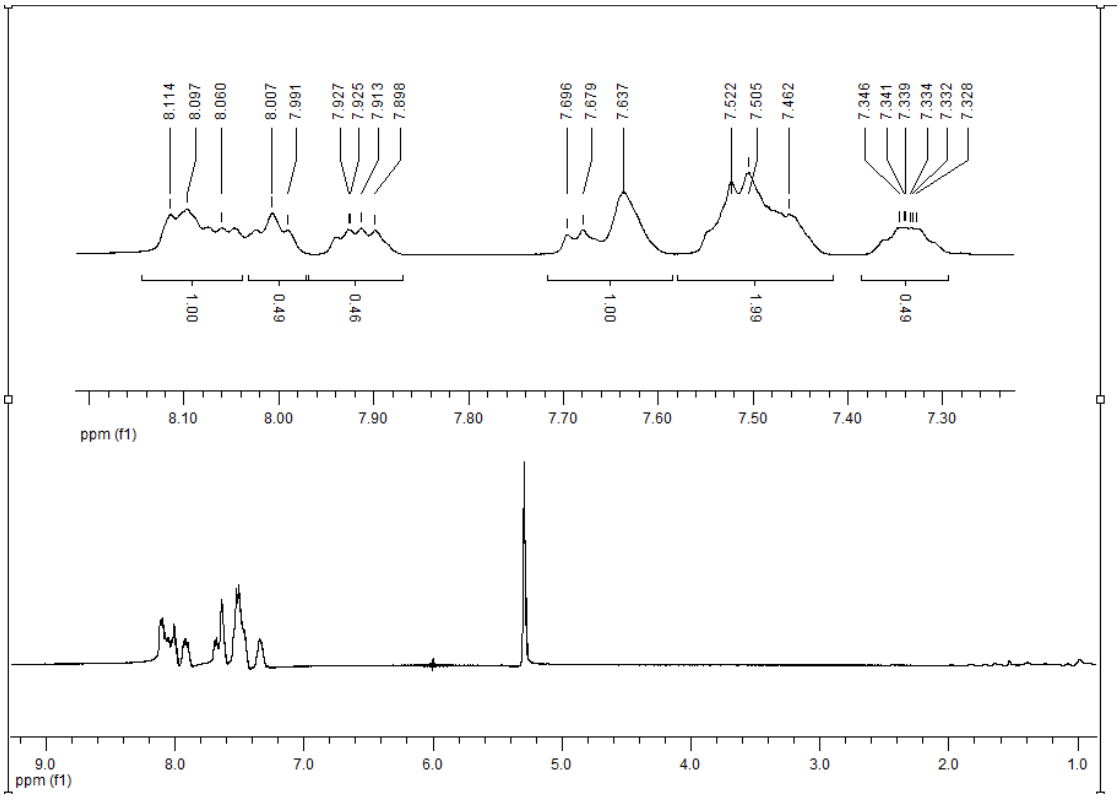
Şekil 5.5: Bileşik 2'ye ait kütle spektrumu.

Elde edilen bileşiğin (2), proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=23.98 ppm'de $[PCl_2]_2$, δ_M=22.09 ppm'de $[P(Ph)_2]$ ve δ_X=17.32 ppm'de $[P(OC_{10}H_6)_2]$ fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.6). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$ =17.10 Hz, $^2J_{MX}$=31.70 Hz ve $^2J_{AX}$=55.40 Hz dir.



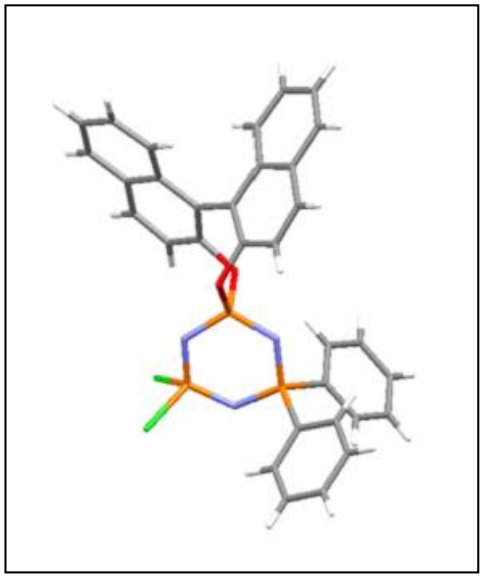
Şekil 5.6: Bileşik 2'ye ait ^{31}P NMR spektrumu.

Elde edilen bileşiğin (2), ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 7.46–7.52 ppm ve 8.0–8.11 ppm arası pikler [$P(OC_{10}H_6)_2$] ait piklerdir. 7.32–7.35 ppm, 7.63-7.69 ppm ve 7.89-8.0 ppm arası pik grupları da $P(Ph)_2$ gruplarındaki protonlara ait piklerdir (Şekil 5.7).



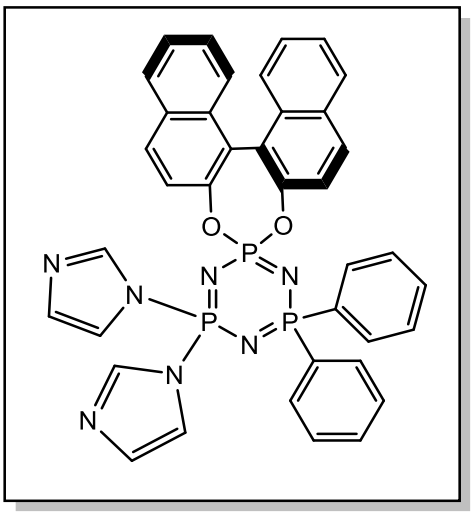
Şekil 5.7: Bileşik 2'ye ait ^{1}H NMR spektrumu.

2 nolu bileşiğin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği uygulanarak yapısı belirlenmiş ve yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.8: 2 Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

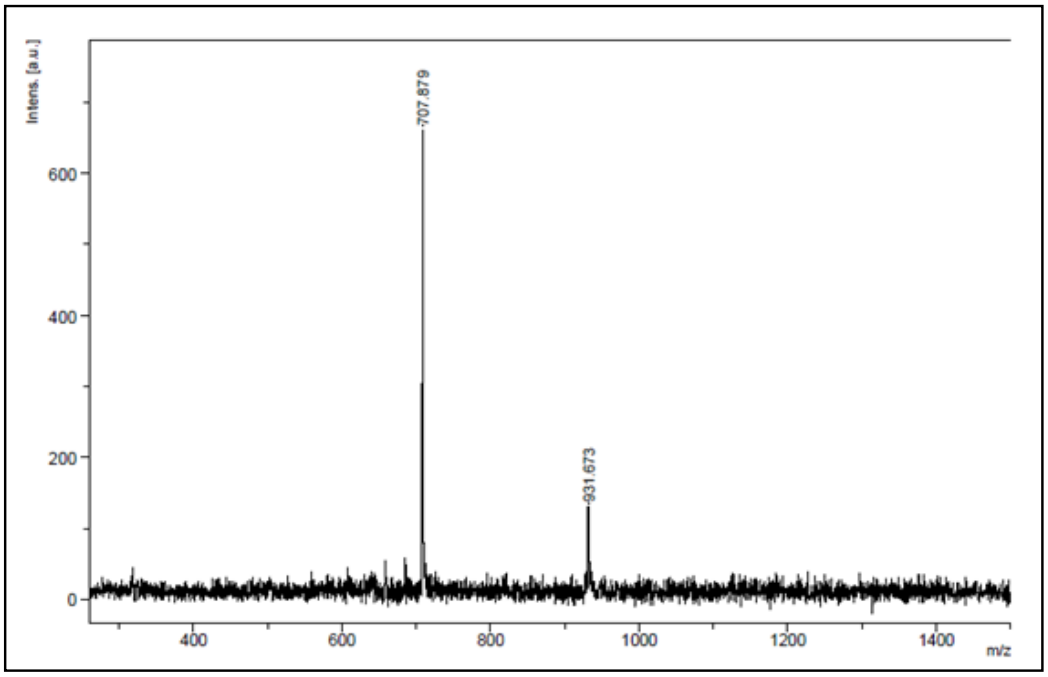
5.3. Bileşik 3'ün Karakterizasyonu



Şekil 5.9: 3 Bileşiğine ait yapı.

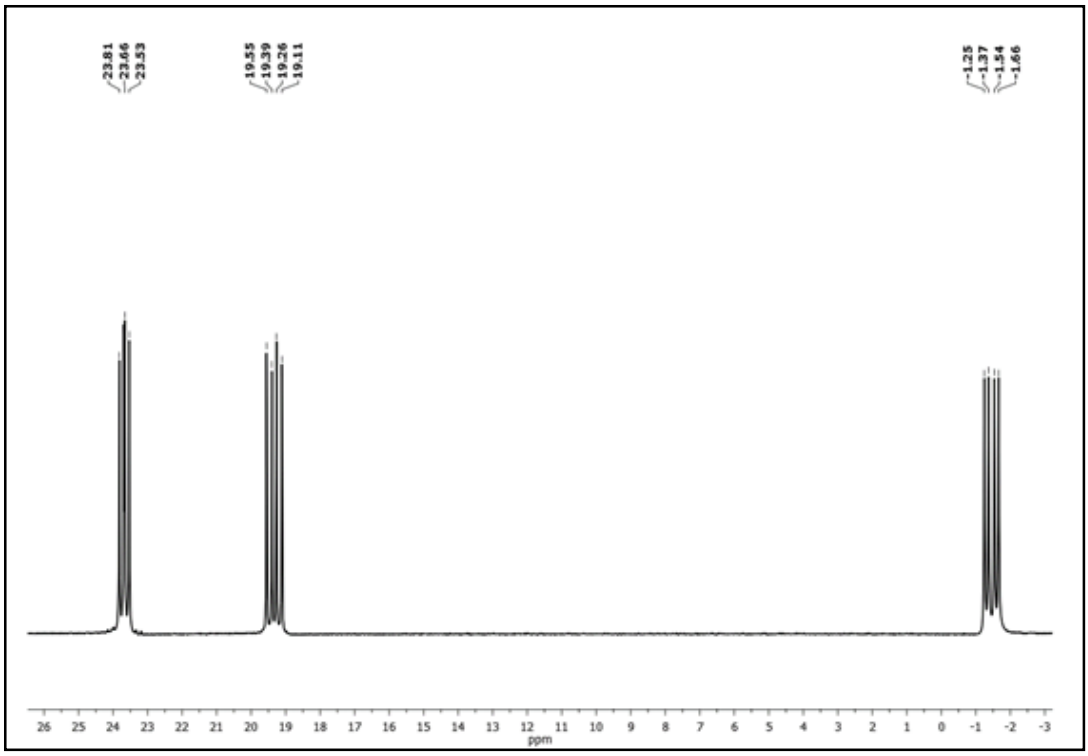
3 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR ve ^{1}H NMR'ından faydalanıldı.

Bileşik 3'e ait MALDI-TOF yöntemi ile DIT matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.10) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M]^+$ =707.88 m/z (hesaplanan $[M]^+$= 707.15 m/z) olarak bulunmuştur.



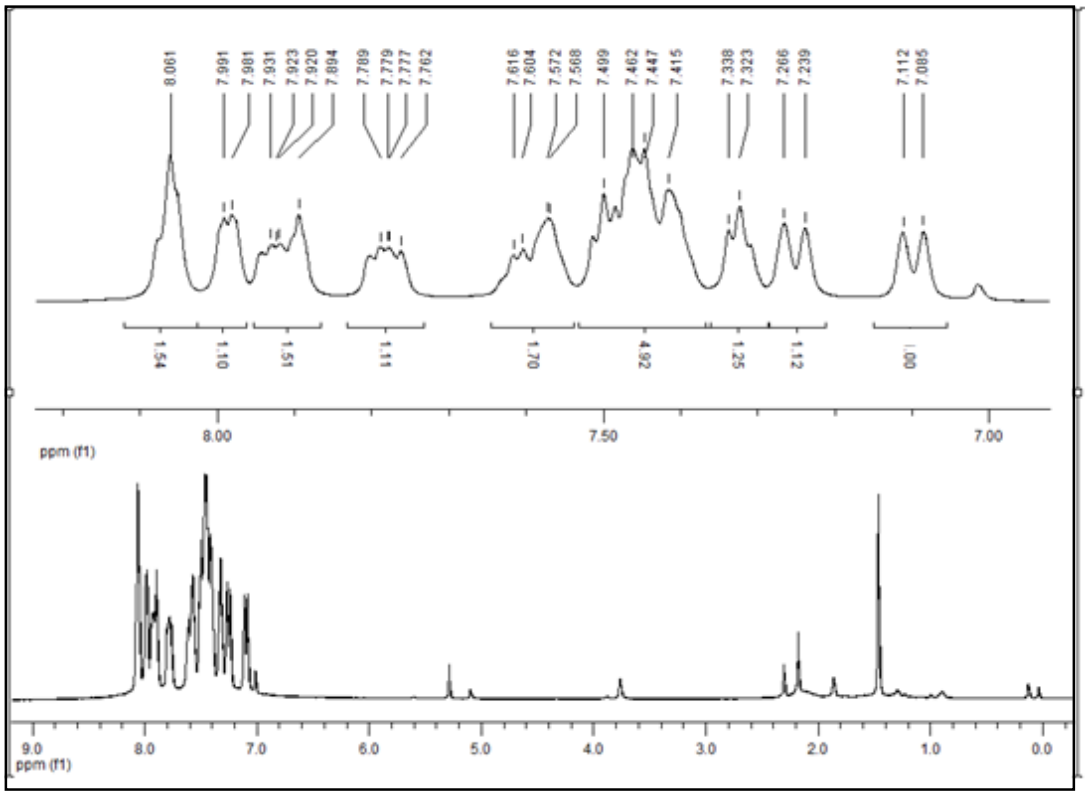
Şekil 5.10: 3 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

Bileşiğin (3), proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=23.66 ppm'de [$P(Ph)_2$], δ_M=19.33 ppm'de [$P(OC_{10}H_6)_2$] ve δ_X=-1.45 ppm'de [$P(C_3H_3N_2)_2$] fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.11). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$=31.70 Hz, $^2J_{MX}$=58.10 Hz ve $^2J_{AX}$=25.80 Hz dir.



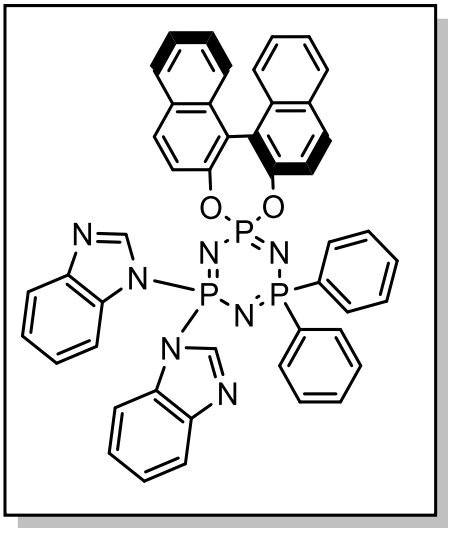
Şekil 5.11: 3 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin (3), ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 7.44-8.06 ppm arası pikler [$P(OC_{10}H_6)_2$] ve [$P(Ph)_2$] gruplarının protonlarına, 7.32-7.08 ppm arasındaki pikler [$P(C_3H_3N_2)_2$] grubunun protonlarına ait piklerdir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12: 3 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

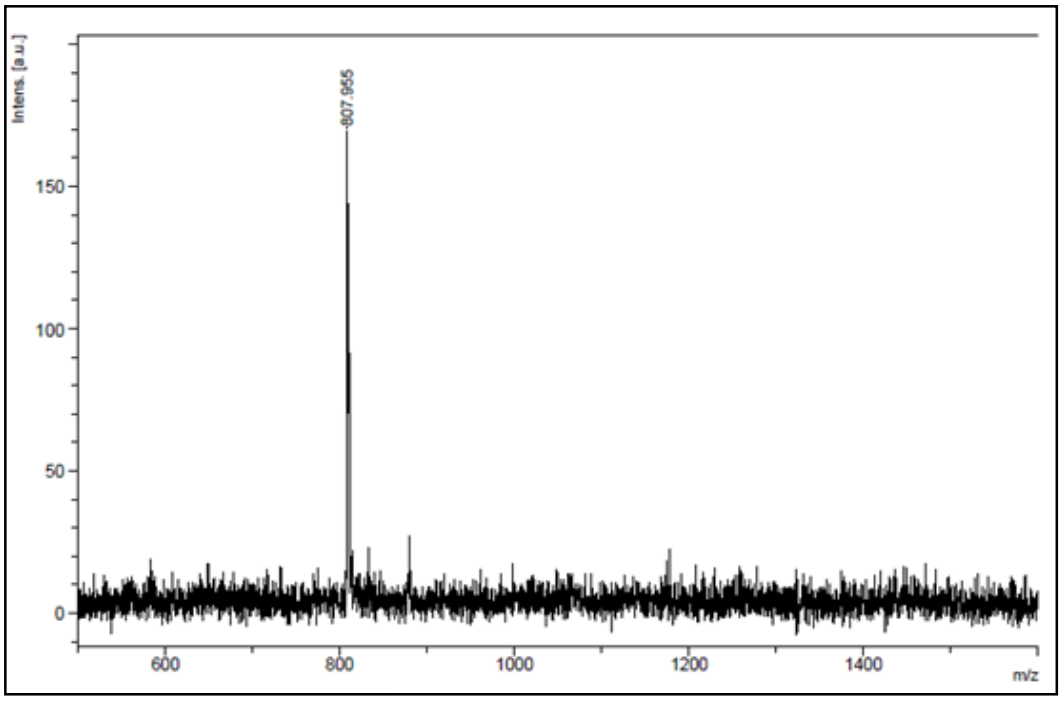
5.4. Bileşik 4'ün Karakterizasyonu



Şekil 5.13: 4. Bileşiğine ait yapı.

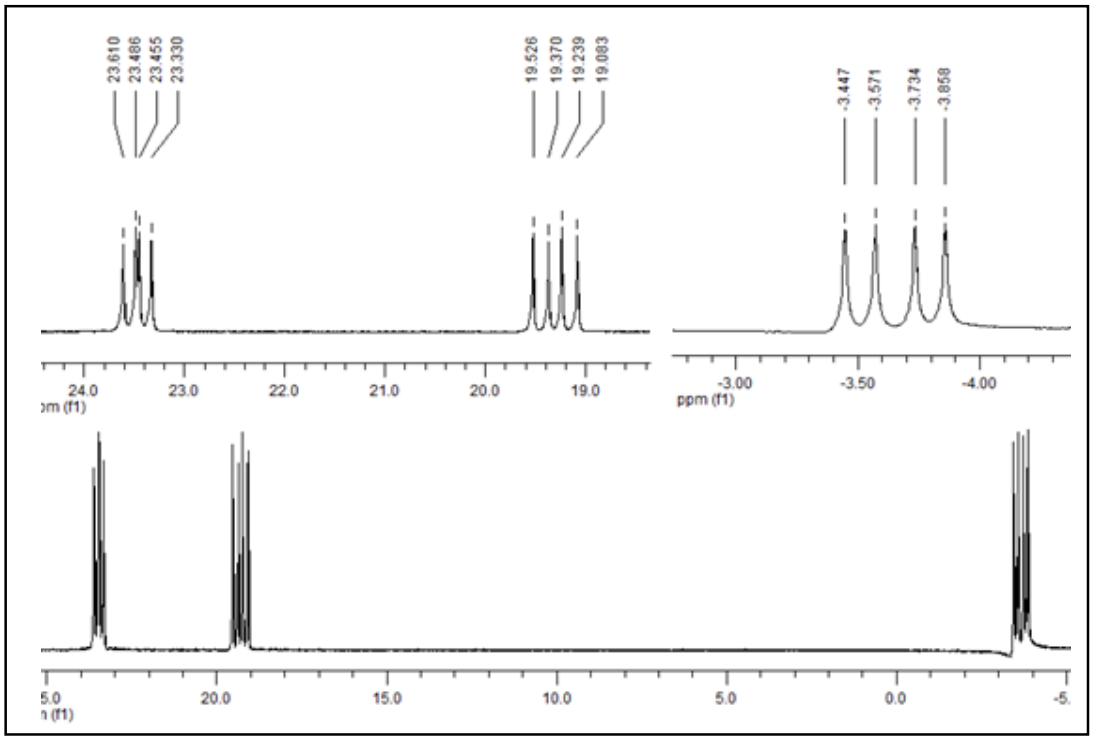
4 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR ve ^{1}H NMR'ından faydalanıldı.

Bileşik 4'e ait MALDI-TOF yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.14) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M]^+$ =807.96 m/z (hesaplanan $[M]^+$= 807.18 m/z) olarak bulunmuştur.



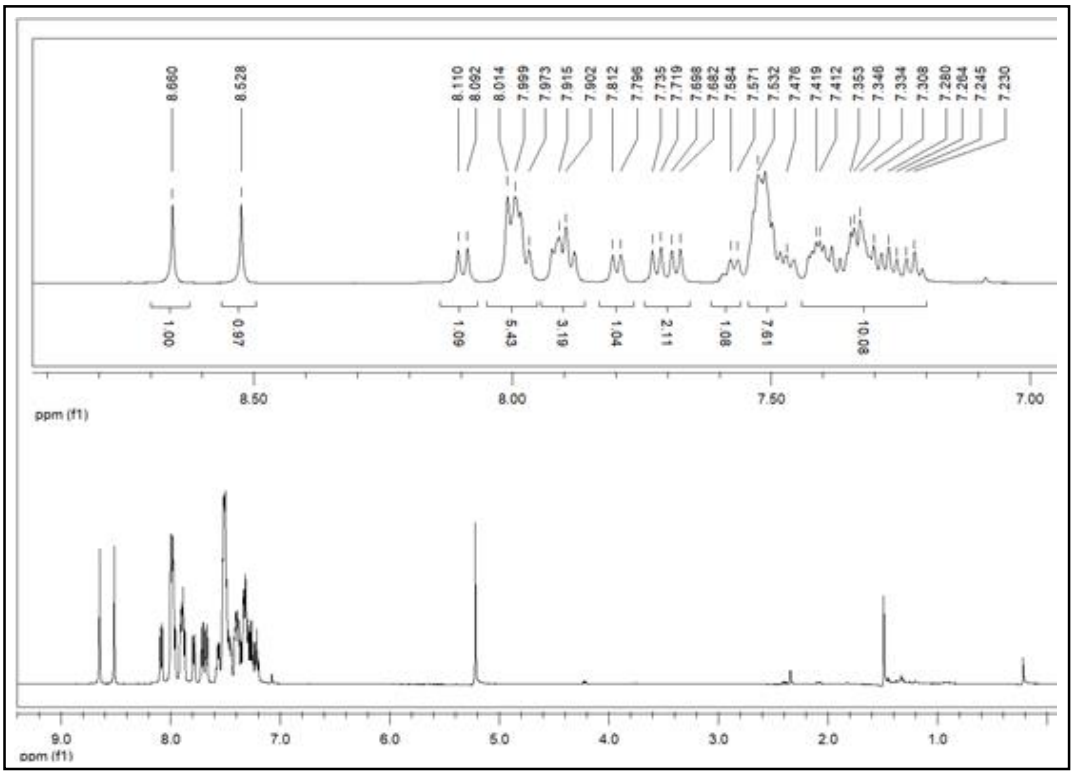
Şekil 5.14: 4 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

4 nolu bileşiğin, proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=23.46 ppm'de $[P(Ph)_2]$, δ_M=19.3 ppm'de $[P(OC_{10}H_6)_2]$ ve δ_X=-3.65 ppm'de $[P(N_2C_7H_5)_2]$ fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.15). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$=31.45 Hz, $^2J_{MX}$=58.01 Hz ve $^2J_{AX}$=25.15 Hz'dir.



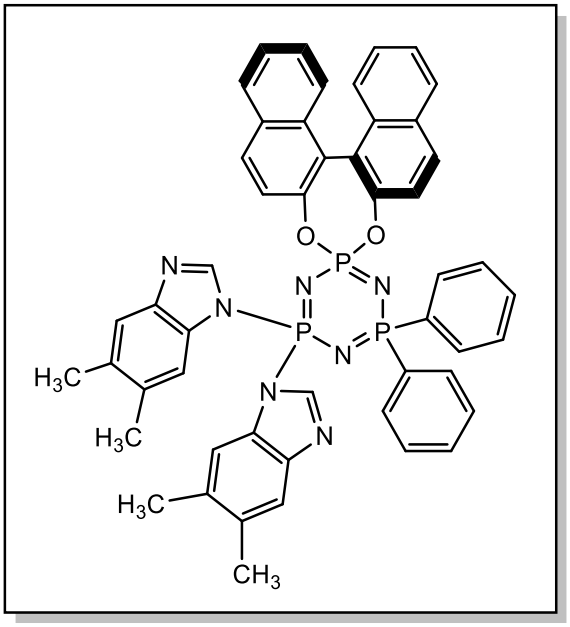
Şekil 5.15: 4 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin (4), ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 8.44 ppm 'deki (N-CH-N) protonlarına ait, 7.76–7.54 ppm arası pikler $[P(Ph)_2]$, $[P(N_2C_7H_5)_2]$ ve $[P(OC_{10}H_6)_2]$ protonlarına ait iç içe geçmiş pik grupları, 7.26–7.19 ppm arası pikler $[P(N_2C_7H_5)_2]$ protonlarına ait pik gruplarıdır (Şekil 5.16). 1-2 ppm arasında yer alan pikler ise çözücü olarak kullanılan teknik *n*-hekzandan kaynaklanan protonlara ait piklerdir.



Şekil 5.16: 4 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

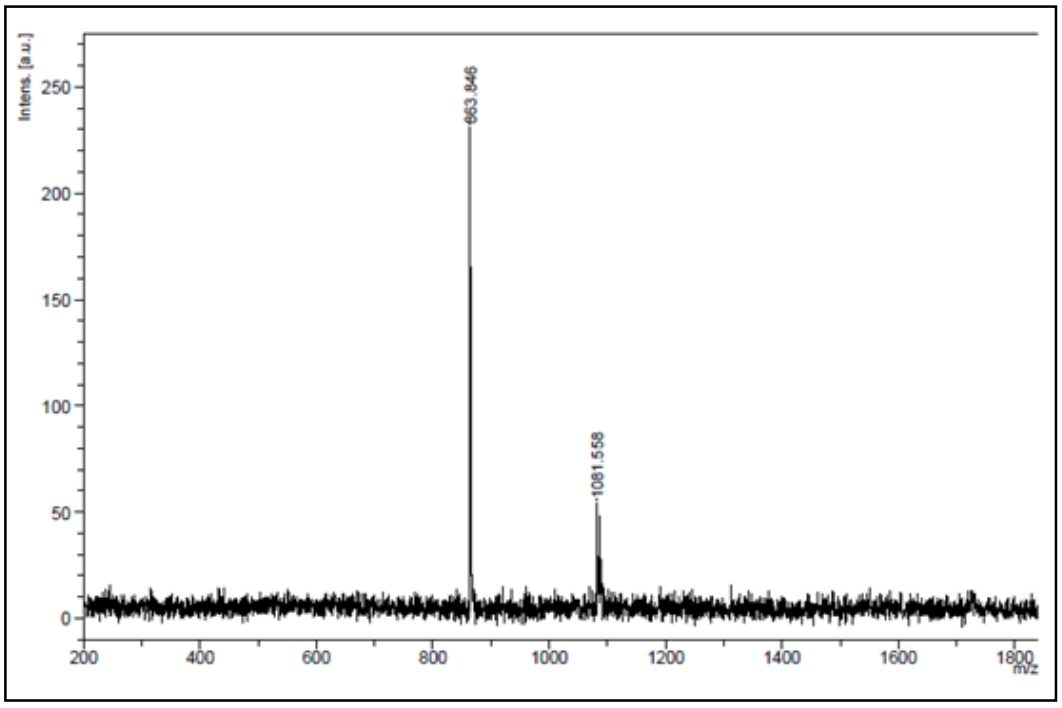
5.5. Bileşik 5'in Karakterizasyonu



Şekil 5.17: 5 Bileşiğine ait yapı.

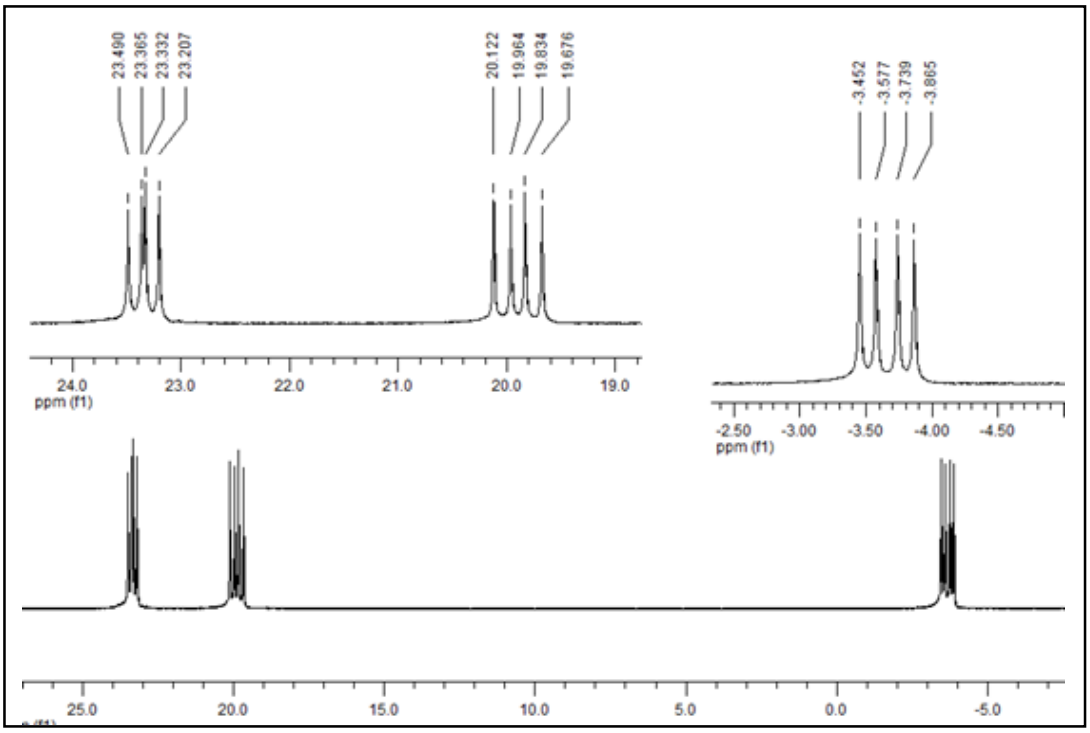
5 nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR ve ^{1}H NMR tekniklerinden faydalanıldı.

Bileşik 5'e ait MALDI-TOF yöntemi ile DIT matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.18) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M]^+$ =863.8 m/z (hesaplanan $[M]^+$= 863.25 m/z) olarak bulunmuştur.



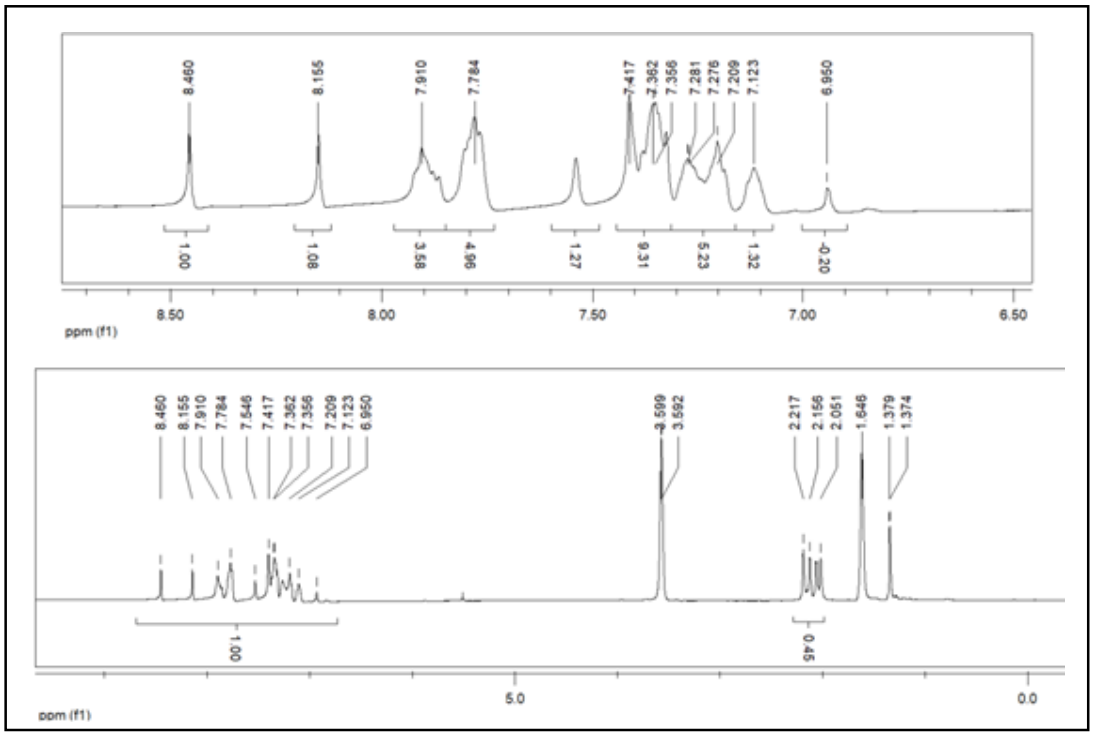
Şekil 5.18: 5 nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

5 nolu bileşiğin, proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=19.91 ppm'de [$P(OC_{10}H_6)_2$], δ_M=23.35 ppm'de $P(Ph)_2$ ve δ_X=-3.60 ppm'de [$P(N_2C_9H_9)_2$] fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.19). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$=25.40 Hz, $^2J_{MX}$=31.90 Hz ve $^2J_{AX}$=58.20 Hz dir.



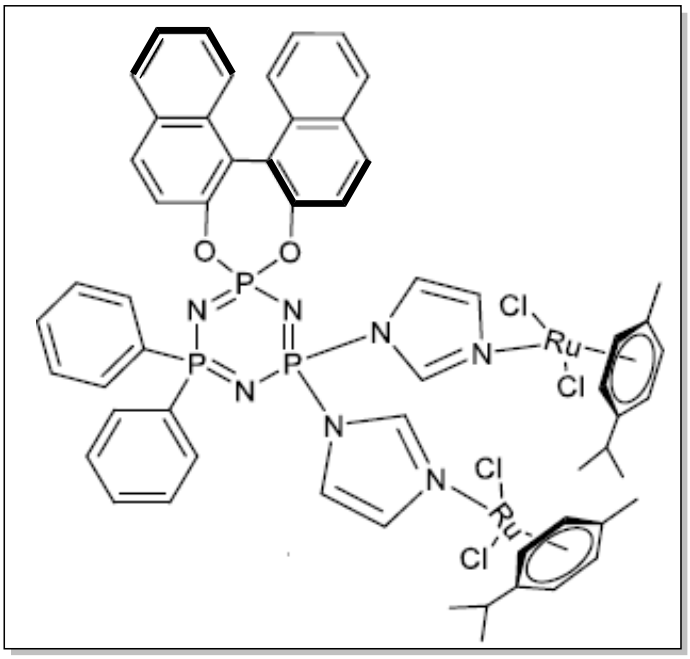
Şekil 5.19: 5 nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin (5), ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 8.10 ppm 'deki (N-CH-N), 7.50 – 7.25 ppm arası pikler $P(Ph)_2$, $[P(OC_{10}H_6)_2]$ ve $[P(N_2C_9H_9)_2]$ ait iç içe geçmiş pik gruplarının, 7.39 – 7.20 ppm ve 2.39 – 2.20 ppm arası pikler $[P(N_2C_9H_9)_2]$ metil protonlarına ait pik gruplarıdır (Şekil 5.20).



Şekil 5.20: 5 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

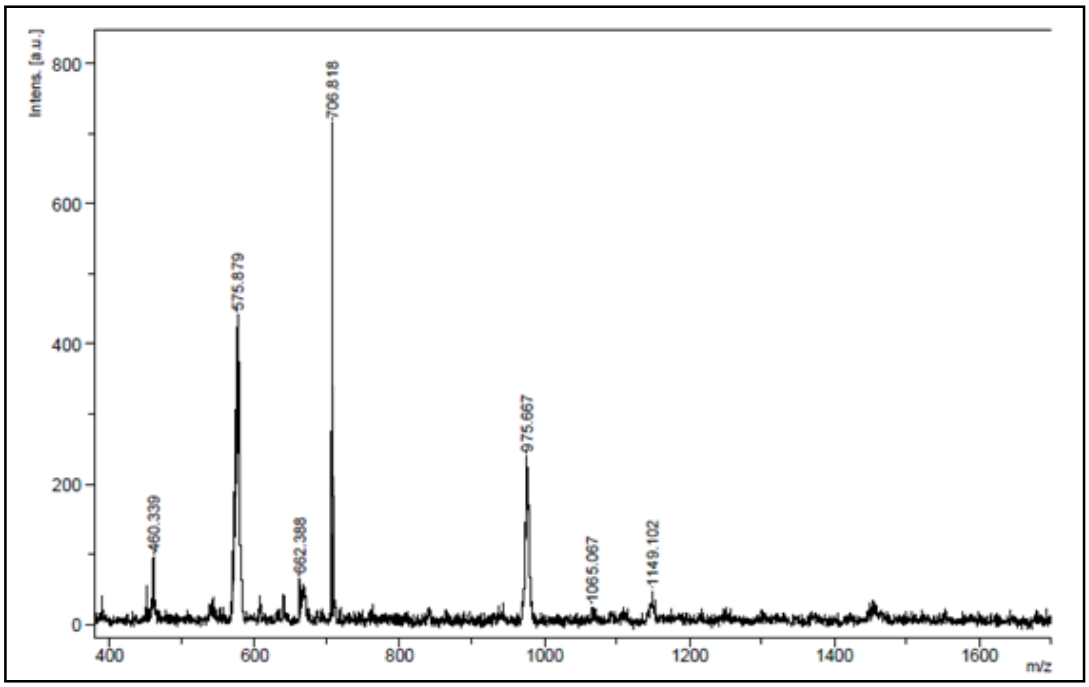
5.6. Bileşik 3a'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.21: 3a Bileşiğine ait yapı.

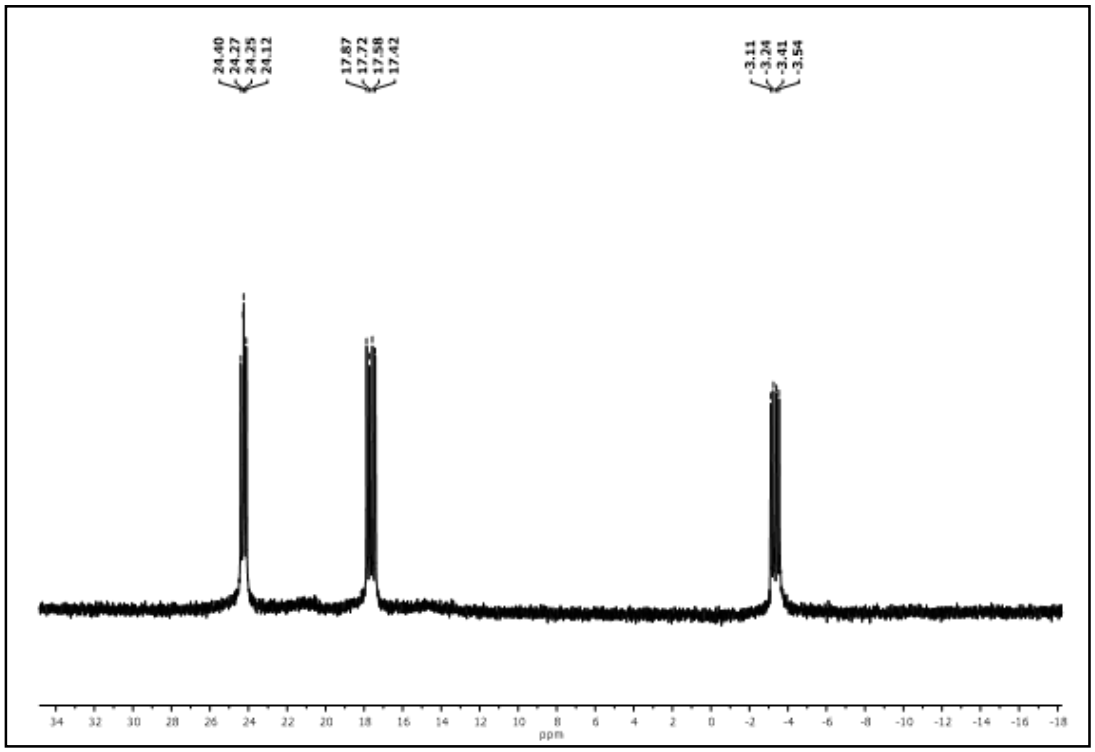
3a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^{1}H NMR ve FT-IR'dan faydalanıldı.

Bileşik 3a'ya ait MALDI-TOF yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.22) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M-(p\text{-simen} +Cl)]^{+}$= 1149 m/z olarak bulunmuştur.



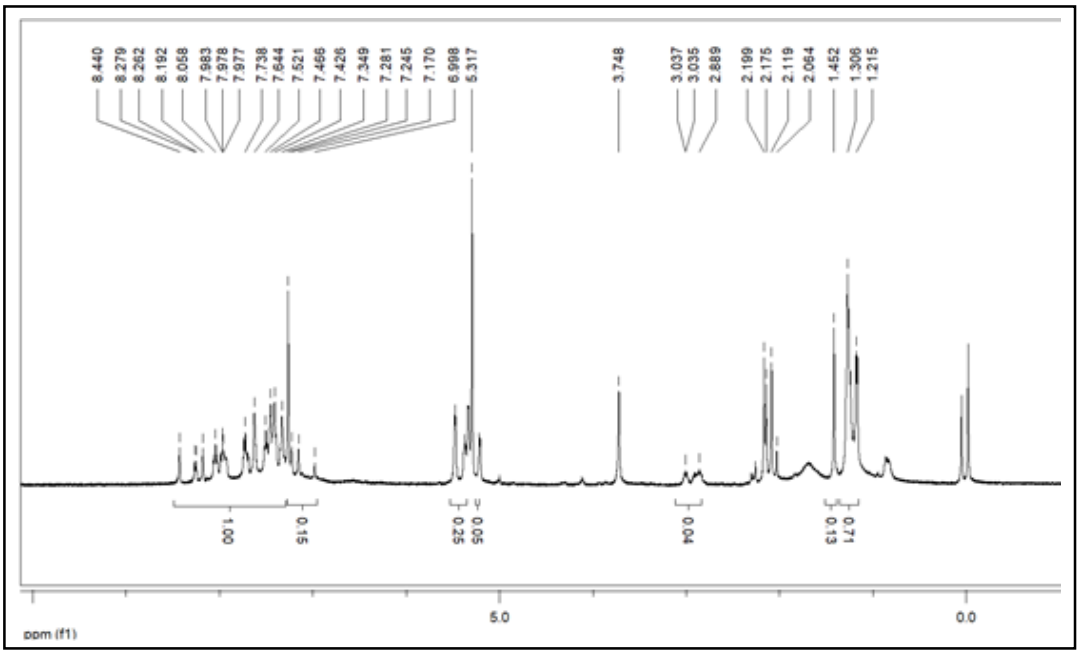
Şekil 5.22: 3a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

3a nolu bileşiğin ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=24.26 ppm'de $[P(OC_{10}H_6)_2]$ δ_M=17.64 ppm'de $[P(Ph)_2]$, ve δ_X=-3.32 ppm'de $[P(C_3H_3N_2)_2]$ fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.23). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^{2}J_{AM}$=31.40 Hz, $^{2}J_{MX}$=59.42 Hz ve $^{2}J_{AX}$=26.37 Hz dir.



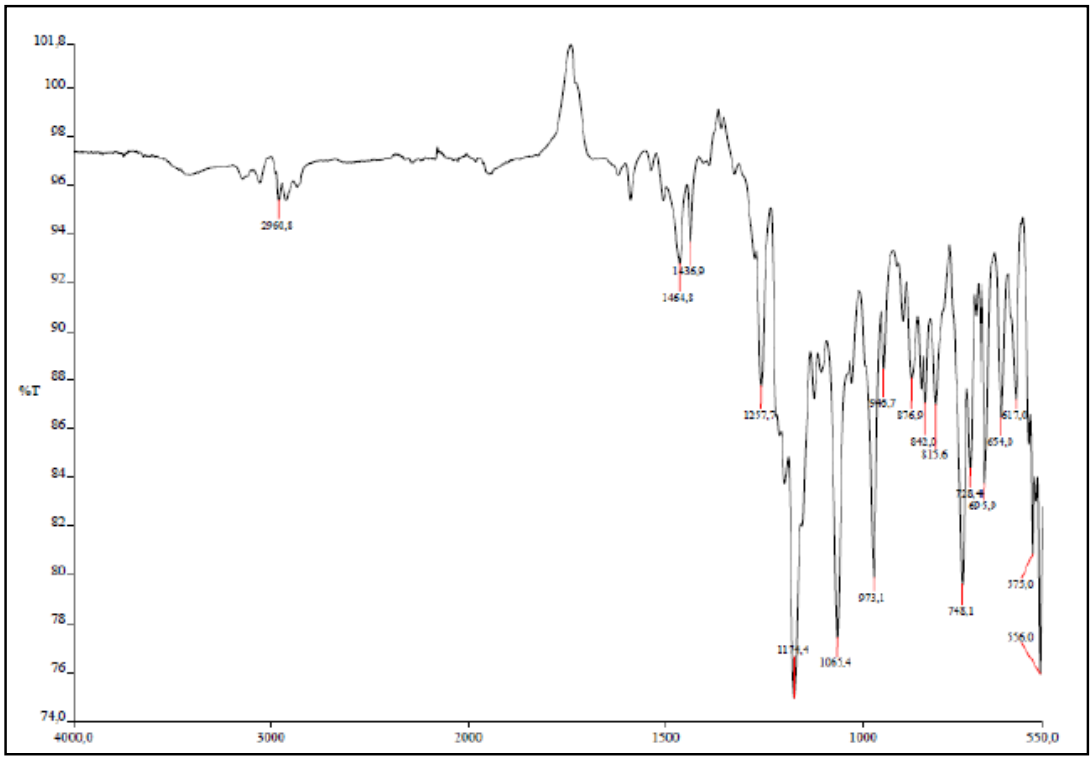
Şekil 5.23: 3a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

3a nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 8.44-7.17 ppm arası pikler [$P(OC_{10}H_6)_2$], $P(Ph)_2$ ve [$P(C_3H_3N_2)_2$] grubunun protonlarına ait piklerdir. 5.50-5.35 rutenyum-*p*-simene ait benzen protonlarına, 3.04, 2.12 ve 1.31 ppm pikleri rutenyumun bağlı benzen halkasına sübstitüe CH_3 ve $CH(CH_3)_2$ gruplarına ait protonlara karşılık gelmektedir (Şekil 5.24).



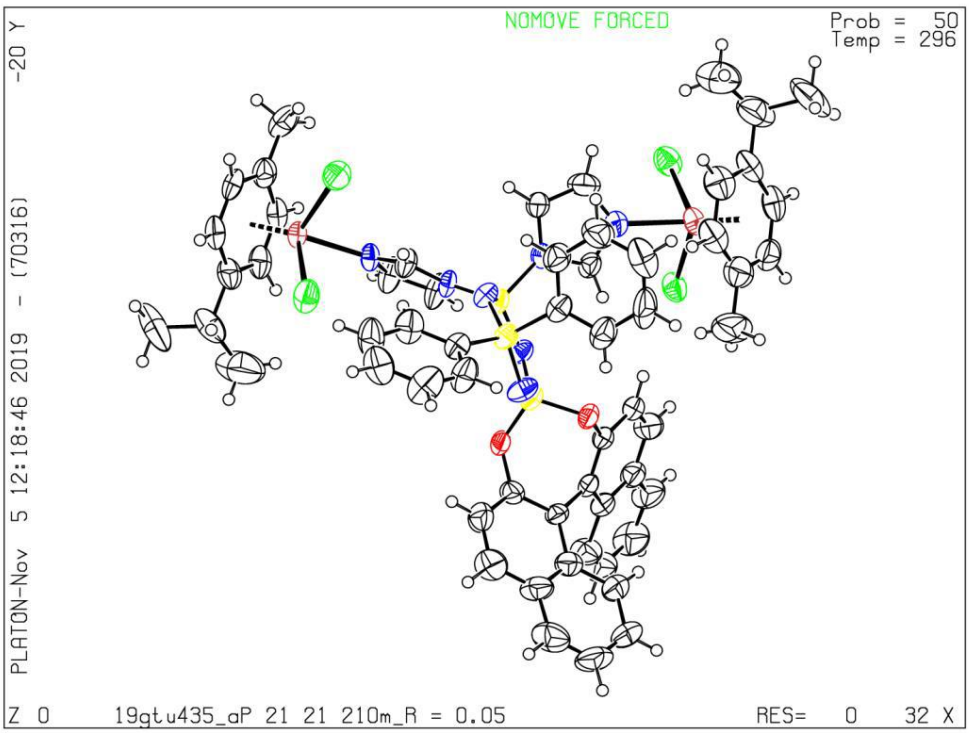
Şekil 5.24: 3a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

3a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda Ru-Cl komplekse ait spesifik gruba ait titreşim pikleri 2960 cm^{-1}, gerilme pikleri ise 1463 cm^{-1}, C=C ait titreşim piki 1590 cm^{-1}, P=N titreşim pikleri 1167 cm^{-1}, P-O-C titreşimine ait pikler 1060 cm^{-1}, P-N-gerilmeleri ise 700-950 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir (Şekil 5.25).

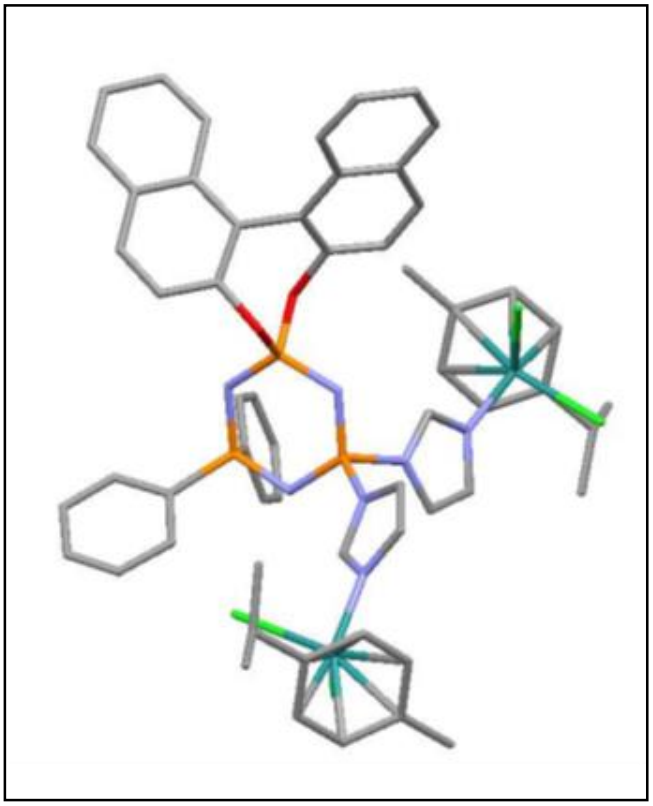


Şekil 5.25: 3a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

3a bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği uygulanarak yapısı çözülmüş, aşağıda Ortep diyagramı ve çubuk şekli verilmiştir (Şekil 5.26).



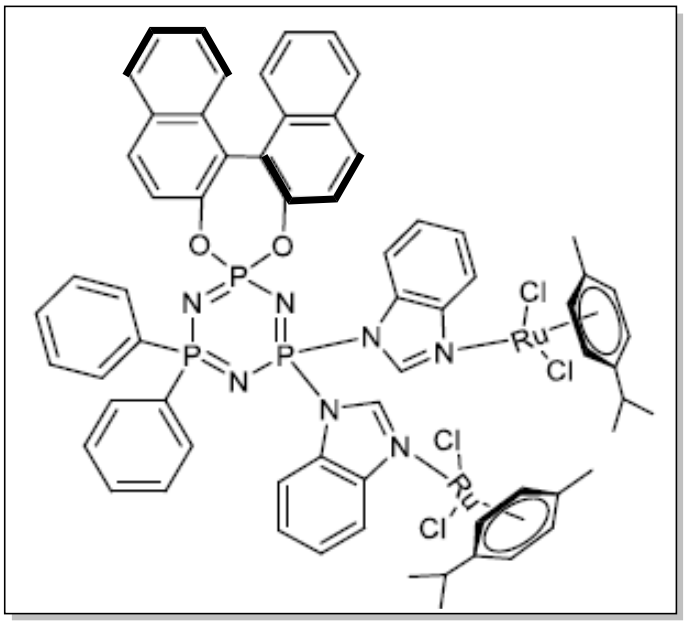
(a)



(b)

Şekil 5.26: (3a) Bileşiğinin (a) Ortep ve (b) çubuk görünümleri.

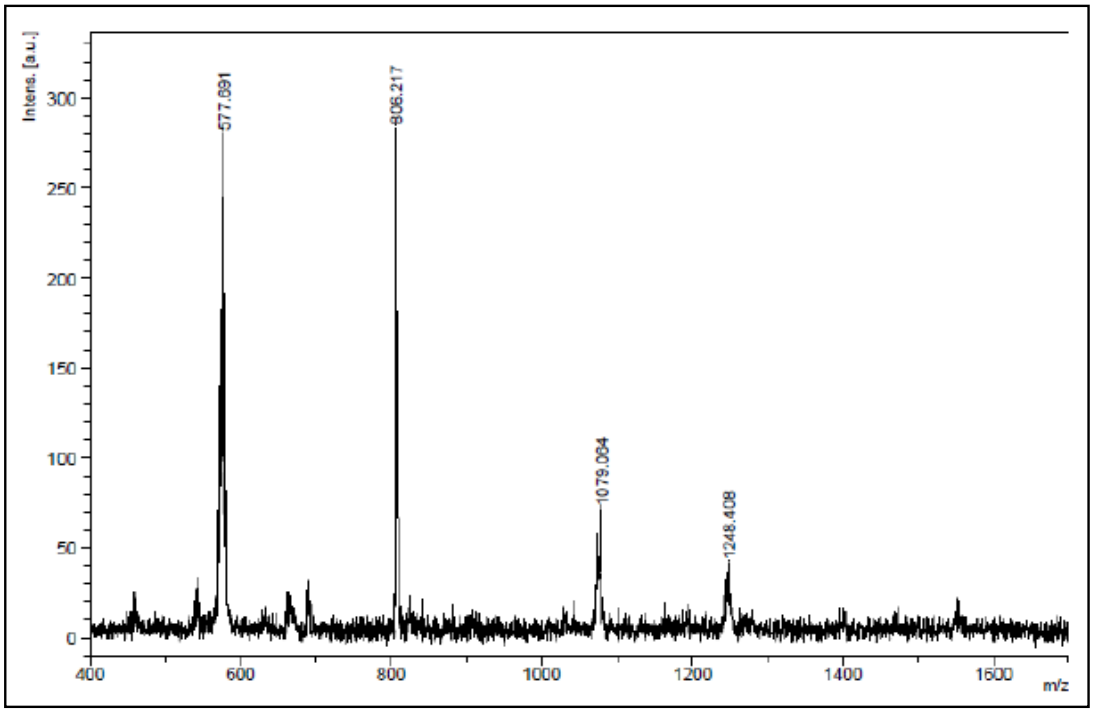
5.7. Bileşik 4a'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.27: 4a Bileşiğine ait yapı.

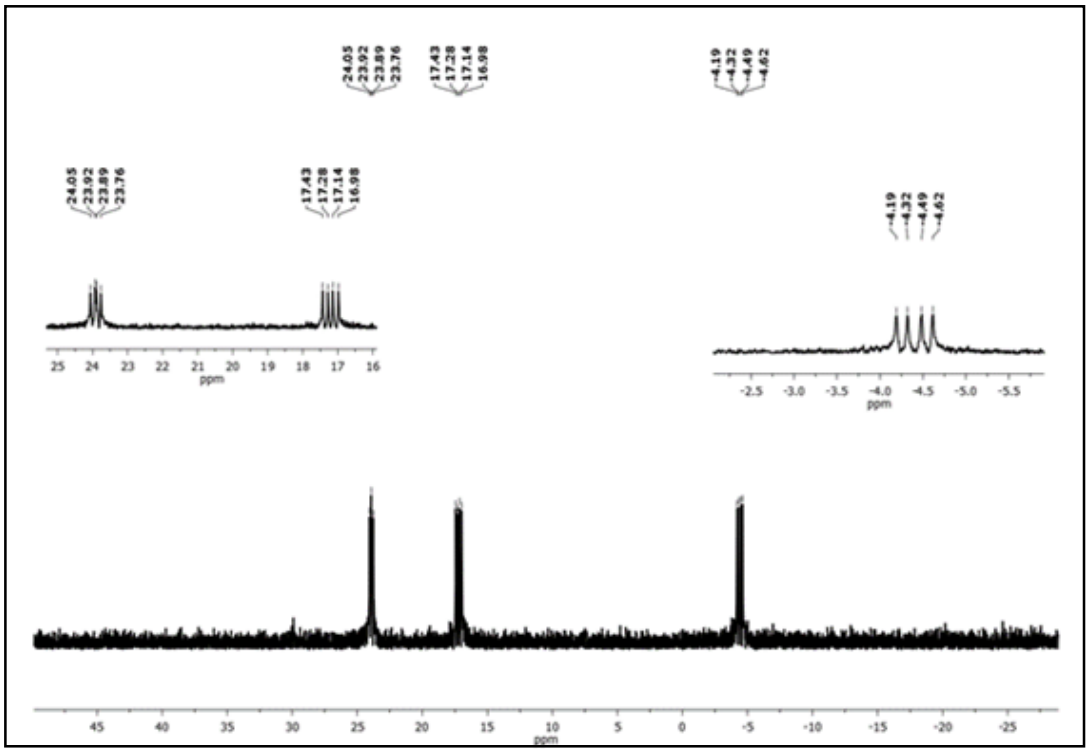
4a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^{1}H NMR ve FT-IR dan faydalanıldı.

Bileşik 4a'ya ait MALDI-TOF yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.28) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M-(p\text{-simen+Cl})]^+$ (1248 m/z) ve $[M-2(p\text{-simen+Cl})]^+$ (1079 m/z) olarak bulunmuştur.



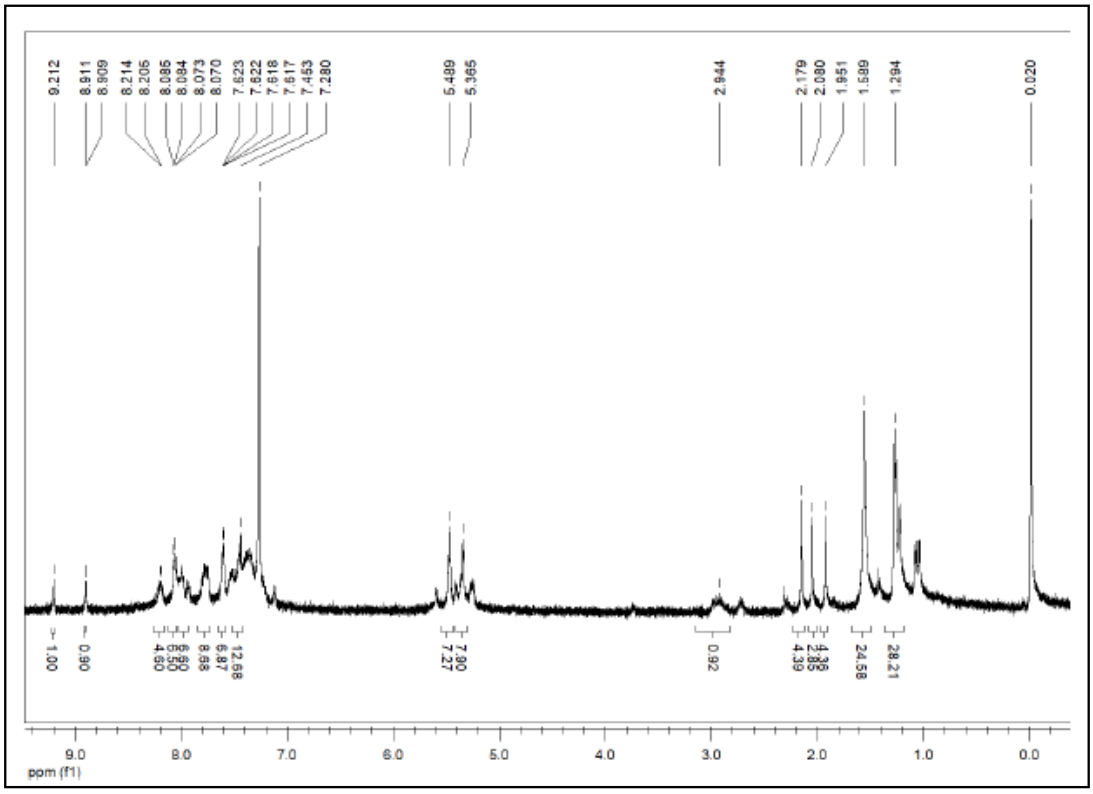
Şekil 5.28: 4a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

4a nolu bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=23.90 ppm'de [$P(OC_{10}H_6)_2$], δ_M=17.20 ppm'de [$P(Ph)_2$] ve δ_X=4.40 ppm'de benzimidazol fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.29). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$=31.7 Hz, $^2J_{MX}$=59.2 Hz ve $^2J_{AX}$=25.84 Hz dir.



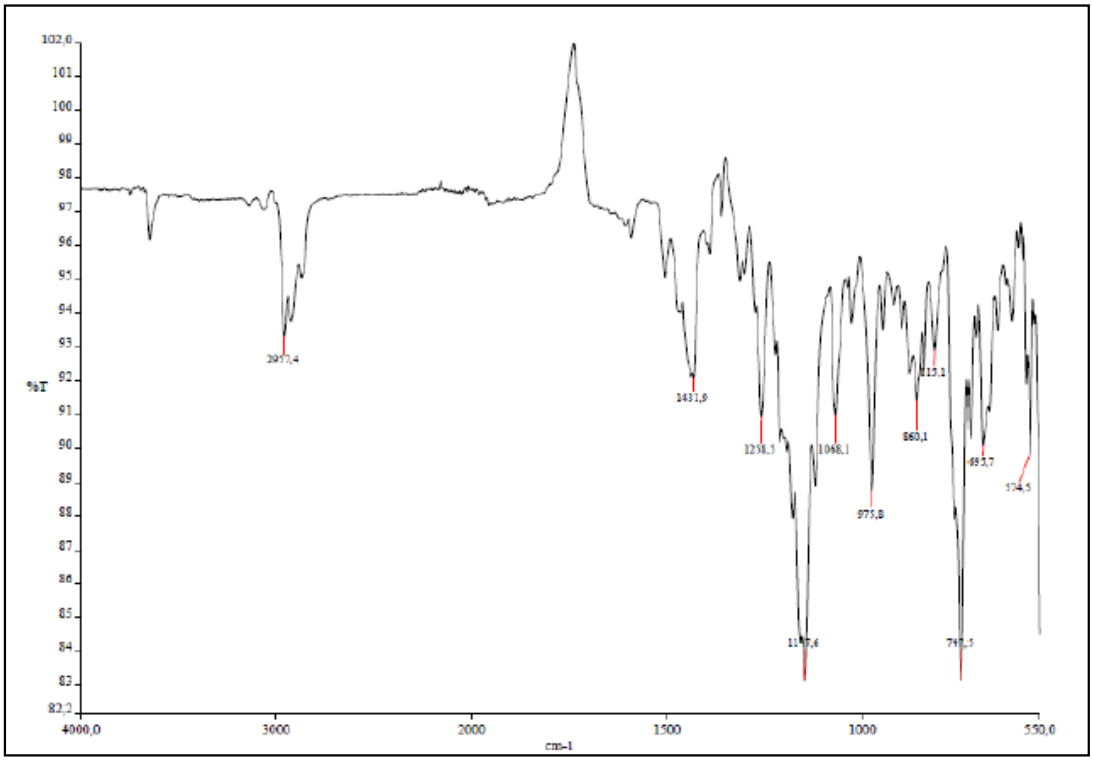
Şekil 5.29: 4a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

4a nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 8.91 ppm ve 9.21 ppm'deki (N-CH-N) protonlarına ait, 7.45–8.21 ppm arası pikler $[P(Ph)_2]$, $[P(OC_{10}H_6)_2]$ ve benzimidazol protonlarına ait iç içe geçmiş pik gruplarıdır (Şekil 5.30). 5.49 – 5.37 ppm rutenyuma bağlı benzen pik grupları, 2.95, 2.18 ve 1.31 ppm' deki pik grupları rutenyumun bağlı olduğu benzen halkasına sübstitüe CH_3 ve $CH(CH_3)_2$ gruplarına ait protonlara karşılık gelmektedir.



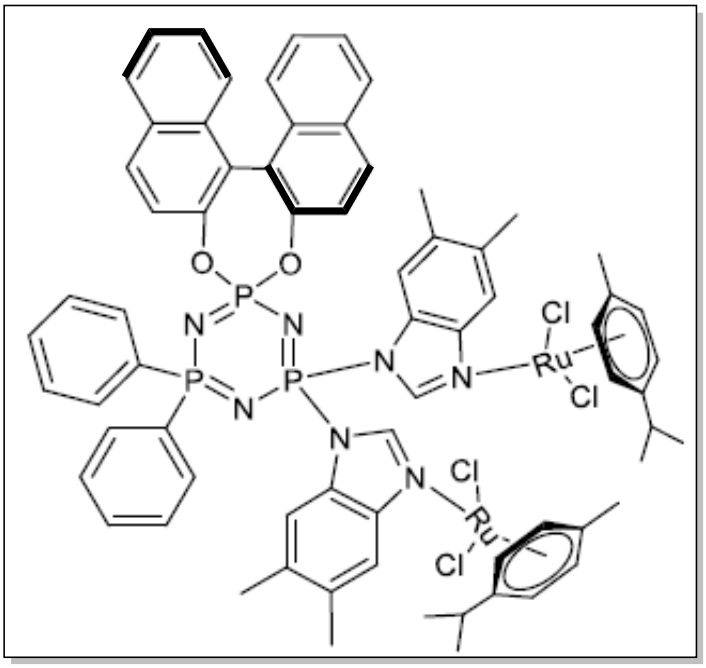
Şekil 5.30: 4a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

4a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda Ru-Cl komplekse ait spesifik titreşim pikleri 2957 cm^{-1}, gerilme pikleri ise 1431 cm^{-1}, P-O-C titreşimine ait pik 1068 cm^{-1}, P-N-P gerilmeleri ise 700-950 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir (Şekil 5.31).



Şekil 5.31: 4a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

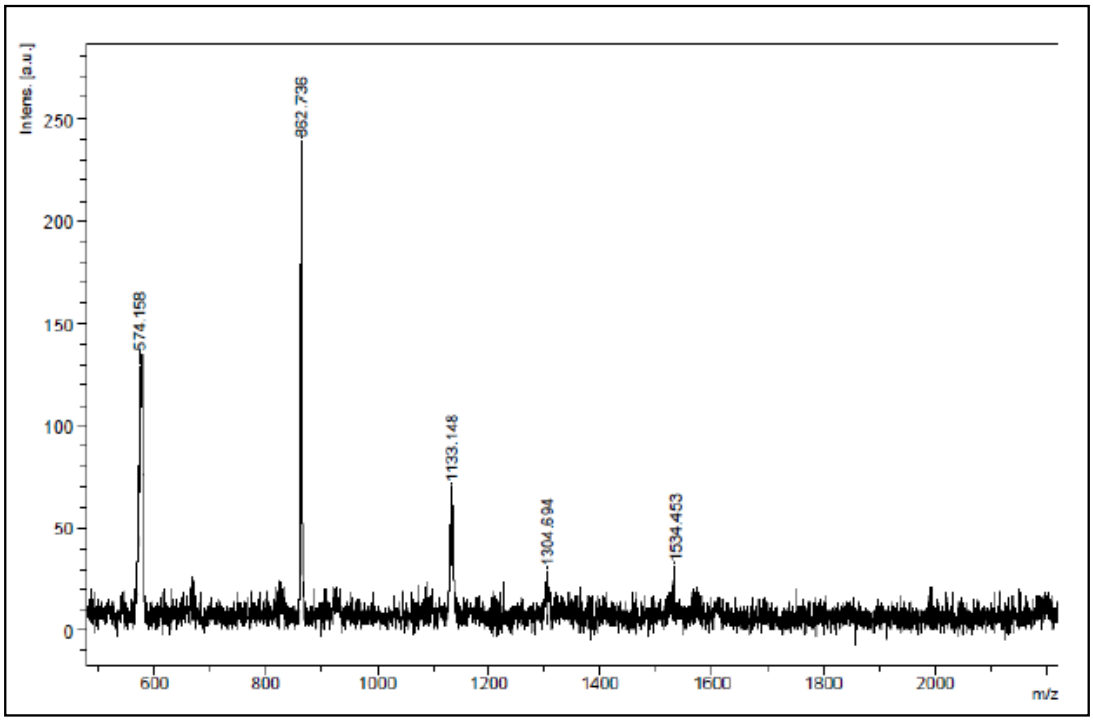
5.8. Bileşik 5a'nın Karakterizasyonu



Şekil 5.32: 5a Bileşiğine ait yapı.

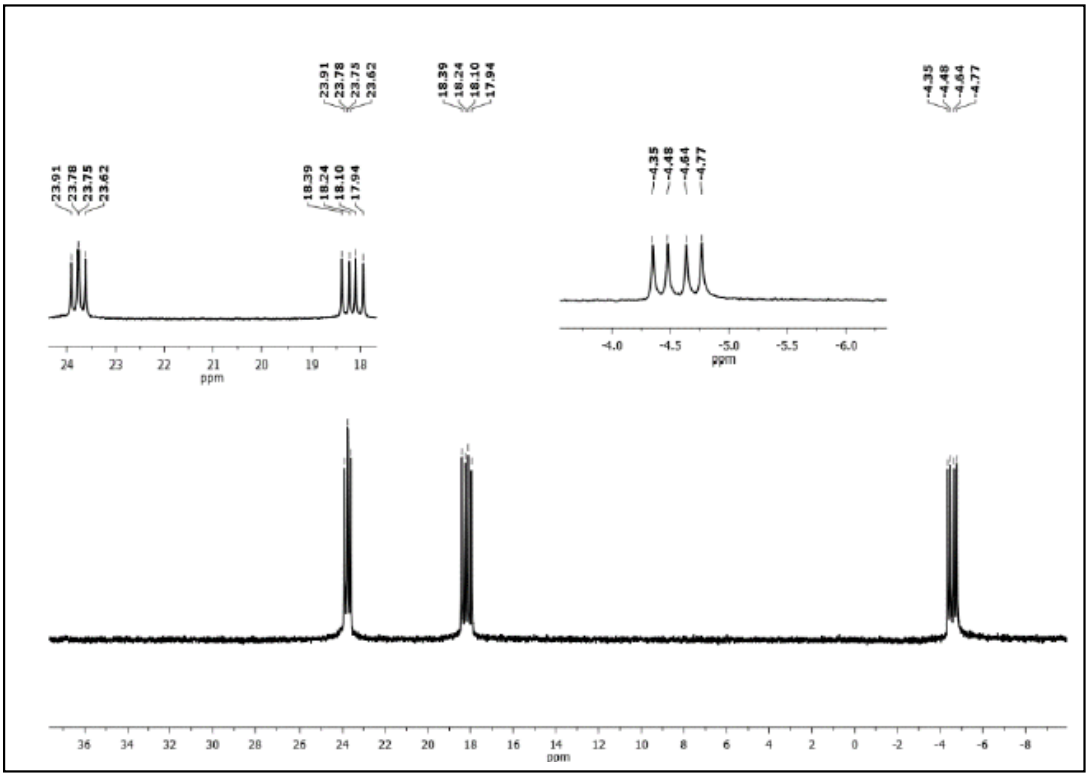
5a nolu bileşiğin yapısının aydınlatılması için MALDİ-TOF, ^{31}P NMR, ^{1}H NMR ve FT-IR dan faydalanıldı.

Bileşik 5a'ya ait MALDI-TOF yöntemi ile DIT matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Şekil 5.33) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+Na+Cl]^+$ 1534.4 m/z' de $[M-(p\text{-simen}+Cl)]^+$ (1079 m/z) olarak bulunmuştur.



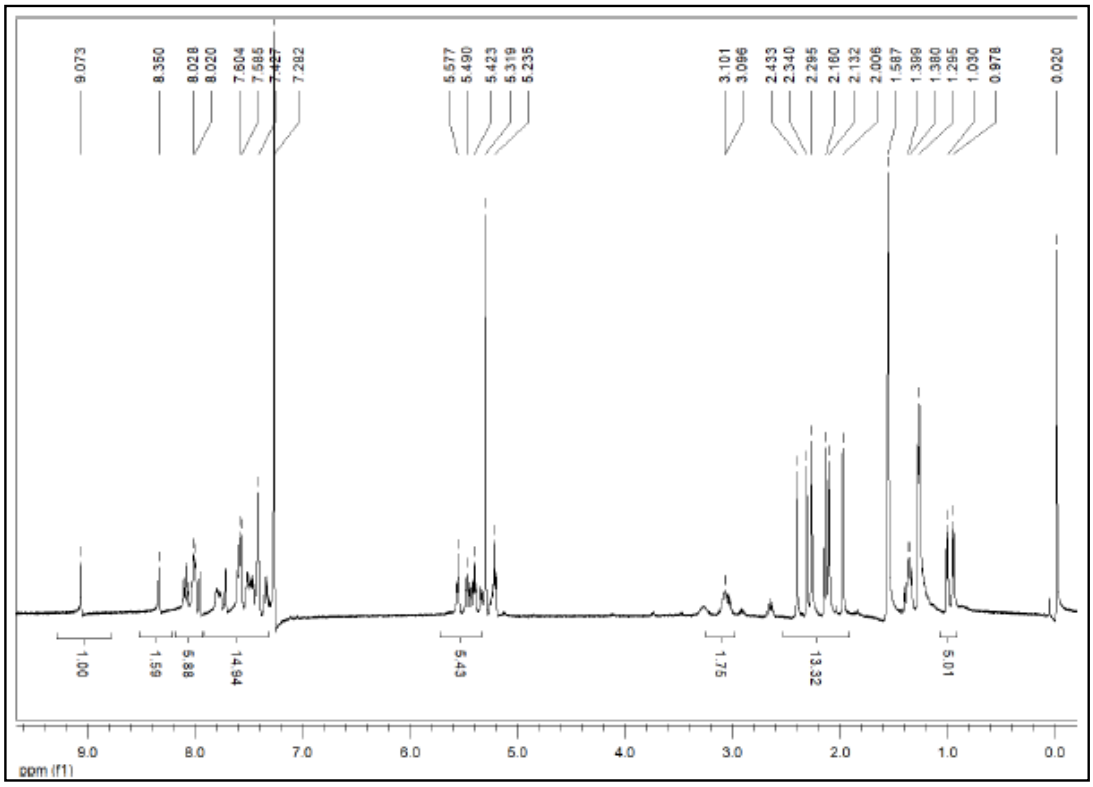
Şekil 5.33: 5a nolu bileşiğe ait kütle spektrumu.

5a nolu bileşiğin, ^{31}P NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), δ_A=23.76 ppm'de $[P(OC_{10}H_6)_2]$, δ_M=18.16 ppm'de $P(Ph)_2$ ve δ_X=-4.56 ppm'de $[P(N_2C_9H_9)_2]$ fosforlarına ait pikler gözlendi (Şekil 5.34). Spektrum, AMX spin sisteminde olup, fosforlar arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{AM}$=31.67 Hz, $^2J_{MX}$=58.78 Hz ve $^2J_{AX}$=26.58 Hz dir.



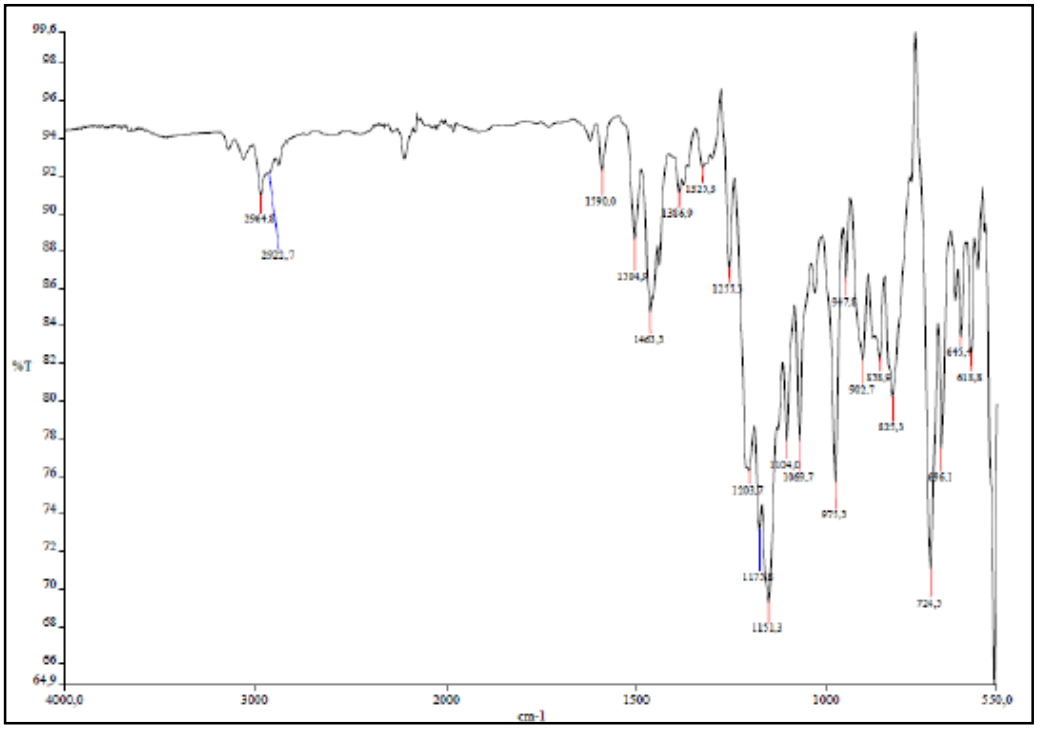
Şekil 5.34: 5a nolu bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu.

5a nolu bileşiğin, ^{1}H NMR spektrumunda ($CDCl_3$, 298 K), 9.07 ppm 'deki (N-CH-N), 8.35 – 7.42 ppm arası pikler $P(Ph)_2$, $[P(OC_{10}H_6)_2]$ ve 5,6-dimetilbenzimidazol grubuna ait iç içe geçmiş pik gruplarının, 2.43 – 2.00 ppm arası pikler $[P(N_2C_9H_9)_2]$ metil protonlarına ait pik gruplarıdır (Şekil 5.35). 5.42 – 5.57 ppm arası rutenyuma ait benzen pik grupları, 3.10, 1.03 ve 0.97 ppm pik grupları rutenyumun bağlı olduğu benzen halkasına sübstitüe CH_3 ve $CH(CH_3)_2$ gruplarına ait protonlara karşılık gelmektedir.



Şekil 5.35: 5a nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumu.

5a bileşiğine ait FT-IR spektrumunda (Şekil 5.36), Ru-Cl komplekse ait spesifik titreşim pikleri 2964 cm^{-1}, gerilme pikleri ise 1463 cm^{-1}, C=C ait titreşim piki 1590 cm^{-1}, P=N titreşim pikleri 1175 cm^{-1} , P-O-C titreşimine ait pikler 1070 cm^{-1} ,P-N-P gerilmeleri ise 700-950 cm^{-1} arasında gözlemlenmektedir.



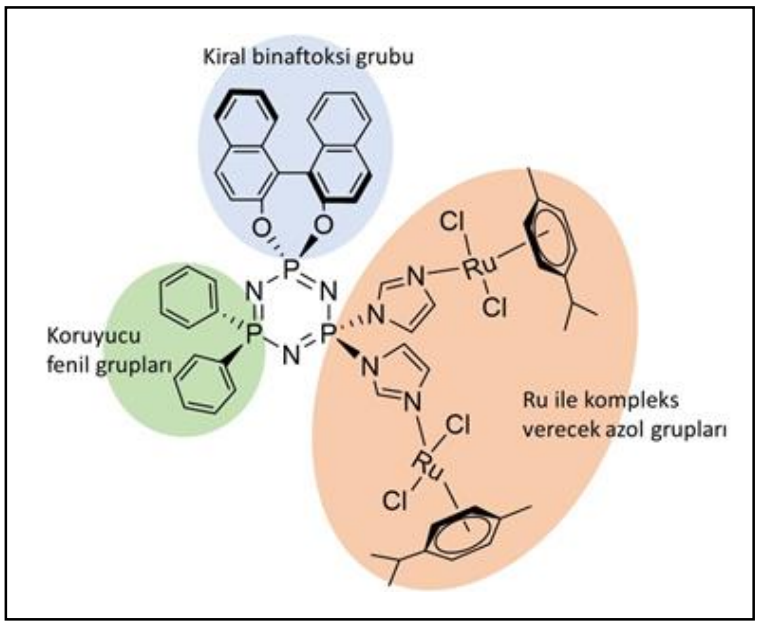
Şekil 5.36: 5a nolu bileşiğe ait FT-IR spektrumu.

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinde bulunan halojenlerin kolaylıkla yerdeğiştirme tepkimesi vermesi sonucuyla oluşan bileşiğin farklı özellik taşıyabilmesi, fosfazen bileşiklerinin kullanımını cazip kılmıştır. Geçiş metalleri ile beraber koordinasyon bileşiği oluşturabilmekte ve mevcut özelliklerini arttırabilmektedir.

Bu tez çalışmasında rutenyum ile kompleks verebilecek kiral halkalı fosfazen türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ile benzenin Friedel-Crafts Arilasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek geminal-$N_3P_3Cl_4Ph_2$ bileşiği elde edilmiştir. Elde edilen bu bileşik ile (*R*)-1,1'-bi(2-naftol) bileşiğinin reaksiyonu gerçekleştirilerek, binaftol bileşiğinin spiro olarak bağlandığı yapı elde edilmiştir ve bu bileşik başlangıç maddesi olarak kullanılarak sırası ile; imidazol, benzimidazol, ve 5,6-dimetilbenzimidazol ile ayrı ayrı reaksiyonları gerçekleştirilerek yapıda kalan geminal iki klor atomunun azoller ile yerdeğiştirmesi sağlanmıştır. Sentezlenen bu üç ayrı bileşik ligand görevi görerek [Ru(*p*-simen)Cl_2]$_2$ bileşiği ile kompleksleşme reaksiyonu verip kompleks yapıları oluşturulmuştur. Sentezleri gerçekleşen tüm ürünler, kütle, ^{1}H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR spektrometreleri ve tek kristal X-ışını kırınımı tekniklerinden faydalanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Elde edilen ve Ru ile kompleksleşmede ligand olarak kullanılan her üç molekülde de; siklotrifosfazen yapısında bulunan N_3P_3 halkası merkez çekirdeği oluşturmuş ve fosfor üzerindeki altı adet klor grubunun da farklı işlevselliği gösterecek gruplar ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu amaçla moleküle kiral özellik kazandıracak olan binaftol grubunun *R* veya *S* enantiyomeri ile aynı fosfor üzerinde bulunan iki klorun spiro olarak yer değişimi sağlanmış ve moleküle kiral özellik kazandırılmıştır. Diğer fosfor üzerinde bulunan klor atomlarının ise azol grupları (imidazol, benzimidazol ve 5,6-dimetil benzimidazol) ile geminal olarak yer değişimi sağlanarak, Ru ile kompleks oluşturabilecek bölgeler sağlanmıştır. Hedeflenen molekül yapısında, azol gruplarının iki adet ve geminal olarak bulunması istenildiği için daha önceden diğer fosfor üzerinde bulunan klor atomları fenil grupları ile deaktive edilmiştir. Örnek olarak Şekil 6.1'de tek kristal x-ışını kırınımı ile yapısı aydınlatılan imidazol bağlı molekül verilmiştir.



Şekil 6.1: İmidazol bağlı molekül.

Elde edilen üç adet ligandın yapılarında, hem kiral merkez bulundurmaları hem de geçiş metalleri ile kolaylıkla kompleks verebilecek azol gruplarını bulundurmaları nedeniyle, asimetrik katalizör uygulamalarında kullanılabilecek bir model yapı teşkil edebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", Chemical Society Reviews, 30 (3), 193-203.

[2] Naota T., Takaya H., Murahashi S. I., (1998), "Ruthenium-catalyzed reactions for organic synthesis", Chemical Reviews, 98 (7), 2599-2660.

[3] Díaz V, C., Izquierdo G. I., (1999), "Iron and ruthenium derivatives of cyclophosphazenes coordinated through nitrile spacer ligands", Polyhedron, 18 (10), 1479-1484.

[4] Davidson R. J., Ainscough E. W., Brodie A. M., Jameson G. B., Waterland M. R., Allcock H. R., Hindenlang M. D., (2015), "Terpyridine and 2, 6-di (1H-pyrazol-1-yl) pyridine substituted cyclotri-and polyphosphazene ruthenium (II) complexes: Chemical and physical behaviour", Polyhedron, 85, 429-436.

[5] Wang C., Wu X., Xiao J., (2008), "Broader, greener, and more efficient: Recent advances in asymmetric transfer hydrogenation", Chemistry–An Asian Journal, 3(10), 1750-1770.

[6] Liebig J. V., (1834), "Nachtrag der Redaction", Annalen der Pharmacie, 11 (2), 139-150.

[7] Rose H., (1834), "Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff", Annalen der Pharmacie, 11 (2), 129-139.

[8] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W., (1936), "Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique", Helvetica Chimica Acta, 19 (1), 930-948.

[9] Stewart F. F., (2013), "Phosphazenes", In Organophosphorus Chemistry (pp. 216-262).

[10] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "XXVII.—On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", Journal of the Chemical Society, 17, 225-237.

[11] Brockway L. O., Bright W. M., (1943), "The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, $P_3N_3Cl_6$", Journal of the American Chemical Society, 65 (8), 1551-1554.

[12] Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M., (1975), "Polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene. The role of phosphorus pentachloride, water, and hydrogen chloride", Macromolecules, 8 (1), 36-42.

[13] Breza M., (2000), "The electronic structure of planar phosphazene rings", Polyhedron, 19 (4), 389-397.

[14] Allcock H., Arcus R., Stroh E., (1980), "X-ray Diffraction Analysis of the Structure of Poly (dichlorophosphazene)", Macromolecules, 13 (4), 919-928.

[15] Allcock H. R., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", Chemical Reviews, 72 (4), 315-356.

[16] Dewar M. J. S., Lucken E. A. C., Whitehead M. A., (1960), "490. The structure of the phosphonitrilic halides", Journal of the Chemical Society (Resumed), 2423-2429.

[17] Allcock H. R., Konopski G. F., Kugel R. L., Stroh E. G., (1970), "X-Ray examination of the structure of poly (difluorophosphazene)", Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, (16), 985-985.

[18] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson P. J., (2005), "Revisiting the electronic structure of phosphazenes", Inorganic Chemistry, 44 (23), 8407-8417.

[19] Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith, B. C., (1962), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)". Chemical Reviews, 62 (3), 247-281.

[20] Christopher W.A., (1991), "Regio-and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes", Chemical Reviews, 91 (2), 119-135.

[21] Voznicová R. K., Taraba J., Příhoda J., & Alberti M., (2008), "The synthesis and characterization of new aminoadamantane derivatives of hexachloro-cyclo-triphosphazene", Polyhedron, 27 (9-10), 2077-2082.

[22] Uslu A., Coles S. J., Davies D. B., Esen M., Hursthouse M. B., Kılıç A., (2010), "Effect of gem 2, 2′-disubstitution and base in the formation of spiro-and ansa-1, 3-propandioxy derivatives of cyclotriphosphazenes", Inorganica Chimica Acta, 363 (13), 3506-3515.

[23] Alkubaisi A. H., Parkes H. G., Shaw R. A., (1989), "Phosphorus-nitrogen compounds. LVIII: The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethane-, 1, 3-propane-and 1, 4-butane-diols: spiro, ansa, bridged and dangling derivatives and their ^{31}P and ^{1}H nuclear magnetic resonance spectra", Heterocycles (Sendai), 28 (1), 347-358.

[24] Kilic A., Shaw R. A., (1991), "Phosphorus-nıtrogen compounds. part 67.1 the reactıons of octachlorocyclo-tetraphosphazatetraene wıth dıethyl bıs (hydroxymethyl) malonate. comparıson of product type and of the ^{31}P, ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetıc resonance spectra wıth those of the derıvatıves of propane-1, 3-dıol and 2, 2-dımethylpropane-1, 3-dıol", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 57 (1-2), 95-102.

[25] Alkubaisi A. H., Shawt, R. A., (1991), "Phosphorus-nıtrogen compounds. part 65.1 The reactıons of hexachlorocyclotrı-phosphazatrıene wıth dıethyl bıs-

(hydroxymethyl) malonate. comparıson of product type and of the ^{31}P, ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetıc resonance spectra wıth the spıro derıvatıves of propane-1, 3-dıol and 2, 2-dımethyl-propane-1, 3-dıol", Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 55 (1-4), 49-57.

[26] Muralidhara M. G., Grover N., Chandrasekhar V., (1993), "Reactions of 1, 3-butanediol with Hexachlorocyclotriphosphazene: Unusual non-equivalence of Phosphorus Nuclei in the Spirocyclic Product $N_3P_3C_{l4}$ [OCH (CH_3) CH_2CH_2O]", Polyhedron, 12 (12), 1509-1513.

[27] Uslu A., Yeşilot S., (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry", Coordination Chemistry Reviews, 291, 28-67.

[28] Bode H., Bach, H., (1942), "Über Phosphornitril-Verbindungen, I. Mitteil.: Phenylderivate des Triphosphornitrilchlorides", Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series), 75 (3), 215-226.

[29] McBee E. T., Okuhara K., Morton C. J., (1965), "Modified friedel-crafts preparation of 2, 2, 4, 4-Tetrachloro-6, 6-diphenylcyclotriphosphazatriene", Inorganic Chemistry, 4 (11), 1672-1673.

[30] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M., (2007), "Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands", Coordination Chemistry Reviews, 251 (9-10), 1045-1074.

[31] Narayanan R. S., Chandrasekhar V., (2016), "Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis (3-pyridyloxy) cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs", Dalton Transactions, 45 (5), 2273-2283.

[32] Ersoz A., Akgun H., Aras N. K., (1990), "Determination of phytate in the Turkish diet by phosphorus-31 Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy", Journal of Agricultural and Food Chemistry, 38 (3), 733-735.

[33] Krishnamurtry S. S., Woods M., Sau A. C., (1987), "Cyclophosphazenes", Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol 21.

[34] Keat R., Ray S. K., Shaw R. A., (1965), "Phosphorus–nitrogen compounds. Part XVII. The ^{1} H and ^{31} P nuclear magnetic resonance spectra of dimethylamino-derivatives of hexachlorocyclotriphosphazatriene", Journal of the Chemical Society (Resumed), 7193-7198.

[35] Shaw R. A., Fitzsimmons B. W., Smith B. C., (1961) "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)", Chemical Reviews, 62, 247-281.

[36] Krishnamurthy S. S., Woods M., (1987), "Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes", In Annual Reports on NMR Spectroscopy, 19, 175-320.

[37] Davidson R. J., Ainscough E. W., Brodie A. M., Jameson G. B., Waterland M. R., (2016), "Chemical and physical behaviour of heteroleptic 2, 6-bis (1H-

benzimidazol-2-yl) pyridine and 2, 2′: 6′, 2 ″-terpyridine substituted tricyclophosphazene ruthenium (II) complexes”, Polyhedron, 103, 217-226.

[38] Çıralı D.E., (2015), "Cyclotriphosphazene-based multisite ligands and their Ru(II) complexes", Appl. Organometal. Chem, 29, 536-542.

[39] Çıralı D.E., Dayan O., Ozdemir N., Hacıoglu N., (2015), ‘’A new phosphazene derivative, spiro-$N_3P_3[(O_2C_{12}H_8)_2(OC_6H_6N_3)_2]$, and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies’’ Polyhedron, 88, 170–175.

[40] Çıralı D.E., Dayan O., (2015), ‘’Synthesis of Tetranuclear Ruthenium (II) Complex of Pyridyloxy-Substituted 2,2′-Dioxybiphenyl-Cyclotriphosphazene Platform and its Catalytic Application in the Transfer Hydrogenation of Ketones’’ Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 190, 1100–1107.

ÖZGEÇMİŞ

Derya Işıl SARIOĞULLARI 1985 yılında Yalova'da doğdu. 2009 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans programına başladı. 2019 yılından bu yana Milli Eğitim Bakanlığı kadrosunda Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.

EKLER

Ek A: X-Işını Kırınımı İncelemelerine ait Sonuçlar

Tablo A1.1: Bileşik 2'ye ait kristal yapı verileri.

Kapalı Formül	$C_{32}H_{22}Cl_2N_3O_2P_3$
Molekül Ağırlığı	644.33 g/mol
Sıcaklık (K)	296 K
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P21
a (Å)	10.6090(5)
b (Å)	9.6452(5)
c (Å)	14.8039(8)
α (°)	90
β (°)	102.058(3)
γ (°)	90
Hacim (Å3)	1481.4
Z	4
Yoğunluk (calc., Mg m^{-3}	2.889
Absorption coeff. (mm^{-1})	0.835
F(000)	1320
Parameters	379
R (F2 > 2σF2)	0.0826
wR (all data)	0.0596
Goodness-of-fit on *F*2	1.052

Tablo A1.1: Bileşik 3a’ ya ait kristal yapı verileri.

Kapalı Formül	$C_{56}H_{55}Cl_4N_7O_2P_3Ru_2$
Molekül Ağırlığı	1294.92 g/mol
Sıcaklık (K)	296 K
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P 21 21 21
a (Å)	14.9864(11)
b (Å)	20.0815(17)
c (Å)	20.5692(16)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Hacim (Å3)	6190.3(8)
Z	4
Yoğunluk (calc., Mg m^{-3}	1.389
Absorption coeff. (mm^{-1})	0.782
F(000)	2628
Parameters	685
R (F2 > 2σF2)	0.0574
wR (all data)	0.1127
Goodness-of-fit on *F*2	0.933